



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance du benzène et des COV

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

Novembre 2005





Ministère de l'Écologie
et du Développement Durable

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'Écologie 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
ET DES COV**

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

Novembre 2005

SO M M A I R E

RESUME	3
1 - INTRODUCTION.....	5
2 – ANIMATION DU GROUPE DE TRAVAIL « SURVEILLANCE DU BENZENE » ET ENQUETE CONCERNANT LA MESURE DU BENZENE EN FRANCE	5
2.1 – Animation du GT Benzène.....	5
2.2 – Enquête concernant la mesure du benzène en France.....	7
2.2.1 – Objectifs de l'enquête	7
2.2.2 – Résultats de l'enquête concernant la mesure à l'aide d'analyseurs automatiques	7
2.2.3 – Résultats de l'enquête concernant la mesure à l'aide des tubes à diffusion	11
2.3 – Orientations du GT Benzène pour l'année 2006.....	21
3 – EXERCICES D'INTERCOMPARAISON PORTANT SUR LA MESURE DES BTEX.....	23
3.1 – Exercice d'intercomparaison européen portant sur les analyseurs automatiques de BTEX	23
3.1.1 - Objectif et organisation de l'exercice.....	23
3.1.2. – Influence de la concentration – Etude de la linéarité et de l'effet mémoire	24
3.1.2.1 – Résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M Environnement SA	24
3.1.2.2 – Résultats obtenus avec l'analyseur GC 855 SYNTECH	25
3.1.3. – Etude de l'influence de l'humidité	26
3.1.3.1 – Résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M Environnement SA	27
3.1.3.2 – Résultats obtenus avec l'analyseur GC 855 SYNTECH	28
3.1.4. – Etude de l'influence de l'ozone	28
3.1.4.1 – Résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M Environnement SA	29
3.1.4.2 – Résultats obtenus avec l'analyseur GC 855 SYNTECH	30
3.1.5 – Etude de l'influence des Composés Organiques	31
3.1.5.1 – Résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M Environnement SA	32
3.1.5.2 – Résultats obtenus avec l'analyseur GC 855 Syntech	32
3.2 – Exercice d'intercomparaison national en chambre d'exposition et sur site portant sur les dispositifs l'échantillonnage passif des BTEX.....	35
4 – FORMATION ET ASSISTANCE TECHNIQUE	35
4.1 – Formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à la mesure des BTEX	35
4.1.1 – Organisation de la formation.....	35
4.1.2 – Programme	36
4.2 – Assistance technique pour le fonctionnement des analyseurs de COV	36
4.2.1 – Travaux relatifs aux COV précurseurs	36

4.2.2 – Préparation d'une mélange gazeux étalon contenant les 31 COV (visés par la directive ozone) et des COV toxiques.....	37
5 – CONCLUSION	37
Pannes rencontrées et durée de l'arrêt	63
ANNEXE I : Compte rendu de la première réunion du GT « Surveillance Benzène » du 4 juillet 2005.....	43
ANNEXE II : Questionnaire concernant la mesure du benzène par les AASQA	59
ANNEXE III : Compte rendu de la troisième réunion du GT « Surveillance Benzène » du 14 décembre 2005	73
ANNEXE IV : Agenda final de l'exercice d'intercomparaison concernant les analyseurs BTEX automatiques conduit par ERLAP à ISPRA du 10 au 14 octobre 2005.....	97
ANNEXE V : Extrait des résultats obtenus lors de l'exercice d'intercomparaison « BTEX » conduit par ERLAP à ISPRA à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA.....	99
ANNEXE VI : Extrait des résultats obtenus lors de l'exercice d'intercomparaison « BTEX » conduit par ERLAP à ISPRA à l'aide de l'analyseur GC 855 Syntech	105
ANNEXE VII : Résultats obtenus lors du test de l'influence de la concentration. Etude de la linéarité et de l'effet mémoire à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA	111
ANNEXE VIII : Résultats obtenus lors du test de l'influence de la concentration. Etude de la linéarité et de l'effet mémoire à l'aide de l'analyseur GC 855 Syntech	115
ANNEXE IX : Programme du stage BTX.....	119

RESUME

de l'Etude suivie par Nadine LOCOGE et Hervé PLAISANCE

Tel : 03 27 71 26 27 ou 03 27 71 26 14

Ce rapport présente des activités menées par l'EMD en 2005 sur la mesure des COV et axées principalement sur l'étude des moyens de surveillance du benzène. Les réalisations décrites dans ce rapport concerne les actions menées dans le cadre du groupe de travail sur « la surveillance du benzène » (mise en place et animation), les résultats de l'enquête réalisés auprès de l'ensemble des AASQA sur leurs pratiques en matière de mesure du benzène, la participation de l'EMD au premier exercice d'intercomparaison européen sur les mesures de BTEX à l'aide d'analyseurs automatiques, et des actions de formation et de soutien technique pour le personnel des AASQA sur la mesure des COV.

Le GT « surveillance du benzène » s'est constitué dans le courant du premier semestre 2005 et deux 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 suivent les exigences contenues dans les normes CEN 14662 -1 à -5. Au cours de la première réunion, les objectifs de qualité décrits dans la directive 2000/69/CE concernant les valeurs limites pour le benzène dans l'air ambiant et les moyens d'évaluation en benzène ont été rappelés ; de même que les 5 normes CEN 14662 relatives aux méthodes standard concernant la mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant. En particulier, deux des cinq normes CEN 14 662 (14 662-3 : échantillonnage actif automatique avec analyse chromatographique in situ et 14 662-4 : échantillonnage passif suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie en phase gazeuse) ont fait l'objet d'une description détaillée. Le questionnaire d'une enquête destinée à faire un bilan des deux techniques les plus utilisées en France pour la surveillance du benzène (les analyseurs automatiques et l'échantillonnage passif) a été amendé, puis validé en séance.

Les résultats de cette enquête, qui ont fait l'objet d'une présentation à la 2^{ème} réunion du GT, sont ensuite détaillés dans ce rapport. Concernant les analyseurs automatiques, sur les 39 AASQA interrogées, 32 sont équipées d'analyseurs de BTEX et le parc en fin d'année 2005 est de 69 analyseurs avec un nombre d'analyseurs automatiques de BTEX par AASQA qui varie de 1 à 11. De manière générale, une variabilité importante des taux de fonctionnement pour les analyseurs Syntech et Environnement SA est observée tandis que les analyseurs Chromato-Sud et Perkin Elmer présentent des taux de fonctionnement homogènes et globalement bons. Sur le plan technique, des hétérogénéités en termes de fréquence d'étalonnage et de vérification du zéro, de choix des concentrations des mélanges gazeux étalon, de pratiques de contrôle des analyseurs et de validation des données sont apparues. Concernant l'échantillonnage passif, 10675 mesures à l'aide de tubes à diffusion ont été réalisées par les AASQA en 2004 et 12227 en 2005. Le tube Radiello code 145 (désorption thermique) est l'échantillonneur le plus utilisé (79% des mesures). Sur le plan technique, des pratiques différentes ont été mises en évidence en matière de durées d'exposition, de pratiques de nettoyage des membranes, de débits d'échantillonnage et de correction de température. Suite à cette enquête, il est prévu qu'une « note de recommandations » soit rédigée par le GT sur les pratiques en matière de surveillance du benzène (analyseurs automatiques, tubes).

La deuxième action importante de cette étude est la participation de L'EMD au premier exercice d'intercomparaison européen dédié aux mesures automatiques des BTEX à l'aide d'analyseurs. Cet exercice a eu pour principal intérêt d'évaluer la sensibilité des deux analyseurs les plus répandus dans les réseaux français (VOC 71M Environnement SA et GC 855 Syntech, tous deux équipés de détecteurs PID) à différents paramètres environnementaux (humidité, ozone, interférents chimiques...). Il apparaît au travers des

résultats obtenus, une plus grande sensibilité de l'analyseur GC 855 Syntech que de l'analyseur VOC 71M Environnement SA pour l'ensemble des facteurs d'influence testés. En particulier, il a été mis en évidence une très forte sensibilité de l'analyseur GC 855 Syntech à l'influence des Composés Organiques quel que soit le niveau en BTEX et quel que soit le niveau d'interférents (faible ou fort).

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 2005.

1 - INTRODUCTION

Ces activités, menées dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), se décomposent en trois parties :

- la première action a consisté à mettre en place et à animer un groupe de travail dédié à « la surveillance du benzène » et à mener une enquête visant à faire le point sur les pratiques en matière de mesure du benzène en France,
- la deuxième action a consisté à participer au premier exercice d'intercomparaison européen dédié aux mesures automatiques des BTEX à l'aide d'analyseurs. Cet exercice avait également pour intérêt d'évaluer la sensibilité des deux analyseurs les plus répandus dans les réseaux français à différents paramètres environnementaux (humidité, interférents chimiques...),
- 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 de 2,5 jours. Des actions ponctuelles de conseil concernant la mesure des COV ont également été réalisées.

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 récente des cinq normes CEN 14662 relatives aux méthodes standard concernant la mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant, il paraissait particulièrement 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 de benzène en France
- Animer la réflexion concernant la surveillance du benzène en France

Une première réunion de ce GT a eu lieu le 04 juillet 2005. Le compte rendu de cette réunion est joint en annexe I.

De manière générale, les objectifs de qualité dans la directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène dans l'air ambiant et les moyens d'évaluation en benzène ont été rappelés ; de même que les 5 normes CEN 14662 relatives aux méthodes standard concernant la mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant. En particulier les deux normes :

- 14 662-3 : échantillonnage actif automatique avec analyse chromatographique in situ
- 14 662-4 : échantillonnage passif suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie en phase gazeuse

ont été présentées de manière détaillée et en particulier les exigences et critères de qualité à satisfaire de manière à répondre aux objectifs de qualité.

Un tour de table a été réalisé pour préciser les pratiques utilisées par les AASQA présentes au cours de cette réunion (AIRPARIF, LIG'AIR, ARPAM, ASPA, AIR LR, ATMO Nord Pas de Calais, ESPOL, AIRMARAIX, AIRLOR) concernant la mesure du benzène. Il met en évidence une grande diversité des techniques employées pour l'évaluation des teneurs ambiantes en benzène :

- analyseurs automatiques: différentes marques (Chromato-Sud, VOC 71 M Environnement SA, GC 855 et GC 955 Syntech) et différents détecteurs (PID et/ou FID).
- échantillonnage passif radial : avec traitement de l'échantillon par désorption chimique (Radiello code 130), avec traitement de l'échantillon par désorption thermique (Radiello code 145). Ces tubes sont utilisés sur des durées d'exposition variables
- échantillonnage passif axial : tubes type Perkin Elmer

Il se pose plusieurs questions :

- savoir si ces différentes techniques de détermination des teneurs en benzène répondent aux objectifs de qualité qui sont indiqués dans la directive benzène
- discuter de l'objectif en termes à la fois de stratégie de mesure mais aussi de stratégie d'analyse qu'il serait bon d'adopter sur le plan national de manière à répondre aux exigences de la directive 2000/69/CE
- définir une stratégie de mesure adaptée suivant le niveau de concentration rencontré (cf recommandations de la directive) ce qui induit inévitablement des exigences différentes en termes d'incertitude et de période minimale associées à la mesure
- quid de la méthode de référence ? actuellement seuls les prélèvements actifs manuels ou automatiques peuvent prétendre être conformes à la méthode de référence. Or les tubes actifs manuels sont peu utilisés (et nécessitent généralement la mise en œuvre d'un préleveur pour être facilement utilisables) et les tubes actifs automatiques sont affectés de dysfonctionnements notables (cf taux de fonctionnement des analyseurs BTEX variables selon les AASQA et médiocre dans certaines AASQA).

En définitive, il apparaît important de réaliser un état des lieux le plus précis et le plus juste possible concernant la mesure du benzène en France aussi bien en termes de parc d'analyseurs aujourd'hui présents dans les AASQA qu'en termes de nombre de tubes exposés et donc à analyser et du coût associé à cette analyse.

Par ailleurs, il apparaît également important d'exploiter les données aujourd'hui disponibles afin de bien identifier sur quels sites on observe des dépassements des seuils d'évaluation (examen conjoint des données de la BDQA et des résultats de campagnes d'AASQA).

2.2 – Enquête concernant la mesure du benzène en France

2.2.1 – Objectifs de l'enquête

Compte tenu de la nécessité d'avoir une vue précise des méthodes employées pour mesurer le benzène, un questionnaire a été élaboré afin de faire le point concernant la mesure de ce polluant.

A terme, l'exploitation de cette enquête pourra permettre de définir des orientations concernant la stratégie de surveillance du benzène : besoin en termes d'analyse de tubes passifs (par exemple), les incertitudes qui sont associées aux mesures, les coûts engendrés par la mise en œuvre des moyens de surveillance.... Il apparaît donc particulièrement important d'avoir un état des lieux précis dans ce domaine.

Le questionnaire se veut le plus exhaustif possible et est axé autour des deux techniques de mesure du benzène les plus utilisées par les AASQA en France:

- l'analyse in situ à l'aide d'analyseurs automatiques fournissant généralement des données quart-horaires
- l'analyse à l'aide de tubes passifs fournissant une donnée intégrée sur plusieurs jours

Néanmoins, les autres techniques utilisables en vue de déterminer les concentrations en benzène (tubes pompés, canisters...), ont également été mentionnées, éventuellement afin d'y associer des projets à court et moyen termes et les coûts associés.

Le questionnaire envoyé à l'ensemble des AASQA en juillet 2005 est joint en annexe II.

Sur l'ensemble des 39 AASQA interrogées, la totalité a répondu permettant ainsi d'avoir un bilan exhaustif des pratiques en matière de surveillance du benzène en France. Ce bilan est présenté au cours de la deuxième réunion de ce GT qui a eu lieu le 14 décembre 2005. Le compte rendu de cette réunion est joint en annexe III.

2.2.2 – Résultats de l'enquête concernant la mesure à l'aide d'analyseurs automatiques

Le dépouillement du questionnaire a permis de mettre en évidence que sur les 39 AASQA interrogées, 32 sont équipées d'analyseurs automatiques de BTEX et que le parc est en fin d'année 2005 de 69 analyseurs avec un nombre d'analyseurs automatiques de BTEX par AASQA qui varie de 1 à 11.

Pour ce qui est des prévisions pour l'année 2006, huit achats d'analyseurs automatiques sont prévus dont un dédié à un renouvellement ce qui porterait à 76 le nombre d'analyseurs dans les AASQA.

Dans un premier temps, le détail des réponses fournies par les AASQA aux différentes questions posées dans l'enquête hors point technique (répartition du parc par AASQA puis par constructeur, répartition du type de détecteurs équipant les analyseurs par constructeur, raisons qui ont motivées le choix du détecteur, principaux problèmes rencontrés, ...) est rassemblé dans les points suivants :

- la répartition du parc par AASQA est la suivante : 43% des AASQA sont équipées de plusieurs types d'analyseurs de constructeurs différents, 32% des AASQA sont équipées uniquement d'analyseurs Environnement SA, 13% d'analyseurs Chromato-Sud uniquement, 6% d'analyseurs Syntech uniquement, 3% (soit 1 AASQA) d'1 analyseur Perkin Elmer uniquement et 3% (soit 1 AASQA) d'un autre type d'analyseur (analyseur SERES réalisant une quantification UV des BTEX sans séparation chromatographique préalable)
- la répartition du parc par constructeur est la suivante : 43% des analyseurs du parc sont Environnement SA, 28% des analyseurs Syntech, 22% des analyseurs Chromato-Sud, 6% des analyseurs Perkin Elmer et 1% d'une autre marque
- en termes de répartition de parc d'analyseurs en fonction du type de détecteur et en fonction du constructeur :
 - Pour Environnement SA : 10 analyseurs sont équipés de FID et 20 analyseurs sont équipés de PID
 - Pour Syntech : la totalité du parc d'analyseurs est équipée de détecteurs PID
 - Pour Chromato-Sud : la totalité du parc d'analyseurs est équipée de détecteurs FID
 - Pour Perkin Elmer : l'analyseur est exclusivement équipé de détecteurs FID
 - Pour le dernier type d'analyseur, il s'agit d'un détecteur UV

Soit en définitive, 39 analyseurs équipés de détecteurs PID (57%) et 29 analyseurs équipés de détecteurs FID (43%).
- les raisons qui ont motivé le choix du détecteur sont :
 - Pour le détecteur PID : Sa fiabilité et sa sélectivité qui diminuent le risque d'interférences, le fait qu'il ne nécessite pas d'hydrogène et son coût
 - Pour le détecteur FID : Sa stabilité et sa dérive moins importante que le détecteur PID, son spectre d'action plus large, sa maintenance plus simple
- une question du questionnaire visait à faire le point sur les principaux problèmes rencontrés. Cependant, la synthèse est difficile car il n'apparaît pas de pannes récurrentes. Le souci essentiel réside dans les délais de SAV, en particulier chez Environnement SA. Les pratiques des réseaux sont diverses, néanmoins il apparaît qu'une des solutions pour permettre d'acquérir une meilleure connaissance de ces analyseurs permettant au personnel technique des AASQA d'être le plus efficace serait de spécialiser un technicien avec une expérience forte et que l'on pourrait qualifier de « référent » par rapport à cette technique

- les taux de fonctionnement en 2004 selon le type d'analyseur sont les suivants :
 - pour Chromato-Sud : taux de fonctionnement moyen de 77% variant de 50 à 94%
 - pour Syntech : taux de fonctionnement moyen de 80% variant de 0 à 100%
 - pour Environnement SA : taux de fonctionnement moyen de 53% variant de 0 à 93%
 - pour Perkin Elmer : taux de fonctionnement moyen de 90% variant de 81 à 98%

Il apparaît une variabilité importante des taux de fonctionnement pour les analyseurs Syntech et Environnement SA tandis que les analyseurs Chromato-Sud et Perkin Elmer présentent des taux de fonctionnement homogènes et globalement bons.

Pour ce qui est des points plus techniques (pratiques en termes de vérification du zéro et de fréquence d'étalonnage, étalonnage des analyseurs avec notamment les fournisseurs des mélanges gazeux étalons et en particulier les concentrations, pratiques en termes de contrôle de l'appareillage et de validation des données), les éléments de réponse sont les suivants :

- la technique d'étalonnage consiste pour l'ensemble des AASQA en un étalonnage en un seul point
- pour ce qui est de la vérification du point zéro (qui constitue implicitement le deuxième point d'étalonnage), sur les 31 AASQA déjà équipées d'un analyseur en fonctionnement :
 - 23 AASQA effectuent régulièrement une vérification du point zéro : 17 réalisent cette vérification à chaque étalonnage et 6 AASQA la font à une autre fréquence (tous les deux étalonnages, en cas de problème...)
 - 8 AASQA n'effectuent pas, ou exceptionnellement, de vérification du point zéro
- La fréquence d'étalonnage varie de 3 jours à 3 mois : pour les FID une moyenne d'étalonnage tous les 40 jours (avec une gamme de variation de 11 à 90 jours) et pour les PID une moyenne d'étalonnage tous les 23 jours (avec une gamme de variation de 3 à 90 jours)
- Concernant le mélange gazeux étalon, le fournisseur est dans une large majorité des cas Air Liquide ; pour ce qui est des concentrations de ces mélanges gazeux : 2 AASQA sur 31 utilisent des bouteilles hautes teneurs (de l'ordre de la ppm) tandis que les 29 autres AASQA utilisent des bouteilles basses teneurs (de l'ordre de la ppb). Le tableau suivant rassemble les différentes concentrations des mélanges gazeux étalon utilisés et leur occurrence dans les AASQA :

Tableau I : Occurrence des concentrations des mélanges gazeux étalon utilisées dans les AASQA

Teneur nominale	Concentration	Nombre d'AASQA
20 ppm	65 mg/m ³	1
2 ppm	6,5 mg/m ³	1
20 ppb	65 µg/m ³	16
15 ppb	48,75 µg/m ³	4
10 ppb	32,5 µg/m ³	6
5 ppb	16,25 µg/m ³	3

Il apparaît qu'une large majorité des AASQA utilise un étalon à une concentration en benzène de 65µg/m³ (valeur recommandée par la norme 14662-3) soit 13 fois la valeur limite de 5µg/m³. Il convient de se poser la question de savoir si ces teneurs utilisées pour l'étalonnage sont adaptées aux teneurs mesurées (en particulier pour les détecteurs PID pour certains desquels la linéarité ne répond pas aux critères d'exigence de la norme 14 662-3 pour l'ensemble des points de concentration testés). Nous recommandons d'utiliser des gaz étalon à une concentration plus proche des mesures généralement observées dans l'air ambiant, ce point sera examiné en GT « Surveillance du benzène ».

- En ce qui concerne le contrôle de l'appareillage et la validation des données : pour les 32 AASQA équipées d'analyseurs, 6 ont d'ores et déjà mis une carte de contrôle en place et 4 ont prévu d'en mettre une en place. 28 associations réalisent une validation des données (4 AASQA ont un champ non renseigné ou une mise en place prévue). La validation des données est, quant à elle réalisée de manière différente selon les AASQA :
 - 34% à partir du ratio Benzène/Toluène
 - 47% à partir de la comparaison à d'autres polluants
 - 12,5% à partir des coefficients de réponse
 - 12,5% à partir des temps de rétention
 - 12,5% à partir des données météo
 - 9% à partir de l'allure et du profil
- Concernant les teneurs moyennes mesurées en fonction du type de site où la mesure est réalisée, la figure 1 présente les valeurs qui ont été communiquées. Il apparaît sur cette figure, de manière générale des teneurs mesurées relativement faibles ce qui pose la question de l'utilité de tels instruments en des sites relativement peu pollués. Il pourrait être envisagé d'adapter la stratégie de mesure aux teneurs mesurées et de limiter l'utilisation des analyseurs automatiques lorsque les teneurs moyennes annuelles mesurées sont majoritairement inférieures au seuil supérieur d'évaluation de 3,5 µg/m³ (sauf en sites de très fort trafic et en sites industriels particulièrement exposés) et même parfois inférieures au seuil inférieur d'évaluation de 2 µg/m³ comme observé à l'heure actuelle.

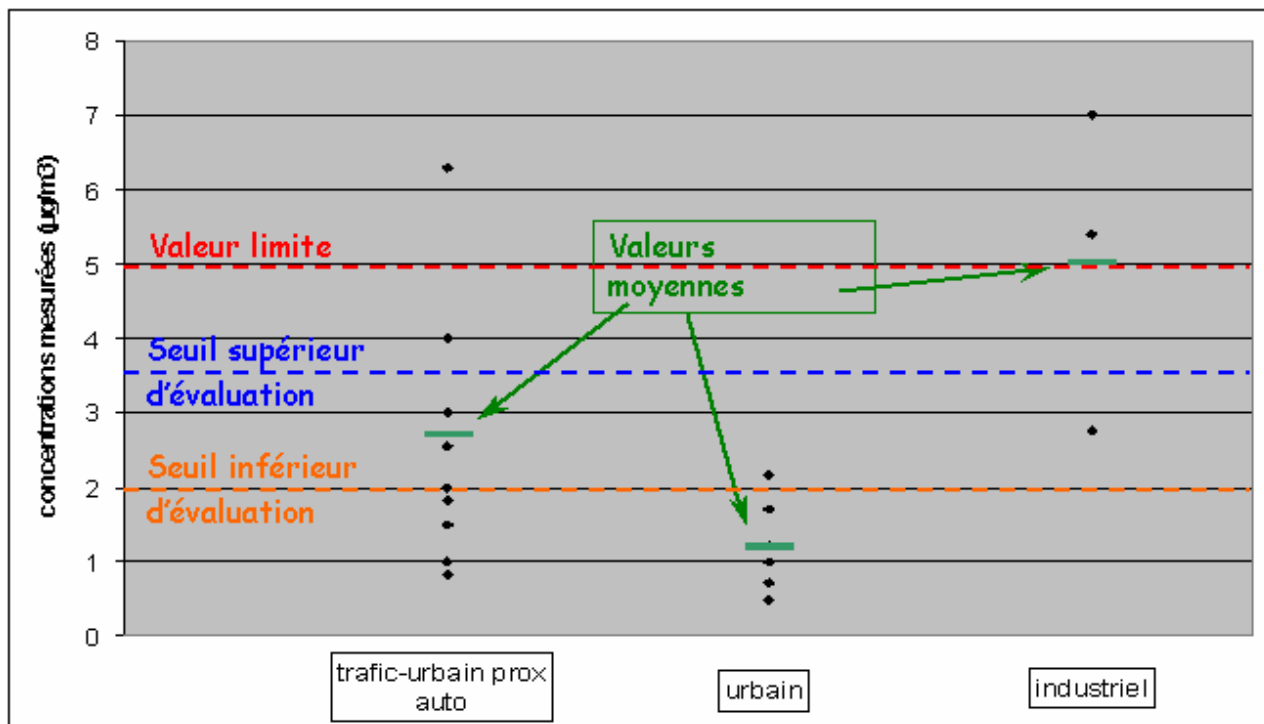


Figure 1 : Teneurs moyennes annuelles mesurées en benzène en fonction du type de site.

2.2.3 – Résultats de l'enquête concernant la mesure à l'aide des tubes à diffusion

Le dépouillement de l'enquête a permis de mettre en évidence que sur les 39 AASQAs interrogées, 33 d'entre elles mettent en oeuvre à plus ou moins grande échelle des techniques d'échantillonnage par tubes à diffusion pour évaluer les concentrations en benzène.

Les réponses fournies par les AASQAs aux différentes questions posées dans le questionnaire de l'enquête au niveau de l'organisation, des choix de techniques de mesure (type de tubes, durée d'exposition...), des objectifs visés (surveillance, cartographie,...), de l'expression des résultats (utilisation d'une correction de température, débit d'échantillonnage utilisé...) sont détaillées ci-dessous. Elles ont fait l'objet d'une présentation à la deuxième réunion du GT « surveillance du benzène » qui a eu lieu le 14 décembre 2005.

- **Les différents tubes à diffusion utilisés :**

85% (33/ 39) des AASQAs ont utilisé des tubes à diffusion en 2004-2005 avec la répartition suivante: 69 % (27 / 39) des AASQAs utilisent uniquement le tube Radiello code 145 (désorption thermique), 13 % (5/39) des AASQAs utilisent les deux tubes Radiello code 130 (désorption chimique) et code 145 (désorption

thermique) et 2 % (1/39) des AASQAs utilise le tube Perkin Elmer avec du carbopack B comme adsorbant.

- **Les raisons qui motivent le choix de l'utilisation de tubes à diffusion :**

5 raisons principales ont été exprimées :

- Facilité d'utilisation, un faible coût, résultats satisfaisants (Réutilisation, possibilité de mesurer d'autres polluants que BTEX, cartographie...),
- Recommandations du GT « Échantillonnage passif », ADEME, LCSQA,
- Convention avec le fournisseur,
- Analyses réalisées par un laboratoire inter-régional,
- Référence normative.

- **Nombre total de mesures par tubes à diffusion :**

Le recensement a porté sur les années 2004 et 2005 :

Pour 2004: 10675 mesures au total ont été réalisées.

79 % (soit 8445 mesures) faites avec le tube Radiello code 145,

17,5 % (soit 1846 mesures) faites avec le tube Radiello code 130,

3,5 % (soit 384 mesures) faites avec le tube Perkin Elmer/Carbopack B.

Pour 2005: on recense un total de 12227 mesures.

78,5 % (9575 mesures) faites avec le Radiello code 145,

16 % (1980 mesures) faites avec le Radiello code 130,

5,5 % (672 mesures) faites avec le tube Perkin Elmer.

- **Répartition des tubes par laboratoire d'analyses:**

Les tubes ont été analysés par trois laboratoires en 2004 et 2005, la Fondation Salvatore Maugeri (FSM), le LIC et Atmo Picardie:

en 2004:

- 79 % des tubes (8451/10675) sont analysés par la FSM. 1846 tubes code 130 et 6605 tubes code 145,

- 17,5% des tubes (1840/10675) sont analysés par le LIC, uniquement des tubes code 145,

- 3,5% des tubes (384/10675) sont analysés par Atmo Picardie.

en 2005:

- 67% des tubes (8211/12227) sont analysés par la FSM. 1980 tubes code 130 et 6231 tubes code 145,

- 27,5 % des tubes (3344/12227) sont analysés par le LIC, uniquement des tubes code 145,

- 5,5 % des tubes (672/12227) sont analysés par Atmo Picardie.

- **Prix unitaires pratiqués pour l'analyse des tubes :**

- en 2004:**

- pour le tube code 130 (cartouche à usage unique): de 45 à 58 euros (pour cartouche+analyse),
 - pour le tube code 145 (cartouche réutilisable): de 18 à 45 euros l'analyse,
 - pour le tube Perkin Elmer (cartouche réutilisable): 25 euros l'analyse.

- en 2005:**

- pour le tube code 130 (cartouche à usage unique): de 45 à 58 euros (pour cartouche+analyse),
 - pour le tube code 145 (cartouche réutilisable): de 18 à 31 euros l'analyse,
 - pour le tube Perkin Elmer (cartouche réutilisable): 25 euros l'analyse.

- **Coût annuel global pour l'analyse des tubes :**

Les estimations ont été établies en se basant sur le nombre d'analyses effectuées annuellement pour chaque type de tubes et en tenant compte soit des coûts unitaires affichés par les AASQAs ou à défaut ceux fournis par les laboratoires en charge des analyses (prise en compte des tarifs avec convention et sans convention).

- en 2004:** le coût global des analyses s'élève à 380472 euros (marge d'incertitude: de 330000 à 420000 euros).

- 23 % (86760 euros) pour les analyses des tubes code 130,
 - 75 % (250990 euros) pour les analyses des tubes code 145,
 - 2 % (9600 euros) pour les analyses des tubes Perkin Elmer.

- en 2005:** le coût global des analyses s'élève à 345052 euros (marge d'incertitude: de 326000 à 360000 euros).

- 27 % (93060 euros) pour les analyses des tubes code 130,
 - 68,5 % (235192 euros) pour les analyses des tubes code 145,
 - 4,5 % (16800 euros) pour les analyses des tubes Perkin Elmer.

La baisse du coût global annuel des analyses entre 2004 et 2005 est liée à la diminution du coût unitaire pour l'analyse du tube Radiello code 145.

- **Coût annuel ramené par AASQA:**

Si on calcule à partir du coût global des analyses et du nombre de tubes, le coût moyen annuel par AASQA, il dépasse les 10000 € pour un nombre moyen de mesures supérieur à 300. Dans la réalité, ces chiffres varient, selon les AASQAs, de 40 mesures pour un total des 2400€ à 1500 mesures pour 90000€.

Tableau II : Coût moyen des analyses et nombre moyen de mesures par AASQA.

	Pour l'année 2004	Pour l'année 2005
Coût total des analyses:	380472 €	345052 €
Nombre de tubes analysés:	10675	12227
Coût moyen par AASQA:	11529 €	10456 €
Nombre moyen de tubes analysés:	323	370

- **Utilisation des tubes à diffusion pour répondre à quel(s) objectif(s) ?**

Les mesures de tubes peuvent se répartir en quatre grandes catégories d'objectifs. Lorsque les mesures répondaient à plusieurs objectifs, la hiérarchie suivante de classement des tubes a été adoptée (Evaluation d'une moyenne annuelle>Cartographie>Etudes d'impact>Etude exploratoire des niveaux de concentration dans une zone).

44,5 % des mesures sont réalisées pour évaluer une moyenne annuelle et répondre à la directive Benzène et cela concerne 265 sites en France en 2005. La couverture temporelle pour cette estimation va de 14% de l'année (exple : 4 fois 15 jours) à 100 % de l'année (exple : 52 fois 7 jours).

33 % des mesures servent à cartographier la pollution sur une zone (pris en compte quand le nombre de sites était supérieur à 30), à répondre au PRQA, à fournir des données pour la validation de modèles ou pour une étude épidémiologique.

19 % des mesures sont réalisées pour faire des études d'impact (état zéro d'une industrie, d'un ouvrage d'art, modification d'aménagement ou de déplacement urbain, PDU et PPA).

3,5 % des mesures servent à réaliser une première évaluation des niveaux de concentration dans une zone. Quelques tubes (un faible nombre) sont utilisés comme outils d'analyse exploratoire.

- **Sur quel(s) type(s) de sites sont effectuées les mesures à l'aide de tubes à diffusion ?**

79 % des AASQAs déclarent utiliser ces tubes à diffusion sur des sites urbains, 61 % sur des sites industriels, 61% sur des sites trafic, 58 % sur des sites péri-urbains et 38 % sur des sites ruraux.

- **Quels documents servent de base à l'échantillonnage?**

Les AASQAs citent à :

- 48 % les recommandations et les documents techniques du fournisseur,
- 45 % les recommandations du guide ADEME, des GT « tubes à diffusion » et « moyens mobiles » et des rapports LCSQA,
- 36 % des documents internes et expériences des AASQAs
- 3 % des documents normatifs (CEN 13528-1 et -3 et ISO 16017-2)

- **Choix des durées d'exposition des tubes :**

Pour le tube Radiello code 145 :

50 % des AASQAs adoptent deux durées d'exposition une courte de 7 à 10 jours (pour des sites « pollués ») et une longue de 14-15 jours (pour des sites « peu pollués »).

34 % des AASQAs exposent les tubes uniquement sur une durée longue de 14-15 jours pour tout type de sites

16 % des AASQAs adoptent une durée d'exposition courte de 7 jours.

Remarque : rappelons que les essais en chambre d'exposition menés par le LCSQA avaient mis en évidence de fortes variations du débit d'échantillonnage du Radiello code 145 pour des expositions de 14 jours, ce qui avaient amenés les auteurs à recommander une durée d'exposition maximum de 7 jours pour ce tube.

Pour le tube Radiello code 130 :

Une majorité des AASQAs (60%) adopte une durée d'exposition de 14 jours, 20 % d'entre elles (soit une AASQA) exposent ce tube 21 jours et 20 % (soit une AASQA) une durée de 1 mois.

Pour le tube Perkin Elmer :

L'AASQA qui utilise le tube Perkin Elmer a adoptée une durée d'exposition de 15 jours.

- **Choix des débits d'échantillonnage utilisés :**

Pour le Radiello code 145 :

- dans le cas d'une durée d'exposition de 7 jours : 27, 8 ml/min (débit donnée par la FSM)

Cette valeur est en adéquation avec celle trouvée par le LCSQA lors des essais de 7 jours en chambre d'exposition.

- dans le cas d'une durée d'exposition de 14-15 jours : majoritairement 26,8 ml/min (débit donnée par la FSM) et dans quelques cas 27,8 ml/min est aussi utilisé.

Remarque : La valeur de 26,8 ml/min n'est pas en accord avec les résultats obtenus en chambre d'exposition par le LCSQA (débit évoluant de 24,9 à 19,1 ml/min pour des niveaux de concentration en benzène allant de 2 à 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Pour le Radiello code 130 : un seul débit d'échantillonnage (80 ml/min) est appliqué quelle que soit la durée d'exposition.

Pour le Perkin Elmer : l' AASQA utilise le débit d'échantillonnage donné dans les normes.

- **Méthodes employées pour l'expression du résultat (Concentration en benzène) :**

Pour les tubes Radiello code 145 et code 130 :

Parmi les 18 AASQAs qui ont répondu :

- 5 AASQAs utilisent les débits d'échantillonnage donnés par la FSM corrigé par la température. Les valeurs des débits d'échantillonnage données par la FSM, 27,8 ml/min pour le tube Radiello-code 145 (désorption thermique) sur 7 jours d'exposition, 26,8 ml/min pour le tube Radiello-code 145 sur 14 jours et 80 ml/min pour le tube Radiello code 130 (désorption chimique) sont fournies pour une température de 298 K. Une correction est réalisée en appliquant la relation ci-dessous :

$$D_{ech} = D_{298} \times \left(\frac{T}{298} \right)^{1,5} \Rightarrow C = \frac{m}{D_{ech} \times t}$$

D_{ech} : valeur du débit d'échantillonnage aux conditions d'exposition du tube à diffusion,

T : température moyenne sur la période d'exposition du tube à diffusion,

m : masse de benzène échantillonnée par le tube,

t : durée d'exposition du tube,

C : valeur de la concentration donnée par le tube.

- 13 AASQAs utilisent un débit d'échantillonnage corrigé par la température et normalise la concentration à 20 °C.

$$D_{ech} = D_{298} \times \left(\frac{T}{298} \right)^{1,5} \Rightarrow C = \frac{m}{D_{ech} \times t} \Rightarrow C_{20^\circ\text{C}} = C \times \frac{T}{293}$$

$C_{20^\circ\text{C}}$: concentration donnée par le tube normalisée à 20 °C.

- 2 AASQAs utilisent un débit d'échantillonnage corrigé par la température et normalise la concentration à 20 °C et à 1013 hPa.

$$C_{20^\circ\text{C}} = C \times \frac{T}{293}$$

$$D_{ech} = D_{298} \times \left(\frac{T}{298} \right)^{1,5} \quad \Rightarrow \quad C = \frac{m}{D_{ech} \times t} \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_{20^{\circ}C/1013hPa} = C_{20^{\circ}C} \times \frac{1013}{P}$$

P : pression moyenne sur la période d'exposition du tube à diffusion,

$C_{20^{\circ}C/1013hPa}$: concentration donnée par le tube normalisée à 20 °C et 1013 hPa.

Remarque : La correction de température appliquée au débit d'échantillonnage provient d'essais en chambre d'exposition réalisés par l'ERLAP sur le Radiello code 130 qui est ici « extrapolée » au tube Radiello code 145. D'après cette correction, le débit d'échantillonnage du benzène devrait augmenter d'environ 0,2 %/°C pour les deux tubes Radiello code 130 et code 145. Les résultats des essais en chambre d'exposition menés par le LCSQA-EMD sur le code 145 montrent que le débit d'échantillonnage du tube Radiello code 145 n'augmente pas avec la température, mais à plutôt tendance à diminuer avec l'augmentation de température (tendance inversée quantifiée à - 0,6 %/°C). D'après l'enquête, il n'y aurait donc pas de prise en compte par les AASQAs des résultats de ces essais en chambre d'exposition.

• **Concentrations en benzène mesurées en fonction du type de site étudié :**

Comme l'indique la figure 2 :

- Pour des sites péri-urbains et ruraux, les concentrations moyennes sont proches de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, avec un maximum proche de $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Pour des sites urbains, les concentrations moyennes vont de 1 à $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un maximum proche de $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Pour des sites trafics, les concentrations moyennes vont de 1,5 à $6,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un maximum à $9,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Pour des sites industriels, les concentrations moyennes sont de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un maximum à $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (peu de données collectées pour cette catégorie).
- Pour quelques mesures réalisées à proximité de stations services. Les teneurs relevées vont de 1,8 à $5,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

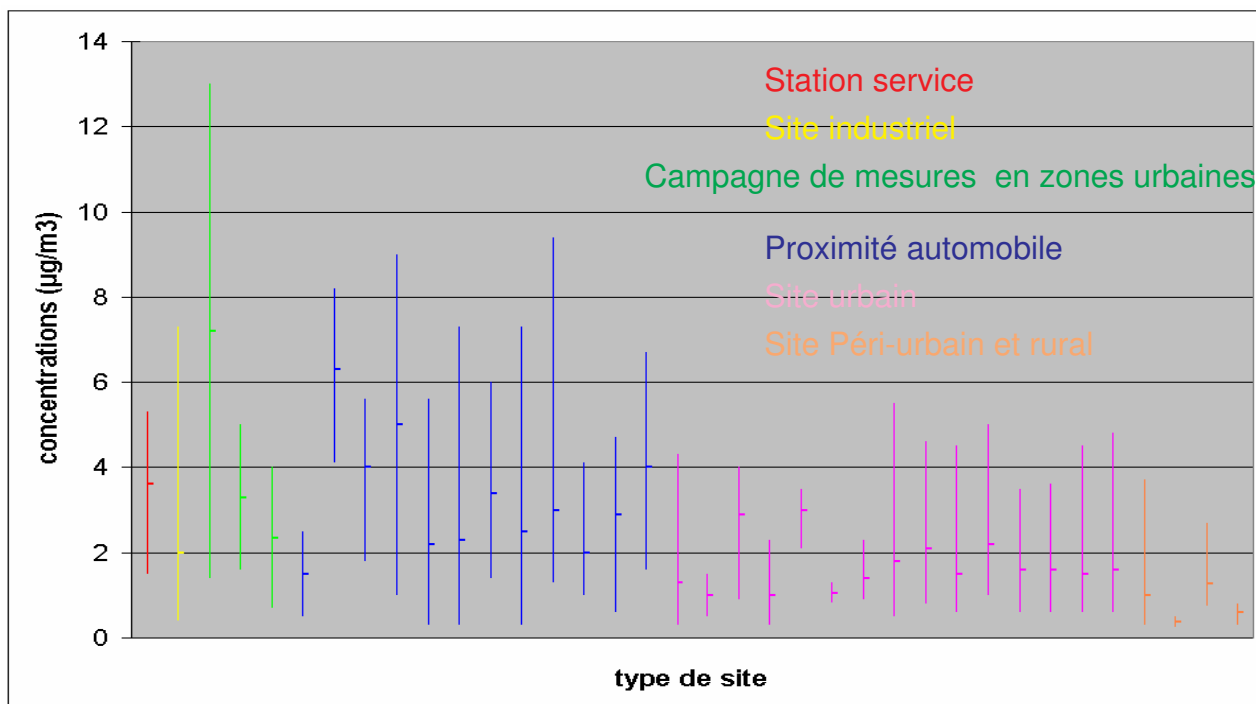


Figure 2 : Teneurs en benzène recensées en fonction des sites (moyenne / minimum-maximum).

• **Méthodes analytiques et modes d'étalonnage utilisés :**

Pour le tube Radiello code 130:

- analyse réalisée à la FSM :

Le benzène échantillonné sur la cartouche est désorbé chimiquement par du CS₂ et la solution d'extraction est ensuite analysée en Chromatographie en phase Gazeuse (CG) muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'étalonnage est effectué en analysant des solutions de benzène dans CS₂.

Pour le tube Radiello code 145:

- analyse réalisée à la FSM :

Le benzène échantillonné sur la cartouche est désorbé dans une unité de thermodésorption Perkin Elmer (TD), puis analysé par CG-FID. L'étalonnage est effectué en analysant des cartouches étalons préparées en vaporisant des solutions liquides contenant des quantités connues de benzène diluées dans CS₂.

Dans quelques cas spécifiques, la spectrométrie de masse (MS) est également employée comme système de détection.

- analyse réalisée au LIC :

La cartouche est thermodésorbée et analysée par la chaîne analytique TD-GC-FID. L'étalonnage est effectué en analysant des cartouches étalons dopées par voie gazeuse à partir d'une bouteille haute teneur en benzène raccordée au LNE.

Pour le tube Perkin-Elmer:

- analyse réalisée à Atmo-Picardie :

La cartouche est thermodésorbée et analysée par la chaîne analytique TD-GC-MS. L'étalonnage est effectué en analysant des cartouches étalons dopées par voie gazeuse à partir d'une bouteille haute teneur en benzène.

• **Résultats d'évaluation des tubes:**

Répétabilité :

Des essais de répétabilité ont été conduits par les AASQAs en plaçant sur un même site plusieurs tubes (multiplets ≥ 5). Les résultats sont exprimés en terme de coefficient de variation.

Pour les tubes Radiello code 130 et code 145, les coefficients de variation sont en moyenne de 4 à 8 % avec des maxima allant de 30 à 43 % pour de faibles teneurs.

Comparaison des tubes avec d'autres méthodes :

Plusieurs comparaisons des tubes avec d'autres méthodes de mesure du benzène ont été réalisées sur site. Le tableau ci-dessous en présente les résultats.

Tableau III : Résultats des comparaisons des tubes avec d'autres méthodes de mesure du benzène.

Type de tubes	Méthode utilisée en comparaison	Ecart relatif moyen $100 \cdot (C_{\text{tube}} - C_{\text{autre méthode}}) / C_{\text{autre méthode}}$
Radiello code 130 (14 jours)	Analyseur VOC 71 M	+ 14 %
Radiello code 145 (14 jours)	ATD Perkin Elmer on-line	+ 37 % (avec $ \text{Ecart max} > 100 \%$)
	Analyseur VOC 71 M	+ 43 %
	Analyseur Syntech	+16 % (de -12 à +36 %)
	Radiello code 130	+/- 20 %

- **Qu'estimez-vous être un tube blanc (échantillon non exposé) et avez-vous estimé sa valeur? :**

Parmi les 21 AASQAs qui ont répondu à ce point technique :

10 AASQAs considèrent un blanc comme un tube fermé placé sur site. Les valeurs de ces tubes blancs ont été trouvées inférieures à $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, avec quelques cas de blancs proches de $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

6 AASQAs considèrent un blanc comme un tube fermé transporté sur site, puis stocké au laboratoire pendant la période d'exposition. Les valeurs de ces tubes blancs sont inférieures à $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

5 AASQAs considèrent un blanc comme un tube fermé conservé au laboratoire. Les valeurs de ces tubes blancs sont inférieures à $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, avec quelques cas de blancs autour de $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Il apparaît que la première des approches présentées (et la plus répandue dans les AASQA) appréhende le mieux ce que peut représenter un tube blanc, c'est à dire la masse de benzène collectée par le tube et qui ne correspond à l'échantillonnage réalisé ; le tube est néanmoins conservé fermé dans le même environnement que le tube exposé.

- **Conditions et durées de conservation des cartouches:**

- Conditions de conservation :

22 AASQAs ont répondu qu'ils conservaient les cartouches à 4°C avant et après la période d'exposition,

4 AASQAs conservent les cartouches à température ambiante avant et après la période d'exposition,

3 AASQAs déclarent conserver les cartouches à température ambiante avant l'exposition et à 4°C après l'exposition.

- Durées de conservation :

Avant l'exposition, les cartouches sont conservés sur des durées variables allant en moyenne de 1 à 3 mois, avec un maximum de 18 mois (recommandations données par la FSM),

Après l'exposition, les durées de conservation sont en général inférieures à 1 mois, avec un maximum de 3 mois (recommandations FSM).

Les essais menés dans le cadre du LCSQA (rapport 2002) ont mis en évidence qu'il n'y avait aucune contamination significative des tubes pour une durée de conservation de 28 jours, que cette conservation ait lieu à température ambiante ou à 4°C.

- **Gestion des membranes poreuses des tubes Radiello:**

Pour 11 AASQAs, les membranes poreuses sont nettoyées tous les 1 à 6 expositions (selon des procédures internes très diverses) et réutilisées pour de nouvelles séries.

4 AASQAs déclarent utiliser les membranes poreuses pour 2 à 6 expositions sans pratiquer de nettoyage.

Pour 2 AASQAs, les membranes poreuses sont utilisées qu'une fois (usage unique).

Aucune étude sur ce sujet n'a été menée dans le cadre du LCSQA. Néanmoins, compte tenu de l'importance que peut avoir l'état de propreté des membranes (cf Compte rendu du GT benzène du 14.12.05), une étude a débuté à l'ASPA en 2005 et se poursuit en 2006.

- **Listes des problèmes évoqués par les AASQAs lors de l'utilisation des tubes :**

- Globalement peu de problèmes rencontrés

- Perte d'adsorbant pour certaines cartouches

- Problème de réutilisation des membranes poreuses (procédures de nettoyage de ces membranes et fréquences de réutilisation qui diffèrent d'une AASQA à une autre)

- Fragilité du tube en verre contenant la cartouche

- Humidité rendant les résultats non interprétables

- Soucis pour l'identification et l'intégration des pics

- Problèmes lors de la mesure d'autres composés que BTEX

- Modification des réponses des tubes code 145 et 130 exposés 14 jours au cours des années

- **Les tubes répondent-ils aux objectifs de qualité de la directive 2000/69/CE ?:**

- en majorité pour des mesures indicatives ou pour une estimation objective des teneurs,
- pour plus du tiers des AASQAs qui utilisent les tubes, ils peuvent aussi être utilisés pour réaliser une surveillance sur des sites fixes (estimation de la moyenne annuelle de la concentration).

2.3 – Orientations du GT Benzène pour l'année 2006

Le travail réalisé au cours de l'année 2005, a permis de réaliser un état des lieux concernant la mesure du benzène en France aussi bien en termes de parc d'analyseurs aujourd'hui présents dans les AASQA qu'en termes de tubes à diffusion exposés et donc à analyser et du coût associé à cette analyse, de mettre en évidence au travers des données communiquées par les AASQA que le nombre de sites sur lesquels des dépassements du seuil supérieur d'évaluation était relativement limité.

Il apparaît néanmoins que la Directive Européenne 2000/69/CE considère uniquement les méthodes d'échantillonnage actives comme méthode de référence. Par conséquent, seules les moyennes annuelles obtenues à partir d'échantillonnage actif sur tube (très rarement utilisées en France) ou à partir d'analyseurs automatiques peuvent être considérées comme répondant à la Directive Européenne (à condition d'atteindre des objectifs de qualité exigés par la Directive). Compte tenu de cet élément il apparaît important de voir dans quelle mesure les données obtenues par échantillonnage passif (265 points de mesure en France sur lesquels l'évaluation de la moyenne annuelle est établie à l'aide de tubes passifs) peuvent être considérées comme « équivalente » à la méthode de référence.

Le projet de nouvelle directive européenne concernant la qualité de l'air et un air pur pour l'Europe retient comme méthode de référence pour la mesure du benzène celle décrite dans les normes CEN 14662 - 1, 2, 3 et exclut donc les normes CEN 14662 – 4 et 5 relatives à l'utilisation des tubes à diffusion. Il nous apparaît important de faire reconnaître, lors des discussions sur ce projet de directive, l'utilisation des normes CEN 14662 – 4 et 5 comme méthode équivalente. Dans ce cas, il ne serait pas nécessaire de démontrer l'équivalence des méthodes. Il faudrait simplement vérifier la conformité du tube Radiello code 145 avec la norme CEN (étant entendu qu'il conviendrait pour les autres types de tubes passifs, Perkin Elmer et Radiello code 130, de s'assurer que l'ensemble des exigences minimales telles que décrites dans la norme ont été renseignées) .

Concernant le respect des exigences minimales contenues dans la norme 14 662-4 pour le tube Radiello code 145, lors des essais conduits à l'EMD, il apparaît que ce tube ne répond pas à certaines exigences minimales indiquées dans la norme précitée et en particulier en terme d'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage. En effet, il est précisé que l'exigence minimale est de $\pm 5\%$ en incertitude relative sur ce terme et les essais conduits dans les conditions extrêmes (Dech max et Dech min : voir présentation EMD lors de la deuxième réunion du GT Benzène) ont montré une incertitude significativement plus importante que les 5% de la norme. Ceci indique que le tube Radiello code 145 ne pourra pas être considéré comme équivalent à la méthode de référence sur toute la

gamme de concentration en benzène (0-25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Il convient de limiter sa gamme d'utilisation. Pour avoir des arguments permettant d'utiliser ce tube et d'être en conformité avec les exigences de la norme, des essais sont en cours avec le choix qui a été fait en GT de réduire le domaine d'application du tube Radiello en se fixant un niveau supérieur de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et non 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour réduire le terme de l'incertitude-type du débit d'échantillonnage (et donc un essai sera conduit en chambre d'exposition dans des conditions extrêmes intermédiaires à savoir : C = 2 LV, HR = 80 % et T = 30 °C).

Sur la base des informations collectées et des constats effectués, il serait intéressant de rédiger un projet de « note de recommandations » concernant la surveillance du benzène (analyseurs automatiques, tubes) également sous l'éclairage des textes européens existants. Les éléments de base permettant d'alimenter la réflexion seront communiqués pour avis et discussion aux membres du GT lors de la prochaine réunion. Ainsi, la prochaine réunion du GT Benzène devrait permettre d'apporter des éléments de réponse en concertation collégiale aux importantes questions soulevées au cours des deux premières réunions du GT :

- Est-il envisageable de recommander une stratégie de mesure du benzène en fonction de l'objectif visé ?
- Si oui : quelle stratégie pour quel objectif ?
- Ne faut-il pas mutualiser les moyens techniques ?
- Faut-il conserver 265 points de mesure en France sur lesquels l'évaluation de la moyenne annuelle est établie à l'aide de tubes passifs ?
- Quelle méthode utiliser selon le niveau de concentration ?

Compte tenu de l'état des lieux réalisé au travers de l'enquête il apparaît des pratiques assez différentes selon les AASQA en termes d'expression des résultats (obtenus notamment par échantillonnage passif), par conséquent il apparaît important de compléter la note de recommandations sur un plan technique. Dans un premier temps, l'accent sera mis sur les tubes code 145 largement utilisés en France et sur lesquels un travail important au sein du LCSQA a été conduit. Les points mis en exergue devant au minimum portés sur :

- Durée d'exposition devant tenir compte de l'incertitude souhaitée sur la mesure
- Pratique de nettoyage des membranes
- Homogénéisation nationale des débits d'échantillonnage utilisés pour déterminer les teneurs
- Correction de température à utiliser et également homogénéisation nationale
- Normalisation des résultats en termes de température et de pression à utiliser
- Durée et conditions de conservation des échantillons avant analyse

En ce qui concerne les analyseurs automatiques, les points à prendre en considération seraient les suivants :

- harmonisation des pratiques en termes de fréquence d'étalonnage et de vérification du zéro
- choix de mélanges gazeux étalons adaptés à la gamme de mesure
- harmonisation des pratiques en termes de contrôle des analyseurs et de validation des données

3 – EXERCICES D'INTERCOMPARAISON PORTANT SUR LA MESURE DES BTEX

3.1 – Exercice d'intercomparaison européen portant sur les analyseurs automatiques de BTEX

3.1.1 - Objectif et organisation de l'exercice

Ce premier exercice d'intercomparaison concernant la mesure automatique des BTEX a été organisé par ERLAP (European Reference Laboratory of Air Pollution) à Ispra du 10 au 14 octobre 2005. Il avait pour but, outre la comparaison des résultats des différentes équipes participantes, de tester une grande partie des tests décrits dans le test d'approbation type de la norme 14 662-3. Les différents paramètres testés étaient les suivants :

- test de linéarité du point zéro jusqu'à une concentration d'environ $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec 5 points de concentration en BTEX
- test concernant l'influence de l'humidité (trois niveaux d'humidité testés – 0%, 20% et 70%) portant sur trois niveaux de concentration en BTEX
- test concernant l'influence de l'ozone (trois niveaux de concentration en O_3 testés – $0\mu\text{g}/\text{m}^3$, $60\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $1200\mu\text{g}/\text{m}^3$) portant sur trois niveaux de concentration en BTEX
- test concernant l'influence de COV potentiellement interférents avec les BTEX (deux niveaux de concentration en COV interférents – faible et fort) portant sur quatre niveaux de concentration en BTEX.

Le planning de cet exercice d'intercomparaison est joint en annexe IV.

Pour l'ensemble des tests conduits, six analyses par niveau de concentration ont été réalisés mais le premier point de chaque série d'analyses n'est pas utilisé pour les calculs. L'ensemble des résultats – pour chacune des analyses validées : temps de rétention du pic identifié, surface du pic, type d'intégration utilisé pour définir le pic, concentration estimée pour chacun des composés visés à savoir benzène, toluène, éthylbenzène, méta-xylène et ortho-xylène – a été retranscrit dans un fichier fourni par l'organisateur.

Pour cet exercice, l'EMD a jugé opportun que deux analyseurs subissent cette série de tests. Ce sont les deux analyseurs les plus utilisés dans les AASQA : l'analyseur VOC 71M Environnement SA (avec 30 analyseurs dans les AASQA ce qui représente 43% du parc d'analyseurs automatiques BTEX) et l'analyseur GC 855 et la version suivante : GC 955 Syntech (avec 19 analyseurs dans les AASQA ce qui représente 28% du parc d'analyseurs). Pour chacun des deux analyseurs testés au cours de cet exercice, les résultats obtenus sont présentés ci après.

Des extraits des résultats concernant les analyseurs VOC 71 M Environnement SA et GC 855 Syntech sont joints respectivement en annexes V et VI sous la forme de ce qui a été fourni lors de l'exercice d'intercomparaison.

Dans la mesure de ce qui est possible, compte tenu du fait que l'ensemble des résultats n'ont pas encore été exploités en totalité par ERLAP, les résultats sont

exploités de manière comparable à ce qui est recommandé dans la norme 14 662-3 de manière à évaluer la sensibilité des analyseurs aux paramètres testés et à comparer cette sensibilité aux critères de performances exigés dans les tests d'approbation type décrit dans la directive sus citée. Néanmoins, dans les prochains mois, lorsque l'exploitation de l'ensemble des résultats sera réalisé par ERLAP, un rapport regroupant les résultats obtenus par l'ensemble des participants paraîtra.

De manière à pouvoir aisément comparer les résultats obtenus pour chacun des deux analyseurs, l'exploitation des résultats est conduite pour chacun des paramètres pour les deux analyseurs consécutivement.

3.1.2. – Influence de la concentration – Etude de la linéarité et de l'effet mémoire

Le premier paramètre testé est l'influence de la concentration sur la réponse de l'analyseur. Le test de linéarité a été conduit du point zéro jusqu'à une concentration d'environ $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène avec 5 points de concentration en BTEX avec dans un premier temps les 5 points de concentration avec des teneurs ascendantes et dans un second temps les 5 mêmes points de concentration avec des teneurs descendantes. L'ensemble des résultats obtenus lors de ce test est consigné en annexe VII pour l'analyseur VOC 71 M Environnement SA et en annexe VIII pour l'analyseur GC855 Syntech. Néanmoins compte tenu du fait que l'ensemble des résultats n'a pas encore été dépouillé en totalité par ERLAP, il n'est pas possible de réaliser le test de linéarité tel que décrit dans la norme 14 662-3.

Il est cependant possible d'utiliser en partie les résultats de ce test de linéarité pour évaluer l'effet mémoire. Cependant, l'effet mémoire ne pourra pas être testé tel que décrit dans la norme 14662-3. En effet, dans la norme, il est indiqué que l'effet mémoire est testé par analyse d'air zéro juste consécutivement à l'analyse de la plus forte concentration en benzène nécessaire au test de linéarité (concentration indiquée : $45\mu\text{g}/\text{m}^3$) et que l'exigence minimale de ce test est que la concentration en benzène lors de la deuxième analyse d'air zéro soit inférieure à $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$. Or dans le test conduit lors de l'exercice d'intercomparaison, l'analyse d'air zéro n'a pas eu lieu consécutivement au plus fort niveau de concentration en benzène (dans ce cas le cinquième) mais consécutivement au plus faible niveau en benzène. Les résultats consignés en annexes VII et VIII pour chacun des analyseurs mettent en évidence que dans ces conditions aucun effet mémoire n'est mis en évidence. Néanmoins compte tenu du fait que le test de linéarité a été conduit dans un premier temps avec des concentrations ascendantes et dans un second temps avec des concentrations descendantes, il est possible au travers de la comparaison des concentrations évaluées lors de ces deux essais de voir si les teneurs sont affectées par les analyses précédentes.

3.1.2.1 – Résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M Environnement SA

Le tableau IV rassemble les résultats obtenus au cours de ce test pour l'analyseur VOC 71M Environnement SA.

Tableau IV : Résultats des analyses réalisées lors du test de linéarité, effet mémoire à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA

NIVEAU DE CONCENTRATION VARIABLE EN BTEX (CONCENTRATIONS ASCENDANTES)

Compound	Niveau de concentration en BTEX											
	niveau zéro		premier niveau		deuxième niveau		troisième niveau		quatrième niveau		cinquième niveau	
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)
Benzene	0,04	69,71	0,57	3,23	2,88	5,85	5,11	0,66	10,37	0,41	31,32	0,29
Toluene	0,10	10,68	2,08	1,30	9,73	6,38	17,25	0,66	35,02	0,81	90,41	0,26
Ethyl-benzene	0,03	173,18	0,37	5,19	1,84	6,05	3,36	1,15	7,04	1,04	21,38	0,96
m-Xylene	0,21	46,06	0,51	5,31	2,00	5,14	3,60	1,18	7,45	1,35	22,71	1,34
o-Xylene	0,09	67,99	0,38	8,61	1,73	3,97	3,19	0,99	6,69	0,90	20,86	1,44

NIVEAU DE CONCENTRATION VARIABLE EN BTEX (CONCENTRATIONS DESCENDANTES)

Compound	Niveau de concentration en BTEX											
	cinquième niveau		quatrième niveau		troisième niveau		deuxième niveau		premier niveau		niveau zéro	
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)
Benzene	31,32	0,29	10,46	0,98	5,18	0,63	3,05	0,91	0,63	5,28	0,02	113,56
Toluene	90,41	0,26	36,01	1,70	17,80	1,23	10,53	0,80	2,49	8,79	0,12	20,17
Ethyl-benzene	21,38	0,96	7,33	2,64	3,57	1,43	2,06	2,15	0,46	11,80	0,00	223,61
m-Xylene	22,71	1,34	7,88	3,16	3,81	2,19	2,18	1,77	0,54	10,23	0,02	99,36
o-Xylene	20,86	1,44	7,18	3,59	3,43	2,25	1,94	3,46	0,49	11,81	0,02	106,09

Il est possible de voir que les concentrations mesurées pour l'ensemble des composés pour chacun des quatre niveaux intermédiaires de concentration sont de manière systématique plus importantes lors du test conduit en concentration descendantes mettant ainsi en évidence une influence de l'effet mémoire. Cette hypothèse est confirmée par l'examen détaillé des teneurs mesurées au cours de différentes analyses pour un même niveau de concentration (annexe V) puisque les teneurs mesurées diminuent systématiquement de l'injection 1 à l'injection 5. Cet effet reste cependant limité compte tenu du fait que les écarts entre les concentrations mesurées pour un même niveau n'excèdent pas 10%, l'effet étant proportionnellement d'autant plus sensible que la concentration est faible (écarts de 9,8%, 5,9%, 1,4% et 0,9% respectivement pour le premier, deuxième, troisième et quatrième niveau de concentration testé)

3.1.2.2 – Résultats obtenus avec l'analyseur GC 855 SYNTECH

Le tableau V rassemble les résultats obtenus au cours de ce test pour l'analyseur GC 855 Syntech.

Tableau V : Résultats des analyses réalisées lors du test de linéarité, effet mémoire à l'aide de l'analyseur GC 855 Syntech

NIVEAU DE CONCENTRATION VARIABLE EN BTEX (CONCENTRATIONS ASCENDANTES)

Compound	Niveau de concentration en BTEX											
	niveau zéro		premier niveau		deuxième niveau		troisième niveau		quatrième niveau		cinquième niveau	
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)
Benzene	0,01	136,93	0,38	11,88	2,63	4,94	4,89	1,05	10,07	0,78	27,10	0,71
Toluene	0,01	223,61	1,25	2,24	8,67	3,45	16,20	1,54	32,76	0,68	88,81	1,06
Ethyl-benzene	0,03	150,92	0,15	49,97	1,03	5,71	2,46	3,29	6,60	1,06	26,87	0,57
m-Xylene	0,01	70,71	0,12	33,50	1,03	10,38	2,17	3,72	6,10	0,48	25,06	1,09
o-Xylene	0,02	103,65	0,07	85,37	0,95	15,54	2,19	4,53	6,08	3,48	26,31	0,39

NIVEAU DE CONCENTRATION VARIABLE EN BTEX (CONCENTRATIONS DESCENDANTES)

Compound	Niveau de concentration en BTEX											
	cinquième niveau		quatrième niveau		troisième niveau		deuxième niveau		premier niveau		niveau zéro	
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)
Benzene	27,10	0,71	10,17	0,72	5,01	0,86	2,79	1,55	0,45	7,02	0,02	82,40
Toluene	88,81	1,06	33,94	0,60	17,32	0,75	9,78	0,42	1,44	5,96	0,02	79,06
Ethyl-benzene	26,87	0,57	6,67	1,17	2,56	4,92	1,18	5,78	0,18	65,62	0,03	100,00
m-Xylene	25,06	1,09	6,18	0,81	2,36	2,61	1,06	6,29	0,17	47,50	0,01	69,72
o-Xylene	26,31	0,39	6,19	2,62	2,30	4,58	1,06	3,36	0,08	101,57	0,01	122,47

Comme pour l'analyseur VOC 71M Environnement SA, les concentrations mesurées pour l'ensemble des composés pour chacun des quatre niveaux intermédiaires de concentration sont de manière systématique plus importantes lors du test conduit en concentrations descendantes mettant en évidence une probable influence de l'effet mémoire. Néanmoins, à la différence de ce qui avait été mis en évidence pour l'analyseur Environnement SA, l'examen détaillé des teneurs mesurées au cours de différentes analyses pour un même niveau de concentration (annexe VI) ne met pas en évidence des teneurs qui diminuent systématiquement de l'injection 1 à l'injection 5. Comme précédemment, les écarts entre les concentrations mesurées pour un même niveau sont d'autant plus sensibles que les concentrations sont faibles (écarts de 14,9%, 5,8%, 2,4% et 0,9% respectivement pour le premier, deuxième, troisième et quatrième niveau de concentration testé). Les écarts sont cependant de manière générale plus importants pour l'analyseur Syntech que pour l'analyseur Environnement SA.

3.1.3. – Etude de l'influence de l'humidité

Le second paramètre testé est l'influence de l'humidité. Pour conduire ce test des analyses ont été successivement réalisées avec des taux d'humidité de 0%, 20% et 70% pour trois niveaux de concentration différents.

Pour ce paramètre, la norme 14 666-3 indique que le test de sensibilité consiste à évaluer l'influence de l'humidité au travers du calcul du paramètre b_{rh} ((µg/m³)/%rh) qui est donné par la relation :

$$b_{rh} = \frac{|c_{rh,max} - c_{rh,min}|}{(c_{rh,max} + c_{rh,min})/2} * 100\% \quad \text{où}$$

$c_{rh,max}$ est la moyenne des mesures individuelles au maximum d'humidité relative (soit dans notre cas 70%);

$c_{rh,min}$ est la moyenne des mesures individuelles au minimum d'humidité relative (soit dans notre cas 0%);

L'influence de l'humidité relative doit être inférieure à 4%.

3.1.3.1 – Résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M Environnement SA

Le tableau VI rassemble les résultats obtenus au cours de ce test pour l'analyseur VOC 71M Environnement SA pour les trois niveaux de concentration testés.

Tableau VI : Résultats des analyses réalisées lors du test d'influence de l'humidité à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'HUMIDITE VARIABLE

Compound	TAUX D'HUMIDITE						b_{rh}
	RH = 0%		RH = 20%		RH = 70%		
	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	
Benzene	2,92	5,93	3,03	0,31	3,04	0,95	4,1%
Toluene	9,90	5,92	10,17	0,33	10,18	0,47	2,8%
Ethyl-benzene	1,94	3,15	1,99	0,84	1,95	2,14	0,5%
m-Xylene	2,25	1,40	2,17	1,14	2,18	0,76	-3,1%
o-Xylene	1,89	2,86	1,98	2,90	1,99	2,02	5,2%

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'HUMIDITE VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{rh}
	RH = 0%		RH = 20%		RH = 70%		
	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	
Benzene	5,08	0,52	5,08	0,47	5,07	0,58	-0,2%
Toluene	17,24	0,71	17,14	0,16	17,07	0,45	-1,0%
Ethyl-benzene	3,41	0,99	3,38	1,25	3,34	1,59	-1,9%
m-Xylene	3,66	1,05	3,68	0,55	3,68	0,81	0,5%
o-Xylene	3,21	2,17	3,36	1,71	3,32	1,22	3,3%

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'HUMIDITE VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{rh}
	RH = 0%		RH = 20%		RH = 70%		
	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	
Benzene	10,19	0,86	10,17	0,15	10,17	0,34	-0,2%
Toluene	34,59	0,84	34,56	0,30	34,51	0,34	-0,2%
Ethyl-benzene	6,93	1,52	7,02	2,05	6,93	1,03	0,0%
m-Xylene	7,48	1,98	7,63	2,05	7,58	0,32	1,3%
o-Xylene	6,78	1,91	6,87	0,65	6,89	0,61	1,6%

Il est possible de voir que pour le benzène le paramètre b_{rh} vaut respectivement 4,1%, 0,2% et 0,2% pour le deuxième, troisième et quatrième niveau de concentration. A noter que seulement pour le benzène et l'ortho-xylène au deuxième niveau de concentration ce paramètre excède 4% (exigence minimale pour ce critère).

3.1.3.2 – Résultats obtenus avec l'analyseur GC 855 SYNTECH

Le tableau VII rassemble les résultats obtenus au cours de ce test pour l'analyseur Syntech pour les trois niveaux de concentration testés.

Tableau VII : Résultats des analyses réalisées lors du test d'influence de l'humidité à l'aide de l'analyseur GC 855 Syntech

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'HUMIDITE VARIABLE

Compound	TAUX D'HUMIDITE						b_{rh}
	RH = 0%		RH = 20%		RH = 70%		
	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	
Benzene	2,69	5,73	2,82	1,82	2,87	2,39	6,4%
Toluene	9,35	5,70	9,75	0,51	9,90	1,42	5,7%
Ethyl-benzene	1,21	11,03	1,24	4,65	1,16	2,26	-4,7%
m-Xylene	1,08	12,96	1,10	10,03	1,08	6,80	-0,2%
o-Xylene	1,05	11,91	1,10	11,09	1,07	8,19	1,7%

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'HUMIDITE VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{rh}
	RH = 0%		RH = 20%		RH = 70%		
	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	
Benzene	4,92	1,04	4,99	1,16	5,13	1,08	4,2%
Toluene	17,40	0,70	17,54	0,87	17,87	0,66	2,6%
Ethyl-benzene	2,36	4,77	2,42	5,08	2,49	4,48	5,2%
m-Xylene	2,31	6,24	2,32	4,72	2,31	5,12	-0,2%
o-Xylene	2,36	5,38	2,09	4,23	2,28	10,59	-3,5%

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'HUMIDITE VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{rh}
	RH = 0%		RH = 20%		RH = 70%		
	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart type (%)	
Benzene	10,32	0,83	10,28	0,83	10,49	0,22	1,7%
Toluene	35,50	0,48	35,40	0,15	36,00	0,66	1,4%
Ethyl-benzene	6,69	1,41	6,62	1,43	6,83	1,13	2,1%
m-Xylene	6,49	2,46	6,47	0,99	6,69	2,10	3,0%
o-Xylene	6,18	3,28	6,48	2,66	6,49	1,51	4,9%

Le paramètre b_{rh} pour le benzène vaut respectivement 6,4%, 4,2% et 1,7% pour le deuxième, troisième et quatrième niveau de concentration. Ainsi, ce paramètre excède la valeur limite de 4% pour deux des trois niveaux de concentration testés.

Il apparaît au travers de ce test une sensibilité plus importante de l'analyseur Syntech à l'humidité que de l'analyseur Environnement SA pour l'ensemble des composés.

3.1.4. – Etude de l'influence de l'ozone

Le troisième paramètre testé est l'influence de l'ozone. Pour conduire ce test des analyses ont été successivement réalisées avec des taux d'ozone de 0ppb, 60ppb et 120ppb pour trois niveaux de concentration différents.

Pour ce paramètre, la norme 14 666-3 indique que le test de sensibilité consiste à évaluer l'influence de l'ozone au travers du calcul du paramètre b_{O_3} qui est donné par la relation :

$$b_{O_3} = \frac{|c_{O_3} - c|}{c_{\text{int}, O_3}} * 100\% \quad \text{où}$$

c_{O_3} est la moyenne des mesures individuelles au maximum de concentration en ozone (dans notre cas 120ppb);

c est la moyenne des mesures individuelles réalisées sans ozone.

L'influence de l'ozone doit être inférieure à 5%. Néanmoins, ce test n'est pas réalisé lors de l'exercice d'intercomparaison tel que décrit dans la norme 14 662-3 puisque le taux en ozone maximum testé est de $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ alors qu'il est préconisé de tester la sensibilité de l'analyseur à un taux de $180\mu\text{g}/\text{m}^3$.

3.1.4.1 – Résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M Environnement SA

Le tableau VIII rassemble les résultats obtenus au cours de ce test pour l'analyseur VOC 71M Environnement SA pour les trois niveaux de concentration testés.

Il est possible de voir que pour le benzène le paramètre b_{O_3} vaut respectivement 1,6%, 1,4% et 0,2% pour le deuxième, troisième et quatrième niveau de concentration. A noter que pour le benzène, comme pour les autres composés, ce paramètre n'excède jamais 5% (exigence minimale pour ce critère) sauf pour l'éthylbenzène pour le quatrième niveau de concentration en BTEX.

Tableau VIII : Résultats des analyses réalisées lors du test d'influence de l'ozone à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'OZONE VARIABLE

Compound	Niveau d'ozone						b_{O_3}
	[O ₃] = 0ppb		[O ₃] = 60ppb		[O ₃] = 120ppb		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	2,99	0,84	3,02	0,85	3,04	0,82	1,6%
Toluene	10,11	1,38	10,22	0,68	10,15	1,25	0,4%
Ethyl-benzene	1,98	2,36	1,98	0,73	1,92	1,19	-3,0%
m-Xylene	2,12	2,00	2,15	1,93	2,18	3,13	2,9%
o-Xylene	1,85	1,87	1,91	1,24	1,85	1,06	0,2%

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'OZONE VARIABLE

Compound	Niveau d'ozone						b_{O_3}
	[O ₃] = 0ppb		[O ₃] = 60ppb		[O ₃] = 120ppb		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	5,01	1,14	5,10	0,62	5,09	0,48	1,4%
Toluene	16,97	1,46	17,22	1,22	16,96	1,75	0,0%
Ethyl-benzene	3,33	1,54	3,37	1,41	3,27	2,45	-1,8%
m-Xylene	3,58	2,18	3,74	1,64	3,71	3,61	3,7%
o-Xylene	3,20	2,21	3,31	0,69	3,29	1,45	2,8%

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'OZONE VARIABLE

Compound	Niveau d'ozone						b_{O_3}
	[O ₃] = 0ppb		[O ₃] = 60ppb		[O ₃] = 120ppb		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	10,13	0,25	10,17	0,43	10,14	0,45	0,2%
Toluene	34,21	0,56	34,46	0,27	34,11	0,39	-0,3%
Ethyl-benzene	6,88	1,85	6,88	2,72	6,51	3,44	-5,4%
m-Xylene	7,43	1,48	7,69	3,11	7,52	1,41	1,2%
o-Xylene	6,80	1,44	6,83	0,59	6,79	0,76	-0,1%

3.1.4.2 – Résultats obtenus avec l'analyseur GC 855 SYNTECH

Le tableau IX rassemble les résultats obtenus au cours de ce test pour l'analyseur GC 855 Syntech pour les trois niveaux de concentration testés.

Il est possible de voir que pour le benzène le paramètre b_{O_3} vaut respectivement 6,6%, 1,6% et 0,3% pour le deuxième, troisième et quatrième niveau de concentration. Ainsi, ce paramètre excède la valeur limite de 5% pour l'un des niveaux de concentration testé.

Il apparaît au travers de ce test une sensibilité plus importante de l'analyseur Syntech à l'ozone que de l'analyseur Environnement SA, comme cela est également le cas pour l'humidité.

Tableau IX : Résultats des analyses réalisées lors du test d'influence de l'ozone à l'aide de l'analyseur GC 855 Syntech

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'OZONE VARIABLE

Compound	Niveau d'ozone						b _{Ozone}
	[O ₃] = 0ppb		[O ₃] = 60ppb		[O ₃] = 120ppb		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	2,71	0,76	2,82	2,18	2,89	1,98	6,6%
Toluene	9,86	0,69	10,27	0,73	10,31	0,41	4,6%
Ethyl-benzene	1,22	5,67	1,10	4,54	1,23	3,06	1,1%
m-Xylene	1,06	9,05	1,02	8,55	1,12	5,15	5,1%
o-Xylene	0,99	11,40	1,04	14,77	0,99	15,38	-0,2%

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'OZONE VARIABLE

Compound	Niveau d'ozone						b _{Ozone}
	[O ₃] = 0ppb		[O ₃] = 60ppb		[O ₃] = 120ppb		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	5,02	2,05	5,13	0,50	5,10	2,76	1,6%
Toluene	18,27	1,04	18,25	0,84	18,02	1,63	-1,4%
Ethyl-benzene	2,43	1,87	2,51	3,66	2,63	2,42	8,4%
m-Xylene	2,32	1,41	2,45	3,98	2,53	4,66	9,0%
o-Xylene	2,16	2,76	2,19	4,05	2,45	5,51	13,8%

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - TAUX D'OZONE VARIABLE

Compound	Niveau d'ozone						b _{Ozone}
	[O ₃] = 0ppb		[O ₃] = 60ppb		[O ₃] = 120ppb		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	10,33	0,87	10,34	0,61	10,37	0,70	0,3%
Toluene	35,47	0,48	35,94	0,72	35,45	0,45	-0,1%
Ethyl-benzene	6,95	1,07	7,03	0,90	7,09	0,78	2,0%
m-Xylene	6,64	1,39	6,79	1,79	6,81	2,89	2,6%
o-Xylene	6,40	1,58	6,62	2,79	6,64	2,44	3,7%

3.1.5 – Etude de l'influence des Composés Organiques

Le quatrième et dernier paramètre testé est l'influence des composés organiques potentiellement interférents. Pour conduire ce test des analyses ont été successivement réalisées avec des taux d'interférents de zéro, niveau faible et niveau fort pour quatre niveaux de concentration différents.

Pour ce paramètre, la norme 14 666-3 indique que le test de sensibilité consiste à évaluer l'influence des composés organiques potentiellement interférents au travers du calcul du paramètre b_{Org} qui est donné par la relation :

$$b_{Corg} = \frac{| \bar{c}_{Org} - \bar{c} |}{\bar{c}} * 100\% \quad \text{où}$$

\bar{C}_{org} est la moyenne des mesures individuelles au maximum de concentration en composés organiques potentiellement interférents;

\bar{C} est la moyenne des mesures individuelles réalisées sans composé organique interférent

L'influence des composés organiques potentiellement interférents doit être inférieure à 5%.

3.1.5.1 – Résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M Environnement

SA

Le tableau X rassemble les résultats obtenus au cours de ce test pour l'analyseur VOC 71M Environnement SA pour les trois niveaux de concentration testés.

Il est possible de calculer que pour le benzène le paramètre b_{org} vaut respectivement 3,3%, 7,1%, 2,4% et 1,0% pour les premier, deuxième, troisième et quatrième niveau de concentration. A noter que pour le benzène, ce paramètre n'excède 5% que pour un niveau de concentration (teneur relativement faible en benzène : de l'ordre de $3\mu\text{g}/\text{m}^3$) et pour le niveau fort de COV potentiellement interférents. Pour les autres composés visés, l'effet des COV interférents reste relativement limité excepté pour le méta-xylène ce qui était tout à fait prévisible compte tenu du fait que le para-xylène (que l'on sait être coélué au méta-xylène) était dans les composés interférents ajoutés.

3.1.5.2 – Résultats obtenus avec l'analyseur GC 855 Syntech

Le tableau XI rassemble les résultats obtenus au cours de ce test pour l'analyseur GC 855 Syntech pour les trois niveaux de concentration testés.

Il est possible de voir au travers de l'ensemble des résultats obtenus que pour cet analyseur le benzène est très sensible à l'influence des COV interférents testés. Cependant selon le niveau en benzène l'influence est totalement différente. En effet pour le premier niveau de concentration testé (concentration la plus faible aux alentours de $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$), l'injection de Composés Organiques potentiellement interférents entraîne une surévaluation de la teneur en benzène très sensible ($b_{org} = 182\%$). A l'opposé, pour les trois autres niveaux de concentration testés, l'injection de Composés Organiques interférents entraîne une très nette sous-évaluation de la teneur en benzène ; cette sous-évaluation est d'autant plus importante que la concentration en benzène est forte (valeurs de b_{org} de 35%, 59% et 74% respectivement pour le deuxième, troisième et quatrième niveau de concentration en benzène).

Pour les autres composés visés, l'effet des COV interférents reste plus limité que pour le benzène excepté pour le méta-xylène ce qui était tout à fait prévisible compte tenu du fait que le para-xylène (que l'on sait être coélué au méta-xylène) était dans les composés interférents ajoutés. Cependant, il est possible de constater que de manière générale, l'analyseur GC 855 Syntech reste plus sensible aux Composés Organiques que l'analyseur Environnement SA comme cela avait déjà été constaté pour les autres interférents (humidité et ozone).

Tableau X : Résultats des analyses réalisées lors du test d'influence des COV potentiellement interférents à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA

PREMIER NIVEAU DE CONCENTRATION - NIVEAU DE COV INTERFERENT VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{org}
	niveau Zéro		niveau faible		niveau fort		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	0,58	2,33	0,58	1,69	0,60	4,29	3,3%
Toluene	2,15	1,61	2,13	1,73	2,07	1,06	3,7%
Ethyl-benzene	0,39	4,75	0,37	6,09	0,37	4,10	6,7%
m-Xylene	0,46	5,24	2,41	3,75	7,60	1,74	1559,3%
o-Xylene	0,40	8,25	0,38	5,54	0,35	3,92	12,7%

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - NIVEAU DE COV INTERFERENT VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{org}
	niveau Zéro		niveau faible		niveau fort		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	2,84	6,91	2,97	1,23	3,04	1,08	7,1%
Toluene	9,43	7,31	10,20	0,85	10,24	0,70	8,6%
Ethyl-benzene	1,81	6,40	1,99	1,73	1,98	1,27	9,7%
m-Xylene	2,13	2,64	4,22	0,93	9,35	1,00	339,6%
o-Xylene	1,65	6,76	1,85	3,08	1,87	1,19	13,0%

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - NIVEAU DE COV INTERFERENT VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{org}
	niveau Zéro		niveau faible		niveau fort		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	4,98	1,25	5,01	0,94	5,10	0,77	2,4%
Toluene	16,68	1,75	17,11	0,51	17,19	0,37	3,0%
Ethyl-benzene	3,26	2,56	3,37	0,21	3,38	1,52	3,8%
m-Xylene	3,73	2,37	5,80	0,19	10,92	1,36	192,7%
o-Xylene	3,09	2,42	3,26	1,01	3,25	1,61	5,1%

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - NIVEAU DE COV INTERFERENT VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{org}
	niveau Zéro		niveau faible		niveau fort		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	10,13	0,47	10,11	0,52	10,23	0,51	1,0%
Toluene	33,99	0,91	34,46	0,37	34,38	0,18	1,1%
Ethyl-benzene	6,80	1,19	6,90	0,80	6,93	0,65	1,9%
m-Xylene	7,56	0,71	9,69	0,40	14,79	0,76	95,5%
o-Xylene	6,55	2,03	6,71	1,45	6,71	0,79	2,4%

Tableau XI : Résultats des analyses réalisées lors du test d'influence des COV potentiellement interférents à l'aide de l'analyseur GC 855 SYNTECH

PREMIER NIVEAU DE CONCENTRATION - NIVEAU DE COV INTERFERENT VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{org}
	niveau Zéro		niveau faible		niveau fort		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	0,40	5,13	0,67	2,01	1,14	2,15	182,2%
Toluene	1,35	6,47	1,31	3,03	1,25	1,18	7,5%
Ethyl-benzene	0,15	67,64	0,15	28,90	0,18	19,58	19,7%
m-Xylene	0,12	48,28	1,13	3,39	5,24	1,99	4195,1%
o-Xylene	0,16	69,53	0,20	35,96	0,12	57,79	22,8%

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - NIVEAU DE COV INTERFERENT VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{org}
	niveau Zéro		niveau faible		niveau fort		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	2,37	13,21	1,34	1,63	1,54	1,68	34,9%
Toluene	9,57	6,09	10,20	1,15	10,10	0,90	5,6%
Ethyl-benzene	1,09	13,30	1,16	2,68	1,18	5,00	7,7%
m-Xylene	1,00	7,99	2,48	3,61	7,40	1,94	637,1%
o-Xylene	0,97	7,74	1,01	5,86	1,06	9,36	9,1%

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - NIVEAU DE COV INTERFERENT VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{org}
	niveau Zéro		niveau faible		niveau fort		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	4,40	8,05	1,78	1,01	1,79	2,00	59,4%
Toluene	17,97	1,32	18,22	0,84	18,04	0,69	0,3%
Ethyl-benzene	2,23	5,33	2,36	2,35	2,39	4,92	7,3%
m-Xylene	2,29	3,74	4,08	1,66	9,59	1,72	318,2%
o-Xylene	1,99	6,09	2,19	2,86	2,22	3,39	11,5%

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION - NIVEAU DE COV INTERFERENT VARIABLE

Compound	Niveau de COV interférent						b_{org}
	niveau Zéro		niveau faible		niveau fort		
	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	Concentration moyenne (µg/m ³)	écart type (%)	
Benzene	9,08	6,33	2,76	2,74	2,39	0,35	73,7%
Toluene	35,56	3,76	35,51	0,53	35,02	0,55	-1,5%
Ethyl-benzene	6,65	2,97	6,78	1,30	6,92	1,98	4,1%
m-Xylene	6,75	1,94	9,01	1,51	15,13	1,17	124,1%
o-Xylene	6,11	1,85	6,43	2,44	6,54	2,83	7,0%

3.2 – Exercice d’intercomparaison national en chambre d’exposition et sur site portant sur les dispositifs l’échantillonnage passif des BTEX

L’EMD a participé en tant que laboratoire à l’exercice national d’intercomparaison des tubes passifs BTEX qui fut organisé par l’INERIS dans le courant du deuxième semestre 2006. Nous avons participé à l’ensemble des essais avec le tube à diffusion Radiello code 145 (désorption thermique).

Le programme de l’exercice a été le suivant :

- analyse d’une série de 5 tubes (+ un blanc) dopés par vaporisation avec des masses connues de BTEX. Les cartouches d’adsorbant ont été préalablement conditionnées par l’INERIS et le dopage a été effectué par le NPL

- analyse de deux séries de 5 tubes (+1 blanc) exposés 7 jours et 14 jours dans la chambre d’exposition de l’INERIS. Les cartouches d’adsorbant et les corps diffusifs ont été fournis par l’INERIS.

- analyse d’une série de 5 tubes (+1 blanc) exposés 14 jours sur le site Clémenceau de l’ASPA. Les cartouches d’adsorbant et les corps diffusifs ont été fournis par chacun des participants.

Nous avons réalisé ces analyses entre le 20 et 28 octobre 2005 et transmis l’ensemble de nos résultats pour exploitation le 8 novembre 2005 aux coordinateurs de cet exercice (Y. Fageault et B. Brouard, Ineris).

4 – FORMATION ET ASSISTANCE TECHNIQUE

4.1 – Formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l’air à la mesure des BTEX

4.1.1 – Organisation de la formation

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

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

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

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

Le nombre de stagiaires est limité, dans la mesure du possible, à six personnes, à raison d’un ou deux représentants par réseau. Une session a eu lieu du 8 au 10 mars 2005. Les réseaux concernés par ce stage étaient équipés pour la majorité de l’analyseur VOC 71M Environnement SA, certains d’entre eux

possédaient en plus l'analyseur Syntech (GC 855 ou GC 955). Par conséquent, la formation a été dédiée aux deux analyseurs VOC 71 M Environnement SA et GC 855 (ou GC 955) Syntech.

Ces réseaux participants étaient les suivants :

- ORAMIP (Toulouse)
- ATMO AUVERGNE (Clermont Ferrand)
- APAVE (Marseille)

4.1.2 – Programme

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

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

4.2 – Assistance technique pour le fonctionnement des analyseurs de COV

4.2.1 – Travaux relatifs aux COV précurseurs

L'objectif est d'apporter une aide technique lors du fonctionnement en mode on-line des analyseurs de COV (plus particulièrement les 31 COV précurseurs d'ozone dont la mesure est recommandée dans l'annexe VI de la directive européenne sur l'ozone 2002/3/CE). Lors de problèmes de fonctionnement rencontrés par certaines AASQA, une aide au diagnostic est apportée et éventuellement, lorsque cela est possible, des conseils sont donnés pour permettre un fonctionnement optimum.

Concernant les analyseurs COV, les aides apportées au cours l'année 2005 ont consisté essentiellement à des conseils téléphoniques. Les principaux points qui ont été abordés concernent des dysfonctionnement des analyseurs automatiques conduisant à des résultats obtenus lors de l'analyse du mélange gazeux étalon ne correspondant pas à ceux attendus. Il s'agit donc essentiellement de l'aide au diagnostic concernant ces dysfonctionnements et éventuellement des conseils en termes d'actions correctives permettant de remédier à ces dysfonctionnement.

Une aide a été dispensée au réseau ASCOPARG qui a prévu de déplacer l'analyseur Perkin Elmer de la station de mesure de Champagnier où il était installé depuis 2001 pour le poste central du réseau avec pour objectif de l'utiliser pour réaliser l'analyse de canisters. Dans ce cadre, les problèmes rencontrés ont porté essentiellement sur la mise en œuvre du dispositif de nettoyage des canisters et plus particulièrement d'une méthode de nettoyage des canisters permettant d'obtenir des canisters « nettoyés » avec une bonne qualité c'est à dire répondant aux critères de

certification exigés par l'utilisateur. Il s'agit dans ce cas essentiellement de contacts téléphoniques mais également d'échanges de canisters préalablement nettoyés et certifiés à l'EMD.

Un dernier type d'action a consisté en la préparation de pièges de préconcentration permettant la mesure des 31 COV avec un volume de perçage supérieur à 600mL, c'est au total plus de 10 pièges qui ont été préparés au cours de l'année 2005. En effet, la composition de ces pièges a été mise au point à l'EMD au cours de l'étude visant à permettre la mesure automatique des 31 COV visés dans la directive ozone et les pièges ne sont donc pas des produits standard de la gamme Perkin Elmer.

Outre ces actions relativement ponctuelles, une autre activité a été menée et est détaillée dans le paragraphe suivant.

4.2.2 – Préparation d'un mélange gazeux étalon contenant les 31 COV (visés par la directive ozone) et des COV toxiques

Une étude a été menée en 2003-2004 par l'EMD et a porté sur « la mise au point de la mesure en continu de COV toxique dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air.

Grâce à la méthode analytique développée dans ce travail, l'analyse quantitative en automatique dans l'air ambiant de 11 des 17 composés toxiques chlorés de la liste de l'US-EPA avec le dispositif en place dans les AASQA équipées de l'analyseur Perkin Elmer, est aujourd'hui possible dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air.

Afin de mettre en œuvre cette méthode de mesure de quelques COV toxiques à l'ASPA, un canister a été préparé. Ce canister a été rempli d'un mélange gazeux contenant à la fois les 31 COV visés dans l'annexe VI de la directive européenne 2002/3/CE mais aussi des COV toxiques visés dans la méthode US-EPA TO14.

Le chromatogramme obtenu lors de l'analyse du canister au laboratoire COV de l'EMD a été joint et l'ensemble des pics repéré de manière à permettre au laboratoire de l'ASPA d'identifier les différents composés lors de l'analyse de l'échantillon contenu dans le canister. Les composés toxiques identifiés sur le chromatogramme sont les suivants : chlorure de vinyle, 1,1-dichloroéthylène, dichlorométhane, 1,1-dichloroéthane, 1,2-dichloroéthylène, trichlorométhane, 1,2-dichloroéthane, 1,1,1-trichloroéthane, tétrachlorométhane, trichloroéthylène, 1,1,2-trichloroéthane, tétrachloroéthane, chlorobenzène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 1,4-dichlorobenzène.

5 – CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, la première action a consisté à mettre en place et à animer un 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 suivent les prescriptions contenues dans les normes CEN 14662 (14662-1 à 14662-5).

Au cours de la première réunion de ce groupe de travail, les 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 ont été rappelés ; de même que les 5 normes CEN 14662 relatives aux méthodes standard concernant la mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant. En particulier deux des cinq normes CEN 14 662 (14 662-3 : échantillonnage actif automatique avec analyse chromatographique in situ et 14 662-4 : échantillonnage passif suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie en phase gazeuse) ont été présentées de manière détaillée et en particulier les exigences et critères de qualité à satisfaire de manière à répondre aux objectifs de qualité.

Au cours de cette première réunion, il est apparu primordial de réaliser un état des lieux le plus précis et juste possible concernant la mesure du benzène en France. Pour ce faire une enquête a été menée auprès de l'ensemble des AASQA. Les résultats de cette enquête ont permis de mettre en évidence que les deux techniques les plus largement utilisées en France pour assurer la surveillance du benzène sont : les analyseurs automatiques et l'échantillonnage passif.

Pour ce qui est des analyseurs automatiques, sur les 39 AASQA interrogées, 32 sont équipées d'analyseurs automatiques de BTEX et le parc est en fin d'année 2005 de 69 analyseurs avec un nombre d'analyseurs automatiques de BTEX par AASQA qui varie de 1 à 11. Pour ce qui est des prévisions pour l'année 2006, huit achats d'analyseurs automatiques sont prévus dont un dédié à un renouvellement ce qui porterait à 76 le nombre d'analyseurs dans les AASQA. De manière générale, une variabilité importante des taux de fonctionnement pour les analyseurs Syntech et Environnement SA est observée tandis que les analyseurs Chromato-Sud et Perkin Elmer présentent des taux de fonctionnement homogènes et globalement bons. Sur le plan technique, des hétérogénéités en termes de fréquence d'étalonnage et de vérification du zéro, de choix des concentrations des mélanges gazeux étalon, de pratiques de contrôle des analyseurs et de validation des données... sont apparues.

Pour ce qui est de l'échantillonnage passif, sur les 39 AASQAs interrogées, 33 d'entre elles mettent en oeuvre à plus ou moins grande échelle des techniques d'échantillonnage par tubes à diffusion pour évaluer les concentrations en benzène.

La répartition des différents types de tubes à diffusion utilisés est la suivante : 69 % (27/ 39) des AASQAs utilisent uniquement le tube Radiello code 145 (désorption thermique), 13% (5/39) des AASQAs utilisent les deux tubes Radiello code 130 (désorption chimique) et code 145 (désorption thermique) et 2% (1/39) des AASQAs utilise le tube Perkin Elmer avec du carboxpack B comme adsorbant.

En termes de nombre de mesures par tubes à diffusion :

- Pour 2004, 10675 mesures au total ont été réalisées : 79% avec le tube Radiello code 145, 17,5 % avec le tube Radiello code 130, 3,5 % avec le tube Perkin Elmer/Carboxpack B ;
- Pour 2005, 12227 mesures réalisées : 78,5% avec le Radiello code 145, 16% avec le Radiello code 130, 5,5% avec le tube Perkin Elmer.

Sur le plan technique, de manière analogue à ce qui a été souligné pour les analyseurs automatiques, des hétérogénéités ont été soulignées : en termes de

pratiques de nettoyage des membranes, de débits d'échantillonnage utilisés pour déterminer les teneurs, de correction de température à utiliser ...

Sur la base des informations collectées et des constats effectués, il paraît intéressant de rédiger un projet de « note de recommandations » concernant la surveillance du benzène (analyseurs automatiques, tubes) également sous l'éclairage des textes européens existants. Les éléments de base permettant d'alimenter la réflexion seront communiqués pour avis et discussion aux membres du GT lors de la prochaine réunion. Ainsi, la prochaine réunion du GT Benzène devrait permettre d'apporter des éléments de réponse en concertation collégiale aux importantes questions soulevées au cours des deux premières réunions du GT.

La deuxième action importante de cette étude est la participation de L'EMD au premier exercice d'intercomparaison européen dédié aux mesures automatiques des BTEX à l'aide d'analyseurs. Cet exercice a eu pour principal intérêt d'évaluer la sensibilité des deux analyseurs les plus répandus dans les réseaux français (VOC 71M Environnement SA et GC 855 Syntech, tous deux équipés de détecteurs PID) à différents paramètres environnementaux (humidité, ozone, interférents chimiques...). Il apparaît au travers des résultats obtenus, une plus grande sensibilité de l'analyseur GC 855 Syntech que de l'analyseur VOC 71M Environnement SA pour l'ensemble des interférents testés. En particulier, il a été mis en évidence une très forte sensibilité de l'analyseur GC 855 Syntech à l'influence des Composés Organiques quel que soit le niveau en BTEX et quel que soit le niveau d'interférents (faible ou fort).

En dernier lieu, la formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à l'utilisation aussi bien des analyseurs de BTEX (sous forme d'un stage d'une durée de 2,5 jours) que des analyseurs de COV spécifiques (sous forme de contacts téléphoniques avec le personnel des AASQA en charge de ces analyseurs) a été poursuivie au cours de l'année 2005.

Des actions plus ponctuelles ont été menées, telles que :

- la préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer
- aide au diagnostic lorsque des problèmes techniques de fonctionnement des analyseurs sont observés ou lors de mise en place d'analyses plus spécifiques (analyse de tubes en mode off-line, mise en place de procédure de nettoyage des canisters)
- préparation d'un canister rempli d'un mélange gazeux étalon contenant à la fois les 31 COV précurseurs d'ozone mais aussi des COV toxiques chlorés de manière à réaliser le repérage des COV toxiques sur des chaînes analytiques dédiées à l'analyse de canisters ou de tubes dopés.

ANNEXES

ANNEXE I

**COMPTE RENDU DE LA PREMIERE REUNION DU GT
« SURVEILLANCE DU BENZENE »
DU 4 JUILLET 2005**

*Rédacteurs : Nadine Locoge et Hervé Plaisance EMD

**COMPTE RENDU* DE LA REUNION DU 4 juillet 2005
"GT NATIONAL SURVEILLANCE DU BENZENE" au MEDD**

□ **Participants** :

- Hélène MARFAING	AIRPARIF
- Abderrak YAHYAOUI	LIG'AIR
- Xavier VILLETARD	ARPAM
- Yannick SANDER	ASPA
- Anne FROMAGE-MARIETTE	AIR LR
- Tiphaine DELAUNAY	ATMO Nord Pas de Calais
- Denis DOLISY et Damien DURANT	ESPOL
- Christel TORDJMAN	AIRMARAIX
- Nathalie MARQUIS	AIRLOR
- Yoann FAGAULT	INERIS
- Tatiana MACE	LNE
- Nadia HERBELOT	MEDD - DPPR - SEI
- Rémy STROEBEL	ADEME
- Nadine LOCOGE**, Hervé PLAISANCE**	EMD

□ **Excusé** :

- Alain CORNILLE	ATMO PICARDIE
------------------	---------------

** rédacteurs

□ **Contexte** :

Une rapide introduction est faite pour rappeler le contexte dans lequel le travail est réalisé et les objectifs à atteindre. Il est donc indiqué que l'EMD a été mandaté par le CPT (MEDD, ADEME, LCSQA et ADER-AASQA) pour animer un groupe de travail sur la mesure du benzène (GT « Surveillance du benzène »).

Dans ce cadre, il s'agit de la première réunion du GT « SURVEILLANCE DU BENZENE » dont les missions 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 de mesure et d'analyse de benzène en France

AIRPARIF souhaite que soit ajoutée une réflexion sur la stratégie de surveillance du benzène. Après discussion il est décidé que cet aspect important ne sera abordé qu'ultérieurement compte tenu du planning déjà chargé du GT.

□ Ordre du jour :

- 10h00-10h30 : tour de table des différents utilisateurs et expériences des participants dans le domaine de la mesure des BTEX et du benzène en particulier
- 10h30 - 11h30 : présentation du questionnaire établi en vue de la réalisation d'un bilan des mesures des BTEX en France, d'identifier les éventuelles difficultés rencontrées de d'évaluer les projets (et donc les besoins) pour les années à venir
- 11h30 - 12h30 :
 - Présentation de la directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000
 - Présentation des normes CEN 14662 relatives au dosage du benzène dans l'air ambiant (en particulier norme 14662-3 relative à échantillonnage actif automatique avec analyse chromatographique in situ)
- 13h00 : Repas
- 14h00 - 14h45 :
 - Présentation des normes CEN 14662 relatives au dosage du benzène dans l'air ambiant (en particulier norme 14662 - 4 relative à l'échantillonnage par diffusion suivi par une désorption thermique et une analyse en phase gazeuse)
 - Avancée du calcul d'incertitude associé à la mesure du benzène par tube passif + essais complémentaires nécessaires à conduire en laboratoire
- 15h45 - 16h30 : Organisation d'un exercice d'intercomparaison analyse de tubes
- 16h30 - 17h00 : Gestion des analyses du benzène

□ Tour de table des AASQA concernant la stratégie établie pour la surveillance du benzène

Un tour de table est fait de manière à réaliser un bilan des mesures réalisées par chacune des AASQA présentes pour assurer la surveillance du benzène et éventuellement à présenter les projets à moyen terme concernant ce polluant :

AIRPARIF : rappelle que le réseau a différents objectifs concernant ce polluant et par conséquent déploie différents moyens de mesure au service de ces objectifs :

- Une moyenne annuelle en benzène est établie sur 12 sites

- Sur les 12 sites cette moyenne est réalisée à l'aide de l'exposition de tubes passifs code 130 (désorption chimique), les analyses sont réalisées par la FSM (Fondazione Salvatore Maugeri), durée d'exposition : 7 jours
- Sur 2 sites, cette moyenne est réalisée au moyen de pompage actif réalisé sur des tubes de charbon actif, durée de pompage sur chacun des tubes : 24H
- Des campagnes ponctuelles sont également menées avec des buts plus spécifiques notamment aux alentours des cabines de peinture ; par exemple: dans ce cas des tubes passifs code 145 (désorption thermique) sont utilisés, les analyses sont réalisées par la FSM (Fondazione Salvatore Maugeri), durée d'exposition : 14 jours.
- AIRPARIF dispose également d'analyseurs BTEX automatiques : 3 analyseurs CHROMATO SUD 61 M (initialement équipés de 3 tubes, ils sont peu à peu convertis en 1 seul tube) sont utilisés soit sur le réseau (pour disposer du profil journalier) soit en camion laboratoire pour des campagnes, 2 analyseurs GC855/GC955 Syntech ne sont pas utilisés sur le terrain dans un souci de représentativité de l'échantillonnage sur site (1 est utilisé au laboratoire de Métrologie), 1 analyseur VOC 71M Environnement SA est utilisé sur un site de mesure afin de disposer d'une dynamique d'évolution journalière des concentrations
- AIRPARIF dispose de deux analyseurs Perkin Elmer : **l'un (préconcentrateur : ATD 400)**, plus ancien de 1996, initialement installé au LHVP a ensuite été installé sur le site rural de Rambouillet dans un objectif d'étude de la pollution photochimique, il fonctionne aujourd'hui en mode off-line sur le site du poste central (rue Crillon) mais de nombreux soucis de fonctionnement ont été rencontrés lors de la mise au point de l'analyse de tubes passifs (code 145), il assure aujourd'hui l'analyse de tubes passifs en collaboration avec AIRNORMAND et d'autres AASQA. **Le second (préconcentrateur : Turbo Matrix ATD)** a été acquis en 2001. Après une prise en main délicate, il est installé depuis février 2003 sur le site des Halles où il fonctionne en continu, en mode ON LINE depuis cette période. Néanmoins des soucis liés à des coupures secteur et à des problèmes de climatisation ont été rencontrés. A ce jour, les soucis de dysfonctionnement ont été en partie réglés.
- A ce jour, le souhait d'AIRPARIF est d'internaliser les analyses réalisées à la FSM en particulier en utilisant des tubes à désorption thermique (code 145).

LIG'AIR : adopte également plusieurs méthodes de mesure du benzène :

- Des mesures en continu sont réalisées sur deux sites de proximité automobile à l'aide d'analyseurs automatiques (Orléans et Tours)
- 6 sites sont suivis à l'aide de tubes passifs code 130 (désorption chimique) - exposition 1 mois
- Tous les 2 ans : une campagne régionale annuelle est réalisée à l'aide de tubes code 130
- Les tubes passifs code 145 (désorption thermique) sont utilisés ponctuellement lors de campagnes de mesure sur de courtes durées
- Une campagne régionale est actuellement menée en sites de fond sur la région centre
- Sur une période plus longue : LIG'AIR dispose de comparaison tubes avec échantillonnage actif (pompe)/ tubes passifs codes 145/ tubes passifs code 130
- Analyse des tubes à la FSM

Il est soulevé la question de l'utilisation possible de tubes passifs code 130 sur des durées d'exposition plus longues (de l'ordre de 1 mois) permettant de réduire les coûts de fonctionnement et d'analyse

ARPAM : la surveillance du benzène est réalisée à partir de l'exposition de tubes passifs code 145 sur 4 sites (2 sites de proximité automobile et 2 sites urbain de fond) avec une durée d'exposition de 7 jours et analyse au LIC. En supplément de cette mesure continue, des campagnes hivernales et estivales à l'aide de tubes passifs code 145 sont menées.

ASPA : Le réseau dispose depuis 2001 d'un analyseur BTEX automatique VOC 71M Environnement SA généralement dédié à la mesure des BTEX sur un site de proximité automobile mais est aussi utilisé ponctuellement dans le cadre de campagnes. Le réseau est également équipé depuis 2001 de trois analyseurs Perkin Elmer :

- Un premier analyseur est dédié au fonctionnement en mode on-line sur le site de Schiltigheim. Les données sont transférées dans la base de données du réseau de manière à servir aux activités de modélisation, elles ont également été communiquées à l'EMD dans le cadre de la fiche relative à « l'étude de la caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et périurbaine » Une deuxième chaîne analytique très comparable à la première est dédiée à l'analyse des canisters échantillonnés par les réseaux du Grand-Est. Il s'agit de campagnes généralement d'une durée de 15 jours avec des prélèvements d'une durée moyenne de 24 heures (selon le choix des utilisateurs).
- La troisième chaîne analytique est dédiée à l'analyse des tubes passifs. Toutes les campagnes menées dans le Grand-Est sont des campagnes mettant en œuvre des tubes passifs code 145. De manière générale les campagnes régionales concernent 30 à 50 sites selon la période. Des campagnes plus ponctuelles sont également menées.

Il est à noter que des tubes actifs échantillonnés à l'aide du préleveur UMEG pour la réalisation de campagnes de mesures visant à quantifier des COV autres que les BTEX.

AIR LR :

Surveillance permanente :

- assurée depuis 2001 sur 24 sites de mesure par échantillonneurs passifs code 145, exposés 15 jours tous les 2 mois. Sur les sites les plus "chargés" en benzène ($[C] > 2\mu\text{g}/\text{m}^3$), tubes 130 en parallèle (donc existence d'une base de comparaison qui commence à être intéressante). La représentativité temporelle est vérifiée à partir des données collectées à l'aide des analyseurs automatiques d'oxydes d'azote, de BTX.

Historique : en 2000 la surveillance était assurée par des tubes passifs code 145 et code 130 ; en 2001-2002, les tubes code 130 avaient été abandonnés au profit des tubes code 145 suite à des tests conduits dans le cadre du GT échantillonnage

passif. Maintien des 2 types de tubes sur quelques sites pour continuer à disposer d'éléments de comparaison et détecter d'éventuelles erreurs ou incohérences dans les analyses.

- assurée en continu sur un site trafic de Montpellier avec des échantillonneurs passifs code 145, exposés 7 jours toute l'année (52 semaines).
- assurée en continu sur 1 site urbain de Montpellier par analyseur VOC 71 M Environnement SA.

Surveillance ponctuelle :

- En général, utilisation de tubes passifs code 145 exposés 14 jours (2 mois en hiver et 2 mois en été).
- Exception : dans le cadre d'un programme d'étude autour d'un site industriel, le suivi est assuré à l'aide de tubes code 145 dont la durée d'exposition a été limitée à 7 jours.
- Second analyseur VOC 71 M Environnement SA utilisé pour des campagnes ponctuelles, notamment sur certains sites de proximité automobile ou industrielle.

Analyses : réalisées jusqu'en décembre 2004 par la FSM, depuis janvier 2005 par le laboratoire Grand Est (qui analyse également quelques canisters pour AIR LR).

ATMO Nord Pas de Calais : dispose de 7 analyseurs BTEX automatiques placés dans des stations de proximité automobile (2 Synspech GC 955, 4 analyseurs VOC 71M Environnement SA équipés de FID et 1 analyseur VOC 71M Environnement SA équipé d'un PID) + 4 analyseurs dans des stations mobiles (2 Synspech GC 855, 1 VOC 71M Environnement SA - FID et 1 analyseur VOC 71M Environnement SA - PID). Il est à noter que le taux de saisie des données pour les analyseurs VOC 71M n'excède pas 50%. Une station mobile équipée d'1 VOC 71M Environnement SA - FID et d'1 analyseur VOC 71M Environnement SA - PID est dédiée à une série de campagnes de mesure de COV autour de sites industriels. Lors des premières campagnes, le dispositif a également été complété avec des tubes passifs Radiello code 145 (dédiés à l'analyse des BTEX et des COV) et 165 (dédiés à l'analyse des aldéhydes).

En complément du parc d'analyseurs automatiques, deux types de campagnes ont été réalisées :

- des campagnes de mesure de la pollution « urbaine » dont les durées sont fréquemment de 4 semaines été/ 4 semaines hiver (sur les différentes agglomérations de la région). Ces campagnes sont réalisées à l'aide de tubes passifs Radiello code 145.
- des campagnes de quelques semaines aux alentours de sites industriels (en Artois et sur le Littoral).
- L'ensemble des analyses sont réalisées à la FSM

A noter qu'une campagne a également été conduite aux alentours de l'aéroport de Lesquin à l'aide de canisters (analyse EMD). En dernier lieu, une campagne de mesure des BTEX à l'aide de canisters a été menée sur le littoral en situation de proximité industrielle.

AIRMARAIX : réalise la surveillance du benzène depuis 3 à 4 ans à l'aide de tubes passifs code 145 avec des durées d'exposition de 14 jours et analyse à la FSM. 15 sites sont surveillés en permanence : 6 sur Marseille et 3 sur chacune des villes suivantes : Avignon, Aix, Toulon. Des campagnes ponctuelles sont également organisées (camion labo + tubes passifs).

Le réseau est équipé d'un analyseur Turbo Matrix TD + GC + FID qui est installé en configuration on-line depuis 2001 sur le site du poste central du réseau (avenue du Prado). Des essais sont actuellement en cours de manière à permettre au réseau d'utiliser cet analyseur en configuration off-line pour réaliser l'analyse de tubes passifs sur cet outil analytique.

AIRLOR : ne dispose pas d'analyseurs automatiques mais a un projet d'achat pour la fin de l'année afin d'assurer la surveillance du benzène sur un site de proximité automobile sur la ville de Nancy.

Depuis début 2005, la surveillance sur Nancy et Epinal est assurée à l'aide de tubes passifs code 145 et analyse au LIC.

Depuis 2003, des campagnes à l'aide de canisters sont régulièrement réalisées avec analyse au LIC.

Des campagnes plus ponctuelles sont également organisées avec le CETE de l'Est (de manière par exemple à réaliser un état de référence lors de l'implantation d'un axe routier) MAIS ATTENTION se pose dans ce cas précis la question de la représentativité de la période de mesure et de l'influence de la dynamique d'évolution des concentrations notamment lors de l'utilisation de tubes passifs comme moyen d'échantillonnage.

Il est soulevé la question de la validation des mesures réalisées antérieurement avec une certaine méthode, en l'occurrence des échantillonneurs passifs code 130, par rapport aux données ultérieures accumulées avec une autre méthode, dans ce cas précis échantillonneurs passifs code 145. Ce problème est crucial dans le maintien de l'historique de suivi d'un polluant.

ESPOL : Les moyens utilisés par ESPOL pour la surveillance du benzène sont les suivants :

- 4 analyseurs automatiques (3 Chromato Sud de type chromatrap -plus de barillets - et 1 ENV SA VOC 71M), deux de ces appareils sont utilisés pour la surveillance industrielle, un pour une zone urbaine et le dernier est installé dans le laboratoire mobile (VOC 71M). De plus, dans le cadre d'un programme interreg, le réseau dispose d'une station transfrontalière où sont présents analyseurs allemands et analyseurs français ; dans cette station il est également prévu l'installation d'un analyseur de BTX (marque et type non définis). De manière générale, ESPOL est très satisfait des analyseurs qui possèdent des

taux de fonctionnement mensuels supérieurs à 90% depuis au moins janvier 2005 (voir supérieur à 95%). Ils sont tous équipés de FID et ne dérivent pas (dérive inférieure à 5% sur trois mois).

- Des campagnes tubes passifs sont également réalisées : des tubes code 145 autour de la plateforme industrielle mais également sur la zone urbaine Forbach / Sarrebruck (deux villes transfrontalières qui se touchent) en collaboration avec le réseau allemand IMMESA. une surveillance régulière sur un site industriel par tube code 145 vient de commencer. En 2004, ont été exposés 450 tubes BTX code 145.

- Des canisters sont également utilisés : plus pour la surveillance industrielle d'ailleurs ; l'année dernière des série de 14 canisters ont été réalisées pour pouvoir évaluer les composés traceurs de l'activité des industriels. En 2004, 52 canisters ont été utilisés.

- Enfin le réseau possède un préleveur UMEG pour les tubes actifs mais ce dernier n'est pas utilisé. Il a d'ailleurs été prêté au LCSQA pour une étude. En effet les possibilités d'utilisation (prélèvement de courtes durées) ne correspondent pas aux attentes d'ESPOL qui espère pouvoir bénéficier des tests réalisés par le LCSQA soit pour augmenter la durée de prélèvement soit pour ouvrir son utilisation à d'autres composés.

INERIS : indique que les travaux conduits dans le cadre du LCSQA ont porté depuis plusieurs années sur l'échantillonnage passif à l'aide de tubes à échantillonnage axial et plus particulièrement sur le tube RPE (Radiello Perkin Elmer) qui est cependant peu utilisé dans les AASQA. Ainsi pour l'année 2005, une orientation plus axée vers les échantillonneurs passif toujours à échantillonnage axial mais de type Perkin Elmer va être engagée. Ainsi, dans un premier temps, il s'agira de collecter des données concernant le tube Perkin Elmer assez largement utilisé dans d'autres pays de l'union européenne (UK en particulier). L'INERIS se charge de contacter différents laboratoires ou utilisateurs de manière à collecter ces données.

LNE : rappelle qu'il dispose de l'étalon de référence pour le benzène à partir d'un mélange gravimétrique à des teneurs de l'ordre de la ppm (préparé au LNE) et dilution dynamique. Dans le cadre de ce polluant, la chaîne d'étalonnage est directe LNE ↔ niveau 3. Le LNE indique qu'il réalise environ 40 étalonnages/an pour 15 AASQA. Le LNE indique que désormais en plus du benzène le toluène et l'ortho-xylène sont certifiés dans les mélanges gazeux étalon avec leur incertitude associée.

CONCLUSION : Au vu de ce simple tour de table réunissant quelques AASQA, il apparaît une grande diversité des techniques employées pour l'évaluation des teneurs ambiantes en benzène :

- Analyseurs automatiques :: différentes marques (Chromato-Sud, VOC 71 M Environnement SA, GC 855 et GC 955 Syntech) et différents détecteurs (PID et/ou FID). L'EMD souligne que les analyseurs automatiques sont

relativement peu utilisés dans les pays étrangers, ceci met la France en quelque sorte en position de leader dans ce domaine.

- Echantillonnage passif radial : avec traitement ultérieur par désorption chimique (Radiello code 130) avec traitement ultérieur par désorption thermique (Radiello code 145). Ces tubes sont utilisés sur des durées d'exposition variables
- Echantillonnage passif axial : tubes type Perkin Elmer

Il se pose plusieurs questions :

- savoir si ces différentes techniques de détermination des teneurs en benzène répondent aux objectifs de qualité qui sont indiqués dans la directive benzène (cf show_040705.ppt)
- discuter de l'objectif en termes à la fois de stratégie de mesure mais aussi de stratégie d'analyse qu'il serait bon d'adopter sur le plan national de manière à répondre aux exigences de la directive 2000/69/CE
- envisager la possibilité d'avoir une stratégie de mesure adaptée suivant le niveau de concentration rencontré (cf recommandations de la directive) ce qui induit inévitablement des exigences différentes en termes d'incertitude associée à la mesure
- quid de la méthode de référence ? actuellement seuls les tubes actifs manuels ou automatiques peuvent prétendre être conformes à la méthode de référence. Or les tubes actifs manuels sont peu utilisés (utilisables) et les tubes actifs automatiques sont affectés de dysfonctionnements notables (cf taux de fonctionnement médiocre des BTX en réseaux)
- quid de la validité de l'utilisation des tubes passifs BTX en sites trafic ? Rappelons que ce type d'usage n'avait pas été recommandé pour les tubes NO₂. L'EMD estime que cela ne pose pas de difficultés particulières. L'ADEME se demande si le débat sur ce point peut réellement être considéré comme clos.
- Le MEDD demande quel est le potentiel de progrès sur les tubes code 145 sur des périodes de prélèvement de 15 jours. Les prochains travaux LCSQA (en lien avec le fournisseur) devraient apporter une réponse à cette question. L'ADEME signale aux participants la parution d'un article de spécialistes de FSM sur le tube radiello ("Reliability of a BTX radial diffusive sampler for thermal desorption : field measurements", ATMOSPHERIC ENVIRONMENT ref 39 (2005) 1347-1355). Ces experts ne se prononcent pas clairement sur les performances de leur tube sur des périodes de deux semaines (intéressant !).
- Il est surprenant de constater qu'un certain nombre d'AASQA utilisent encore les tubes code 130 (analyses quasi-incontournables par FSM), les travaux du GT devront en tenir compte

- Il sera intéressant de mettre à profit les travaux et collaborations internationales avec les voisins d'outre-frontières (par exemple les travaux d'ESPOL sur les tubes Orsa (?) avec le réseau de la Sarre)
- A été également évoqué le problème d'analyse des tubes axiaux (cf. teneurs faibles - problème du blanc & incertitudes).

En définitive, il apparaît important de réaliser un état des lieux le plus précis et juste possible concernant la mesure du benzène en France aussi bien en termes de parc d'analyseurs aujourd'hui présents dans les AASQA qu'en termes du nombre de tubes exposés et donc à analyser et du coût associé à cette analyse.

Par ailleurs le MEDD et l'ADEME soulignent qu'un travail est à effectuer sur les données afin de bien identifier dans quels sites on observe des dépassements du seuil supérieur d'évaluation (examen conjoint des données de la BDQA et des résultats de campagnes d'AASQA)

- **Présentation du questionnaire destiné à être envoyé à l'ensemble des AASQA afin de réaliser un état des lieux au temps t de la mesure du benzène en France et si possible d'essayer de voir quelle seraient les projets pour les années à venir et dévaluer les difficultés rencontrées**

Le point suivant a concerné le questionnaire établi en vue de la réalisation d'un bilan sur la mesure des BTEX en France. Ce document comprend deux parties, l'une consacrée à la mesure à l'aide d'analyseurs automatiques et l'autre portant sur les méthodes de mesure à l'aide de tubes à diffusion.

Rappelons les objectifs de ce document :

- Réaliser un bilan en terme de pratiques et de stratégies de surveillance pour les mesures des BTEX en France
- Identifier les difficultés rencontrées
- Faire un bilan des projets et orientations pour les années à venir

Il conviendra de demander une réponse à ce questionnaire pour mi-septembre.

Il est également important de préciser dans la lettre d'accompagnement les objectifs de cette enquête et le lien avec le GT « Surveillance du Benzène ».

Plusieurs modifications ou amendements sont proposés en séance :

Pour la partie sur les méthodes à l'aide de tubes à diffusion :

- Ajouter le nom de la personne de l'AASQA qui a répondu au questionnaire
- Rajouter une question sur le nombre d'analyses et le coût par analyse

- Modifier le tableau qui fait le bilan des campagnes de mesures par tubes pour y inclure deux points supplémentaires (nombre de tubes et objectifs de l'étude)
- La question suivant le tableau qui concerne les objectifs des mesures de benzène est supprimée. La liste des différents objectifs est maintenue à titre d'exemple.
- Rajouter une question sur la possibilité de mettre à disposition des données de comparaison tube/méthodes de référence.
- Elargir la question sur les comparaisons tube/autre méthode mise en parallèle aux comparaisons tube/autre type de tube.
- Rajouter une question sur les durées de conservation des cartouches avant exposition et après exposition
- Rajouter une question sur l'utilisation des membranes poreuses: nombre de réutilisation, mode de nettoyage, fréquence.

Pour la partie sur les analyseurs automatiques :

- Rajouter une question sur le nom du fournisseur de la bouteille étalon
- Faire un tableau spécifique pour la mesure à l'aide de canisters en demandant des informations sur le nombre de mesures par canisters réalisées, le coût et le laboratoire d'analyse.

Demander une réponse à ce questionnaire pour la mi-septembre.

Préciser dans la lettre d'accompagnement les objectifs de cette enquête et le lien avec le GT « Surveillance du Benzène ».

L'ADEME rappelle que l'ex-GT « tubes passifs » animé par Anne Fromage effectuait un suivi de l'activité de mesurage des AASQA tant avec les tubes NO2 qu'avec les tubes Benzène. Le GT benzène pourra faire usage si nécessaire de ces informations précieuses.

□ **Présentation par le LCSQA de la directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène (et le monoxyde de carbone) dans l'air ambiant:**

(cf fichier : Show_GTBenzène1_040705.ppt joint, voir diapos 7 à 9)

Les deux points présentés explicitement concernent les objectifs de qualité exigés par la directive européenne qui est à relier au niveau de concentration mesuré et la méthode de référence. Concernant ce dernier point, il est **indiqué explicitement dans la directive 2000/69/CE** que « la méthode de référence pour la mesure du benzène, [...], sera l'aspiration de l'échantillon sur une cartouche a(b)sorbante, suivie d'une détermination par chromatographie en phase gazeuse ».

Les échantillonneurs passifs ne peuvent donc pas être considérés comme des méthodes de référence suivant la directive 2000/69/CE. A noter qu'aucune indication concernant le traitement de l'échantillon (désorption chimique ou thermique) n'est indiquée.

Il est également spécifié dans la directive 2000/69/CE que « les Etats membres peuvent également utiliser toute autre méthode s'ils peuvent prouver qu'elle donne des résultats équivalents à ceux de la méthode susvisée ».

A noter que le guide permettant de démontrer l'équivalence entre une méthode candidate et la méthode de référence dans le cadre de la surveillance d'air ambiant est disponible à cette adresse :

http://www.europa.eu.int/comm/environment/air/cafe/pdf/equivalence_report_final.pdf.

Il reste à définir la méthode à prendre comme référence compte tenu du fait que le benzène est le seul polluant pour lequel il existe trois normes décrivant les méthodes de référence pour son dosage dans l'air ambiant.

Dans ce cadre, il conviendra de contacter ERLAP (Pascual PEREZ BALLESTA) de manière à voir quels sont les travaux menés à ce jour à ERLAP dans ce domaine, de manière également à voir si des rapports ont été édités et s'il serait possible d'utiliser les résultats obtenus lors de certaines expériences menées avec plusieurs techniques en parallèle dans différents pays de l'union européenne. L'EMD se charge de contacter ERLAP.

A noter que des travaux ont été menés à ERLAP concernant le tube Radiello code 130 (désorption chimique), le poster est joint en fichier attaché (**POSTValidationoftheRadiellodiffusivesampler.pdf**). Ce fichier est accessible sur le site du JRC (<ftp://ftp.ei.jrc.it/pub/erlap/ERLAPDownload.htm>) en ligne dans la rubrique Poster (Validation of the Radiello diffusive sampler). A noter que les essais d'évaluation avaient été menés sur ce tube dans le cadre du programme Macbeth. Les essais en chambre d'exposition avaient été réalisés seulement sur 4,5 jours d'exposition, durée retenue pour les mesures sur site réalisées par tubes passifs dans le programme Macbeth.

□ **Présentation par le LCSQA des normes CEN 14662 relatives aux méthodes standard concernant la mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant**

(cf fichier : Show_GTBenzène1_040705.ppt joint, voir diapos 10 à 35)

La norme relative à définir la méthode standard concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant comprend en fait 5 parties décrivant 5 méthodes standard permettant la mesure du benzène :

- Partie 1 : échantillonnage actif suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie en phase gazeuse
- Partie 2 : échantillonnage actif suivi d'une désorption par solvant et d'une chromatographie en phase gazeuse
- **Partie 3 : échantillonnage actif automatique avec analyse chromatographique in situ**
- **Partie 4 : échantillonnage passif suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie en phase gazeuse**
- Partie 5 : échantillonnage passif suivi d'une désorption par solvant et d'une chromatographie en phase gazeuse

Les deux points présentés explicitement lors de la réunion du GT concernent les parties 3 et 4 qui ont été présentées de façon détaillées : le principe (tel que décrit dans la norme) de la méthode est rappelé et ensuite les caractéristiques de performances (et les exigences minimales) testés aussi bien au cours des tests en laboratoires que des tests sur le terrain sont présentés pour les analyseurs automatiques sur site ; de même les exigences sur les paramètres d'incertitude listées dans la norme sont données pour ce qui concerne l'échantillonnage passif.

On notera que la partie 4 concerne exclusivement les tubes axiaux. Afin d'illustrer la différence entre les tubes axiaux et radiaux, l'EMD rappelle qu'en présence d'une teneur de 5 microg/m³ de benzène sur 15 jours, le tube axial prélève environ 100 ng de benzène et le tube radial prélève environ 1500 ng de benzène.

L'EMD précise que si les tubes radiaux présentent des difficultés sur des périodes de 14 jours, en revanche les tubes axiaux peuvent s'avérer peu utilisables sur des périodes de 7 jours.

□ **Organisation d'un exercice d'intercomparaison concernant la mesure du benzène par échantillonnage passif**

Dans le cadre des travaux du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, l'INERIS est en charge d'organiser au cours de l'année 2005 un exercice intercomparaison BTEX par tubes passifs. Cette journée a été l'occasion de présenter aux membres du GT le programme établi en concertation avec l'EMD et de discuter certains points du protocole (durée de prélèvement, participants, niveaux de concentrations...) (cf fichier : **Show_GTBenzène1_040705.ppt joint**, voir diapos 36-40).

Au vu des discussions conduites au cours du GT, compte tenu également des possibilités techniques en particulier de la chambre d'exposition où seront placés des tubes, les conclusions exposées ci-après ont été établies.

Le protocole a été établi pour prendre en compte la diversité des tubes et durée de prélèvement utilisés en France pour la mesure du benzène.

Les objectifs de cet exercice sont multiples et croisés. On peut citer entre autres, la comparaison des performances analytiques des AASQA opérationnelles sur la mesure du benzène et des laboratoires privés (1), l'évaluation de l'influence du conditionnement des systèmes de prélèvement, l'évaluation de l'influence de la durée de prélèvement sur la vitesse de prélèvement et la comparaison des performances de différents systèmes de prélèvement.

Niveaux de concentrations

La norme CEN 14662-4 préconise des essais interlaboratoires sous conditions environnementales standards et extrêmes. Un exercice interlaboratoire étant très lourd à mettre en place, il est difficile de réaliser tous ces essais dans la même campagne.

Les essais seront réalisés sous des conditions environnementales standards (température, concentration et humidité) lors de ce premier exercice. Des essais sous des conditions extrêmes seront réalisés lors d'un second exercice d'intercomparaison.

Participants

La liste finale des participants à l'essai est la suivante :

- Airmaraix - Radiello code 145 (a donné son accord de principe lors du GT)
- Airparif - Radiello code 145
- ASPA - Radiello code 145
- Atmo-Picardie - PE Carbopack B
- EMD - Radiello code 145
- FSM - Radiello code 145 et code 130
- INERIS - PE Carbopack B
- LUWG - PE chromosorb 106
- UMEG - ORSA
- NPL - PE Carbopack B (à confirmer)

Les laboratoires UMEG, NPL, LUWG participeront uniquement à l'essai portant sur la comparaison de différents systèmes de prélèvement sur site.

L'ADEME regrette qu'aucun laboratoire privé français ne soit impliqué. Néanmoins, compte tenu du souhait du LCSQA de réaliser ce travail (piloté par l'INERIS) avant la fin de l'année 2005, il a été décidé de limiter le nombre de participants pour ce premier exercice d'intercomparaison. Il est important de garder à l'esprit que lors d'un prochain exercice du même type il sera nécessaire de solliciter des laboratoires privés.

Programme de l'essai

Des essais seront réalisés sur des tubes dopés, des tubes exposés en chambre d'exposition et des tubes exposés sur site.

- Tubes dopés :

Cet essai a pour objectif de **déterminer la justesse et la fidélité du point de vue analytique**. Les cartouches seront dopées à des niveaux de concentrations autour de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur une durée de prélèvement de 14 jours.

Des cartouches à des concentrations certifiées seront fournies par le NPL pour les utilisateurs des tubes PE carbopack B. Le dopage des cartouches Radiello par le NPL à des concentrations certifiées est en cours de discussion. Si cela n'est pas réalisable, les cartouches Radiello seront dopées par l'EMD.

- Tubes exposés en chambre d'exposition

L'objectif de cet essai est d'obtenir des données supplémentaires sur **la pertinence d'utiliser les tubes Radiello code 145** sur 14 jours, d'évaluer la fidélité des mesures en atmosphère contrôlée et de comparer les performances des tubes utilisés en France pour la mesure du benzène (Radiello code 145, Radiello code 130 et PE Carbopack B).

Les conditions de l'essai seront les suivants :

- Tubes et corps diffusifs fournis par l'INERIS
- Tubes exposés à une concentration proche de la valeur limite en benzène
- Tubes exposés sur 7 et 14 jours
- Détermination de la masse prélevée et des concentrations par les participants
- Tubes exposés sur site de mesure

L'objectif de cet essai est de **comparer la fidélité des mesures**, de comparer **différents systèmes de prélèvement** et d'évaluer l'influence du conditionnement du corps diffusif sur la mesure.

Les conditions de l'essai seront les suivants :

- Exposition sur le site trafic de l'ASPA avec un analyseur en continu (concentration attendue entre 2 et 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Exposition sur 14 jours
- Exposition de lots conditionnés par l'INERIS et par les laboratoires participants pour les utilisateurs de tubes Radiello

□ **Discussion autour de la gestion des analyses du benzène en France (échange écourté en raison de l'heure tardive et de la nécessité de clore la réunion)**

Il apparaît au yeux de l'ADEME important de faire un état des lieux le plus précis possible concernant la mesure du benzène en France par tubes de manière à évaluer avec précision les besoins notamment en matière de nombres d'analyses à conduire pour les tubes passifs.

Seulement au vu des résultats de l'enquête une identification précise des besoins sera réalisée.

IL peut paraître intéressant de travailler en comité restreint sur la stratégie à adopter pour les analyses du benzène de manière à avancer plus rapidement sur le sujet.

ANNEXE II

**QUESTIONNAIRE CONCERNANT LA MESURE
DU BENZENE PAR LES AASQA**

SURVEILLANCE DU BENZENE PAR LES AASQA

Dans le cadre du GT « SURVEILLANCE DU BENZENE », il est apparu particulièrement important de faire le point sur la mesure du benzène réalisée en France par les AASQA.

En effet, au vu des normes 14 662 (en réalité 5 normes pour 5 méthodes) relatives aux méthodes standard concernant la mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant et des exigences minimales requises dans ces normes, il apparaît nécessaire d'avoir une vue précise des méthodes employées pour mesurer ce polluant.

A terme, l'exploitation de cette enquête pourra permettre de définir des orientations concernant la surveillance du benzène : besoin en termes d'analyse de tubes d'échantillonnage passifs (par exemple), l'incertitude qui peut y être associée, coûts engendrés par les méthodes de surveillance.... Il apparaît donc particulièrement important d'avoir un état des lieux précis dans ce domaine afin de permettre au GT de démarrer son travail sur des bases solides.

En effet les missions de ce GT sont multiples au vu des différents objectifs à atteindre et listés ci-dessous :

- 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 d'une stratégie de mesure et d'analyse de benzène en France

Il se veut le plus exhaustif possible, néanmoins si vous souhaitez apporter un commentaire ou une précision n'hésitez pas à le faire.

Il a été axé autour des deux techniques de mesures du benzène les plus utilisées par les AASQA en France :

- l'analyse in situ à l'aide d'analyseurs automatiques fournissant généralement des données quart-horaires
- l'analyse à l'aide de tubes passifs fournissant une donnée intégrée sur plusieurs jours

Néanmoins si vous utilisez une autre technique en vue de déterminer les concentrations en benzène (tubes pompés, canisters...), n'hésitez pas à nous en faire part, éventuellement à y associer des projets à court et moyen termes et les coûts associés.

<p style="text-align: center;">Questionnaire concernant la mesure du benzène par les AASQA à l'aide d'analyseurs automatiques</p>
--

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

Dans le cadre de vos activités 2004 et 2005, avez-vous utilisé des analyseurs automatiques pour mesurer le benzène ?

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

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

Dans un souci de gain de temps et dans la mesure du possible, un certain nombre de renseignements sont à indiquer dans les deux tableaux ci-dessous. Néanmoins les questions relatives plutôt à l'organisation de l'AASQA (étalonnage) sont posées à la suite des tableaux et non spécifiquement analyseur/analyseur

Numéro de l'analyseur (à reporter dans le tableau suivant)	Type d'analyseur BTEX	Détecteur équipant cet analyseur	Raisons qui ont amenées à choisir ce type d'analyseur et ce type de détecteur	Date de mise en service de l'analyseur	Lieu d'installation, type de station	Taux de fonctionnement

Numéro de l'analyseur (identique au tableau précédent)	Taux de fonctionnement	Pannes rencontrées et durée de l'arrêt (cf ci dessous)	Teneurs ambiantes mesurées Moyenne Médiane Valeur max(percentile 95) Valeurs min

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

Comment calculez-vous le taux de fonctionnement ?

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

Comment est réalisé l'étalonnage ?

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

Quel est le dispositif d'étalonnage utilisé ?

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

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

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

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

Une validation des données est-elle réalisée ?

Comment est réalisée cette validation ?

Questionnaire sur l'utilisation des tubes à diffusion pour la mesure du benzène par les AASQA

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

Partie consacrée à l'échantillonnage :

Dans le cadre de vos activités 2004 et 2005, avez-vous utilisé des tubes à diffusion pour mesurer le benzène ?

Quel(s) type(s) de tubes à diffusion avez-vous utilisé ?

Quelles sont les raisons qui vous ont amenées à choisir ce type de tube ?

Quel est le budget global annuel que vous consacrez aux mesures réalisées à l'aide de tubes à diffusion (incluant l'achat du matériel et le coût d'analyse des tubes)?

Nombre de mesures / Coût unitaire / Coût global

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

Pouvez-vous lister les campagnes de mesures réalisées ou en projet dans la période 2004-2005 en remplissant les détails demandés dans le tableau ci-dessous:

Dates de la campagne de mesures	Nombre de tubes	Nombre de périodes d'exposition	Nombre de sites équipés de tubes	Type de tube et fournisseur	Durée d'exposition	Laboratoire ayant réalisé les analyses	Objectif(s) de l'étude (*)

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

- 1- Répondre à un PRQA
- 2- Intégrer dans le plan de surveillance du réseau en complément de sites équipés d'analyseurs de BTEX/COV. Rechercher à évaluer sur ces sites équipés de tubes une moyenne annuelle en benzène en réponse à la directive 2000/69/CE
- 3- Cartographier la répartition spatiale du polluant à l'échelle d'une ville ou d'une région

- 4- Rechercher au travers de campagnes de mesures des nouveaux sites d'implantation pour de futures stations ou à reconfigurer le réseau de surveillance existant (modification des points d'implantation des stations)
- 5- Analyser l'impact d'un axe routier, d'un aménagement urbain, de retombées industrielles
- 6- Faire un état zéro avant l'installation d'une industrie, d'un axe routier, ...
- 7- Intégrer dans une étude épidémiologique et/ou évaluation du risque sanitaire
- 8- Evaluer l'exposition des individus au benzène (échantillonneurs en mode portatif)
- 9- Fournir des données pour la modélisation
- 10- Essais d'évaluation du tube (comparaison sur site avec une autre méthode de mesure, répétabilité de multiplets...)

Si vous avez équipé des sites de tubes dans le but d'évaluer une moyenne annuelle en benzène pour répondre à la directive 2000/69/CE, pouvez-vous préciser le nombre de sites concernés ?

Sur quel(s) type(s) de sites avez-vous réalisés les mesures à l'aide de tubes à diffusion ?

industriel
rural
urbain
peri-urbain
trafic

Sur quel(s) document(s) vous basez-vous pour procéder à l'échantillonnage (manipulation du tube, support, position du tube, plan d'échantillonnage,...) ?

Partie consacrée à l'analyse (à remplir si les informations vous sont connues) :

Le traitement de l'échantillon est-il réalisé :

- par thermo désorption
Préciser si possible dans ce cas le mode de préparation des cartouches étalons :
 - dopage de la cartouche par vaporisation de solutions liquides étalons,
 - dopage de la cartouche par voie gazeuse à partir d'un mélange gazeux comprimé en bouteille.
- par désorption chimique
Préciser la nature du solvant utilisé

L'analyse est-elle réalisée:

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

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

Partie consacrée à l'expression du résultat :

Quel est le débit d'échantillonnage utilisé pour transformer la masse du benzène échantillonné en concentration?

Y a-t-il une ou plusieurs corrections de la concentration ou du débit d'échantillonnage effectuées pour tenir compte de l'influence des facteurs environnementaux (Température, niveau de concentration, humidité, pression,...) ?

- Correction effectuée par le laboratoire ? Quelle est cette correction ?
- Correction effectuée par l'association de surveillance de la qualité de l'air ? Quelle est cette correction ?

Partie consacrée au contrôle qualité des mesures :

Procédez-vous à un contrôle qualité des mesures ?

- Avez-vous estimé la répétabilité de replicats ? Pouvez-vous donner le coefficient de variation obtenu (moyenne / min-max) ?
- Avez-vous procédé à des comparaisons des mesures de tubes avec celles obtenues par une autre méthode (analyseur BTEX, tube actif, autre tube passif...) ?
Donner des détails sur l'autre méthode de mesure placée en parallèle et sur l'exercice.
Pouvez-vous préciser l'écart relatif obtenu ?
 $((C_{\text{tube}} - C_{\text{autreméthode}}) / C_{\text{autreméthode}}) * 100$ (moyenne / min-max)
- Avez-vous estimé des valeurs de blancs (tubes non exposés)?
Qu'estimez-vous être un tube blanc (tube fermé placé sur le terrain, tube conservé à 4°C,...) ?
Pouvez-vous préciser les valeurs des blancs obtenus (moyenne/min-max) ? exprimées en ng ou en $\mu\text{g.m}^{-3}$.
- Pouvez-vous préciser à quelle température les cartouches d'adsorbant sont-elles conservées et les durées de conservation avant et après l'exposition ?
- Dans le cas du tube Radiello, avez-vous adopté des règles pour la réutilisation des membranes poreuses ? usage unique, nombre limite de réutilisation, mode de nettoyage (en préciser le principe), fréquence de nettoyage

- Pouvez-vous préciser à quelle température les cartouches d'adsorbant sont-elles conservées et les durées de conservation avant et après l'exposition ?

Disposez-vous de données de comparaison entre des mesures de tubes et celles d'une méthode de référence placée en parallèle que vous pourriez mettre à disposition du GT ?

Nombre de points de comparaison / nature du tube / méthode de référence

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

Partie consacrée aux concentrations ambiantes mesurées :

Quelles sont les teneurs ambiantes mesurées sur les sites équipés de tubes à diffusion ?

- Type de site
- Moyenne
- Valeurs maximales (ou percentile 95)
- Valeurs minimales

Estimez-vous que le tube à diffusion que vous utilisez, répond aux objectifs de qualité de la Directive 2000/69/CE pour l'obtention de :

- Mesures fixes
- Mesures indicatives
- Modélisation
- Estimation objective

<p style="text-align: center;">Questionnaire concernant la mesure du benzène par les AASQA à l'aide d'une autre technique de prélèvement</p>

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

Cette partie du questionnaire est à renseigner si vous si vous utilisez une autre technique en vue de déterminer les concentrations en benzène que l'analyse in situ à l'aide d'analyseurs automatiques fournissant généralement des données quart-horaires ou les tubes passifs fournissant une donnée intégrée sur plusieurs jours.

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

Quelles sont les raisons qui vous ont amenées à choisir ce type de technique ?

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

Nombre de mesures / Coût unitaire / Coût global

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

Pouvez-vous lister les campagnes de mesures réalisées ou en projet dans la période 2004-2005 en remplissant les détails demandés dans le tableau ci-dessous:

Période(s) de la campagne de mesures	Objectif(s) de l'étude	Nombre de sites étudiés en continu ou ponctuellement	Type de site étudié	Nombre de périodes d'exposition	Durée d'échantillonnage	Laboratoire ayant réalisé les analyses

ANNEXE III

**COMPTE RENDU DE LA DEUXIEME REUNION DU GT
« SURVEILLANCE DU BENZENE »
DU 14 DECEMBRE 2005**

*Rédacteurs : Nadine Locoge et Hervé Plaisance EMD

**COMPTE RENDU* DE LA REUNION DU 14 décembre 2005
"GT SURVEILLANCE DU BENZENE"**

□ **Participants :**

- Christophe SOULIER	ATMO-AUVERGNE
- Olivier PETRIQUE	LIG'AIR
- Julie GUYOT	ATMO PICARDIE
- Xavier VILLETARD	ARPAM
- Jacky DELEURENCE	ATMO Nord Pas de Calais
- Christel TORDJMAN	AIRMARAIX
- Nathalie MARQUIS	AIRLOR
- Denis DOLISY et Damien DURANT	ESPOL
- Yannick SANDER	ASPA
- Anne FROMAGE-MARIETTE	AIR LR
- Hélène MARFAING	AIRPARIF
- Eva LEOZ-GARZIANDIA, Bruno BROUARD et Martine RAMEL	INERIS
- Tatiana MACE	LNE
- Nadia HERBELOT	MEDD - DPPR - SEI
- Rémy STROEBEL	ADEME
- Nadine LOCOGE**, Hervé PLAISANCE**, Thierry LEONARDIS et Dominique BROUILLARD	EMD

□ **Excusé :**

- Benoît ROCQ ATMO PICARDIE

** rédacteurs

□ **Ordre du jour :** L'ordre du jour prévisionnel était le suivant :

09h30-09h45 : Accueil des participants

09h45-10h15 : Résultats de l'enquête concernant la mesure des BTEX en France via l'utilisation des analyseurs automatiques (LCSQA, D.BROUILLARD)

10h15-11h00 : Expériences de quelques AASQA ayant un « bon » fonctionnement des analyseurs BTEX (analyseur AIRMOTEC/CHROMATO-SUD : ESPOL, analyseur SYNTECH : ATMO-AUVERGNE, analyseur ENVIRONNEMENT SA : Air LR)

11h00-11h30 : Expériences de quelques AASQA ayant un fonctionnement « mitigé » des analyseurs BTEX (analyseurs SYNTECH et ENVIRONNEMENT SA : AIRPARIF et ATMO Nord Pas de Calais)

11h30-12h00 : discussion concernant cette mesure et la suite à donner au GT concernant cette technique

12h00 -13h00 : Repas

13h15 – 13h45 : résultats de l'enquête concernant la mesure des BTEX en France via l'utilisation des tubes passifs (LCSQA, D.BROUILLARD et H.PLAISANCE)

13h45 – 14h15 : gestion de l'analyse des tubes (ADEME, R.STROEBEL)

14h15-14h45 : Essais complémentaires conduits en laboratoire portant sur l'échantillonnage passif et permettant d'évaluer la conformité du tube Radiello par rapport à la norme CEN prEN 14662 ou permettant d'établir son équivalence (LCSQA, H.LAISANCE)

15h00 – 15h30 : Résultats de l'essai d'intercomparaison portant sur les tubes passifs et un analyseur BTEX (LCSQA, E.LEOZ)

15h30-15h45 : discussion

15h30- 15h45 : Expérience conduite par AIRPARIF sur les tubes passifs (AIRPARIF, H.MARFAING)

15h45- 16h00 : Comparaison des résultats d'exposition de tubes Radiello code 130/code 145 avec une durée d'exposition de 14 jours, expérience conduite par AIR-LR (AIR-LR, A.FROMAGE-MARIETTE)

16h00-16h15 : Expérience conduite par l'ASPA concernant le nettoyage des corps diffusifs (ASPA, Y. SANDER)

□ **Présentation par le LCSQA des résultats de l'enquête concernant la mesure du benzène en France à l'aide d'analyseurs automatiques**
(cf fichier : Bilan_AnalBTEX_GTBENZ2_141205.ppt)

Dans un premier temps un état des lieux est conduit : à ce jour 32 AASQA sont équipées d'analyseurs automatiques de BTEX. Pour l'ensemble des AASQA équipées, le parc est de 69 analyseurs (avec de 1 à 11 analyseurs par AASQA) et l'achat de 8 achats est prévu pour 2006 (7 équipements et 1 renouvellement).

La suite de la présentation reprend les points importants du questionnaire : la répartition du parc par AASQA puis par constructeur, la répartition du type de détecteurs équipant les analyseurs par constructeur, les raisons qui ont motivées le choix du détecteur, les principaux problèmes rencontrés, les taux de fonctionnement en fonction du type d'analyseur.

Des points techniques ont ensuite été abordés (pratiques en termes de vérification du zéro et de fréquence d'étalonnage, étalonnage des analyseurs avec notamment les fournisseurs des mélanges gazeux étalons et en particulier les concentrations, pratiques en termes de contrôle de l'appareillage et de validation des données).

En dernier lieu, suite au rappel des objectifs de qualité de la directive 2000/69/CE et des moyens d'évaluation des concentrations en benzène, les teneurs moyennes mesurées en fonction du type de site ont été présentées.

CONCLUSION : Plusieurs questions essentielles sont soulevées à la suite de cette présentation :

- Les concentrations utilisées pour l'étalonnage sont-elles adaptées vu les teneurs mesurées (en particulier pour les PID non linéaires) ? (remarque additionnelle ADEME : qui va prendre la décision de changer ces teneurs : le groupe de concertation niveau 1-niveaux 2 piloté par le LNE ?)
- La mise en place de journées utilisateurs serait elle utile dans un objectif d'échanges d'expériences entre les AASQA et d'interpellation du constructeur?
- Serait-il envisageable d'adapter la stratégie de mesure aux teneurs mesurées et qu'en est il de l'utilisation des analyseurs automatiques lorsque les teneurs moyennes annuelles mesurées sont majoritairement inférieures au seuil supérieur d'évaluation (sauf en sites de très fort trafic et en sites industriels particulièrement exposés, cf bilan) et même parfois inférieures au seuil inférieur d'évaluation?
- Qu'en est il de la chaîne d'étalonnage benzène ? Faut-il envisager un étalonnage des mélanges gazeux étalon via les niveaux 2 de la chaîne d'étalonnage comme cela est aujourd'hui pratiqué pour les autres polluants « classiques » ou faut-il garder un raccordement direct des mélanges gazeux étalons utilisés dans les niveaux 3 au niveau 1 comme cela est réalisé à l'heure actuelle. Une réponse à ce sujet est attendue du MEDD et de l'ADEME en concertation avec le LNE pilote de la chaîne ?

□ **Présentation de quelques AASQA ayant un bon fonctionnement des analyseurs BTEX automatiques**

Compte tenu des taux de fonctionnement très différents des analyseurs BTEX, il a été jugé intéressant de donner la parole à plusieurs AASQA de manière à ce qu'elles présentent aux membres du GT la démarche qu'elles ont mis en place pour permettre un fonctionnement optimum des analyseurs automatiques de BTEX.

ESPOL : ESPOL présente donc les moyens qu'il a mis en œuvre pour assurer la « **Surveillance du benzène à l'aide d'analyseur en continu de type CHROMATO-SUD** » (cf fichier : **GTBENZ2_141205_ESPOL.ppt**).

La présentation s'oriente autour des principaux points suivants :

- L'historique des mesures
- Les intérêts des analyseurs Chromato-Sud
- Les problèmes rencontrés sur les analyseurs
- La démarche adoptée par ESPOL qui consiste essentiellement depuis 2005 à avoir pris un contrat de maintenance avec la société LuxTechnologie

qui intègre la formation du personnel lors des maintenances et également l'intercomparaison à l'aide de bouteilles de gaz

- Les modifications conduites sur les appareils
- L'impact des modifications sur le taux de fonctionnement qui sont pour les trois analyseurs en place de 89,5%, 97,0% et 99,3%
- Les défauts et les avantages actuels des analyseurs. Un point est abordé en particulier : il concerne un problème au niveau du protocole de communication : impossibilité de récupérer les défauts de l'analyseur et impossibilité de récupérer les codes CZ en cas d'injection d'étalon de contrôle (carte de suivi). Le constructeur Chromato-sud propose une remise à niveau moyennant un coût de 15000 € (l'avis de l'ADEME et de l'INERIS est sollicité en cette affaire).
- Les opérations réalisées sur les analyseurs (maintenances préventives mensuelles, semestrielles, annuelles et intervention tous les 3 ans)
- Les réglages périodiques
- à noter que ESPOL enregistre les teneurs les plus élevées de France dans l'environnement du site industriel de Carling (jusqu'à 1500 microg/m³ en moyenne horaire dans le passé et 79,2 microg/m³ en moyenne annuelle en 2005)

ATMO AUVERGNE : présente ensuite le « **Bilan du fonctionnement des analyseurs BTX pour le réseau ATMO AUVERGNE** »

(cf fichier : **GTBENZ2_141205_ATMO AUVERGNE.ppt**).

La présentation est axée autour des points suivants :

- Les analyseurs en place dans le réseau (un analyseur SYNTECH GC855 acheté en 1998, un analyseur SYNTECH GC955 acheté en 2000, un analyseur VOC71M Environnement SA acheté en 2004). Tous ces analyseurs sont équipés d'un détecteur PID
- Les choix qui ont motivés l'achat initial de matériel SYNTECH
- Les modifications apportées par le constructeur sur le premier outil
- Les choix qui ont motivés l'achat en 2004 d'un analyseur Environnement SA
- Les taux de fonctionnement des différents analyseurs de 1999 à 2005. Pour l'année 2005, les taux de fonctionnement sont respectivement de 90%, 85% et 95% pour les analyseurs GC855 Syntech, GC955 Syntech et VOC71M Environnement SA
- Les principales contraintes communes aux trois analyseurs
- Les problèmes rencontrés pour chacun des trois analyseurs

En conclusion, ATMO AUVERGNE indique que les analyseurs automatiques BTX sont contraignants mais en prenant quelques précautions, de bons taux de fonctionnement sont obtenus. Cependant, la qualité des résultats dépend de la fréquence des contrôles (essentiellement due à la dérive du détecteur PID) et des gaz étalons utilisés. Ainsi la question est posée que les analyseurs automatiques BTX sont souvent critiqués mais sont-ils plus médiocres que certains analyseurs conventionnels (NO₂, PS...)?

A noter également que ATMO Auvergne a pu déceler un problème sur un appareil syntech grâce à l'utilisation du ratio toluène/benzène qui était très différent de 3 sur le premier analyseur installé en station. Ce paramètre peut servir d'aide à la validation de données de

stations urbaines de fond principalement en hiver (car en été ce rapport peut substantiellement s'écarter de 3 en raison de la forte réactivité du benzène à cette période).

AIR LR : Pour finir, AIR LR présente « **son retour d'expérience en matière de mesures automatiques de BTX** ».

(cf fichier : **GTBENZ2_141205_AIR LR.ppt**).

AIR LR est équipé de 2 analyseurs automatiques VOC 71M Environnement SA. La présentation est axée autour des points suivants :

- La configuration des analyseurs et leurs taux de fonctionnement qui sont pour l'un de 88% de données valides du 24/06/2002 au 18/08/2005 soit une période d'utilisation effective de 3 ans et pour l'autre de 93% de données valides sur une période d'utilisation effective de 16 mois
- La planification des interventions de routine et en particulier une validation journalière
- Les maintenances préventives réalisées à des fréquences mensuelles, semestrielles...
- Les vérifications de l'étalonnage avec une périodicité de 15 jours à 1 mois
- Les contrôles de l'effet mémoire
- Les contrôles des temps de rétention qui présentent une bonne stabilité même si la température ambiante des locaux varie
- Les principales pannes observées sur les analyseurs VOC71M ayant entraîné une modification sur l'un des outils (modification aussitôt réalisée également sur l'autre outil)
- Les évolutions des écarts d'étalonnage

En conclusion, pour AIR LR (où une seule personne s'occupe spécifiquement des analyseurs automatiques de BTEX), les bons taux de fonctionnement obtenus avec les analyseurs VOC71M - PID d'Air LR sont liés :

- à la réalisation des maintenances préventives régulières des analyseurs dans un environnement propre
- à l'utilisation de la compensation de la dérive de la lampe avec les réglages associés
- à la vérification de l'étalonnage à fréquence rapprochée (tous les 15 jours recommandée)
- à l'utilisation d'une prise d'air spécifique à l'analyseur et remplacée une fois par an

Les améliorations souhaitables sont :

- La mise en place d'un contrôle de calibration automatique en station afin de diminuer les vérifications avec l'étalon de transfert et de prévenir les dérives.
- L'utilisation de gaz étalons ayant une concentration plus proche des mesures généralement observées dans l'air ambiant (chaîne nationale d'étalonnage).

EN CONCLUSION DE CES TROIS INTERVENTIONS, il apparaît que les démarches adoptées par les différentes AASQA pour parvenir à un bon fonctionnement des

analyseurs sont assez différentes. Néanmoins, quel que soit le type d'analyseurs (chacune de ces trois AASQA étant équipées majoritairement d'analyseurs CHROMATO-SUD, SYNTECH et ENVIRONNEMENT SA), il est nécessaire que le personnel technique en charge de ces analyseurs soit spécifiquement formé au travers notamment d'échanges importants avec le constructeur en charge du SAV des analyseurs (formation aujourd'hui effective dans la plupart des AASQA) et des expériences acquises au fur et à mesure de l'utilisation de ces outils.

□ **Présentation de quelques des AASQA ayant un fonctionnement « mitigé » des analyseurs BTEX automatiques**

Compte tenu du fait que dans certaines AASQA, des taux de fonctionnement très aléatoires selon les analyseurs BTEX sont observés, il a été jugé utile de donner la parole à quelques unes de ces AASQA de manière à ce qu'elles présentent aux membres du GT les difficultés qu'elles ont rencontrées et qu'elles rencontrent encore avec ce type d'analyseurs.

ATMO Nord Pas de Calais : présente le « Bilan de la Gestion d'un parc d'analyseurs automatiques de BTX en Nord - Pas de Calais »

(cf fichier : GTBENZ2_141205_ATMO-NPDC.ppt).

La présentation est axée autour des points suivants :

- Présentation du parc d'appareils : 11 analyseurs pour 9 points de mesure c'est-à-dire deux analyseurs « en réserve » avec 2 fournisseurs représentés (Environnement SA et Synspech)
- Taux de fonctionnement qui sont très différents selon les analyseurs et permettent d'obtenir 3 moyennes annuelles validées sur 6 sites fixes. Néanmoins, une amélioration du taux de fonctionnement a été obtenue en 2005 grâce une mise en commun des anomalies et un plan d'action fournisseur
- Bilan des anomalies pour les 4 types d'analyseurs (GC 855 PID et FID, VOC 71M PID et FID)
- Un bilan concernant le gaz vecteur et la génération d'hydrogène
- Evaluation fournisseurs avec en particulier une rencontre avec Environnement SA en début d'année 2005, la présentation des dysfonctionnement rencontrés sur la série VOC71M, la mise en place d'un plan d'action pour réaliser la mise à jour des appareils (mars 2005), la mise en place d'un planning de formation du personnel (en avril 2005). L'évaluation du fournisseur SYNSPECH au mois de janvier 2005 n'a pas mis en évidence de souci particulier
- Qualification du personnel : l'ensemble du personnel technique a suivi la formation sur l'utilisation des analyseurs automatiques BTEX à l'EMD et la formation de niveau 1 chez les 2 fournisseurs (Synspech et Environnement SA) c'est-à-dire présentation de l'appareil et de son fonctionnement. Une partie du personnel technique qualifié de « référent » a suivi, pour le matériel Environnement SA, une formation de niveau 2 organisée par le fournisseur (avec présentation plus approfondie de l'appareil, formation curative et diagnostic

plus poussée et de nombreuses manipulations). Au final 5 techniciens peuvent être qualifiés de « personnel référent » pour les analyseurs automatiques BTEX sur 13 techniciens au total pour la structure et ce sont ces techniciens qui seront privilégiés lors d'intervention sur le parc d'analyseurs BTEX. L'ADEME s'interroge sur la justification de conserver autant de techniciens référents sur cette technique complexe alors que la régionalisation aurait pu (théoriquement) permettre de concentrer l'expertise sur 2 ou à la rigueur 3 techniciens sur l'ensemble de la région. ATMO NPdC répond que l'AASQA a préféré conserver une personne compétente sur cette technique sur chaque territoire.

- En conclusion sur la gestion du parc d'analyseurs automatiques BTEX en 2005 est réalisée sous la forme d'un tableau synthétique mettant en évidence en particulier un point fort sur les analyseurs Synspech concernant leur bon taux de fonctionnement et un point fort sur les analyseurs équipés de FID concernant l'absence de dérive

En termes de perspectives 2006, ATMO- Nord Pas de Calais envisage l'ajout de 2 mesures (avec 9 sites fixes et 3 sites mobiles), un parc d'analyseurs de remplacement (« mulot ») de 30% pour assurer le taux de fonctionnement, une bonne base de travail et d'échange avec Environnement SA et le développement des liens avec SYNSPECH. Dans ces conditions, **ATMO NPDC envisage une poursuite de la mesure fixe en 2006**

AIRPARIF : concernant les analyseurs automatiques BTX, AIRPARIF rappelle dans un premier temps l'historique concernant ces analyseurs.

- En 1995 a été acheté le premier analyseur automatique BTX 61M Environnement SA
- En 1996, un nouvel achat du même type d'analyseur a été réalisé avec pour objectif une installation dans le laboratoire mobile
Ces deux analyseurs étaient équipés d'un barillet de 3 tubes et d'un détecteur FID
- En 1997 : des soucis ont été rencontrés en termes de temps de chauffe des outils (1 semaine de mise en œuvre) mais également au niveau du barillet de 3 tubes qui équipait ces analyseurs
- En 1998 : il s'est avéré qu'il était difficile d'avoir un taux de fonctionnement supérieur à 80% avec les deux analyseurs déjà acquis et le choix a été fait d'acheter comme analyseur automatique un GC855 SYNTECH. Néanmoins des difficultés sont apparues avec le SAV de la société qui revend le matériel en France (Néréides) mais aussi avec la société conceptrice des outils
- En 1999 : un bilan du fonctionnement des analyseurs automatiques a été fait à Airparif, bilan assez négatif car des efforts importants avaient été consentis
- En 2000, compte tenu de la méthode utilisée pour réaliser la validation des données, basée sur le ratio (Toluène/benzène), l'inhomogénéité de ce ratio - en particulier en période estivale - a conduit à de nombreuses invalidations des données
- En 2001, malgré ce bilan assez négatif, un analyseur a été acheté et le choix s'est porté sur le GC955 SYNTECH. Mais la mise en parallèle des différents

analyseurs a mis en évidence une dispersion des résultats entre les différents outils.

- En 2003, le choix a été fait de délivrer les moyennes annuelles en benzène par tubes passifs et non plus à partir des données délivrées par les analyseurs automatiques, les analyseurs n'étant plus utilisés qu'à titre indicatif pour disposer d'une dynamique d'évolution journalière des teneurs. Ainsi deux analyseurs sont aujourd'hui sur des sites de proximité automobile (analyseur BTX 61M avec une modification de la partie échantillonnage en monotube), un analyseur est en place dans le laboratoire mobile (VOC71M Environnement SA), un GC 855 est prévu pour être utilisé dans la chaîne d'étalonnage si celle ci était modifiée de manière cohérente avec celle des autres polluants.

EN CONCLUSION, AIRPARIF souligne le fait que ces analyseurs restent délicats d'utilisation et signale qu'un réseau a proposé de vendre à un prix très raisonnable les analyseurs BTEX dont il disposait par choix d'abandonner cette méthode de mesure du benzène.

Remarque ADEME : à ce sujet, on peut effectivement se poser la question de la viabilité de la gestion de ce type d'analyseur complexe, assez différent des autres analyseurs de gaz, par une petite structure (le réseau concerné est de taille relativement petite). Une réflexion sur la mutualisation des compétences entre plusieurs régions voisines est indispensable si l'on veut faire fonctionner de façon optimale ces instruments, au même titre que pour d'autres sujets : chaîne d'étalonnage, recettes d'équipements, informatique, modélisation....

CONCLUSION : Au vu de cette matinée consacrée plus spécifiquement aux analyseurs automatiques BTEX, plusieurs points ont été mis en avant :

- Une certaine partie des AASQA a investi de manière assez importante dans la formation du personnel technique en charge de ces analyseurs en faisant en quelque sorte des « spécialistes » de ce type d'analyseurs et il semble qu'en 2005, les taux de fonctionnement soient relativement bons
- Une démarche de maintenance préventive a été assez largement mise en place
- Se pose toujours la question de la chaîne d'étalonnage pour le benzène
- Qu'en est il de l'utilisation de gaz étalons ayant une concentration plus proche des mesures généralement observées dans l'air ambiant (chaîne nationale d'étalonnage) ?
- Serait-il intéressant d'organiser des « journées techniques » ou « journées utilisateurs » dédiées à ce type d'outil et par constructeur ? Ces journées pourraient être l'occasion d'échanger des expériences concernant un analyseur automatique et ainsi de mettre en commun les solutions mises en place par les uns et les autres afin de remédier à des soucis de fonctionnement ?
- Compte tenu des difficultés rencontrées, il semble que certaines AASQA ont décidé de ne plus utiliser d'analyseurs BTEX pour la surveillance

réglementaire du benzène et dans certains cas de baser cette surveillance exclusivement sur l'utilisation de méthodes d'échantillonnage passives

- On manque encore de recul pour estimer la durée de vie de ces analyseurs, les premiers instruments ayant été mis en service en 1996. Il est raisonnable de l'évaluer a priori à environ 10 ans (à confirmer).
- Ces appareils ont subi de très nombreuses modifications depuis leurs évaluations effectuées par l'INERIS en 1997-1999. De nouvelles évaluations sur la base du référentiel européen pourraient aboutir à des résultats substantiellement différents (quid par exemple de la dérive des PID et de l'effet d'interférents sur la mesure du benzène par PID ?) Il convient que le GT saisisse l'ACIME de cette situation afin d'y remédier. (avis ADEME : Le LNE et l'INERIS membres à la fois du GT « benzène » et de l'ACIME ne pourraient-ils pas se charger de faire le lien en la matière ?)
- Les faibles teneurs mesurées posent question sur l'utilité de tels instruments en de tels sites si peu pollués. On peut se poser la question d'un suréquipement actuel dans ce domaine chez certaines AASQA. L'ADEME signale qu'elle en tiendra compte lors de l'instruction des demandes d'aides des AASQA

□ Présentation par le LCSQA des résultats de l'enquête concernant la mesure du benzène en France via l'utilisation de tubes passifs (LCSQA, D.BROUILLARD, H.PLAISANCE)

(cf fichier : Bilan_TubesPassifs_GTBENZ2_141205.ppt)

Cette présentation fait un bilan des réponses à l'enquête sur la partie consacrée aux tubes à diffusion.

Les résultats présentés se basent sur un taux de réponse à l'enquête de 100%. Les principaux points-clés de cette enquête sont résumés ci-dessous :

- **85% (33/ 39) des AASQAs ont utilisé des tubes à diffusion en 2004-2005** avec la répartition suivante: 69 % (27 / 39) des AASQAs utilisent uniquement le tube Radiello code 145 (désorption thermique), 13 % (5/39) des AASQAs utilisent les deux tubes Radiello code 130 (désorption chimique) et code 145 (désorption thermique) et 2 % (1/39) des AASQAs utilise le tube Perkin Elmer avec du carbopack B comme adsorbant.

- **Nombre total de mesures par tubes à diffusion :**

pour 2004: 10675 mesures au total

79 % (soit 8445 mesures) faites avec le tube Radiello code 145

17,5 % (soit 1846 mesures) faites avec le tube Radiello code 130

3,5 % (soit 384 mesures) faites avec le tube Perkin Elmer/Carbopack B

pour 2005: 12227 mesures au total

78,5 % (9575 mesures) faites avec le Radiello code 145

16 % (1980 mesures) faites avec le Radiello code 130

5,5 % (672 mesures) faites avec le tube Perkin Elmer

- **Répartition des tubes par laboratoire d'analyses:**

- en 2004:**

79 % des tubes (8451/10675) sont analysés par la FSM. 1846 tubes code 130 et 6605 tubes code 145,

17,5% des tubes (1840/10675) sont analysés par le LIC, uniquement des tubes code 145,

3,5% des tubes (384/10675) sont analysés par Atmo Picardie.

- en 2005:**

67% des tubes (8211/12227) sont analysés par la FSM. 1980 tubes code 130 et 6231 tubes code 145,

27,5 % des tubes (3344/12227) sont analysés par le LIC, uniquement des tubes code 145,

5,5 % des tubes (672/12227) sont analysés par Atmo Picardie.

- **Prix unitaires pratiqués pour l'analyse des tubes :**

- en 2004:**

tube code 130 (cartouche à usage unique): de 45 à 58 euros (pour cartouche+analyse),

tube code 145 (cartouche réutilisable): de 18 à 45 euros l'analyse,

tube Perkin Elmer (cartouche réutilisable): 25 euros l'analyse.

- en 2005:**

tube code 130 (cartouche à usage unique): de 45 à 58 euros (pour cartouche+analyse),

tube code 145 (cartouche réutilisable): de 18 à 31 euros l'analyse,

tube Perkin Elmer (cartouche réutilisable): 25 euros l'analyse.

- **Coût annuel global pour l'analyse des tubes:**

Les estimations ont été établies en se basant sur le nombre d'analyses effectuées annuellement pour chaque type de tubes et en tenant compte soit des coûts unitaires affichés par les AASQA ou à défaut ceux fournis par les laboratoires en charge des analyses (prise en compte des tarifs avec convention et sans convention).

en 2004: le coût global des analyses s'élève à 380472 euros (marge d'incertitude: de 330000 à 420000 euros)

23 % (86760 euros) pour les analyses des tubes code 130

75 % (250990 euros) pour les analyses des tubes code 145

2 % (9600 euros) pour les analyses des tubes Perkin Elmer

en 2005: le coût global des analyses s'élève à 345052 euros (marge d'incertitude: de 326000 à 360000 euros)

27 % (93060 euros) pour les analyses des tubes code 130

68,5 % (235192 euros) pour les analyses des tubes code 145

4,5 % (16800 euros) pour les analyses des tubes Perkin Elmer

La baisse du coût global annuel des analyses entre 2004 et 2005 est liée à la diminution du coût unitaire pour l'analyse du tube Radiello code 145.

• **Utilisation des tubes à diffusion pour répondre à quel(s) objectif(s) ?**

Les mesures de tubes peuvent se répartir en quatre grandes catégories d'objectifs. Lorsque les mesures répondaient à plusieurs objectifs, la hiérarchie suivante de classement des tubes a été adoptée (Evaluation d'une moyenne annuelle > Cartographie > Etudes d'impact > Etude exploratoire des niveaux de concentration dans une zone).

- **44,5 %** des mesures sont réalisées pour évaluer une moyenne annuelle et répondre à la directive Benzène et cela concerne 265 sites en France en 2005. La couverture temporelle pour cette estimation va de 14% de l'année (exple : 4 fois 15 jours) à 100 % de l'année (exple : 52 fois 7 jours).

- **33 %** des mesures servent à cartographier la pollution sur une zone (pris en compte quand le nombre de sites était supérieur à 30), à répondre au PRQA, à fournir des données pour la validation de modèles ou pour une étude épidémiologique

- **19 %** des mesures sont réalisées pour faire des études d'impact (état zéro d'une industrie, d'un ouvrage d'art, modification d'aménagement ou de déplacement urbain, PDU et PPA)

- **3,5 %** des mesures servent à réaliser une première évaluation des niveaux de concentration dans une zone. Quelques tubes (un faible nombre) sont utilisés comme outils d'analyse exploratoire.

• **Sur quel(s) type(s) de sites sont effectuées les mesures à l'aide de tubes à diffusion ?**

79 % des AASQA déclarent utiliser ces tubes à diffusion sur des sites urbains, 61 % sur des sites industriels et des sites trafic, 58 % sur des sites péri-urbains et 38 % sur des sites ruraux.

• **Durées d'exposition des tubes :**

Pour le tube Radiello code 145 :

- 50 % des AASQAs adoptent deux durées d'exposition une courte de 7 à 10 jours (pour des sites « pollués ») et une longue de 14-15 jours (pour des sites « peu pollués »).

- 34 % des AASQAs exposent les tubes uniquement sur une durée longue de 14-15 jours pour tout type de sites

- 16 % des AASQAs adoptent une durée d'exposition courte de 7 jours.

Remarque : rappelons que les essais en chambre d'exposition menés par le LCSQA avaient mis en évidence de fortes variations du débit d'échantillonnage du Radiello code 145 pour des expositions de 14 jours, ce qui avaient amenés les auteurs à recommander une durée d'exposition maximum de 7 jours pour ce tube.

Pour le tube Radiello code 130 :

Une majorité des AASQA (60%) adopte une durée d'exposition de 14 jours, 20 % d'entre elles exposent ce tube 21 jours et 20 % une durée de 1 mois.

- **Débits d'échantillonnage utilisés :**

Pour le Radiello code 145 :

- dans le cas d'une durée d'exposition de 7 jours : 27,8 ml/min (débit donnée par la FSM)
Cette valeur est en adéquation avec celle trouvée par le LCSQA lors des essais de 7 jours en chambre d'exposition.

- dans le cas d'une durée d'exposition de 14-15 jours : majoritairement 26,8 ml/min (débit donnée par la FSM) et dans quelques cas 27,8 ml/min est aussi utilisé.

Remarque : La valeur de 26,8 ml/min n'est pas en accord avec les résultats obtenus en chambre d'exposition par le LCSQA (débit évoluant de 24,9 à 19,1 ml/min pour des niveaux de concentration en benzène entre 2 à 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Pour le Radiello code 130 : un seul débit d'échantillonnage (80 ml/min) est appliqué quel que soit la durée d'exposition.

- **Méthodes employées pour l'expression du résultat (Concentration en benzène) :**

Pour les tubes Radiello code 145 et code 130 :

Parmi les 18 AASQAs qui ont répondu :

- 5 d'entre elles utilisent un débit d'échantillonnage donné par la FSM corrigé par la température,
- 13 utilisent un débit d'échantillonnage corrigé par la température et normalise la concentration à 20°C,
- 2 utilisent un débit d'échantillonnage corrigé par la température et normalise la concentration à 20°C et à 1013 hPa.

Remarque : La correction de température appliquée au débit d'échantillonnage provient d'essais en chambre d'exposition réalisés par l'ERLAP sur le Radiello code 130 qui est ici « extrapolée » au tube Radiello code 145. D'après cette correction, le débit d'échantillonnage du benzène devrait augmenter d'environ 0,2 %/°C pour les deux tubes Radiello code 130 et code 145. Les résultats des essais en chambre d'exposition menés par le LCSQA sur le code 145 montrent que le débit d'échantillonnage du tube Radiello code 145 n'augmente pas avec la température, mais à plutôt tendance à diminuer avec l'augmentation de température (tendance inversée quantifiée à - 0,6 %/°C). Pas de prise en compte par les AASQAs des résultats de ces essais en chambre d'exposition.

- **Concentrations en benzène mesurées en fonction du type de site étudié :**

- Pour des sites péri-urbains et ruraux, les concentrations moyennes sont proches de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, avec un maximum proche à $4\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Pour des sites urbains, les concentrations moyennes vont de 1 à 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un maximum proche de $6\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Pour des sites trafics, les concentrations moyennes vont de 1,5 à 6,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un maximum à 9,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Pour des sites industriels, les concentrations moyennes sont de 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec un maximum à 7,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (peu de données collectées pour cette catégorie).
- quelques données en stations services : de 1,8 à 5,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ les teneurs relevées semblent relativement peu élevées mais tout dépend du lieu d'échantillonnage

- **Listes des problèmes évoqués par les AASQA lors de l'utilisation des tubes :**

- Globalement peu de problèmes rencontrés
- Perte d'adsorbant pour certaines cartouches
- Problème de réutilisation des membranes poreuses (procédures de nettoyage de ces membranes et fréquences de réutilisation qui diffèrent d'une AASQA à une autre)
- Fragilité du tube en verre contenant la cartouche
- Humidité rendant les résultats non interprétables
- Soucis pour l'identification et l'intégration des pics
- Problèmes lors de la mesure d'autres composés que BTEX
- Modification des réponses des tubes code 145 et 130 exposés 14 jours au cours des années

- **D'après les AASQA, les tubes répondent aux objectifs de qualité de la directive 2000/69/CE:**

- en majorité pour des mesures indicatives ou pour une estimation objective des teneurs,
- pour plus du tiers des AASQA qui utilisent les tubes, ils peuvent servir pour réaliser une surveillance sur des sites fixes.

□ **Gestion de l'analyse des tubes (ADEME, R.STROEBEL)**
(cf fichier : GTBENZ2_141205_ADEME.ppt)

L'ADEME présente brièvement quelques transparents de synthèse d'une note de cadrage en cours de préparation sur la gestion des analyses chimiques de benzène et de COV, élaborée en partie sur la base des travaux du GT et également d'informations collectées par ailleurs et qui sera soumise à diverses instances.

En introduction de l'exposé, est rappelé le champ des analyses chimiques « air ambiant » de prélèvements réalisés dans les AASQA: BTEX et NO₂ par tubes passifs, COV : BTEX et autres, HAP, métaux (As, Cd, Ni et Pb). Il est rappelé pour mémoire les analyses chimiques effectuées dans le cadre du réseau MERA-EMEP : SO₂, COV, Métaux, ions dans les précipitations.

Dans une première partie de l'exposé, plusieurs questions sont posées sur les analyses et sur les laboratoires impliqués. Tout d'abord, les plus forts questionnements des AASQA concernent les **mesures de BTEX, en particulier celles réalisées par tubes passifs** et sur les techniques utilisées actuellement par les AASQA pour la mesure des COV.

Concernant les analyseurs de COV précurseurs : Faut-il continuer à mesurer en continu 31 COV précurseurs sur un même site (cf réglementation) ? Quel usage de ces données ? Quid de la transformation de PE Turbomatix on-line en off-line plus adapté à divers besoins ? quelles exigences des textes européens ? (sur la question de l'utilisation des données des Turbomatix, l'ASPA souligne que celles générées par l'analyseur de Shiltigheim sont utilisées par des universitaires experts en modélisation. Remarque RS : c'est une bonne nouvelle car les modélisateurs ne se sont pas montrés très enthousiastes vis à vis de ces données jusqu'ici. L'ASPA ne pourrait-elle pas en dire un peu plus sur ce point et communiquer un document ?)

Concernant les analyseurs BTX :

- D'après la directive, la valeur limite pour le benzène est une moyenne annuelle, donc pas d'usage des données horaires.
- Les analyseurs BTX automatiques restent des appareils délicats et coûteux à faire fonctionner.

Quid de les remplacer progressivement par une surveillance par tubes passifs ?

Concernant les tubes passifs BTX :

Certaines AASQA jugent que les analyses « extérieures » sont coûteuses (un examen attentif de ce point par l'ADEME en cours). Deux solutions sont proposées :

- soit une « internalisation » dans le cadre des pôles d'analyse AASQA et de regroupements d'AASQAs pour diminuer les coûts
- soit une pression accrue sur les prestataires extérieurs en vue de tarifs plus acceptables

Sur la question de la sous-traitance extérieure ou de l'internalisation, AIRPARIF souligne que l'on a d'autant plus confiance dans les résultats de mesure que l'on maîtrise la totalité de la chaîne analytique. L'ADEME répond sur ce point que dans le cas de la sous-traitance extérieure il est tout à fait possible de « serrer les boulons » du prestataire en lui imposant des critères de qualité déterminés et des participations régulières à des inter-comparaisons (cf exemple du réseau MERA-EMEP où les laboratoires doivent réaliser des analyses d'échantillons très faiblement pollués)

La seconde partie de l'exposé reprend quelques éléments de l'enquête menée par le LCSQA sur la mesure du benzène. L'accent est mis sur l'accroissement important du nombre d'analyses de tubes BTX réalisées par les AASQA depuis ces dernières années (5000 mesures en 2002, 10670 en 2004 et 12230 en 2005). Les mesures sont réalisées en majorité à l'aide du tube Radiello code 145 (env 80 %), mais également avec le tube Radiello code 130 (env 15%). Il est noté que les mesures sont effectuées principalement pour répondre à la réglementation (estimation d'une moyenne annuelle en benzène). La FSM assure la majorité des analyses (env 70 % avec un léger tassement en 2005) et environ 25 % des tubes sont analysés par le LIC (en progression).

Il est ensuite rappelé le budget total annuel des AASQAs consacré à l'analyse des tubes BTX (entre 350 et 400 kEuros). Par AASQA, le budget annuel est très variable (allant de 1000 Euros à 100 kEuros). Les coûts unitaires pratiqués pour l'analyse du tube Radiello code 145 par les laboratoires sont assez différents et variables selon les prestations.

Par rapport à la situation actuelle, quelques constats sont faits :

- Un accroissement fort de l'utilisation des tubes (Quid avenir ?)
- Une activité variable selon les AASQAs
- Une forte surveillance « réglementaire » avec les tubes passifs
- Des coûts unitaires peu aisément comparables à ce jour (à clarifier)

Il apparaît nécessaire de clarifier une stratégie commune de surveillance.

Ensuite, quelques éléments de positionnement des pouvoirs publics sont rappelés :

- les pouvoirs publics soutiennent le programme benzène et COV précurseurs, mais n'ont pas acté leur soutien à un programme « COV toxiques » (cf. notes de cadrage MEDD),

- les pouvoirs publics sont favorables et incitent aux coopérations régionales ou inter régionales des AASQAs.

Il est rappelé que les AASQAs doivent veiller à ne pas s'écarter de leur mission d'intérêt général de surveillance de la QA et d'information du public. Elles doivent également respecter des règles de la concurrence (cf. note de cadrage MEDD).

La situation budgétaire actuelle étant tendue, la priorité 1 est donnée à la surveillance des polluants réglementés.

Dans la dernière partie de la présentation, des éléments du projet de directive européenne « Qualité de l'air » sont exposés. Les méthodes de référence utilisées pour la mesure du benzène sont celles décrites dans la norme CEN 14662 (2005) parties 1, 2 et 3, à savoir les tubes actifs (désorptions chimique et thermique) et les analyseurs automatiques. L'échantillonnage passif n'est donc pas retenu comme une méthode de référence dans l'état actuel du projet de la nouvelle directive.

- **Essais complémentaires conduits en laboratoire portant sur l'échantillonnage passif et permettant d'évaluer la conformité du tube Radiello code 145 par rapport à la norme CEN prEN 14 662-4 ou permettant d'établir son équivalence (LCSQA, H.PLAISANCE)**

(cf fichier : Bilan_incert Tubes_GT BENZ2_141205.ppt)

Cette présentation a pour objectif de faire le point sur l'estimation de l'incertitude de mesure de la concentration en benzène à l'aide du tube Radiello (code 145) et d'apporter les éléments complémentaires par rapport à la première réunion du GT Benzène.

- **Résultats des essais d'intercomparaison en chambre d'exposition portant sur différentes méthodes de prélèvement par tubes (LCSQA, E.LEOZ)**

(cf fichier : Comp_Tubes actif passif_GT BENZ2_141205.ppt)

L'objectif de départ de cette étude est la comparaison de 3 des 5 méthodes préconisées par le CEN pour la mesure du benzène (norme NF EN 14662 parties 1, 3 et 4). Néanmoins compte tenu d'un souci lors de la mise en place de l'analyseur automatique (effet mémoire important pour benzène et toluène), l'objectif initial a été revu et a été au final la comparaison entre les différentes méthodes de prélèvement des BTX par tube (actif et passif). Cette étude permettant l'utilisation des systèmes automatiques pour les prélèvements actifs.

Les dispositifs d'échantillonnage mis en place dans la chambre d'exposition de l'INERIS sont les suivants :

- Tubes passifs Perkin Elmer
- Tubes passifs Radiello
- Système de prélèvement actif NPL (débit de prélèvement de 10mL/min)
- Système de prélèvement actif UMEG ((débit de prélèvement de 10mL/min)

Pour les tubes passifs, des expositions de 7 et 14 jours ont été réalisées.

Les paramètres de la chambre durant l'essai 1 sont les suivants : Concentration en BTX estimée : 5/20/5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, température : 20 °C, Humidité relative : 50 %, Vitesse de vent : 1 m/s.

Le suivi des concentrations dans la chambre est assuré par prélèvement sur tubes actif tous les jours.

Le suivi dans la chambre pour l'essai 1 est présenté et les résultats obtenus sont exposés pour 7 et 14 jours.

Concernant les essais conduits à $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène, il apparaît que les concentrations obtenues à partir d'exposition de 14 jours sont sous estimées par diffusion sauf dans deux cas (cf show Power Point) et que le débit de prélèvement INERIS est mieux adapté au tube Perkin Elmer que le débit indiqués dans la norme ISO 16017-2.

Les paramètres de la chambre durant l'essai 2 sont les suivants : Concentration en BTX estimée : $2/8/2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, température : $23 \text{ }^\circ\text{C}$, Humidité relative : 50 %, Vitesse de vent : 1 m/s.

Le suivi des concentrations dans la chambre est toujours assuré par prélèvement sur tubes actif tous les jours.

Le suivi dans la chambre pour l'essai 2 est présenté et les résultats obtenus sont exposés pour 7 et 14 jours.

Concernant les essais conduits à $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène, il apparaît que les concentrations sont fortement sous estimées par les tubes Perkin Elmer et utilisation des débits indiqués dans la norme ISO 16017-2. Pour le tube Radiello, les écarts varient entre -15% et +15% selon les composés et la durée d'exposition. **EN CONCLUSION :** Au travers des essais, il apparaît que

- Les concentrations sont globalement sous estimées par diffusion :
 - Débits de prélèvement PE (ISO 16017-2) pas adaptés
 - Débits de prélèvement Radiello modélisés (EMD) à faire
 - Écart ou incertitude acceptable à définir (campagne d'inter comparaison en cours d'exploitation)
- La suite de l'étude (2006) : Compléter les essais en chambre (conditions extrêmes) et faire quelques essais comparatifs sur le terrain

□ **Expérience conduite par l'ASPA concernant le nettoyage des corps diffusifs (ASPA, Y. SANDER)**

(cf fichier : GTBENZ2_141205_inf.corpsdiffusifs_ASPA.ppt).

L'ASPA a conduit une première série de tests avec pour objectifs :

- Vérifier l'influence sur les résultats de l'état général des corps diffusifs, code 120-2 utilisés avec les tubes passifs code 145.
- Définir, vérifier et harmoniser au sein des membres du laboratoire interrégional de chimie, les périodicités et les procédures optimales de nettoyage et de remplacement des corps diffusifs.

Cette série de tests a été conduite avec ESPOL en raison du fait que pour certaines stations de ce réseau, des niveaux de concentration en benzène relativement forts sont observés.

Le premier test a donc été le suivant : exposition de 10 tubes passifs avec 5 tubes placés dans des corps diffusifs nettoyés par ESPOL et 5 tubes placés dans des corps diffusifs usagés. Les résultats ont mis en évidence des écarts entre les deux séries de mesure qui variaient entre 16 et 21% selon les composés mais avec toujours une sous-estimation des teneurs évaluées avec la série de tubes placés dans des corps diffusifs usagés.

L'essai n°2 a consisté à exposer 10 tubes passifs avec 5 tubes placés dans des corps diffusifs neufs et 5 tubes placés dans des corps diffusifs usagés.(cf essai n°1). Les résultats ont mis en évidence des écarts entre les deux séries de mesure qui variaient entre 9 et 15% selon les composés mais avec toujours une sous-estimation des teneurs évaluées avec la série de tubes placés dans des corps diffusifs usagés.

L'essai n°3 a consisté à exposer 15 tubes passifs avec 5 tubes placés dans des corps diffusifs neufs, 5 tubes placés dans des corps diffusifs peu usagés et nettoyés et 5 tubes placés dans des corps diffusifs très usagés et nettoyés (essai n°2). Les résultats ont mis en évidence des écarts non significatifs entre les deux premières séries de tubes (dans des corps diffusifs neufs et dans des corps diffusifs peu usagés et nettoyés) mais une sous-estimation variant entre 8 et 10% selon les composés pour les tubes placés dans des corps diffusifs très usagés et nettoyés.

OUTRE l'influence du corps diffusif sur la teneur évaluée qui vient d'être mise en évidence, une autre influence sensible de l'état du corps diffusif a été mise en évidence : il s'agit de la reproductibilité qui peut se quantifier au travers du CV établi pour les différents essais. Ainsi le CV peut passer d'une valeur de l'ordre de 1 à 2% pour des mesures réalisées à l'aide de tubes placés dans des corps diffusifs neufs à un CV de l'ordre de 5% pour des mesures réalisées à l'aide de tubes placés dans des corps diffusifs très usagés et nettoyés (essai n°3).

EN CONCLUSION, l'ASPAM indique que des essais complémentaires sont en cours avec l'ARPAM. Il s'agit de vérifier la procédure et les périodicités appliquées. Les essais conduits seront les suivants :

- Exposition de 7 jours
- Nettoyage toutes les 4 expositions
- Remplacement au bout de 4 nettoyages

□ **Comparaison des résultats d'exposition de tubes Radiello code 130/code 145 avec une durée d'exposition de 14 jours, expérience conduite par AIR-LR (AIR-LR, A.FROMAGE-MARIETTE)**

(cf fichier : GTBENZ2_141205_Comp Code130 code145_AIR LR.ppt).

Air LR rappelle dans un premier temps le contexte des travaux de comparaison qui ont été conduits :

- Depuis 2001, mesure des BTX en routine sur 18 (puis 20, puis 25) sites urbains et trafic de la région LR. Le plan d'échantillonnage temporel est le suivant: 14 jours tous les 2 mois
- Une correction de température est systématiquement appliquée. Le type de tube employé est le tube Radiello avec essentiellement la cartouche code 145 pour des questions de coût. **MAIS** la mesure du tube Radiello Code 145 est exprimée en « équivalent Radiello Code 130 » en se basant sur un historique de comparaison Code 130/Code 145 réalisé sur plusieurs années. Les raisons de ce choix sont multiples : Comparaisons établies entre les deux types de tubes depuis 2003, comparaisons tubes code 130 et des analyseurs automatiques réalisées dans le réseau, les résultats de détermination des débits d'échantillonnage en chambre d'exposition mené par le LCSQA. En 2005, les analyses des tubes Radiello code 145 ont été confiées au LIC tandis que les analyses des tubes code 130 continuaient à être prises en charge par la FSM. Au final, des écarts variables dans le temps, inexplicables et non systématiques sur le terrain ont été observés entre les différentes méthodes de mesure.

L'ensemble des comparaisons code 130/code 145 menées sur 3 années, c'est à dire 120 échantillons, est ensuite présenté et les tests statistiques menés année par année sont également présentés.

Echantillon	Benzène (<i>idem</i> Toluène)
2003 à 2005 (108 couples)	Egalité des variances acceptée Egalité des moyennes acceptée
2003 (37 couples)	Egalité des variances acceptée Egalité des moyennes acceptée
2004 (38 couples)	Egalité des variances acceptée Egalité des moyennes acceptée
2005 (33 couples)	Egalité des variances acceptée Egalité des moyennes REJETEE

Des exemples de résultats contrastés sont exposés et quelques historiques de comparaison site par site entre les 2 types de mesure (Radiello code 130 et Radiello code 145) sont présentés mettant en évidence une bonne cohérence générale (ex des sites de Planas et St Charles) de 2003 à janvier 2005. **MAIS** à compter de 2005, des écarts très sensiblement accentués pour les mêmes sites sont observés avec des concentrations évaluées par les tubes code 145 parfois plus de 100% supérieures aux concentrations évaluées par les tubes code 130. Ce même comportement est observé sur le site St Denis avec une question qui est soulevée : et si le tube code 145 avait raison ???

Au final, il n'apparaît pas de réponse tranchée concernant les écarts observés entre les tubes code 130 et code 145 étant donné que les différentes comparaisons ne vont pas

dans le même sens. Il apparaît donc essentiel de maintenir une comparaison tube code 130/tube code 145 (permettant éventuellement de détecter une erreur d'étalonnage liée au laboratoire d'analyse). Afin d'amener un élément de réponse supplémentaire, il est envisagé de réaliser des analyses de tubes 145 en parallèle au LIC & à la FSM

□ **Expériences conduites à AIRPARIF au travers de comparaison des résultats d'exposition de tubes Radiello code 130/code (AIRPARIF, H.MARFAING)**

(cf fichier : Etude échant Passif_AIRPARIF_GT BENZ2.ppt).

AIRPARIF rappelle les points essentiels qui ont été abordés dans cette étude :

- Comparaison AIRPARIF/FSM (code 145, 2 semaines)
- Comparaison 1 semaine/2 semaines (code 145)
- Comparaison code 130/code 145
- Reproductibilité du code 145

Comparaison AIRPARIF/FSM (code 145, 2 semaines) : la méthode a consisté à exposer des tubes durant 14 jours sur un même site et à faire effectuer les analyses par les deux laboratoires.

Pour le traitement des observations, 128 doublons de 3 réseaux ont été traités avec 31 séries sur 2004 - 2005, une correction de température a été effectuée, aucune soustraction des blancs et les débits d'échantillonnage utilisés sont ceux de FSM.

En conclusion de ces mesures :

- Les résultats FSM sont légèrement plus faibles que AIRPARIF (expositions de 14 jours) avec un écart moyen d'environ 4 % sur le Benzène et un écart moyen d'environ 6 % sur le Toluène. Des écarts aberrants ont été observés pour les tubes analysés par FSM en spectrométrie de masse : écarts allant jusqu'à 400 % sur les 5 composés BTEX lorsqu'une demande spécifique pour d'autres COV tels que les TMB est faite et nécessite une analyse par GC/MS

Comparaison Code 145 exposition 1 semaine/exposition 2 semaines : la méthode a consisté à exposer un tube durant 2 semaines et 2 fois 1 tube pendant 1 semaine afin de définir un delta entre les données recueillies sur 14 jours.

Pour le traitement des observations réalisé sur les BTEX, les données de 6 stations ont été utilisées avec 4 séries sur 2004 - 2005, les débits d'échantillonnage de FSM ont été utilisés sans correction de température et sans soustraction des blancs. En conclusion de ces mesures :

- Le débit de piégeage trop fluctuant sur 14 Jours entraîne une correction du débit d'échantillonnage impossible sur le benzène (car non reproductible). Les fluctuations sont dues principalement aux quantités de polluant. Néanmoins une correction du débit d'échantillonnage sur le Toluène pourrait être possible
- L'utilisation sur une durée d'exposition de 7 jours est donc préférée car elle permet une meilleure maîtrise du débit d'échantillonnage et il sera important de statuer sur la correction de température à effectuer (car il existe une différence significative entre l'EMD et la FSM)

Comparaison Code 130/Code 145 avec une exposition de 1 semaine: la méthode a consisté à exposer 3 x 2 tubes (2 tubes code 130 pour analyse FSM, 2 tubes code 145 pour analyse FSM et 2 tubes code 145 pour analyse AIRPARIF) durant 1 semaine afin de définir un delta entre les trois doublons.

Pour le traitement des observations réalisé sur les BTEX, 3*43 doublons ont été disponibles, les données de 6 stations ont été utilisées avec 8 séries sur 2004 - 2005, les débits d'échantillonnage de FSM ont été utilisés sans correction de température et sans soustraction des blancs En conclusion de ces mesures POUR LE BENZENE:

- La comparaison Code 130 Analyse FSM - Code 145 Analyse FSM met en évidence un écart de l'ordre de 10% avec les valeurs code 145 FSM supérieures de $0,25\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne
- La comparaison Code 145 Analyse FSM - Code 145 Analyse AIRPARIF met en évidence un écart de l'ordre de 10% avec les valeurs AIRPARIF supérieures de $0,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne
- La comparaison Code 130 Analyse FSM - Code 145 Analyse AIRPARIF met en évidence un écart de l'ordre de 20% avec les valeurs AIRPARIF supérieures de $0,6\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne

En conclusion de ces mesures POUR LE TOLUENE:

- La comparaison Code 130 Analyse FSM - Code 145 Analyse FSM met en évidence un écart de l'ordre de 10% avec les valeurs code 145 FSM supérieures de $0,9\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne
- La comparaison Code 145 Analyse FSM - Code 145 Analyse AIRPARIF met en évidence un écart de l'ordre de 4% avec les valeurs AIRPARIF supérieures de $0,6\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne
- La comparaison Code 130 Analyse FSM - Code 145 Analyse AIRPARIF met en évidence un écart de l'ordre de 15% avec les valeurs AIRPARIF supérieures de $1,9\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne

Reproductibilité sur le Code 145: la méthode a consisté à exposer 10 tubes durant 1 semaine afin de déterminer une variance de reproductibilité de la méthode.

Pour le traitement des observations réalisé sur les BTEX, 11 séries sur 2005 résultant de l'exposition sur la station des Halles ont été traitées.

Au final, l'incertitude de reproductibilité est d'environ 10% pouvant aller jusqu'à 15% pour des faibles valeurs de concentration en benzène. Plus de 90% de cette incertitude est lié à la répétabilité.

En dernier lieu, les résultats obtenus lors de la comparaison Code 130 Analyse FSM - Code 145 Analyse AIRPARIF ayant mis en évidence un écart de l'ordre de 20% avec les valeurs AIRPARIF supérieures de $0,6\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne) ont été traités en apportant aux teneurs évaluées par AIRPARIF la correction préconisée par l'EMD au travers des essais en chambre d'exposition + le retrait des valeurs des blancs \Rightarrow **l'écart obtenu entre les deux séries en appliquant cette double correction est très faible.**

EN CONCLUSION, les décisions déjà prises et les questions qui restent posées pour AIRPARIF sont les suivantes :

- Utilisation du code 145 pour fourniture moyenne annuelle benzène ?
- Exposition de 7 jours
- Fréquence nettoyage corps diffusifs ?
- Étude des blancs
- Fiche de vie des cartouches (traçabilité cartouches)
- Enlever les valeurs des blancs Débits d'échantillonnage à utiliser: correction EMD

CONCLUSION : Au vu de ces trois dernières présentations, il apparaît que des expériences nombreuses sont conduites au sein des AASQA et par conséquent, compte tenu de l'expérience acquise aussi bien au sein du LCSQA notamment au travers des essais en chambre d'exposition sous atmosphère contrôlée qu'au sein des AASQA notamment au travers des tests conduits sur le terrain, il paraît judicieux de commencer la rédaction d'un guide de recommandations concernant la mesure du benzène par la partie portant sur l'échantillonnage passif (suggestion ADEME : reprendre le document que l'ex GT « tubes » avait commencé à rédiger). Dans un premier temps, l'accent sera mis sur les tubes code 145 largement utilisés en France et sur lesquels un travail important au sein du LCSQA a été conduit. Les points mis en exergue devant au minimum portés sur les points suivants :

- Durée d'exposition devant tenir compte de l'incertitude souhaitée sur la mesure
- Homogénéisation nationale des débits d'échantillonnage utilisés pour déterminer les teneurs
- Correction de température à utiliser et également homogénéisation nationale
- Normalisation des résultats en termes de température et de pression à utiliser

Conclusion générale sur l'ensemble des présentations et discussions de la journée : il est proposée, sur la base des informations collectées et des constats effectués, de rédiger un projet de « note de recommandations du GT » concernant la surveillance du benzène (analyseurs automatiques, tubes) également sous l'éclairage des textes européens existants. Cette note sera préparée par l'EMD, animatrice du GT. Les éléments de base permettant d'alimenter la réflexion seront communiqués pour avis et discussion aux membres du GT lors de la prochaine réunion. Ce texte pourra servir de base au MEDD pour l'élaboration de la prochaine note annuelle de cadrage adressée aux AASQA (proposition ADEME : viser la note de mi-2006).

Concernant le projet de directive qualité de l'air, le MEDD est prêt à demander lors des séances du groupe environnement du conseil auxquelles ils participent (en accompagnement de la représentation permanente à Bruxelles) à faire modifier l'annexe de la directive pour viser aussi les tubes passifs mais il faut auparavant :

- Voir si cela est pertinent (a priori, les essais de l'EMD pour les radiello ne montrent pas la conformité aux normes sur tous les points)
- Donner des arguments au MEDD (notamment faire un bilan de l'ensemble des essais menés jusqu'à présent en laboratoire et sur le terrain qui nous permettrait de montrer l'équivalence du code 145 (ou 130) avec la méthode de référence (PE ?), voir ce qu'il reste à faire et quels sont les espoirs sur ce sujet)

Délai : réunion à laquelle les annexes vont être discutées = le 27 février 2006 - note des autorités françaises à produire 5 jours avant environ donc il faut la note pour le MEDD pour le 20 février

Remarque additionnelle ADEME : un point interpelle particulièrement l'ADEME : à aucun moment il n'a été question de comparaisons entre les tubes et la méthode de référence (en particulier tubes pompés en automatique). N'est-ce pas une voie adéquate pour estimer directement l'équivalence des tubes à la méthode de référence dans les conditions parfois « difficiles » du terrain (et y compris « extrêmes » cf. par exemple en stations trafic) ? Il est vrai que beaucoup d'AASQA (pas toutes) semblent peu enclines à faire une totale confiance aux analyseurs BTEX. Mais nous avons aussi en fonctionnement sur le territoire national des analyseurs Perkin Elmer dont la fiabilité est reconnue. Il semble indispensable de disposer d'éléments solides sur ce point qui viendront également alimenter les calculs d'incertitude et les débats sur le sujet. Le LCSQA informe que des données Perkin en parallèle avec des données tubes ont été exploitées dans le rapport LCSQA 2004 mais depuis cette campagne, les données Perkin ne concernent pas des sites où des conditions extrêmes sont mesurées (notamment en termes de concentrations).

Remarque ADEME : ne faudrait-il pas clairement informer les AASQA du contenu exact des normes CEN-AFNOR récemment publiées et des répercussions vis à vis des tubes utilisés actuellement en réseaux (prochaine réunion ?)

(à ce propos une AASQA m'a signalé que sur le site web « sagaweb.afnor.fr » que la présentation des normes 14662 -4 et 14662-5 est ambiguë : « normes élaborées sous mandat donné par la Commission au CEN dans le cadre d'une directive

européenne » En effet, le fait qu'une norme soit homologuée par le CEN ne signifie pas qu'elle soit reprise systématiquement dans un texte réglementaire européen).

**LA PROCHAINE REUNION DU GT AURA DONC LIEU
LE VENDREDI 17 MARS AU MEDD à partir de 09h30**

L'ordre du jour n'est pas encore établi à ce jour, néanmoins deux présentations seront faites portant sur :

- Les résultats de l'exercice d'intercomparaison organisé par le LCSQA (INERIS) en 2005
- Les résultats des derniers essais en chambre d'exposition des tubes Radiello (code 145) à une concentration de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ (LCSQA, EMD).

Ainsi, nous vous proposons un ordre du jour beaucoup moins « chargé » en terme de présentations mais beaucoup plus consacré à apporter des éléments de réponse en concertation collégiale aux importantes questions soulevées au cours des deux premières réunions du GT :

- **Est il envisageable de recommander une stratégie de mesure du benzène en fonction de l'objectif visé ?**
- **Si oui : quelle stratégie pour quel objectif ?**
- **Ne faut-il pas mutualiser les moyens techniques ?**
- **Faut il conserver 265 points de mesure en France sur lesquels l'évaluation de la moyenne annuelle est établi à l'aide de tubes passifs ?**

TOUTES LES PROPOSITIONS DE QUESTIONS SONT LES BIENVENUES

ANNEXE IV

**AGENDA FINAL DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON
CONCERNANT LES ANALYSEURS BTEX AUTOMATIQUES
CONDUIT PAR ERLAP à ISPRA DU 10 AU 14 OCTOBRE 2005**

BTEX Intercomparison Exercise Ispra 10-14 October 2005

Final Agenda

Day	Starting		Ending		
	Date	Time	Date	Time	
Monday	10/10/2005	9:00		10:00	Reception of the participants
Monday	10/10/2005	10:00		10:30	Welcome to ERLAP and description of the exercise
		10:30		16:00	Installation and calibration of the instruments
		16:00		16:30	Synchronisation of all the BTEX analysers
	10/10/2005	16:30	11/10/2005	09:00	Checking 5 Concentration levels (linearity and memory effect)
Tuesday	11/10/2005	09:00		10:00	Collection and data processing Reporting preliminary data to JRC
Tuesday	11/10/2005	10:00		11:00	1 calibration point (check)
Tuesday	11/10/2005	11:00	12/10/2005	00:30	Testing humidity effect (3 concentration levels with zero, low and high humidity)
Wednesday	12/10/2005	00:30	12/10/2005	15:30	Testing ozone interference (3 concentration levels with zero, low and high ozone concentration)
Wednesday	12/10/2005	15:30		16:30	Collection and data processing Reporting preliminary data to JRC
Wednesday	12/10/2005	16:30		17:30	1 calibration point (check)
Wednesday	12/10/2005	17:30	13/10/2005	13:00	Testing VOC interferences (4 concentration levels with zero, low and high interference concentration)
Thursday	13/10/2005	13:00		14:00	1 calibration point (check)
Thursday	13/10/2005	14:00		17:00	Collection and data processing Reporting preliminary data to JRC
Thursday	13/10/2005	19:30			Dinner event
Friday	14/10/2005	9:00		9:30	Collection of documents for reimbursement
Friday	14/10/2005	9:30		10:30	Meeting: Discussion of results
Friday	14/10/2005	10:30			Withdrawal of instrumentation and leaving the JRC

ANNEXE V

**EXTRAIT DES RESULTATS OBTENUS LORS DE L'EXERCICE
D'INTERCOMPARAISON « BTEX » CONDUIT PAR ERLAP à ISPRA
A L'AIDE DE L'ANALYSEUR VOC 71M ENVIRONNEMENT SA**

LABORATORY

1ST EC INTERCOMPARISON OF BTEX ANALYSERS Ispra - 10-14 October 2005	
LABORATORY	ECOLE DES MINES DE DOUAI LCSQA (French Central Laboratory of Air Quality Monitoring)
Address	941 rue Charles bourseul - BP 838 - 59508 DOUAI Cedex
Country	France
Telephone	00 33 327 712 619
FAX	00 33 327 712 914
Contact Persons	e-mail
LOCOGE Nadine	locoge@ensm-douai.fr
LEONARDIS Thierry	tleonardis@ensm-douai.fr
Comments	
<p style="color: red;">The date and the time indicated in the following tables correspond to the end of the cycle time</p> <p style="color: red;">Example : Data :10/10/2005, time:14:45 correspond to the end of the cycle : the salmping has been conducted between 14h30 and 14h45</p>	
<p>This Excel file contains 7 worksheets already formatted for reporting the results of the intercomparison exercise in which you are participating. You are kindly requested to fill it in, respecting the format of the sheets, to facilitate the processing of the results.</p> <p>In case that you are not able to provide all the results in this format during the intercomparison, please, sent it ASAP by e-mail to pascual.ballesta@jrc.it</p>	

CALIBRATION TECHNIQUE (VOC71 M ENVIRONNEMENT SA)

<i>Description</i>	
REFERENCE MATERIAL	CYLINDER (Type X20A) with BTEX (at ppb level) N° identification : 58792
SUPPLIER	AIR PRODUCTS (The Transfer standard is certified in Benzene, Toluene and Ortho-xylene by LNE (Laboratoire National d'Essai))

<i>Diluted in:</i>	AIR NITROGEN
	X

Mark with a
X

Complete this box if the
reference material was
diluted prior to
calibration

Compounds	Concentration, ppb (mole fraction)	Concentration, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20 °C)	Expanded Uncertainty, %
Benzene	2,177	7,075	0,83
Toluene	4,195	16,067	0,79
Ethyl-benzene	1,97	8,69	4,0
<i>m</i> -xylene	4,26	18,79	4,0
<i>p</i> -Xylene			
<i>o</i> -Xylene	2,041	9,001	1,17

<i>Description</i>	
Secondary Dilution	<i>Dilution system</i> No Secondary Dilution

Dilution step	Flow of the Reference cylinder, ml/min	EU, %	Dilution flow, ml/min	EU, %
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

Expanded Uncertainty of the Flow for the
reference cylinder in %

Model and version

BTEX analyser	VOC 71 M Environnement SA
----------------------	---------------------------

If you are participating with more than one analyser, you have to

CALIBRATION REPORT (VOC71 M ENVIRONNEMENT SA)

MONDAY, 10/10/2005

Analysis	#1 (Tube 2)
Data	10/10/2005
Time	14:00

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	202	7035	bb
Toluene	16,067	0,79	266	14642	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	325	6240	bb
m-Xylene	18,79	4,0	330	15651	bb
o-Xylene	9,001	1,17	346	6485	bb

Analysis	#2 (Tube 1)
Data	10/10/2005
Time	14:15

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	202	7183	bb
Toluene	16,067	0,79	266	14748	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	325	6140	bb
m-Xylene	18,79	4,0	330	15957	bb
o-Xylene	9,001	1,17	346	6689	bb

Analysis	#3 (Tube 2)
Data	10/10/2005
Time	14:30

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	202	7029	bb
Toluene	16,067	0,79	266	14435	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	325	6228	bb
m-Xylene	18,79	4,0	330	15726	bb
o-Xylene	9,001	1,17	346	6481	bb

Analysis	#4 (Tube 1)
Data	10/10/2005
Time	14:45

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	202	7163	bb
Toluene	16,067	0,79	266	14800	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	325	6299	bb
m-Xylene	18,79	4,0	330	16022	bb
o-Xylene	9,001	1,17	346	6625	bb

Analysis	#5 (Tube 2)
Data	10/10/2005
Time	15:00

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	202	7048	bb
Toluene	16,067	0,79	265	14630	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	324	6268	bb
m-Xylene	18,79	4,0	330	15763	bb
o-Xylene	9,001	1,17	346	6616	bb

Analysis	#6 (Tube 1)
Data	10/10/2005
Time	15:15

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	202	7162	bb
Toluene	16,067	0,79	265	14810	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	325	6372	bb
m-Xylene	18,79	4,0	330	15983	bb
o-Xylene	9,001	1,17	346	6728	bb

Analysis	#7 (Tube 2)
Data	10/10/2005
Time	15:30

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	202	7027	bb
Toluene	16,067	0,79	265	14454	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	325	6241	bb
m-Xylene	18,79	4,0	330	15736	bb
o-Xylene	9,001	1,17	346	6598	bb

TUESDAY, 11/10/2005

Analysis	#8 (Tube 1)
Data	11/10/2005
Time	10:15

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	201,7	6859,1	bb
Toluene	16,067	0,79	265,35	14319,4	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	324,45	6050,17	bb
m-Xylene	18,79	4,0	329,85	15117,3	bb
o-Xylene	9,001	1,17	345,95	6291,23	bb

Analysis	#9 (Tube 2)
Data	11/10/2005
Time	10:30

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	201,5	6830,5	bb
Toluene	16,067	0,79	265,2	13953,48	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	324,25	5952,8	bb
m-Xylene	18,79	4,0	329,8	14894,55	bb
o-Xylene	9,001	1,17	345,75	6275,7	bb

WEDNESDAY, 12/10/2005

Analysis	#10 (tube 1)
Data	12/10/2005
Time	16:45

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	201,8	6470,8	bb
Toluene	16,067	0,79	264,95	13451,65	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	323,65	5673,87	bb
m-Xylene	18,79	4,0	328,95	14273,35	bb
o-Xylene	9,001	1,17	345,1	6013,22	bb

Analysis	#11 (tube 2)
Data	12/10/2005
Time	17:00

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	201,5	6352,15	bb
Toluene	16,067	0,79	264,9	13181,9	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	323,7	5614,3	bb
m-Xylene	18,79	4,0	329	14067,9	bb
o-Xylene	9,001	1,17	345,15	5975,07	bb

THURSDAY, 13/10/2005

Analysis	#12
Data	13/10/2005
Time	

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	201,75	5976,47	bb
Toluene	16,067	0,79	264,9	12571,55	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	323,65	5297,77	bb
m-Xylene	18,79	4,0	328,9	13235,95	bb
o-Xylene	9,001	1,17	345,1	5551,75	bb

Analysis	#13
Data	13/10/2005
Time	

Reference flow, ml/min
Dilution flow, ml/min

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	201,85	6128,1	bb
Toluene	16,067	0,79	265	12803,75	bb
Ethyl-benzene	8,69	4,0	323,8	5397,3	bb
m-Xylene	18,79	4,0	329,1	13474,4	bb
o-Xylene	9,001	1,17	345,25	5614,6	bb

ANNEXE VI

**EXTRAIT DES RESULTATS OBTENUS LORS DE L'EXERCICE
D'INTERCOMPARAISON « BTEX » CONDUIT PAR ERLAP à ISPRA
A L'AIDE DE L'ANALYSEUR GC 855 SYNTECH**

LABORATORY

1ST EC INTERCOMPARISON OF BTEX ANALYSERS	
Ispra - 10-14 October 2005	
LABORATORY	ECOLE DES MINES DE DOUAI LCSQA (French Central Laboratory of Air Quality Monitoring)
Address	941 rue Charles bourseul - BP 838 - 59508 DOUAI Cedex
Country	France
Telephone	00 33 327 712 619
FAX	00 33 327 712 914
Contact Persons	e-mail
LOCOGE Nadine	locoge@ensm-douai.fr
LEONARDIS Thierry	tleonardis@ensm-douai.fr
Comments	
<p>The date and the time indicated in the following tables correspond to the end of the cycle time</p> <p>example : Data : 10/10/2005 Time : 14:45 corresponds to the end of the cycle : the sampling has been conducted between 14h30 and 14h45</p>	
<p>This Excel file contains 7 worksheets already formatted for reporting the results of the intercomparison exercise in which you are participating. You are kindly requested to fill it in, respecting the format of the sheets, to facilitate the processing of the results.</p> <p>In case that you are not able to provide all the results in this format during the intercomparison, please, sent it ASAP by e-mail to pascual.ballesta@irc.it</p>	

CALIBRATION TECHNIQUE (GC 855 SYNTECH)

<i>REFERENCE MATERIAL</i>	<i>Description</i>
	CYLINDER (Type X20A) with BTEX (at ppb level) N° identification : 58792
<i>SUPPLIER</i>	AIR PRODUCTS (The Transfer standard is certified in Benzene, Toluene and Ortho-xylene by LNE (Laboratoire National d'Essai))

AIR	NITROGEN
	X

Mark with a
X

<i>Compounds</i>	<i>Concentration, ppb (mole fraction)</i>	<i>Concentration, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (20 °C)</i>	<i>Expanded Uncertainty, %</i>
<i>Benzene</i>	2,177	7,075	0,83
<i>Toluene</i>	4,195	16,067	0,79
<i>Ethyl-benzene</i>	1,97	8,69	4,0
<i>m-xylene</i>	4,26	18,79	4,0
<i>p-Xylene</i>			
<i>o-Xylene</i>	2,041	9,001	1,17

Complete this box if the
reference material was
diluted prior to
calibration

Secondary Dilution

<i>Dilution system</i>	<i>Description</i>
	No Secondary Dilution

Dilution step	Flow of the Reference cylinder, ml/min	EU, %	Dilution flow, ml/min	EU, %
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				

Expanded Uncertainty of the Flow for the
reference cylinder in %

Model and version

BTEX analyser

--

CALIBRATION REPORT (GC 855 SYNTECH)

MONDAY, 10/10/2005

Analysis	#1
Data	10/10/2005
Time	13:45

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	29603	b
Toluene	16,067	0,79	322	52429	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	482	17857	b
m-Xylene	18,79	4,0	500	50378	f
o-Xylene	9,001	1,17	558	17255	b

Analysis	#2
Data	10/10/2005
Time	14:00

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	30339	b
Toluene	16,067	0,79	322	51612	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	483	17670	b
m-Xylene	18,79	4,0	501	50938	f
o-Xylene	9,001	1,17	559	16760	b

Analysis	#3
Data	10/10/2005
Time	14:15

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	29923	b
Toluene	16,067	0,79	322	51955	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	483	17849	b
m-Xylene	18,79	4,0	500	50849	f
o-Xylene	9,001	1,17	559	16909	b

Analysis	#4
Data	10/10/2005
Time	14:30

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	187	28423	b
Toluene	16,067	0,79	320	52942	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	481	18131	b
m-Xylene	18,79	4,0	499	50617	f
o-Xylene	9,001	1,17	557	17504	b

Analysis	#5
Data	10/10/2005
Time	14:45

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, min	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	29875	b
Toluene	16,067	0,79	320	53116	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	481	17910	b
m-Xylene	18,79	4,0	499	50037	f
o-Xylene	9,001	1,17	557	16831	b

Analysis	#6
Data	10/10/2005
Time	15:00

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	30431	b
Toluene	16,067	0,79	321	52147	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	481	18091	b
m-Xylene	18,79	4,0	499	51300	f
o-Xylene	9,001	1,17	557	16664	b

Analysis	#7
Data	10/10/2005
Time	15:15

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	30366	b
Toluene	16,067	0,79	322	52878	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	482	17911	b
m-Xylene	18,79	4,0	499	51214	f
o-Xylene	9,001	1,17	558	17146	b

TUESDAY, 11/10/2005

Analysis	#8
Data	11/10/2005
Time	10:15

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	190	29676	b
Toluene	16,067	0,79	323	52264	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	483	17868	b
m-Xylene	18,79	4,0	500	49556	f
o-Xylene	9,001	1,17	558	16820	b

Analysis	#9
Data	11/10/2005
Time	10:30

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	29590	b
Toluene	16,067	0,79	322	51127	b
Ethyl-benzene	8,688	4,0	481	17678	b
m-Xylene	18,787	4,0	499	48318	f
o-Xylene	9,001	1,17	556	17055	b

WEDNESDAY, 12/10/2005

Analysis	#10
Data	12/10/2005
Time	16:45

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	29965	b
Toluene	16,067	0,79	322	53213	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	481	18846	b
m-Xylene	18,79	4,0	499	51632	f
o-Xylene	9,001	1,17	556	17223	b

Analysis	#11
Data	12/10/2005
Time	17:00

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	29858	b
Toluene	16,067	0,79	322	52766	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	482	18917	b
m-Xylene	18,79	4,0	499	52301	f
o-Xylene	9,001	1,17	557	18049	b

THURSDAY, 13/10/2005

Analysis	#12
Data	13/10/2005
Time	13:45

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	190	29895	b
Toluene	16,067	0,79	319	51138	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	479	18129	b
m-Xylene	18,79	4,0	496	50533	f
o-Xylene	9,001	1,17	554	17315	b

Analysis	#13
Data	13/10/2005
Time	14:00

Reference flow, ml/min	
Dilution flow, ml/min	

Compound	Reference Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EU of the RC, %	Retention time, sec	Area (counts)	Integration type
Benzene	7,075	0,83	189	28938	b
Toluene	16,067	0,79	322	53126	b
Ethyl-benzene	8,69	4,0	481	18467	b
m-Xylene	18,79	4,0	498	51787	f
o-Xylene	9,001	1,17	556	17381	b

ANNEXE VII

**RESULTATS OBTENUS LORS DU TEST DE L'INFLUENCE DE LA
CONCENTRATION – ETUDE DE LA LINEARITE ET DE L'EFFET MEMOIRE
A L'AIDE DE L'ANALYSEUR VOC 71M ENVIRONNEMENT SA**

NIVEAU DE CONCENTRATION ZERO

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	0,05	0,06	0,02	0,05	0,00	0,04	69,71
Toluene	0,12	0,10	0,10	0,10	0,09	0,10	10,68
Ethyl-benzene	0,12	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	173,18
m-Xylene	0,36	0,20	0,21	0,15	0,11	0,21	46,06
o-Xylene	0,17	0,00	0,11	0,09	0,08	0,09	67,99

PREMIER NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	0,56	0,58	0,55	0,55	0,59	0,57	3,23
Toluene	2,09	2,11	2,07	2,10	2,04	2,08	1,30
Ethyl-benzene	0,38	0,39	0,34	0,37	0,36	0,37	5,19
m-Xylene	0,55	0,50	0,49	0,48	0,50	0,51	5,31
o-Xylene	0,43	0,37	0,37	0,34	0,38	0,38	8,61

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	2,59	2,89	2,94	2,99	2,99	2,88	5,85
Toluene	8,65	9,79	10,03	10,13	10,07	9,73	6,38
Ethyl-benzene	1,64	1,85	1,90	1,91	1,88	1,84	6,05
m-Xylene	1,83	1,97	2,06	2,08	2,07	2,00	5,14
o-Xylene	1,62	1,74	1,79	1,70	1,77	1,73	3,97

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	5,07	5,13	5,08	5,14	5,13	5,11	0,66
Toluene	17,07	17,36	17,21	17,32	17,28	17,25	0,66
Ethyl-benzene	3,31	3,34	3,40	3,34	3,39	3,36	1,15
m-Xylene	3,52	3,60	3,62	3,61	3,63	3,60	1,18
o-Xylene	3,17	3,20	3,17	3,24	3,17	3,19	0,99

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	10,31	10,40	10,33	10,41	10,39	10,37	0,41
Toluene	34,56	35,13	34,98	35,29	35,16	35,02	0,81
Ethyl-benzene	6,92	7,08	7,07	7,11	7,03	7,04	1,04
m-Xylene	7,29	7,45	7,43	7,55	7,51	7,45	1,35
o-Xylene	6,62	6,70	6,63	6,75	6,74	6,69	0,90

CINQUIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	31,20	31,34	31,25	31,44	31,36	31,32	0,29
Toluene	90,11	90,32	90,38	90,47	90,76	90,41	0,26
Ethyl-benzene	21,07	21,42	21,30	21,60	21,49	21,38	0,96
m-Xylene	22,30	22,56	22,69	23,06	22,94	22,71	1,34
o-Xylene	20,35	20,95	20,87	21,08	21,07	20,86	1,44

CINQUIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	31,20	31,34	31,25	31,44	31,36	31,32	0,29
Toluene	90,11	90,32	90,38	90,47	90,76	90,41	0,26
Ethyl-benzene	21,07	21,42	21,30	21,60	21,49	21,38	0,96
m-Xylene	22,30	22,56	22,69	23,06	22,94	22,71	1,34
o-Xylene	20,35	20,95	20,87	21,08	21,07	20,86	1,44

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	10,63	10,47	10,42	10,44	10,35	10,46	0,98
Toluene	37,03	36,11	35,77	35,71	35,46	36,01	1,70
Ethyl-benzene	7,67	7,29	7,25	7,26	7,18	7,33	2,64
m-Xylene	8,28	7,96	7,78	7,74	7,65	7,88	3,16
o-Xylene	7,61	7,17	7,15	7,07	6,92	7,18	3,59

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	5,22	5,20	5,18	5,13	5,17	5,18	0,63
Toluene	18,16	17,82	17,71	17,75	17,57	17,80	1,23
Ethyl-benzene	3,65	3,58	3,55	3,55	3,51	3,57	1,43
m-Xylene	3,96	3,79	3,80	3,78	3,74	3,81	2,19
o-Xylene	3,52	3,47	3,46	3,37	3,33	3,43	2,25

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	3,08	3,09	3,05	3,02	3,04	3,05	0,91
Toluene	10,64	10,56	10,54	10,50	10,41	10,53	0,80
Ethyl-benzene	2,12	2,09	2,03	2,06	2,01	2,06	2,15
m-Xylene	2,22	2,21	2,19	2,18	2,12	2,18	1,77
o-Xylene	2,05	1,92	1,90	1,95	1,88	1,94	3,46

PREMIER NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	0,68	0,65	0,62	0,61	0,60	0,63	5,28
Toluene	2,82	2,60	2,38	2,33	2,31	2,49	8,79
Ethyl-benzene	0,54	0,49	0,42	0,42	0,43	0,46	11,80
m-Xylene	0,63	0,56	0,51	0,49	0,50	0,54	10,23
o-Xylene	0,58	0,51	0,47	0,44	0,45	0,49	11,81

NIVEAU DE CONCENTRATION ZERO

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	0,03	0,00	0,00	0,01	0,04	0,02	113,56
Toluene	0,15	0,12	0,13	0,10	0,09	0,12	20,17
Ethyl-benzene	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	223,61
m-Xylene	0,00	0,04	0,00	0,02	0,03	0,02	99,36
o-Xylene	0,00	0,02	0,03	0,05	0,00	0,02	106,09

A N N E X E V I I I

**RESULTATS OBTENUS LORS DU TEST SUR L'INFLUENCE DE LA
CONCENTRATION – ETUDE DE LA LINEARITE ET DE L'EFFET MEMOIRE
A L'AIDE DE L'ANALYSEUR GC 855 SYNTECH**

NIVEAU DE CONCENTRATION ZERO

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	0,00	0,00	0,03	0,03	0,00	0,01	136,93
Toluene	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	223,61
Ethyl-benzene	0,00	0,11	0,01	0,01	0,02	0,03	150,92
m-Xylene	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	70,71
o-Xylene	0,00	0,00	0,04	0,02	0,05	0,02	103,65

PREMIER NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	0,37	0,41	0,34	0,45	0,35	0,38	11,88
Toluene	1,26	1,24	1,27	1,26	1,20	1,25	2,24
Ethyl-benzene	0,13	0,12	0,19	0,26	0,06	0,15	49,97
m-Xylene	0,12	0,08	0,19	0,11	0,11	0,12	33,50
o-Xylene	0,02	0,06	0,01	0,10	0,15	0,07	85,37

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	2,41	2,75	2,66	2,67	2,68	2,63	4,94
Toluene	8,16	8,68	8,78	8,91	8,84	8,67	3,45
Ethyl-benzene	1,01	1,02	1,12	1,05	0,96	1,03	5,71
m-Xylene	0,86	1,03	1,14	1,03	1,10	1,03	10,38
o-Xylene	0,74	0,98	1,14	1,00	0,89	0,95	15,54

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	4,84	4,86	4,97	4,87	4,91	4,89	1,05
Toluene	15,85	16,21	16,55	16,17	16,24	16,20	1,54
Ethyl-benzene	2,54	2,38	2,51	2,36	2,49	2,46	3,29
m-Xylene	2,23	2,07	2,17	2,12	2,27	2,17	3,72
o-Xylene	2,25	2,30	2,05	2,21	2,13	2,19	4,53

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	10,00	10,02	10,06	10,20	10,09	10,07	0,78
Toluene	32,45	32,61	32,87	32,90	32,98	32,76	0,68
Ethyl-benzene	6,51	6,59	6,55	6,65	6,68	6,60	1,06
m-Xylene	6,12	6,08	6,07	6,09	6,14	6,10	0,48
o-Xylene	5,93	6,28	5,79	6,18	6,23	6,08	3,48

CINQUIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	26,90	27,22	27,32	26,90	27,16	27,10	0,71
Toluene	87,89	88,16	88,35	89,74	89,90	88,81	1,06
Ethyl-benzene	26,65	26,81	26,91	26,93	27,06	26,87	0,57
m-Xylene	24,61	24,99	25,18	25,22	25,28	25,06	1,09
o-Xylene	26,19	26,25	26,31	26,36	26,46	26,31	0,39

CINQUIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	26,90	27,22	27,32	26,90	27,16	27,10	0,71
Toluene	87,89	88,16	88,35	89,74	89,90	88,81	1,06
Ethyl-benzene	26,65	26,81	26,91	26,93	27,06	26,87	0,57
m-Xylene	24,61	24,99	25,18	25,22	25,28	25,06	1,09
o-Xylene	26,19	26,25	26,31	26,36	26,46	26,31	0,39

QUATRIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	10,24	10,09	10,15	10,11	10,25	10,17	0,72
Toluene	33,77	33,86	34,27	33,80	34,00	33,94	0,60
Ethyl-benzene	6,60	6,78	6,60	6,72	6,66	6,67	1,17
m-Xylene	6,22	6,18	6,19	6,09	6,20	6,18	0,81
o-Xylene	6,28	6,22	6,39	5,98	6,08	6,19	2,62

TROISIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	5,04	4,99	4,98	4,97	5,07	5,01	0,86
Toluene	17,33	17,36	17,28	17,13	17,49	17,32	0,75
Ethyl-benzene	2,57	2,64	2,58	2,34	2,65	2,56	4,92
m-Xylene	2,45	2,30	2,39	2,31	2,35	2,36	2,61
o-Xylene	2,44	2,26	2,18	2,38	2,25	2,30	4,58

DEUXIEME NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	2,79	2,74	2,86	2,78	2,79	2,79	1,55
Toluene	9,81	9,81	9,78	9,71	9,79	9,78	0,42
Ethyl-benzene	1,15	1,28	1,12	1,22	1,13	1,18	5,78
m-Xylene	1,12	0,99	1,04	1,14	1,01	1,06	6,29
o-Xylene	1,03	1,04	1,11	1,09	1,04	1,06	3,36

PREMIER NIVEAU DE CONCENTRATION

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	0,47	0,44	0,44	0,40	0,48	0,45	7,02
Toluene	1,56	1,46	1,44	1,33	1,39	1,44	5,96
Ethyl-benzene	0,15	0,15	0,39	0,16	0,07	0,18	65,62
m-Xylene	0,24	0,24	0,05	0,13	0,21	0,17	47,50
o-Xylene	0,00	0,21	0,01	0,11	0,09	0,08	101,57

NIVEAU DE CONCENTRATION ZERO

Compound	Estimated Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						écart type (%)
	injection 1	injection 2	injection 3	injection 4	injection 5	Moyenne	
Benzene	0,04	0,01	0,02	0,00	0,02	0,02	82,40
Toluene	0,04	0,01	0,03	0,00	0,02	0,02	79,06
Ethyl-benzene	0,06	0,06	0,03	0,00	0,00	0,03	100,00
m-Xylene	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01	69,72
o-Xylene	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	122,47

<p style="text-align: center;">ANNEXE IX</p> <p style="text-align: center;">PROGRAMME DU STAGE BTX</p>
--

PREMIERE JOURNEE

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

Initiation à la chromatographie gazeuse

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

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

Initiation pratique à la chromatographie gazeuse

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

ANNEXE IX – PROGRAMME DU STAGE BTX

DEUXIEME JOURNEE

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

L'analyseur BTX

- Description détaillée de l'analyseur
- Principe de fonctionnement : présentation des différentes étapes et commentaires du 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

ANNEXE IX – PROGRAMME DU STAGE BTX

TROISIEME JOURNEE

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

L'analyseur BTX

Présentation des résultats de l'évaluation

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

**Extrait de l'annexe technique de la convention avec le
MEDD relative aux travaux LCSQA 2005**

SURVEILLANCE DU BENZENE ET DES COV

OBJECTIFS

- Réaliser un bilan concernant la surveillance du benzène dans les AASQA
- Vérifier que les mesures réalisées en France répondent bien à la Directive européenne et suivent les prescriptions contenues dans les normes CEN
- Recenser les problèmes techniques rencontrés
- Contribuer à l'amélioration de la qualité des mesures
- Aide technique pour le fonctionnement des analyseurs de COV

TRAVAUX ANTÉRIEURS ET EN COURS

- Nous avons testé en laboratoire et sur site urbain les analyseurs BTX Chrompack, BTX 61M et VOC 71M Environnement SA, GC 855 Syntech, AirmoVOC Chromato-Sud et Seres. Ces appareils ont été mis en parallèle avec l'analyseur de COV Perkin Elmer. Les résultats de ces tests de performances ont fait l'objet de rapports qui ont été diffusés.
- neuf stages ont été organisés de 1998 à 2004 dont deux en 2004, cinquante deux personnes des AASQA ont déjà été formées à l'utilisation des analyseurs BTX.
- L'étude des méthodes de l'étalonnage des analyseurs BTX a été réalisé. Les différentes techniques d'étalonnage ont été étudiées afin d'apporter des éléments indispensables aux réseaux de surveillance qui commencent à être équipés en analyseurs BTX
- Dans le cadre du programme ADEME de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés dans quelques réseaux de surveillance de la qualité de l'air. L'EMD a mis son expérience au service de la formation et de l'assistance du personnel des réseaux. Suite à l'installation du matériel par le fournisseur, nos interventions ont consisté à vérifier le bon fonctionnement de l'outil analytique, à mettre en place de la technique d'étalonnage et la procédure de validation des données. Dans ce cadre, la réception technique d'un analyseur de COV a été réalisée sur le site de Feyzin (GIERSA) au cours de l'année 2004.
- Au cours de l'année 2004, une réunion utilisateurs a eu lieu avec l'ensemble des réseaux équipés, l'INERIS et l'EMD afin de faire le point sur les résultats de l'exercice d'intercomparaison conduit en 2003/2004, le fonctionnement des analyseurs, les éventuelles difficultés rencontrées.
- Des travaux ont été conduits depuis plusieurs années en vue de valider l'utilisation des échantillonneurs passifs (de type « Radiello) en vue de la mesure des BTEX.

TRAVAUX PROPOSÉS

- Un bilan des mesures (technique utilisée, fréquence de mesure) réalisées en France concernant la mesure des BTEX et plus particulièrement du benzène sera réalisé sachant que la surveillance des BTEX est conduite depuis plusieurs années au sein des AASQA à l'aide de plusieurs techniques (tubes passifs de différents type, analyseurs automatiques) . Il s'agira de préciser dans quelles conditions ces techniques sont utilisées et quels sont les problèmes rencontrés. Il conviendra également de vérifier la cohérence des mesures réalisées en France avec les objectifs de la Directive européenne et les exigences des normes CEN nombreuses en ce qui concerne la mesure du benzène (PR NF EN 145662-1(2003), PR NF EN 14662-2 (2003), PR NF EN 1466-4 (2003), PR NF EN 14662-5 (2003), PR NF EN 14662-3 (2003)). Les travaux seront exposés et discutés au sein d'un groupe de travail dont l'animation sera assurée par l'EMD.
- 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 et COV.
- Préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer avec une périodicité d'environ 6 mois, aide au diagnostics lors de problèmes de fonctionnement des outils analytiques.
- Vérification des teneurs en COV des mélanges gazeux étalon lorsque des dérives ou des écarts par rapport aux teneurs certifiées sont observés.
- ***Participation à un exercice d'intercomparaison européen portant sur le benzène.***
- Participation à l'exercice d'intercomparaison portant sur les tubes à diffusion BTEX organisé par l'INERIS.

COLLABORATIONS

- Réseaux de surveillance de la qualité de l'air.
- INERIS.
- MATE, ADEME
- Fournisseurs d'étalons