



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance du benzène

Décembre 2010

Programme 2010

S. FABLE / L. CHIAPPINI





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'École 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, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils 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 au MEDDTL et 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



Mesure du benzène

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Surveillance du benzène

Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)

2010

S. FABLE, L. CHIAPPINI

Ce document comporte 14 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Sébastien FABLE Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Martine RAMEL
Qualité	Technicien Unité CIME Ingénieur Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	6
1. INTRODUCTION	7
2. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU PRELEVEUR MCZ	7
2.1 Présentation générale	7
2.2 Avantages	8
2.3 Inconvénients	8
3. EVALUATION DES PERFORMANCES DU MCZ EN ATMOSPHERE SIMULEE	9
3.1 Organisation des essais	9
3.2 Suivi de la concentration en benzène générée dans la chambre	9
4. RESULTATS	10
4.1 Suivi de la concentration en benzène générée dans la chambre	10
4.1.1 Suivi en continu	10
4.2 Mesure des concentrations en benzène par le préleveur MCZ	10
5. MISSIONS DIVERSES DU LCSQA DANS LE CADRE DE L'APPLICATION DE LA DIRECTIVE POUR LA SURVEILLANCE DU BENZENE EN AIR AMBIANT	12
5.1 Organisation d'une journée d'échanges utilisateurs-constructeur	12
5.2 Organisation d'une journée technique préleveurs HAM BTEX.....	13
6. CONCLUSIONS	13
7. LISTE DES ANNEXES	14

RESUME

Conformément aux exigences de la Directive Européenne intégrée (2008/50/CE), certaines AASQA réalisent des prélèvements de benzène par pompage sur tubes à l'aide de préleveurs depuis déjà quelques années, d'autres ont commencé à s'équiper au cours de l'année 2009.

Dans ce contexte, le LCSQA accompagne les AASQA lors de l'équipement et la mise en œuvre de préleveurs actifs en les conseillant en application du guide de recommandations rédigé dans le cadre du GT benzène (mesure de débit, d'installation des tubes, précautions analytiques...), assurant le lien entre constructeurs et utilisateurs, prospectant continuellement afin d'identifier de nouveaux systèmes de prélèvement.

Ainsi, au cours de l'année 2010, les travaux sur le benzène se sont entièrement tournés vers le prélèvement actif par pompage sur tube en :

- **Testant un préleveur commercialisé par la société ECOMESURE (MCZ).**

Cinq semaines d'essai ont été menées en atmosphère simulée dans la chambre d'exposition de l'INERIS, dans les conditions standard (20°C, 50 % d'humidité relative, 1 m s⁻¹ de vitesse de vent et 5 µg m⁻³ de benzène). Au cours de ces cinq semaines, une régulation correcte du débit de prélèvement avec des dérives inférieures aux 5 % exigés par la norme NF EN 14 662-1 a pu être constatée. Le préleveur a cependant présenté des différences de mesure entre les deux tubes. Malgré la reproductibilité médiocre entre les deux tubes prélevés simultanément, les résultats exploitables obtenus sont en bon accord avec les deux autres systèmes utilisés avec des valeurs de dispersion comprises entre 0.3 et 7 %. Il est possible, pour expliquer la différence entre les deux mesures, d'incriminer la présence de fuite ou le positionnement de la chambre d'insertion, une mauvaise régulation du débit au cours du temps. L'appareil est en cours de tests chez le fournisseur et les résultats de ces tests sont attendus pour conclure sur les performances du préleveur pour la surveillance du benzène en air ambiant.

- **Organisation d'une journée d'échanges entre utilisateurs et constructeurs**

Cette journée a été organisée afin de faire le point sur l'utilisation des préleveurs au sein des AASQA, sur les problèmes techniques rencontrés sur le terrain et les moyens de les résoudre.

- **Implication dans les travaux menés par les AASQA afin de mettre au point leur propre préleveur**

Malgré l'effort de discussion mené lors de la journée utilisateur et les travaux d'amélioration réalisés par les constructeurs pour palier les dysfonctionnements rencontrés lors de l'utilisation des préleveurs, il semblerait que la tendance soit plutôt en faveur du développement de préleveurs par les AASQA, en particulier pour des raisons économiques. Dans ce contexte, il est évident que le LCSQA se doit d'accompagner les réseaux dans cette démarche en testant par exemple les préleveurs ainsi développés.

1. INTRODUCTION

Les AASQA sont inscrites depuis 2008, conformément aux exigences de la directive européenne intégrée 2008/50/CE, dans un processus visant à s'équiper en préleveurs actifs pour la surveillance du benzène en air ambiant. Le LCSQA les accompagne lors de l'équipement et de la mise en œuvre de préleveurs actifs en les conseillant en application du guide de recommandations : procédure de mesure de débit, d'installation des tubes de prélèvement, précautions analytiques..., assurant le lien entre constructeurs et utilisateurs, prospectant continuellement afin d'identifier de nouveaux systèmes de prélèvement.

Dans ce contexte, un travail de veille sur les appareils de prélèvement actif déjà utilisés ou développés dans les AASQA ou existant sur le marché, est engagé. Un préleveur séquentiel commercialisé par Ecomesure (MCZ) a ainsi été testé sur la chambre d'exposition de l'INERIS, dans les conditions standards ($5 \mu\text{g m}^{-3}$ de benzène, 50 % d'humidité et 20 °C), pendant 5 semaines.

2. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU PRELEVEUR MCZ

2.1 PRESENTATION GENERALE

Se présentant sous la forme d'une boîte de dimensions 45*32*22 cm, le préleveur MCZ est constitué de :

- deux entrées d'air pour la prise d'échantillon (Figure 1)
- deux chambres d'insertion (Figure 1) pour les tubes
- deux régulateurs de débit massiques (RDM) de 30 ml (modulables)
- une pompe interne
- un PC intégré avec écran tactile
- une sortie USB permettant la récupération des données de prélèvement

Le prélèvement s'effectue sur une voie ou l'autre mais peut également se faire sur les deux voies simultanément de façon continue, les deux RDM étant indépendants. Le débit peut être différent d'une voie à l'autre allant de 10 à 30 mL min⁻¹.

Son coût s'élève à 7600 euros environ.



Figure 1: Photographies du modèle MCZ commercialisé par ECOMESURE (à gauche, mallette ouverte, à droite, mallette fermée)

2.2 AVANTAGES

Modèle simple, compact et transportable, l'utilisation du MCZ est aisée et intuitive (logiciel simple et convivial).

L'utilisateur, par le biais du logiciel, définit simplement les paramètres régissant le prélèvement : date, durée, débit...

Les deux voies d'échantillonnage permettent de prélever sur deux tubes simultanément, assurant ainsi une marge de sécurité en cas de problème sur l'un des tubes. Différents types de supports peuvent évidemment être employés.

De plus, un suivi en temps réel du volume prélevé et du débit de prélèvement est possible.

L'appareil enregistre tout événement survenu au cours de la prise d'échantillon. Par exemple, en cas de coupure de courant, il redémarre automatiquement et permet d'accéder au volume réellement prélevé sur les tubes

2.3 INCONVENIENTS

Une fois les entrées échantillons connectées, il n'est plus possible de fermer complètement la valise. De plus, ces entrées échantillons sont configurées uniquement pour du tube teflon de diamètre interne fixe 4*6,4mm (les lignes de prélèvement étant généralement en quart de pouce).

3. EVALUATION DES PERFORMANCES DU MCZ EN ATMOSPHERE SIMULEE

3.1 ORGANISATION DES ESSAIS

Afin d'évaluer les performances du préleveur MCZ, des essais ont été menés dans la chambre d'exposition de l'INERIS. Cette chambre se présente sous la forme d'une enceinte en verre Pyrex de 150 L, non étanche mais en légère surpression afin que l'air ambiant de la pièce ne perturbe pas le milieu généré. Elle est reliée à un circuit de production d'air zéro (air sec dont tous les composés autres que les gaz constituant de l'air ont été éliminés) d'un débit maximal de 240 L h⁻¹, à un circuit de production d'air humide d'un débit maximal de 120 L h⁻¹, ainsi qu'à deux circuits d'entrée des polluants, l'un d'un débit maximal de 10 mL min⁻¹ l'autre de 20 mL min⁻¹.

Le contrôle du débit de chaque entrée se fait à l'aide de régulateurs de débits massiques (RDM), préalablement étalonnés, dont la consigne peut être réglée entre 0 et 100%.

Ce moyen d'essai permet de recréer et de maîtriser les conditions environnementales telles que la concentration en polluants, la température, l'humidité relative ou la vitesse de vent.

Les concentrations en polluants dans la chambre sont générées à partir d'une bouteille certifiée, contenant les polluants dans les proportions souhaitées, et en réglant le débit d'entrée (dans ce cas, mélange de BTEX à 5 ppm en benzène). La température est régulée grâce à un bain thermostaté d'un mélange eau - éthylène glycol (30-70). La chambre est munie de sondes amovibles permettant le contrôle de la pression, de la température et de l'humidité en continu.

Les essais ont été réalisés pendant cinq fois une semaine, du 02 mars au 07 mai 2010, dans les conditions dites standards à savoir :

- T°C : 20°C
- Humidité relative : 50 %
- Vitesse de vent : 1 m s⁻¹
- Concentration en benzène : 5 µg m⁻³

3.2 SUIVI DE LA CONCENTRATION EN BENZENE GENEREE DANS LA CHAMBRE

Afin d'évaluer en permanence la concentration en benzène générée dans la chambre d'exposition tout au long de l'essai, une méthode de mesure active en continu a été mise en œuvre, un analyseur de BTEX en continu C6-C12 de chez Chromatotec.

Ce système est prévu pour l'analyse en continu des composés de 6 à 12 carbones, détectables en FID. Il fournit une concentration en benzène toutes les quinze minutes.

4. RESULTATS

4.1 SUIVI DE LA CONCENTRATION EN BENZENE GENEREE DANS LA CHAMBRE

4.1.1 SUIVI EN CONTINU

Le tableau et la figure ci-dessous présentent le suivi des concentrations en benzène dans la chambre d'exposition, moyennées par semaine. La concentration générée est restée stable sur l'ensemble des cinq semaines. Notons pour information que sur l'ensemble des données quart-horaires obtenues pendant les cinq semaines d'essai, la concentration en benzène était de $4.60 \pm 0.70 \mu\text{g m}^{-3}$.

	Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
semaine1	4,65	±	0,70
semaine2	4,63	±	0,69
semaine3	4,65	±	0,70
semaine4	4,57	±	0,69
semaine5	4,49	±	0,67
moyenne	4,60		
ecart type	0,07		
variation	1,49%		

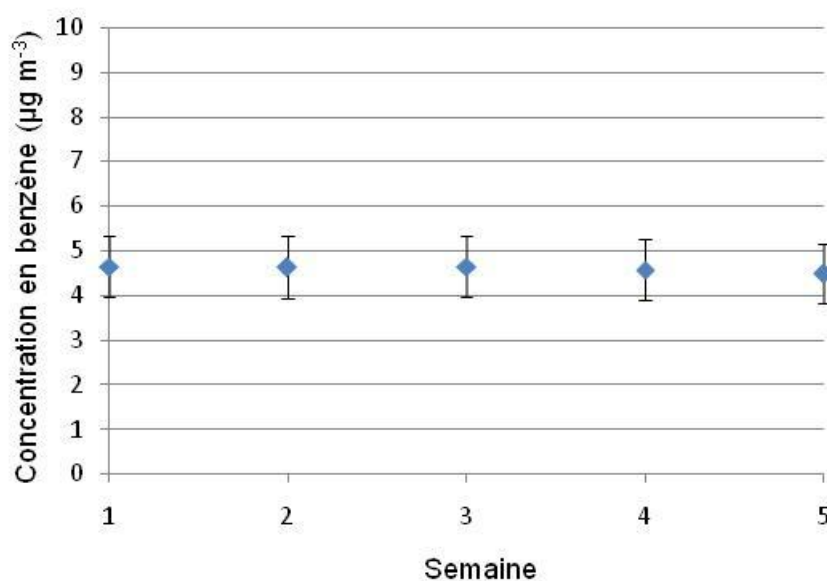


Tableau 1 et Figure 2: Données issues des mesures en continu, concentrations moyennes en benzène par semaine

4.2 MESURE DES CONCENTRATIONS EN BENZENE PAR LE PRELEVEUR MCZ

Le tableau ci-dessous présente les concentrations en benzène mesurées à l'aide du préleveur MCZ ainsi que la dérive du débit de prélèvement entre le début et la fin.

Tableau 2 : Concentrations en benzène ($\mu\text{g m}^{-3}$) mesurées chaque semaine et pour chaque voie du préleveur MCZ

	Dérive débit		Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
	Voie 1	voie 2	Voie 1	Voie 2	Moyenne
semaine1	3,02%	3,91%	$4,19 \pm 0,41$	$0,15 \pm 0,01$	
semaine2	0,79%	1,04%	$2,19 \pm 0,21$	$0,11 \pm 0,01$	
semaine3	0,79%	0,18%	$4,21 \pm 0,42$	$4,05 \pm 0,40$	$4,13 \pm 0,41$
semaine4	1,46%	0,29%	$2,20 \pm 0,22$	$4,55 \pm 0,45$	
semaine5	1,18%	0,89%	$4,61 \pm 0,46$	0,00	

Bien que la dérive reste inférieure aux exigences de la norme, seule une semaine sur les cinq présente des résultats satisfaisants avec une reproductibilité correcte des valeurs données par les deux tubes. Il est difficile d'expliquer ce dysfonctionnement touchant arbitrairement l'une ou l'autre des deux voies.

Le tableau ci-dessous présente une comparaison des résultats donnés par l'ensemble des moyens de mesure mis en œuvre. Lorsque les deux tubes prélevés simultanément présentent des valeurs similaires, la moyenne des deux est considérée. Lorsque les deux valeurs diffèrent, seule la valeur en cohérence avec les concentrations générées dans la chambre est prise en compte et notée*.

Tableau 3 : Comparaison des résultats donnés par l'analyseur en continu et le préleveur MCZ

	Analyseur en continu	MCZ	Moyenne	Ecart-type	Dispersion
semaine1	4,65	4,19*	4,42	0,32	7,36 %
semaine2	4,63	-	4,63		
semaine3	4,65	4,13	4,39	0,36	8,38%
semaine4	4,57	4,55*	4,56	0,01	0,31%
semaine5	4,49	4,61*	4,55	0,01	1,86%

Malgré la reproductibilité médiocre entre les deux tubes prélevés simultanément, les résultats exploitables obtenus sont en bon accord avec les deux autres systèmes utilisés, les valeurs de dispersion étant comprises entre 0.3 et 7 %. Il est possible, pour expliquer la différence entre les deux mesures, d'incriminer le tube de prélèvement lui-même qui pourrait être endommagé ou vieillissant, le suivi de la vie d'un tube (nombre de thermodésorptions, d'analyses, de prélèvements...) étant peu aisé. Cette raison seule ne semble cependant pas suffisante pour expliquer la totalité des mesures insatisfaisantes. Des fuites pendant le prélèvement, un mauvais positionnement de la chambre d'insertion, une mauvaise régulation du débit au cours du temps, pourraient également être invoqués.

Ces résultats ont été communiqués au constructeur. Des tests sont en cours pour tenter d'expliquer ces dysfonctionnements. A ce jour, les résultats ne nous ont pas été communiqués et sont attendus pour conclure sur les performances du préleveur pour la surveillance du benzène en air ambiant

Ces résultats ne remettent pas en cause l'emploi de la mesure par pompage sur tube pour la surveillance du benzène, les travaux devant se poursuivre en ce sens en 2011.

5. MISSIONS DIVERSES DU LCSQA DANS LE CADRE DE L'APPLICATION DE LA DIRECTIVE POUR LA SURVEILLANCE DU BENZENE EN AIR AMBIANT

5.1 ORGANISATION D'UNE JOURNEE D'ECHANGES UTILISATEURS-CONSTRUCTEUR

Conformément aux exigences de la Directive Européenne intégrée, certaines AASQA réalisent des prélèvements de benzène à l'aide de préleveurs depuis déjà quelques années, d'autres ont commencé à s'équiper au cours de l'année 2009.

Des retours d'expérience ont fait état de dysfonctionnements de certains préleveurs ainsi que de difficultés à maîtriser les débits de prélèvement.

Dans ce contexte, il a donc semblé indispensable de faire l'état des lieux des préleveurs existants dans les AASQA (commerciaux, développés ou en cours de développement dans les AASQA...) ainsi que des problèmes techniques rencontrés lors de leur mise en œuvre sur le terrain, travail faisant partie du programme LCSQA 2009.

Ainsi, une enquête a été réalisée auprès de l'ensemble des AASQA au cours du mois d'octobre 2009. Cette enquête a permis de valider l'organisation d'une « journée utilisateur » avec les fabricants des préleveurs pour :

- **Recenser les préleveurs** en fonctionnement dans les réseaux de mesure, qu'ils soient commerciaux ou développés en interne.
- **Identifier les difficultés techniques** liées à l'emploi de ces préleveurs.
- **Définir les attentes** face à ces difficultés et aux **voies d'amélioration techniques** des préleveurs existants.

Cette journée a été organisée dans les locaux parisiens de l'INERIS le 02 mars 2010.

Une des conclusions majeures de cette journée était que les préleveurs disponibles sur le marché peuvent être utilisés pour la surveillance du benzène mais que pour ce faire, il est nécessaire :

- de suivre les préconisations du guide de recommandations,
- d'utiliser les préleveurs conformément à ce pourquoi ils ont été développés (surveillance du benzène en air ambiant, utilisation du préleveur en station de mesure fixe, prélèvements sur 7 jours à 10 mL min⁻¹),
- de respecter les préconisations du constructeur concernant les opérations de maintenance indispensables à leur bon fonctionnement (contrôle, étalonnage des RDM, changements des filtres de protection des RDM, changement des joints...).

Il est également rappelé l'importance de faire remonter aux constructeurs mais également au LCSQA, les difficultés rencontrées sur le terrain lors de la mise en œuvre des appareils afin que des journées d'échanges de ce type puissent être organisées.

Le compte rendu de cette journée est donné en annexe 2. L'ordre du jour ainsi que les présentations sont disponibles sur le site du LCSQA (<http://www.lcsqa.org/polluants/accueil/c6h6/journee-echanges-benzene-du-02-03-10>).

5.2 ORGANISATION D'UNE JOURNEE TECHNIQUE PRELEVEURS HAM BTEX

Une journée de discussions techniques a été organisée par AIRPARIF suite à une demande émanant de la Commission de Suivi Benzène/HAP/Métaux du 06 mai 2010 concernant la construction de préleveurs actifs benzène par les AASQA. La crainte majeure de la CS résidait en l'éventualité de la multiplication des types de préleveurs développés dans le cas où chaque AASQA se déciderait à construire son propre préleveur indépendamment des travaux menés jusqu'à présent et dans les autres AASQA. Rappelons en effet que l'association AIRPARIF utilise depuis 2007 un préleveur développé dans ses laboratoires, ce préleveur ayant été testé par le LCSQA simultanément avec les autres préleveurs présents sur le marché en 2007.

L'objectif de cette journée était donc de présenter aux AASQA souhaitant construire leur préleveur actif benzène, celui conçu et réalisé par AIRPARIF.

Dans ce contexte de mise en commun des connaissances et compétences, trois types de préleveurs respectant les exigences de la directive Benzène (2008/50/CE), du guide de recommandation du GT benzène et de la norme NF EN 14662-1, seront présentés au CPT d'ici la fin de l'année 2010, afin d'être testés par le LCSQA en 2011.

Le CR de cette journée est donné en annexe 3.

6. CONCLUSIONS

Au cours de l'année 2010, les travaux de l'INERIS au sein du LCSQA sur le benzène se sont entièrement tournés vers le prélèvement actif par pompage sur tube en :

- Faisant le point sur l'utilisation des préleveurs au sein des AASQA
- Faisant le point sur les problèmes techniques rencontrés sur le terrain
- Organisant une journée d'échanges entre les utilisateurs de préleveurs et un constructeur
- S'impliquant dans les travaux menés par les AASQA afin de mettre au point leur propre préleveur
- Testant un préleveur commercialisé par ECOMESURE.

Ce dernier a démontré au cours des cinq semaines d'essai une régulation correcte du débit de prélèvement avec des dérives inférieures aux 5 % exigés par la norme. Il a cependant présenté des différences de mesure entre les deux tubes, différences pouvant être partiellement expliquées par le niveau de vieillissement du tube, la présence de fuite ou le positionnement de la chambre d'insertion.

Ce type de dysfonctionnement entre dans la liste des dysfonctionnements communément rencontrés par les utilisateurs de préleveur sur le terrain. Malgré l'effort de discussion lors de la journée utilisateurs et les travaux d'amélioration menés par les constructeurs pour faire évoluer les préleveurs, il semblerait que la tendance soit plutôt en faveur du développement de préleveur par les AASQA, en particulier pour des raisons économiques. Un préleveur fait « maison » peut en effet coûter jusqu'à trois fois moins cher qu'un préleveur commercial. Dans ce contexte, il est évident que le LCSQA se doit d'accompagner les réseaux dans cette démarche en testant par exemple les préleveurs ainsi développés.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Fiche LCSQA 2010	4
Annexe 2	CR de la journée d'échanges utilisateurs-constructeur du 02 mars 2010	5
Annexe 3	CR de la journée technique préleveur HAM BTEX du 30 juin 2010	3

THEME 4 : Métrologie - Benzène / HAP / Métaux

ETUDE N° 4/1 : SURVEILLANCE DU BENZENE

Responsable de l'étude : EMD

en collaboration avec : INERIS et LNE

Objectif

L'objectif de ces travaux est de poursuivre les actions initiées il y a quelques années et destinées à améliorer et à vérifier la qualité des techniques de mesure du benzène existantes, à les adapter aux besoins des AASQA, et à examiner leur conformité aux exigences de la directive.

Contexte et travaux antérieurs

Depuis 2006, des travaux ont porté sur la mise au point et l'évaluation des performances de la méthode d'échantillonnage actif sur des tubes remplis de Carbopack X, en suivant les prescriptions de la norme 14 662-1. Ces travaux ont permis de développer une méthode permettant l'échantillonnage actif du benzène sur des durées de l'ordre de 7 jours (établissement du volume de claquage, développement d'une méthode d'analyse et évaluation des incertitudes liées à cette méthode, tests sur le terrain de différents dispositifs d'échantillonnage actifs....).

Des travaux ont également été menés depuis plusieurs années sur l'utilisation de l'échantillonnage passif pour la mesure du benzène dans l'air ambiant et en particulier un programme complet d'évaluation (en chambre d'exposition et sur site) du tube Radiello (Code 145) et du tube axial Perkin Elmer pour la mesure des BTEX a été réalisé.

Un premier exercice d'intercomparaison a été organisé en 2008 pour tester la capacité des laboratoires à analyser des prélèvements actifs réalisés sur des échantillonneurs de Carbopack X : ceci a été réalisé en leur faisant analyser des tubes de Carbopack X chargés en benzène par voie gazeuse à partir d'un mélange gazeux de référence gravimétrique du LNE.

En 2009, le même type d'exercice d'intercomparaison a été organisé pour les prélèvements passifs effectués sur des échantillonneurs de Carbograph 4 (Radiello) : les laboratoires ont analysé des tubes de Carbograph 4 chargés en benzène et en toluène par voie gazeuse comme précédemment.

Travaux proposés pour 2010

Assurance qualité (LNE)

Les AASQA effectuent régulièrement des prélèvements de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air ambiant sur des échantillonneurs actifs ou passifs qui sont ensuite analysés par des laboratoires d'analyse.

Pour tester les capacités d'analyse de ces laboratoires, les AASQA ont souhaité que des exercices d'intercomparaison soient organisés régulièrement pour la mesure des BTEX avec les échantillonneurs passifs et actifs. Dès 2008, de premiers exercices d'intercomparaison ont été réalisés en faisant analyser par les laboratoires, des tubes chargés en benzène et toluène par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques du LNE. Les autres composés organiques volatils couramment analysés comme l'éthylbenzène et les xylènes n'ont pas été pris en compte.

De plus, ces premiers exercices ont conduit à tester les tubes de Carbopack X et de Carbograph 4. Cependant, pour être conforme au guide de recommandation sur la

mesure du benzène dans l'air ambiant, les tubes de Carbopack B doivent également être testés.

Pour pérenniser ces exercices d'intercomparaison, il est proposé de les organiser tous les 2 ans à l'image de ce qui est actuellement effectué dans le cas des métaux, des HAP, des polluants classiques (NO, O₃...).

Pour pouvoir organiser dès 2011 une campagne d'intercomparaison conforme au guide de recommandation sur la mesure du benzène dans l'air ambiant, le LNE propose de finaliser en 2010, les procédures de dopage des tubes pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) et pour l'ensemble des échantillonneurs recommandés par le LCSQA.

Ces procédures comprennent une partie de chargement des tubes avec un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE et une partie analytique en chromatographie en phase gazeuse avec FID qui permet de valider le chargement des tubes. L'ensemble de la méthode sera validée par comparaison avec des tubes chargés par un autre laboratoire national de métrologie (par exemple, VSL).

Ceci permettra de disposer des tubes chargés suivants :

- des échantillonneurs actifs de type Carbopack X chargés en BTEX,
- des échantillonneurs passifs de type Radiello – Carbograph 4 chargés en BTEX,
- des échantillonneurs passifs de type Perkin-Elmer – Carbopack B chargés en BTEX.

Lors de la future campagne 2011, ces tubes seront envoyés aux différents laboratoires afin de tester leur capacité à analyser différents types d'échantillonneurs susceptibles d'être utilisés par les AASQA pour effectuer leurs prélèvements.

Cette campagne sera ensuite organisée tous les 2 ans comme ce qui est déjà effectué pour les polluants classiques, les HAP, les métaux...

Méthode de référence (échantillonnage actif) (EMD et INERIS)

- Au cours de l'année 2009, une campagne de terrain de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR a été organisée avec deux préleveurs différents : l'un équipé d'une membrane Nafion et l'autre sans membrane Nafion afin d'évaluer l'utilité de la mise en place d'une membrane sur les préleveurs fonctionnant sur des sites comparables en termes de conditions environnementales. Suite aux premiers résultats obtenus lors de cette campagne, il apparaît intéressant de poursuivre la mesure en parallèle pendant une durée de l'ordre de 6 mois de manière à consolider les résultats obtenus sur une période où des conditions météorologiques différentes devraient être observées (action EMD).

- Etant donné les écarts observés lors des tests de conservation des cartouches remplies de

500mg de Carbopack X menés en 2008 entre des durées de stockage de 30 et de 90 jours, en 2010, des tests de conservation seront menés dans les mêmes conditions de stockage mais pendant une durée de stockage de 60 jours (action EMD).

- Les AASQA sont inscrites depuis 2008, conformément aux exigences de la directive européenne intégrée, dans un processus visant à s'équiper en préleveurs actifs pour la mesure du benzène. L'INERIS se propose d'accompagner les AASQA lors de l'équipement et la mise en oeuvre de préleveurs actifs en les conseillant pour l'application du guide de recommandations :procédure de mesure de débit, d'installation des tubes de prélèvement, précautions analytiques....(action INERIS).

- Un travail de veille sur les appareils de prélèvement actif existant sur le marché est également proposé. Un préleveur séquentiel commercialisé par Ecomesure sera dans ce cadre testé sur la chambre d'exposition de l'INERIS, dans les conditions standards (5 µg.m⁻³ de benzène, 50 % d'humidité et 20 °C) (action INERIS).

Méthode indicative (échantillonnage passif) (EMD)

En 2008, une campagne d'intercomparaison, réalisée à la station de L'Hôpital-Mairie de l'association Atmo Lorraine-Nord et impliquant les trois techniques de mesure du benzène

(prélèvement actif sur tube de Carbopack X, échantillonneurs passifs Perkin Elmer et Radiello et analyseurs automatiques BTEX Chromatotec/FID) a montré des résultats contrastés pour le tube Radiello avec des mesures estivales en assez bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques (Incertitude élargie de 30 % à 5 µg.m⁻³) et à l'inverse des mesures hivernales qui présentent une forte sous-estimation. L'origine de cette sous-estimation a été identifiée comme étant des dépôts d'eau (gel, rosée) sur l'échantillonneur passif liés à des conditions météorologiques particulières (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%). L'EMD propose en 2010 de réaliser une série d'expositions de tubes Radiello sous ces conditions défavorables en chambre d'exposition. On recherchera des conditions analytiques (splits) mieux adaptées à l'analyse de ces échantillons exposés.

Séminaire LCSQA de mars 2010

Finalisation de la rédaction d'un document "guide de surveillance" portant à la fois sur la stratégie de mesure du benzène (en lien avec le GT stratégie et le zonage) mais aussi sur les recommandations concernant les différentes techniques de mesure du benzène selon les objectifs visés pour la préparation du séminaire LCSQA prévu en mars 2010.

Problématique air intérieur (INERIS)

A l'issue du Grenelle de l'Environnement en 2007 qui a acté le principe de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les lieux clos ouverts au public, le LCSQA a été missionné dès 2008 pour travailler sur les polluants pouvant faire l'objet d'une surveillance et en particulier ceux pour lesquels des valeurs de référence "court-terme" (exposition aiguë) et/ou "long-terme" (exposition chronique) ont été établies par l'AFSSET. C'est le cas du benzène, composé pour lequel trois valeurs guides long terme, une intermédiaire et une court terme ont été établies¹. Dans ce contexte, une étude bibliographique portant sur la mesure du benzène en air intérieur est proposée. Elle permettrait de faire un état des lieux des concentrations communément mesurées dans les lieux publics dans lesquels les AASQA pourraient intervenir et de cibler ainsi l'environnement potentiellement concerné par une surveillance. Cette étude sera à mettre en perspective d'une part avec le travail de veille mené par l'INERIS sur les études et les projets de recherche sur la thématique air intérieur en France et à l'étranger et d'autre part avec les résultats de la campagne école initiée en septembre 2009 et au cours de laquelle le benzène et le formaldéhyde seront mesurés dans plus de 150 écoles en France.

Mesure des COV précurseurs de l'ozone (EMD)

Préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer des AASQA avec une périodicité d'environ 6 mois

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude	Surveillance du benzène
Personne responsable de l'étude	Nadine LOCOGE (EMD), Laura CHIAPPINI (INERIS) et Marie-Caroline SCHBATH (LNE)
Travaux	pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 200 INERIS : 400 EMD : 500
Heures de technicien	LNE : 600 INERIS : 200 EMD : 600
Document de sortie attendu	Rapports d'étude + guide de recommandations finalisé pour la mesure du benzène
Lien avec le tableau de suivi CPT	Demande AASQA 2008
Lien avec un groupe de travail LCSQA	CS HAP/Métaux/Benzène
Matériel acquis pour l'étude	LNE : Bouteilles de gaz vides, tubes VSL, tubes vides, Molbloc + Molbox EMD : désorbeur thermique

Annexe 2 : Compte rendu de la journée d'échanges utilisateurs – constructeurs de préleveurs pour la surveillance du benzène en air ambiant

Journée d'échanges utilisateurs

PRELEVEURS ACTIFS BENZENE

2 mars 2010

COMPTE RENDU

PARTICIPANTS

ADEME : Gilles Aymoz

Représentant de la société TERA Environnement : Pascal Kaluzny

Représentant du LCSQA

LCSQA/INERIS : Laura Chiappini, Sébastien Fable, Fabrice Godefroy

LCSQA/EMD : Thierry Léonardis, Nadine Locoge, François Mathé

Représentants AASQA

Air APS : Sébastien Pardo

Air Breiz : Joël Graal

Air Languedoc Roussillon : Didier Martinez

Air Normand : Sébastien Lemeur

Air Pays de la Loire : Gilles Levigoureux

ASPA : Eric Herber, Alexandre Scheid

Atmo Champagne-Ardenne : Anne Arounothay, Stéphane Noel

Atmo Picardie : Emmanuel Robert

Atmo Poitou Charentes : Regis Piet

Atmo Nord Pas de Calais : Vincent Pouchain

Atmo Rhône Alpes : Emmanuel Moussu

LIG'AIR : Florent Hosmalin

MADININAIR : Olivier Noteuil

ORAMIP : Emmanuel Blet

QUALITAIR CORSE : Jean-Luc Savelli

DOCUMENTS

L'ordre du jour est donné en annexe I. Il est décidé de traiter le point 7 avant le point 6 afin de faciliter les échanges après la présentation de TERA Environnement.

L'ensemble des présentations est disponible en ligne sur le site du LCSQA.

POINTS ABORDES AU COURS DE LA JOURNEE

Après un tour de table et une présentation de chaque participant, les points suivants ont été abordés :

1. Introduction– Présentation de la journée et de ses objectifs (présentation « Point 1 – intro » L Chiappini : LCSQA – INERIS)

Les objectifs fixés pour la journée sont les suivants :

- **Recenser les préleveurs** en activité dans réseaux de mesure, qu'ils soient commerciaux ou développés en interne par les AASQA.
- **Identifier les difficultés techniques** liées à l'emploi des préleveurs commerciaux.
- **Définir les attentes** en rapport à ces difficultés et aux **voies d'amélioration techniques** des préleveurs existants.

2. Rappel du contexte, guide de recommandation, exigences sur la surveillance du benzène en air ambiant (présentation « point 2 – contexte » N. Locoge, LCSQA – EMD)

Les exigences de la Directive 2008/50/CE ainsi que de la norme NF EN 14662-1 pour la mesure du benzène par pompage sur cartouches en air ambiant suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par CPG, méthode de référence pour la surveillance du benzène imposée par la Directive et retenue en France, sont rappelées.

Il est rappelé que pour la surveillance du benzène, dans le cadre de l'application de la Directive, une méthode de mesure a été validée par le LCSQA ¹(prélèvement sur 7 jours à 10 mL min⁻¹ sur cartouches remplies de Carbo-pack X, CPX). Il a également été montré que cette méthode répond à l'ensemble des exigences imposées par la Directive et la norme, en particulier en ce qui concerne l'incertitude. Les points clés du prélèvement (dérive du débit, mesure et contrôle du débit, conversion aux conditions standard de pression et de température) sont rappelés.

¹ Rapport LCSQA 2007 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14662-1, disponible sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-benzene>

Rapport LCSQA 2009 : Mesure du benzène, guide de recommandation concernant la mesure du benzène en air ambiant, disponible sur <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-benzene-guide-technique-de-recommandations-concernant-la-mesure-du-b>

Concernant les exigences portant sur la dérive du débit qui ne doit pas excéder 5 %, la question suivante est posée : S'agit-il bien d'exigences et non de recommandations auquel cas il serait possible d'accepter des dérives supérieures ? **Cette valeur de 5 % est bien une exigence et ne peut être dépassée.**

3. Point matériel (JTA) (présentation « point 3 – point JTA octobre 2009 » F. Mathé LCSQA – EMD)

L'inventaire national du matériel met en évidence deux marques de préleveurs commerciaux utilisés aujourd'hui en France pour la surveillance du benzène : le GPS T15 dont la commercialisation a été arrêtée par la société UMEG (le préleveur n'est plus commercialisé) et les préleveurs de la société TERA Environnement. Les préleveurs développés au sein des AASQA ne sont pas recensés dans l'inventaire. Il est également rappelé la commercialisation d'un nouveau préleveur par la société ECOMESURE. Cet appareil sera testé au cours de l'année 2010 par le LCSQA.

Les points suivants sont soulevés :

- La diversité d'utilisation des préleveurs, parfois mis en œuvre dans des situations pour lesquelles ils n'ont pas été conçus à l'origine.
- La nécessité disposer et d'appliquer des procédures QA/QC pour l'utilisation de ces préleveurs.
- La fiche d'amélioration fournie avec les appareils TERA : peu de retours de la part des utilisateurs. Il est pourtant important que le retour d'informations vers le constructeur puisse se faire en partie par ce biais.
- Tubes utilisés, niveaux de blanc : une possible contamination des tubes vierges est mentionnée.

Ce point soulève les questions suivantes :

1- Quelle est l'origine des tubes ? Les tubes peuvent être achetés à des sociétés (TERA Environnement, Supelco...) et peuvent également être faits « maison ».

2- Le nettoyage, le conditionnement et l'analyse des tubes : le CPX est un adsorbant très capacitif qu'il convient de conditionner dans des conditions particulières (thermodésorption à des températures d'au moins 400 °C afin d'assurer des niveaux de blanc corrects). Il est rappelé que le guide de recommandation ainsi que la note sur les exigences vis-à-vis de la surveillance du benzène dans l'air ambiant (en annexe du guide de recommandation) présentent les précautions à prendre pour le conditionnement et l'analyse de tubes.

4. Retours sur l'enquête état des lieux dans les AASQA (présentation « point 4 – retours enquête » L. Chiappini, LCSQA – INERIS)

Il est à nouveau rappelé que dans les AASQA, les préleveurs sont utilisés pour des applications multiples, souvent hors de stations de mesures. Il est rappelé qu'il est préférable de travailler en station et qu'il est indispensable de mesurer la température et la pression dans la station (et non à l'extérieur au point de prélèvement) pendant la prise de débit (en début et fin de prélèvement) afin d'exprimer la concentration mesurée dans les conditions standard de pression et de température.

5. Retour sur les campagnes de mesure LCSQA 2007-2009 (présentation « point 5 – campagnes LCSQA » N. Locoge ; L. Chiappini, LCSQA – EMD/INERIS)

Il est rappelé que de manière générale, l'ensemble des appareils testés dans le cadre des campagnes menées par le LCSQA² présentent des performances comparables et que tous répondent aux exigences de la Directive et de la norme. Il est également souligné que certains des dysfonctionnements rencontrés par les AASQA et reportés lors des JTA (présentation 2) et de l'enquête (présentation 4) ont été rencontrés. Ainsi, des dérives de débits ont pu être observées.

Au cours des discussions, le volume de perçage des tubes a été évoqué ainsi que la manière de suivre le vieillissement du tube. Il n'y a en effet à ce jour aucune donnée disponible sur ce sujet et il est de ce fait difficile de déterminer lorsqu'un tube arrive en fin de vie et présente alors des volumes de perçages réduits.

Proposition : Il est proposé de renvoyer au LCSQA quelques tubes après une trentaine d'utilisations sur le terrain afin d'en réévaluer le volume de perçage. Cette proposition sera discutée lors de la prochaine CS en mai 2010.

6. Tour de table – REX des AASQA – Echanges techniques (présentation « campagne benzène MADININAIR », O. Noteuil, MADININAIR).

Les résultats de la campagne de mesure menée par MADININAIR sur une station trafic, en collaboration avec l'EMD, et portant sur l'efficacité de l'emploi d'une membrane Nafion dans des conditions ambiantes d'Humidité Relative et de température élevées, sont présentés. Au cours de cette campagne, deux appareils SYPAC de TERA Environnement ont été mis en œuvre et ont globalement bien fonctionné. Les résultats concernant la membrane Nafion ne seront pas traités dans ce CR (mais seront présentés à la prochaine CS en mai 2010).

7. Evolution et amélioration du matériel TERA (présentation « 20100302 Journée d'échanges utilisateurs préleveurs actifs benzène TERA Environnement » P Kaluzny, TERA Environnement)

La société TERA Environnement ainsi que ses activités et ses domaines de compétence sont présentés. Les changements et évolutions apportés aux préleveurs sont discutés.

L'accent est mis sur la nécessité d'effectuer des opérations de maintenance régulières sur les préleveurs :

- Etalonnage des RDM, a minima annuellement.
- Changement des filtres destinés à protéger les RDM des particules de d'adsorbant, tous les 6 mois environ
- Changement des joints...

La société TERA se propose d'effectuer l'ensemble des vérifications nécessaires au bon fonctionnement de l'appareil, annuellement (coût envisagé ~1000 euros TTC ou HT ?). Ces vérifications ne mobiliseraient pas l'appareil plus de 15 jours et ne perturberaient donc pas la surveillance des niveaux de benzène devant couvrir 90 % de l'année.

Il est également rappelé que, avant tout prélèvement, l'étanchéité de l'appareil doit être contrôlée et que le débit doit être vérifié.

² Rapport LCSQA 2007 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14662-1, disponible sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-benzene>

Rapport LCSQA 2008 : Exercice d'intercomparaison sur cartouches de Carbopack X (2/5), disponible sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/surveillance-du-benzene-2>

Rapport LCSQA 2008 : Comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par trois méthodes (analyseur automatique de BTEX, tube actif et tube passif Radiello) (4/5), disponible sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/surveillance-du-benzene-2>

Rapport LCSQA 2008 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif, application de la norme 14 662-1 (3/5), disponible sur : <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/surveillance-du-benzene-2>

Conclusion générale de la journée :

Une des conclusions majeures de cette journée est que les préleveurs disponibles sur le marché peuvent être utilisés pour la surveillance du benzène mais que pour ce faire, il est nécessaire :

- de suivre les préconisations du guide de recommandation
- d'utiliser les préleveurs conformément à ce pourquoi ils ont été développés (surveillance du benzène en air ambiant, utilisation du préleveur en station de mesure fixe, prélèvements sur 7 jours à 10 mL min^{-1})
- de respecter les préconisations du constructeur concernant les opérations de maintenance indispensables à leur bon fonctionnement (contrôle, étalonnage des RDM, changements des filtres de protection des RDM, changement des joints...).

Il est également rappelé l'importance de faire remonter aux constructeurs mais également au LCSQA, les difficultés rencontrées sur le terrain lors de la mise en œuvre des appareils afin que des journées d'échanges de ce type puissent être organisées.



**Annexe 3 : Compte rendu de la journée technique préleveur
HAM BTEX du 30 juin 2010**

REUNION TECHNIQUE PRELEVEUR HAM BTEX

30 JUIN 2010

RELEVÉ DE DÉCISIONS

PRESENTS

AIRAQ	Frédéric DUPOND
ATMOSF'AIR Bourgogne	David THOMAS
AIR PAYS DE LOIRE	Gilles LEVIGOUREUX et François DUCROZ
LCSQA-INERIS	Laura CHIAPPINI
AIR COM	Régis GRATTENOIX
AIR BREIZH	Joël GRALL
QUALIT'AIR CORSE	Floran PIN
AIR LR	Didier MARTINEZ
AIRNORMAND	Mohammed HAMIDA
ATMO NORD PAS DE CALAIS	Vincent POUCHAIN
MADININAIR	Olivier NOTEUIL
ATMO CHAMPAGNE ARDENNES	Stephane NOEL
AIRLOR	Audrey CHEVALIER
ASPA-LIC	Alexandre SCHEID
ATMO PICARDIE	Benoît ROCQ
AIRPARIF REYNAUD et	Hélène MARFAING, Julie GAUDUIN, Mikael Christophe DEBERT

EXCUSES

ADEME	Gilles AYMOZ
-------	--------------

OBJECTIF DE LA REUNION

Cette rencontre a eu lieu suite à une demande lors de la dernière CS Benzène/HAP/Métaux concernant la construction de préleveurs actifs benzène par les AASQA. La crainte du CS était que si toutes les AASQA se mettaient à concevoir leur propre préleveur, il existerait alors des disparités. L'objectif de cette rencontre était de présenter aux AASQA souhaitant construire leur préleveur actif benzène, celui conçu et réalisé par AIRPARIF puisqu'il a été validé lors d'essais entrepris par le LCSQA en 2007-2008. Cette rencontre a également permis d'échanger avec les AASQA étant en réflexion ou déjà en train de concevoir un nouveau préleveur. Cette mise en commun des connaissances et compétences a pour but de présenter au CPT d'ici la fin de l'année 2010, 3 préleveurs maximum réalisés par les réseaux, respectant les critères de la directive Benzène(2008/50/CE), du guide de recommandation de la CS benzène et de la norme NF EN 14662-1, pour que ceux-ci soit testés par le LCSQA en 2011.

Rencontre technique Préleveur HAM

Une présentation détaillée du préleveur AIRPARIF a été réalisée, des échanges concernant le projet de modification de AIR-LR ont été entrepris et diverses décisions ont été prises :

- La réalisation d'une vue éclatée des différents éléments du préleveur permettant de référencer une nomenclature précise va être réalisée par AIRPARIF pour permettre, en particulier à AIRLOR, de faire estimer le coût d'un assemblage par un fournisseur de leur connaissance.
- Une modification du programme de l'automate actuel a été proposée pour récupérer en continu le signal de régulation du débit afin de mieux garantir la validation du prélèvement. Ce signal permettra d'observer les dysfonctionnements possibles entre les passages des techniciens tels qu'un colmatage des tubes par l'humidité (problème rencontré dans les Antilles).
- Il a été fait une demande qu'un courrier soit envoyé par le ministère aux AASQA pour préciser que ce type de matériel ne nécessite pas d'approbation de type et qu'il est donc accepté par le Ministère que les AASQA s'équipent de ces matériels testés par le LCSQA. Laura CHIAPPINI en parlera auprès d'Elise CHAPPAZ lors de la visite du Ministère dans les locaux de l'Ineris le 01/07/10. Cette question sera à nouveau soulevée à la prochaine CS.
- Lors des prochaines JTA il faudrait réaliser une présentation des préleveurs (et/ou les matériels) afin de poursuivre cette démarche. Il serait intéressant de réfléchir à une organisation sur du plus ou moins long terme afin de maintenir une discussion et des échanges permanents entre les AASQA concernant la mise au point et l'utilisation des préleveurs (cf le dernier point du CR)
- Il a été soulevé qu'il serait très intéressant d'avoir une réflexion commune sur l'achat des pièces : négociation commune, engagement des fournisseurs à un « prix réseaux », achats groupés... Cette réflexion sera relayée auprès de la Fédération ATMO. Pour information, AIRPARIF a déjà négocié un prix spécifique pour les AASQA concernant l'automate et le RDM
- Il a été soulevé qu'il serait très intéressant d'avoir une réflexion sur le transfert de compétence inter-AASQA (principalement l'automatisme) et sur l'utilité d'organiser des

journées « Réalisation d'un préleveur » par groupement d'AASQA ou « grande région ».

L'ensemble des points évoqués au cours de cette réunion ainsi que les conclusions seront rappelés à la prochaine CS.