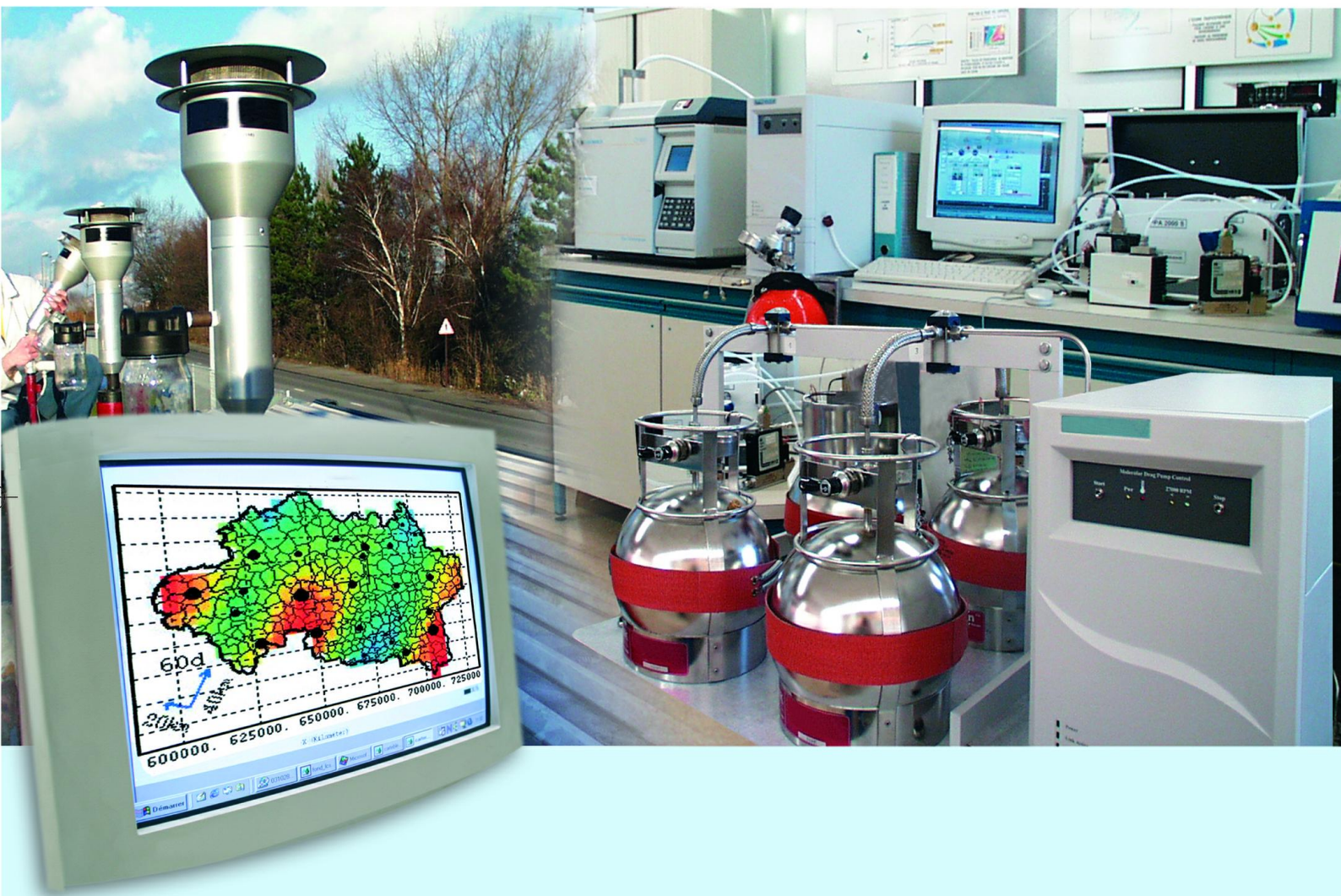




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance du benzène

Synthèse des travaux du LCSQA menés sur le benzène (2002-2011)

Programme 2011

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'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, 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.

Synthèse des travaux du LCSQA sur le benzène (2002-2011)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Surveillance du benzène

Programme financé par la
Direction Générale de l'Énergie et du Climat

2011

L. CHIAPPINI, S. FABLE

N LOCOGE, H PLAISANCE, T LEONARDIS

T MACE

Ce document comporte 27 pages (hors couverture et annexes)

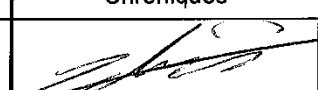
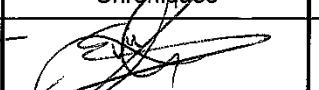
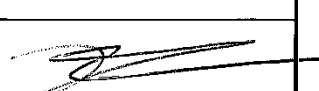
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur Unité Chimie Métrologie Essais Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité Chimie Métrologie Essais Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle Caractérisation de l'environnement Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	4
1. INTRODUCTION	5
2. CONTEXTE REGLEMENTAIRE ET NORMATIF	5
2.1 Contexte réglementaire	5
2.2 Contexte normatif	6
3. LES MOYENS D'ESSAI	7
3.1 Les chambres d'exposition	7
3.2 Le dispositif de chargement des matériaux de référence	10
4. LES ETUDES TECHNIQUES	10
4.1 La méthode de mesure active du benzène par pompage sur tube	10
4.1.1 Prélèvement actif sur tube	10
4.1.2 Veille sur les préleveurs et appareils de mesure commerciaux et en développement	11
4.1.3 Analyse du benzène prélevé sur tubes remplis de Carbopack X.....	12
4.2 Prélèvement et analyse des TEX prélevés sur tubes remplis de Carbopack X.....	12
4.2.1 La méthode active par pompage automatique.....	14
4.3 La méthode passive	14
4.4 Résumé des principales études de terrain	16
5. DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX DE REFERENCE ET ORGANISATION D'EXERCICES DE COMPARAISON INTERLABORATOIRE	18
6. MISSIONS DE COORDINATION ET D'ASSISTANCE	19
7. RAPPEL DES PRINCIPAUX GUIDES PRATIQUES	21
7.1 Guide technique	21
7.2 Guide stratégique	21
7.3 Exigences vis-à-vis de l'analyse du benzène	22
7.4 Guide pratique d'incertitudes.....	22
8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	22
9. REFERENCES	24

RESUME

Dans le cadre de la surveillance du benzène en air ambiant imposée depuis 2000 par la Directive européenne fille 2000/69/CE et intégrée depuis mai 2008 dans la Directive 2008/50/CE, le Laboratoire Centrale de la Surveillance de la Qualité de l'Air, LCSQA travaille, en étroite collaboration avec les AASQA à son application au regard du référentiel normatif.

Ces travaux ont consisté à évaluer les performances, à assurer la traçabilité et à estimer les incertitudes de mesures des méthodes de mesure du benzène existantes et identifiées par la Directive.

Au-delà des études techniques et de l'organisation d'essais de comparaisons inter-laboratoires, les efforts du LCSQA sur la mesure du benzène se sont concrétisés également par le développement de matériaux de référence de benzène sur tubes d'adsorbant, l'organisation de groupes de travail et de réunions d'échanges et la rédaction de guides d'application pratique et technique à destination des AASQA.

Rappelons qu'aujourd'hui la surveillance du benzène s'élargit à l'air intérieur. En effet, suite au Grenelle de l'Environnement, le principe de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les ERP, Etablissements Recevant du Public, a été acté (engagement numéro 152). Dans ce contexte, des protocoles de mesure du benzène dans les lieux scolaires et d'accueil de la petite enfance ont été élaborés, au cours de l'année 2008, dans le cadre des travaux du LCSQA et en partenariat avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) en s'appuyant sur les travaux effectués par le LCSQA depuis 2002 sur la surveillance du benzène en air ambiant

Ainsi, dans ce contexte de surveillance étendue à l'air intérieur et parce que, même si la méthode de prélèvement et d'analyse du benzène en air ambiant est aujourd'hui développée et applicable, des problèmes sont toujours rencontrés par les AASQA en particulier lors de la mise en œuvre sur le terrain des préleveurs disponibles à ce jour sur le marché, il est indispensable de poursuivre un travail concerté au sein de la commission de suivi par exemple, afin d'harmoniser les pratiques de mise au point de ces préleveurs, de maintenir une veille sur les techniques émergentes et en particulier sur les méthodes de mesure en continu.

1. INTRODUCTION

Classé depuis 1982 par l'IARC parmi les composés cancérigènes pour l'homme [1], le benzène fait l'objet d'une réglementation stricte dans les produits de consommation et au niveau de ses concentrations en air ambiant.

En Europe, la surveillance des niveaux de benzène en air extérieur est récente avec la Directive européenne fille 2000/69/CE intégrée depuis mai 2008 dans la Directive 2008/50/CE. Passé de 10 stations en 2000 à 42 en 2006, le réseau de surveillance en France commence à se densifier. Les concentrations moyennes annuelles de benzène semblent assez stables dans les stations urbaines ($\sim 1 \mu\text{g m}^{-3}$) et en diminution à proximité des industries et du trafic ($\sim 2 \mu\text{g m}^{-3}$) selon le Bilan de la qualité de l'air de la DGEC de 2010 [2].

La publication et mise en application de ces directives ont en grande partie motivé les travaux menés par le LCSQA sur le benzène et les TEX (toluène, éthylbenzène et xylènes) depuis une dizaine d'années.

Ainsi, initiées en 2000, les études menées sur le sujet se sont intensifiées ces dernières années afin de répondre aux exigences de la Directive et de permettre aux AASQA de mener la surveillance du benzène en air ambiant conformément à ces exigences.

Ces travaux du LCSQA ont consisté à évaluer les performances, à assurer la traçabilité et à estimer les incertitudes de mesures des méthodes de mesure du benzène existantes et identifiées par la Directive. Au-delà des études techniques et de l'organisation d'essais de comparaisons interlaboratoires, les efforts du LCSQA sur la mesure du benzène se sont concrétisés également par le développement de matériaux de référence de benzène sur tubes d'adsorbant, l'organisation de groupes de travail et de réunions d'échanges et la rédaction de guides d'application pratique et technique à destination des AASQA.

Après avoir brièvement rappelé le contexte réglementaire et normatif, présenté les moyens techniques mis en œuvre pour mener à bien les travaux sur la surveillance du benzène et l'évaluation des différentes méthodes de mesure, les résultats et conclusions majeures des études réalisées par le LCSQA seront synthétisés et les guides d'application pratique de ces études rappelées.

2. CONTEXTE REGLEMENTAIRE ET NORMATIF

2.1 CONTEXTE REGLEMENTAIRE

La Directive fille du Parlement européen et du Conseil, du 16 novembre 2000, 2000/69/CE, vise à compléter les dispositions concernant les valeurs limites de la directive 96/62/CE avec des valeurs limites spécifiques pour les deux substances polluantes individuelles que sont le benzène et le monoxyde de carbone. La valeur limite pour le benzène est établie à $5 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne annuelle à partir du 1er janvier 2010. La directive impose aux États membres d'informer systématiquement le public sur les concentrations de ces deux substances dans l'air ambiant.

La Directive cadre a été « fondue » avec les trois premières directives filles (dont celle concernant les valeurs limites pour le benzène et le CO dans l'air ambiant) pour former la Directive intégrée 2008/50/CE.

Cette dernière identifie la méthode active (par pompage) comme méthode de référence (incertitude inférieure à 20 %). La méthode passive (par diffusion) peut être considérée comme méthode indicative de par la valeur des incertitudes associées (entre 25 et 30 %). Elle référence également les normes à suivre pour mettre en œuvre ces différents moyens de mesure du benzène en air ambiant.

2.2 CONTEXTE NORMATIF

Cinq méthodes différentes ont été normalisées pour le mesurage de la concentration en benzène dans l'air ambiant :

- le prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (NF EN 14662-1, [3]).
- le prélèvement par pompage suivi d'une désorption au solvant et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (NF EN 14662-2 [4]).
- le prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site (NF EN 14662-3 [5]).
- le prélèvement par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (NF EN 14662-4 [6]).
- le prélèvement par diffusion suivi d'une désorption au solvant et d'une chromatographie gazeuse (NF EN 14662-5 [7]).

Parmi ces méthodes, seules les trois premières concernant des prélèvements par aspiration (méthodes actives), ont été identifiées par la Directive 2008/50/CE comme méthodes de référence pour le prélèvement et la mesure du benzène. Les deux dernières peuvent être considérées comme méthodes indicatives compte tenu des incertitudes de mesure supérieures à 30 % calculées par le LCSQA.

Ainsi, les travaux du LCSQA depuis 2000 se sont attachés à évaluer les performances, à assurer la traçabilité et à estimer les incertitudes de mesure des méthodes normalisées présentées ci-dessus. Au-delà des études techniques et de l'organisation d'essais de comparaison inter-laboratoire, les efforts du LCSQA sur la mesure du benzène se sont concrétisés également par le développement de matériaux de référence de benzène sur tubes d'adsorbant, l'organisation de groupes de travail et de réunions d'échanges et la rédaction de guides d'application pratique et technique à destination des AASQA.

Notons que les méthodes de désorption par solvant, présentant des limites de détection trop élevées n'ont pas été considérées par le LCSQA.

3. LES MOYENS D'ESSAI

3.1 LES CHAMBRES D'EXPOSITION

L'INERIS et l'EMD disposent de chambres d'exposition permettant de recréer de manière répétable et maîtrisée, des conditions environnementales telles que la concentration en polluants, la température, l'humidité relative ou la vitesse de vent. Le contrôle de ces paramètres est en effet indispensable afin de valider les méthodes en suivant les normes citées précédemment dans les conditions dites standard (concentration en benzène égale à la valeur limite de $5 \mu\text{g m}^{-3}$, 20°C et 50 % d'HR) et des conditions dites extrêmes (conditions basses : $1 \mu\text{g m}^{-3}$, 10°C , 80 % HR, conditions hautes : $25 \mu\text{g m}^{-3}$, 30°C et 30 % HR).

Cylindre en pyrex de 150 L. La chambre d'exposition dynamique des COV permet de simuler des atmosphères de polluants d'intérêt dans des conditions environnementales maîtrisées afin de s'affranchir des variabilités climatiques et météorologiques et des interférents chimiques et de recréer et maîtriser les conditions environnementales afin d'en évaluer l'influence sur les moyens métrologiques testés.

Les paramètres suivants peuvent être maîtrisés :

- *La concentration en polluants* : la génération d'atmosphères des COV se fait au moyen d'un circuit de production d'air (débit maximal de 240 L h^{-1}) et de deux circuits d'entrée des polluants (débit maximaux de 10 et 20 mL min^{-1}). Le contrôle des débits d'entrée se fait avec des régulateurs de débit massiques (RDM) au préalable étalonnés. Les atmosphères de BTEX sont générées à l'aide d'une bouteille étalon.
- *La température* (10 à 30°C) : la régulation de la température se fait grâce à la double paroi de la chambre où a lieu une circulation d'un mélange eau/éthylène glycol.
- *L'humidité relative* (0 à 85%) : la génération d'humidité se fait au moyen d'un circuit de production d'air humide (débit maximal de 120 L.h^{-1}).
- *La vitesse de vent* ($0,2$ à plusieurs m/s) : le vent est généré par une hélice à moteur.

Le suivi de l'ensemble de ces paramètres se fait en continu et les données sont enregistrées.

Elle compte six points de prélèvements extérieurs pour les prélèvements dynamiques et un volume important à l'intérieur pour accueillir les moyens de prélèvement passifs.

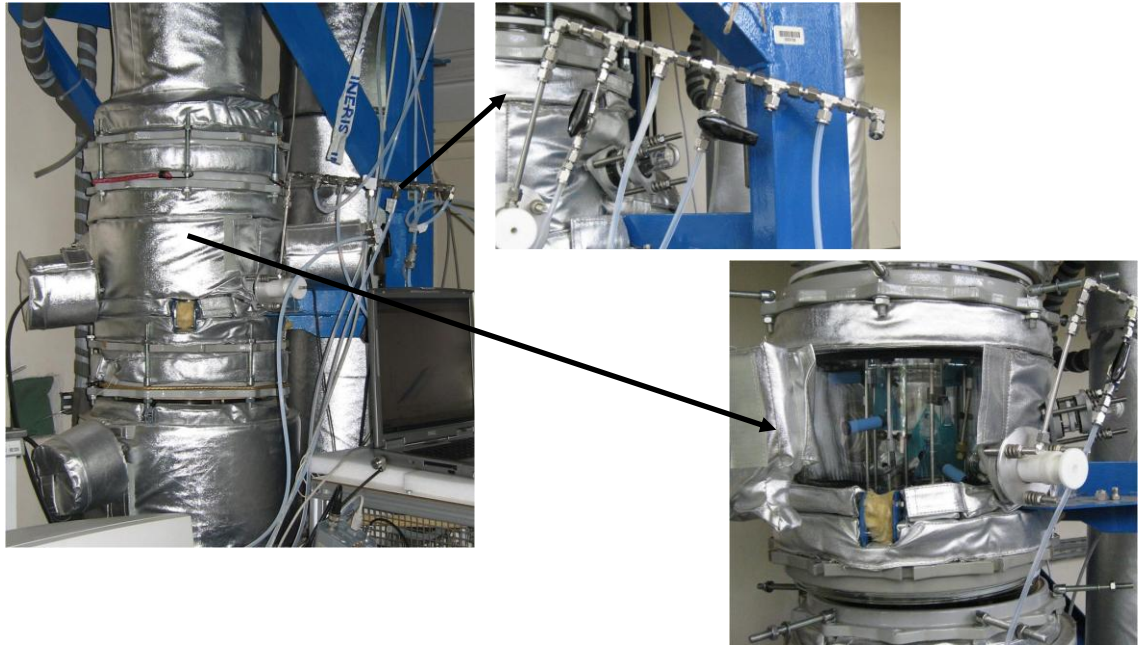


Figure 1 : description de la chambre d'exposition de l'INERIS

La conception de cette chambre ainsi que les tests de validations sont décrits dans la publication de Gonzalez-Flesca, N et Frezier, A.[8].

La chambre de l'EMD de forme annulaire, en verre borosilicaté, présente un volume de 35 L. Elle est placée dans une enceinte thermostatée afin de réguler la température.

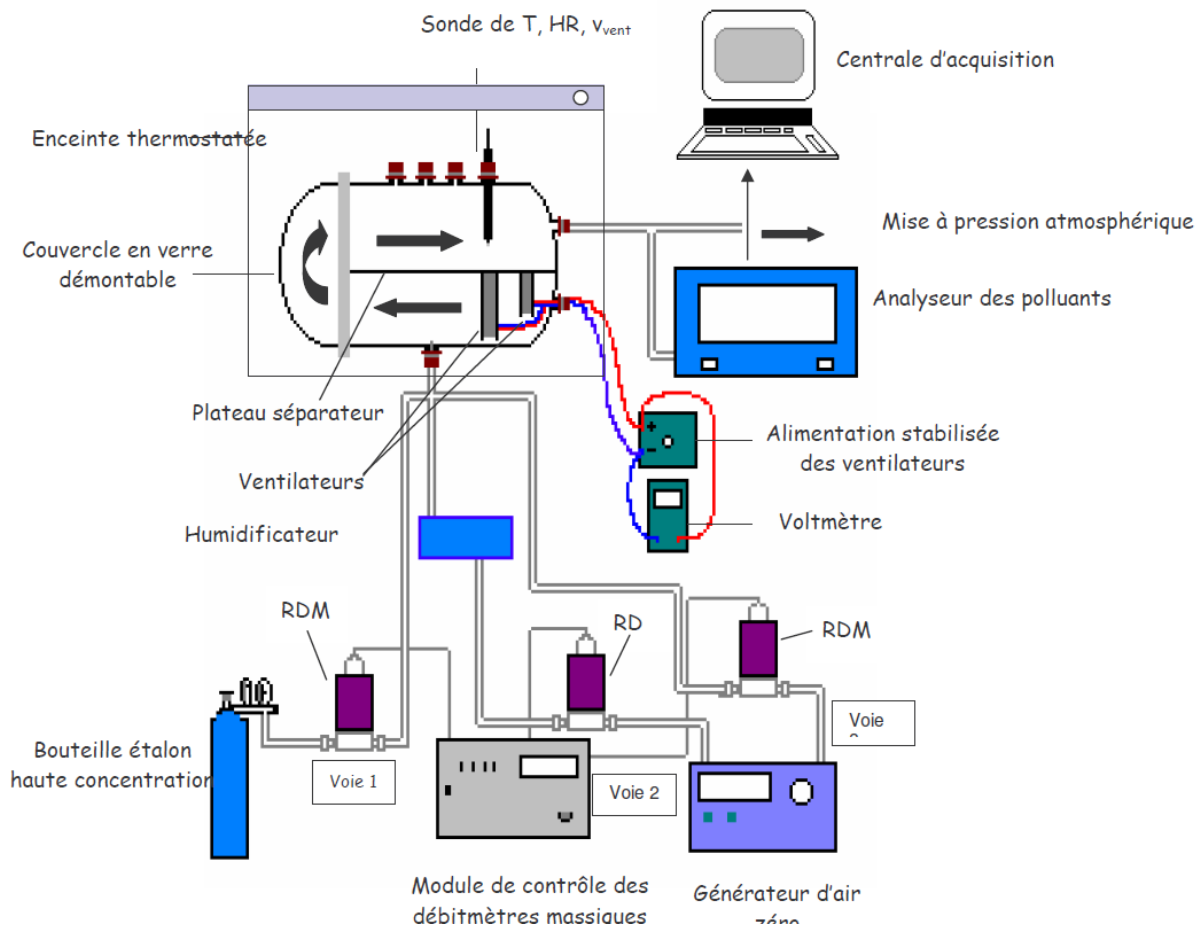


Figure 2 : Représentation schématique de la chambre d'exposition de l'EMD (Thèse Pennequin-Cardinal A. [9])

Les deux chambres permettent de contrôler les mêmes paramètres environnementaux dans la même gamme de valeur. De volumes différents, elles peuvent être employées à des fins différentes :

- De grand volume, la chambre de l'INERIS permet d'exposer un grand nombre de tubes passifs (une quarantaine de tubes peut être exposée en parallèle) et de tester différentes techniques actives simultanément (6 points de piquage). Elle présente néanmoins une grande inertie.
- De faible volume, la chambre de l'EMD présente une inertie beaucoup moins importante et permet de ce fait de tester des variations brusques de paramètres environnementaux mais pour un nombre plus restreint de tubes.

3.2 LE DISPOSITIF DE CHARGEMENT DES MATERIAUX DE REFERENCE

Le LNE a développé une méthode de chargement de tubes d'adsorbant en benzène à partir d'un matériau de référence gazeux en bouteille afin de disposer de matériaux de référence de benzène sur tubes d'adsorbant pouvant être ensuite utilisés notamment pour l'étalonnage des systèmes analytiques et pour l'évaluation des performances des laboratoires à l'analyse des prélèvements de benzène sur tubes (cf. paragraphe 5).

Le chargement des tubes d'adsorbant est réalisé en faisant circuler au travers de tubes préalablement conditionnés, un matériau de référence gazeux de benzène (mélange gazeux préparé par gravimétrie) dont le débit est contrôlé et mesuré au moyen d'un débitmètre de précision « Molbloc » [10, 11].

4. LES ETUDES TECHNIQUES

4.1 LA METHODE DE MESURE ACTIVE DU BENZENE PAR POMPAGE SUR TUBE

L'ensemble des travaux menés par le LCSQA sur la méthode active par pompage sur tube a permis de définir et d'optimiser chaque paramètre et chaque étape définissant le prélèvement et l'analyse, résumé ici.

L'évaluation de la méthode active par pompage sur tube comprend l'évaluation de la partie prélèvement et de la partie analyse. Ces travaux réalisés en 2007 ont fait l'objet d'un rapport [12].

4.1.1 PRELEVEMENT ACTIF SUR TUBE

Afin d'optimiser les paramètres du prélèvement (temps, débit, nature et quantité d'adsorbant...) et de les valider au regard des préconisations de la norme [13] des tests de volume de perçage ont été réalisés par l'Ecole des Mines de Douai sur différents adsorbants (Carbopack B, Carbopack X), à différentes quantités (400 à 500 mg) et différents débits (10 et 20 mL min⁻¹) sur de longues périodes allant jusqu'à 14 jours. La réalisation de ces essais et leurs résultats sont présentés dans le rapport du LCSQA de 2007 [12] et sont résumés ci-dessous :

Temps et débit de prélèvement : afin de d'optimiser les temps de prélèvement et de minimiser le nombre de passage en station de mesure et le nombre d'analyses, des durées de **7 à 14 jours** ont été choisies.

Un débit de **10 mL min⁻¹** est nécessaire pour assurer ce temps de prélèvement sans atteindre le volume de perçage de l'adsorbant choisi.

Nature et quantité d'adsorbant : l'adsorbant ainsi choisi est le **Carbopack X** à des quantités comprises en **400 et 500 mg** dans des tubes Perkin Elmer. Notons que cet adsorbant, particulièrement capacitif, peut poser des problèmes d'encrassement du système de prélèvement et en particulier des régulateurs de débit massiques (RDM) du fait de sa fine granulométrie. Des filtres de protection doivent de ce fait être utilisés en amont des RDM.

Contrôle du débit de prélèvement : le débit doit être mesuré en début et fin de prélèvement afin de s'assurer que sa dérive n'excède pas les 5 % exigés par la norme.

Simultanément à la prise de débit, les température et pression à l'endroit de la prise de débit doivent être relevées pour convertir les données dans les conditions standard.

Incertitude liée au prélèvement : elle a été déterminée à partir de la mise en œuvre sur le terrain (site trafic d'AIRPARIF, Auteuil) et en chambre d'exposition (INERIS) de l'ensemble des appareils de prélèvement disponibles au moment de l'étude (préleveur HAM développé par AIRPARIF, SYPAC et SASS de TERA Environnement, préleveur NPL, préleveur UMEG. Elle a ainsi été estimée à **10%**. L'ensemble de ces essais est présenté dans le rapport du LCSQA de 2007 [12] et le calcul d'incertitude qui en résulte a fait l'objet d'un guide pratique [14] et d'un fascicule AFNOR [15].

4.1.2 VEILLE SUR LES PRELEVEURS ET APPAREILS DE MESURE COMMERCIAUX ET EN DEVELOPPEMENT

Depuis 2007, le LCSQA évalue les performances des préleveurs commerciaux mais également de ceux développer au sein des AASQA, au regard des exigences de la norme NF EN 14662-1 [3] et de la Directive 2008/50/CE [16].

Ainsi, en 2007, quatre préleveurs commerciaux (UMEG, NPL, SASS TERA et SYPAC TERA) ainsi que le préleveur HAM développé par AIRPARIF avaient été testé en chambre d'exposition et sur le terrain afin d'en déterminer les incertitudes associées et d'en évaluer les performances. Tous répondaient aux exigences de la norme et les incertitudes imposées par la Directive. Les résultats de ces travaux sont présentés dans le rapport LCSQA 2007 [12].

En 2010, le préleveur MCZ commercialisé par ECOMESURE a été testé en chambre d'exposition et a présenté des dysfonctionnements liés à son logiciel (rapport LCSA 2010 [17]).

Au cours de l'année 2010, les travaux du LCSQA sur le prélèvement actif du benzène par pompage ont également permis de faire le point sur l'utilisation des préleveurs au sein des AASQA et sur les problèmes techniques rencontrés sur le terrain (dérive de débit, fuites, contamination, dysfonctionnement logiciel, dérèglement du RDM...). Dans ce contexte une journée d'échanges entre les utilisateurs de préleveurs et un constructeur a été organisée et le LCSQA s'est impliqué dans les travaux menés par les AASQA afin de mettre au point leur propre préleveur. Ce travail est résumé dans le rapport LCSQA 2010 [17].

En 2011, deux préleveurs « faits maison » ont été testé en atmosphère simulée, à nouveau le préleveur HAM développé par AIRPARIF, et le préleveur développé par Air Languedoc Roussillon, ainsi que deux préleveurs commerciaux (SYPAC TERA V2 et MCZ). Si l'on excepte le SYPAC V2 dont le logiciel a rencontré de nombreux problèmes, l'ensemble des autres préleveurs a présenté des résultats satisfaisant, répondant aux exigences de la norme. Les résultats de ces tests sont présentés dans le rapport LCSQA 2011 [18.]

En 2012, ces travaux de veille se poursuivront avec des tests d'évaluation des préleveurs sur le terrain.

4.1.3 ANALYSE DU BENZENE PRELEVE SUR TUBES REMPLIS DE CARBOPACK X

L'analyse du benzène prélevé sur tube se base sur la désorption thermique associée à une séparation chromatographique en phase gazeuse et une détection par ionisation de flamme et/ou spectrométrie de masse.

Dans un premier temps, les conditions analytiques ont été optimisées [12]:

Température de désorption : le paramètre clef pour l'analyse du benzène prélevé sur carbopack X est la température de désorption qui doit impérativement être **supérieure ou égale à 400 °C**.

Tous les autres paramètres analytiques (temps et débit de désorption, débit de split) doivent être optimisés par chaque laboratoire.

Conditionnement, conservation et niveau de blanc des tubes : Il a été déterminé un temps de conditionnement d'au moins 24 h à 300 °C sous flux ainsi qu'une conservation des tubes hermétiquement fermés avec les bouchons Swagelock pour assurer des niveaux de blanc inférieurs à 2 ng.

Incertitude liée à l'analyse : L'incertitude liée à l'analyse a été évaluée à 5 %.

Au global, l'incertitude liée à la mesure du benzène par pompage sur tube a été estimée à 11 % inférieure aux 25 % exigés par la norme.

Conservation des tubes avant analyse : des travaux menés en 2010 [19] ont montré que les tubes échantillonnés peuvent être conservés à **température ambiante pendant 90 jours** avant analyse.

La méthode ainsi développée répond donc aux exigences de la Directive et de la norme NF EN 14662-1 pour la mesure du benzène.

Elle fait l'objet d'une note de recommandation à destination des laboratoires d'analyse [20].

Elle pose cependant des problèmes pour l'analyse des TEX dont la désorption du Carbopack X est beaucoup plus ardue du fait de ses capacités de rétention.

4.2 PRELEVEMENT ET ANALYSE DES TEX PRELEVES SUR TUBES REMPLIS DE CARBOPACK X

Ces travaux ont été réalisés en 2008 et 2009 (21, 22).

Optimisation des paramètres de thermodésorption : des tests ont été menés afin d'adapter la méthode d'analyse du benzène aux TEX. Il a été montré qu'une augmentation du débit de désorption des tubes permettait d'améliorer la désorption de ces composés.

Détermination de l'incertitude de mesure des TEX : le paramètre influençant majoritairement l'incertitude de mesure des TEX est l'efficacité de désorption plus faible pour les composés les plus lourds.

Tableau 1 : Efficacités de désorption, incertitudes-types relatives sur l'efficacité de thermodésorption, sur la mesure de la concentration pour les BTEX.

	Efficacité de désorption %	Remarque	Incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption %	Incertitude sur la concentration %	Remarque
Benzène	104	>98% exigés par la Directive 2008/50/CE pour le benzène	3	10	< 25 % exigés par la Directive 2008/50/CE pour méthode de référence pour le benzène
Toluene	99.5	>98% exigés par la Directive 2008/50/CE pour le benzène	5.5	14	< 25 % exigés par la Directive 2008/50/CE pour méthode de référence pour le benzène
Ethylbenzene	95	>98% exigés par la Directive 2008/50/CE pour le benzène	5	15	< 25 % exigés par la Directive 2008/50/CE pour méthode de référence pour le benzène
o xylene	86	>98% exigés par la Directive 2008/50/CE pour le benzène	13	23	< 25 % exigés par la Directive 2008/50/CE pour méthode de référence pour le benzène
m+p-xylene	86	>98% exigés par la Directive 2008/50/CE pour le benzène	13	28	< 30 % exigés par la Directive 2008/50/CE pour méthode indicative pour le benzène

Il est important de noter que la norme et la Directive européenne définissent des critères en termes d'incertitude pour le benzène uniquement. Il est possible d'utiliser la méthode définie pour le benzène pour les TEX sachant que le benzène et le toluène respectent ces exigences et que les autres (Ethylbenzène o, m et p-xylènes) ne les respectent pas mais leur concentration peut être calculée assortie de son incertitude à présent déterminée.

4.2.1 LA METHODE ACTIVE PAR POMPAGE AUTOMATIQUE

Les performances des analyseurs en continu disponibles au moment de l'étude (VOC 71 M d'Environnement SA détection FID et PID, GC 955 Synspech détection PID, Chromatotech détection FID) menée en 2007 (23) ont été évaluées sur la chambre d'exposition de l'EMD et sur le terrain (Site trafic d'AIRPARIF).

*Tableau 2 : Paramètres d'évaluation des performances des analyseurs en continu testés. LD : Limite de détection, *évaluée par rapport aux résultats d'un chromatographe en continu de laboratoire Perkin Elmer, oui : conforme aux exigences de la norme NF EN 14662-3, non : non conforme*

	Linéarité	Effet mémoire	Répétabilité	Interférences	LD	Stabilité	Exactitude*
VOC 71 M - FID	Oui	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Sur-estimation
VOC 71 M - PID	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Sur-estimation
GC 955	Non	Oui	Oui	Non	Oui	Non	Sous-estimation
Chromatotech	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

L'ensemble des précautions à prendre pour la mise en œuvre de ces analyseurs sur le terrain est donné dans le guide technique de recommandation (7.1)

4.3 LA METHODE PASSIVE

Deux types de tubes sont disponibles pour la mesure du benzène en air ambiant. Les tubes à diffusion radiale Radiello code 145® commercialisés par la FSM et les tubes à diffusion axiale Perkin Elmer. Les études portant sur ces deux types de tubes ont débuté en 2002 et ont fait l'objet depuis de validations en chambre d'exposition essentiellement de l'EMD pour les tubes Radiello code 145®, de l'INERIS pour les Perkin Elmer, et d'essais sur le terrain.

En ce qui concerne les tubes Radiello code 145®, ils ont fait l'objet des travaux de thèse d'Anne Pennquin-Cardinal qui en a déterminé le débit de diffusion modélisé [24]. Pour ce faire, l'influence de l'ensemble des paramètres pouvant modifier le débit de diffusion, durée d'exposition, température, humidité, concentration en benzène, vitesse de vent, a été évaluée dans la chambre d'exposition de l'EMD. Un débit modélisé, fonction des concentrations en benzène et de la température pour une exposition de 7 à 14 jours à des concentrations en benzène inférieures à $25 \mu\text{g m}^{-3}$ a ainsi pu être déterminé [24, 25].

Les tableaux ci-dessous résument les résultats de l'ensemble de ces essais menés pour les tubes à diffusion radiale (thèse 24, 25, 26, et axiale (27, 28).

Tableau 3 : Recommandations et différents paramètres liés à l'utilisation des tubes Radiello et Perkin Elmer

	Radiello	Perkin Elmer
Gamme d'utilisation	< 2 – 10 µg m ⁻³	2 - > 25 µg m ⁻³
Durée d'exposition	7 à 14 jours	7 à 14 jours
Conservation avant exposition	T°C ambiante dans tubes à essais pdt 3 mois	T°C ambiante fermés avec bouchons Swagelock pdt 3 mois
Blancs exigés (NF EN 14662-4)	< 25 ng	< 2 ng
Blancs typiquement mesurés	~ 5 ng	~ 0,6 ng
Soustraction des blancs	Non	Non
Débit de prélèvement	Modélisé 31,4 – 0,18*T (°C°) Thèse 24	Voir Tableau 4
Normalisation concentrations mesurées	Oui, dans les conditions standard	Oui, dans les conditions standard
Incertitudes de mesure	30 %	Voir Tableau 5

Les tubes Perkin-Elmer, deux types d'adsorbant, le Carbopack X et le Carbopack B, ont été testés en chambre d'exposition dans les conditions standard afin d'en déterminer les débits de diffusion [27, 29] présentés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Débits de diffusion du benzène sur les tubes Perkin Elmer

	Carbopack X Martin et al 2003 ml min ⁻¹	Carbopack B ISO ml min ⁻¹	Carbopack B INERIS ml min ⁻¹
7 jours	0,6	0,67	0,63
14 jours	0,6	0,63	0,63

Ils ont également fait l'objet de tests en chambre d'exposition dans les conditions extrêmes hautes (30° C et 80% d'humidité relative) et extrêmes basses (10°C et 30% d'humidité relative) afin de déterminer l'incertitude de mesure associée [30].

Notons que les tubes à diffusion Radiello/Perkin-Elmer ont également été testés pour la mesure du benzène [29] mais leur évaluation n'a pas été poursuivie.

Les performances des deux types de tube à diffusion, axiale et radiale ont été évaluées au cours de campagne de terrain ainsi que le résume le Tableau 6.

Tableau 5 : Incertitudes de mesure des tubes passifs, remarques sur leurs limites d'utilisation en air ambiant

	Incertitudes	Campagnes de terrain en condition extrême	Remarques
Radiello	25 % [14]	Site de Carling [31] Conditions extrêmes en concentrations en benzène / hiver faibles T°C et fortes HR	Utilisation peu recommandée en conditions de fortes HR et faibles T°C
PE X	24 – 40 % Reproductibilité moins bonne que CPB et plus sensibles aux conditions environnementales [14, 28]	Site de Carling Conditions extrêmes en concentrations en benzène [32]	Bon fonctionnement en condition de concentration élevée Utilisation peu recommandée pour concentrations < 2 µg m ⁻³
PE B	16 – 40 % [14, 28]	Site de Carling Conditions extrêmes en concentrations en benzène [32]	Bon fonctionnement en condition de concentration élevée Utilisation préférable au CPX Utilisation peu recommandée pour concentrations < 2 µg m ⁻³

4.4 RESUME DES PRINCIPALES ETUDES DE TERRAIN

Depuis 2003, de nombreuses campagnes de terrain ont été organisées afin d'évaluer les performances des tubes passifs axiaux et radiaux, des analyseurs en continu, des préleveurs actifs et d'en déterminer les incertitudes de mesure associées. L'ensemble de ces campagnes et leurs résultats principaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6 : Résumé des campagnes de terrain, PE : perkin Elmer, Blc : blanc, CIL : Comparaison Inter Laboratoire

Date	Site / Principe	Période	Tubes	Méthode comparative	Temps d'exposition	Principaux résultats
2003 [29]	Marseille –Prado	Juin-Aout	Radiello PE, RPE 6 + 1 blc	Chromato continu GC- FID PE	7 et 14 jours (8* 7j)	-Bonne comparabilité des différentes techniques -gamme PE et RPE ~5 µg m ⁻³
	Dunkerque	Mai-Sept			7 et 14 jours (9* 7j)	
2005 [33]	Site trafic Strasbourg (ASPA) / EIL	Sept	Radiello, PE 5 + 1 blc	Chromato continu GC- FID PE	7 et 14 jours (2* 7j)	- Bons résultats pour l'ensemble des labo. -Questionnements sur organisation EIL : homogénéité dopages, exposition, débits
2006 [34]	Site urbain Chatelet les Halles / Test préleveurs actifs	Nov-Dec	3 Préleveurs actifs 6 radiello + 1 blc	Chromato continu GC- FID PE	7 et 14j 2*7j	Forte HR, problèmes analytiques (mauvaise désorption, flamme FID soufflée..)
2007 [12] « Auteuil »	Site trafic Auteuil (AIRPARIF) / Test préleveurs actifs et analyseurs	Mai-juin	Préleveurs actifs (4) Analyseur en continu (4)	Chromato continu GC- FID PE	7 jours 4*7 j	Préleveurs : bons résultats Benzène, problèmes analytiques TEX Voir paragraphe 4.2.1, Tableau 2
2007 [21] « Campagne estivale »	7 sites en France avec fortes T°C et HR	Juillet- aout	1 préleveurs/site		7 jours ~10*7j	Aucun problème analytique, bons résultats benzène mais conditions T°C et HR faibles
2008 [35] «CIL »	Site trafic Auteuil AIRPARIF / EIL	Sept	4 préleveurs identiques		7 jours 4* 7 jours	-Forte dispersion -Incertitude élargie > 25 % -Ecart dus à mauvaise application des recommandations analytiques
2008 [32] « Carling »	Site industriel de Carling : conditions extrêmes hautes de concentration	Mai-juillet	PE CPX PE CPB Radiellos 6 + 1 blc	1 préleveur 1 analyseur en continu	~8 semaines	Eté : bonne comparabilité des techniques Hiver : Radiello utilisation peu recommandée en conditions fortes HR et faibles T°C Globalement : -préleveur présente dérives débits -CPB recommandé/CPX, Utilisation peu recommandée pour concentrations < 2 µg m ⁻³
		Nov– Déc			~8 semaines	
2009 [22] « Martinique »	Station urbaine Bishop / conditions extrêmes hautes T°C, HR	Nov-Dec	1 préleveur avec Nafion 1 préleveur sans		7 jours 4*7j	Influence de la membrane peu claire, tests à approfondir et refaire
2010-2012	Poursuite « Martinique »	En cours	1 préleveur avec Nafion 1 préleveur sans	1 analyseur en continu	En cours	Membrane Nafion doit être utilisée en conditions extrêmes

5. DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX DE REFERENCE ET ORGANISATION D'EXERCICES DE COMPARAISON INTERLABORATOIRE

Afin d'assurer la comparabilité des données au niveau national, le LCSQA a mis en place un système complet d'assurance qualité comprenant le développement de matériaux de référence et l'organisation de comparaison inter-laboratoires (CIL) [36].

Le LNE a développé des matériaux de référence de benzène adsorbés sur différents types d'adsorbant, à savoir :

- ✓ Carbopack X,
- ✓ Carbograph 4 (type Radiello),
- ✓ Carbopack B (type Perkin-Elmer).

Ces matériaux de référence de benzène sur tubes d'adsorbant sont actuellement disponibles.

Pour évaluer les performances des laboratoires à l'analyse des prélèvements de benzène sur tubes, des exercices de comparaisons interlaboratoires sont régulièrement organisés. Le premier exercice de comparaison interlaboratoire a été organisé en 2005. Depuis, deux autres essais ont été organisés. Il est prévu, maintenant que les matériaux de référence sont disponibles, d'en réaliser tous les deux ans. Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des essais et des résultats obtenus.

Tableau 7 : Résumé des essais de comparaisons interlaboratoire organisés pour la mesure de benzène

Année	2005	2008	2009	2011
Polluant	BTEX Prélèvement passif	Benzène Prélèvement actif	Benzène, Toluène Prélèvement passif	BTEX Prélèvement passif
Support	CPB (350 mg) Carbograph 4 (350 mg)	CPX (500 mg)	Carbograph 4 (350 mg)	Carbograph 4 (250 mg) CPB (250 mg) CPX (250 mg)
Essai laboratoire	Dopage de tubes exposition chambre (INERIS)	Dopage de tubes voie axiale (LNE)	Dopage de tubes voie axiale (LNE)	Dopage de tubes voie axiale (LNE) et exposition chambre (INERIS)
Essai terrain	Exposition en site trafic (ASPA)	Echantillonnages en site trafic (AIRPARIF)		
Nombre de laboratoires	10	8	8	7
Résultats	-Globalement bons résultats pour l'ensemble des laboratoires. -Questionnements sur organisation EIL : nécessité homogénéité dopages, exposition, débit de prélèvement...	-Forte dispersion -Incertitude élargie > 25 % -Ecart principalement dus à mauvaise application des recommandations analytiques	Bons résultats Incertitude élargie < 25 %	En cours
Référence	33	31	11	

6. MISSIONS DE COORDINATION ET D'ASSISTANCE

En 2005, un groupe de travail réunissant les AASQA, le Ministère de l'Environnement, l'ADEME et le LCSQA a été créé afin de mener à bien l'ensemble des travaux visant à réaliser la surveillance du benzène au regard des exigences de la Directive Européenne et du référentiel normatif.

Les travaux de ce groupe ont donné naissance à un guide de recommandation ainsi qu'à un guide pratique d'incertitudes suite à quoi le groupe de travail sur la mesure du benzène a fusionné avec le groupe de travail HAP-métaux pour devenir la commission de suivi benzène-HAP-Métaux.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des actions de coordination et d'assistance technique aux AASQA menées par le LCSQA depuis 2005.

Tableau 8 : Missions de coordination de groupes de travail (GT), commission de suivi (CS), assistance technique aux AASQA.

	GT/CS	Enquêtes	Journées	Formation	Assistance technique
2005	Création et animation du GT benzène (gestion travaux techniques pour application des normes et de la directive) [37]	AASQA : Mesure du benzène en France		Analyseurs en continu benzène	Fonctionnement analyseurs COV Préparation pièges pré-concentration et mélanges gazeux étalon
2006	Animation GT [34] Initiation rédaction guide de recommandations			Analyseurs en continu benzène	
2007	Animation GT [12] Rédaction guide de recommandations [38] Lien avec GT incertitudes : rédaction du guide pratique d'incertitudes [39] Suivi des travaux techniques				
2008	Animation GT [21] Mise à jour guide de recommandations Lien avec GT incertitudes : finalisation du guide pratique d'incertitudes [14, 15] Suivi des travaux techniques				
2009	GT benzène devient CS Benzène HAP métaux Suivi des travaux techniques Guide de recommandation devient guide de recommandation technique + guide de recommandations stratégiques [40]	Utilisation des préleveurs par les AASQA [22, 41] Difficultés techniques rencontrées [22, 41]			Préparation de pièges de pré-concentration
2010	Animation CS Suivi des travaux techniques		Journée utilisateurs de préleveurs – constructeur [42]		

7. RAPPEL DES PRINCIPAUX GUIDES PRATIQUES

L'ensemble des travaux présentés précédemment a conduit à la rédaction des documents suivants faisant aujourd'hui référence pour la surveillance du benzène en air ambiant.

7.1 GUIDE TECHNIQUE

Ce guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant a été élaboré dans le cadre du GT « Surveillance du benzène » avec la participation des AASQA (40).

Il donne les principales recommandations techniques pour aider à la mise en œuvre sur le terrain des méthodes de mesures utilisées en France pour la mesure du benzène :

- Analyseurs automatiques de BTEX,
- Tubes pompés remplis de Carbo-pack X
- Tubes à diffusion passive radiaux (notamment Radiello code 145)
- Tubes à diffusion passive axiaux (notamment Perkin Elmer).

Pour l'ensemble de ces techniques il donne des spécifications concernant :

- La durée de prélèvement
- La gestion des débits (contrôle, mesure, stabilité, fuite, conversion dans les conditions standard)
- La conservation des cartouches
- Les méthodes d'analyse et d'étalonnage...

Il est disponible en ligne sur le site du LCSQA : <http://www.lcsqa.org/rapport/2009/emd-ineris/mesure-benzene-guide-technique-recommandations-concernant-mesure-benzene-air>

7.2 GUIDE STRATEGIQUE

Ce guide concernant la mise en œuvre de la surveillance du benzène dans l'air ambiant a été élaboré dans le cadre du GT « Surveillance du benzène » avec la participation des AASQA.

Il a pour but de définir la stratégie de mesure du benzène selon les exigences de la Directive Intégrée 2008/50/CE en clarifiant les moyens de surveillance du benzène par rapports à la définition des zones géographiques et des niveaux de concentration en benzène mesurés, en fonction de la typologie du site, des fréquence de mesure...

Il était initialement intégré au guide de recommandation [38] est disponible en ligne sur le site du LCSQA. Il sera revu dans le cadre du GT Stratégie.

7.3 EXIGENCES VIS-A-VIS DE L'ANALYSE DU BENZENE

Cette note rédigée par le LCSQA rappelle les exigences les AASQA doivent transmettre au laboratoire en charge des analyses en benzène [20] en particulier concernant :

- Le référentiel normatif à suivre
- Les pratiques indispensables à suivre afin de répondre aux exigences du référentiel normatif
- La conservation des échantillons
- Les niveaux de blanc
- La participation aux CIL....

Elle est disponible en ligne sur le site du LCSQA :
<http://www.lcsqa.org/rapport/2009/emd-ineris/note-exigences-vis-vis-surveillance-benzene-air-ambient>

7.4 GUIDE PRATIQUE D'INCERTITUDES

Le GT Incertitudes a pour mission de rédiger des guides pratiques d'estimation des incertitudes de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant. Dans ce cadre, il a rédigé deux guides pour l'estimation de l'incertitude sur les mesures de benzène en collaboration étroite avec le GT benzène (14).

Ces 2 guides déroulent l'ensemble du calcul nécessaire à l'estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par la méthode de prélèvement soit par pompage soit par diffusion suivie d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse.

Ils sont disponibles en ligne sur le site du LCSQA :

<http://www.lcsqa.org/rapport/2008/Ine-emd-ineris/redaction-guides-pratiques-calcul-incertitude-version-projet>

8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Depuis 2002 le LCSQA travaille avec les AASQA sur la mesure du benzène en air ambiant par méthode passive et active dans un souci de répondre aux exigences de la Directive Européenne 2008/50/CE.

La mesure du benzène dans l'air ambiant repose sur quatre éléments essentiels, le guide pratique de recommandations techniques, les matériaux de référence certifiés, les guides de calcul d'incertitude et la norme NF EN 14662. Ils ont permis de définir le Référentiel Français en termes d'exigences de qualité des données obtenues sur l'ensemble du territoire pour le prélèvement et l'analyse du benzène dans l'air ambiant. Ils préconisent des critères de qualité en termes de prélèvement et d'analyse qui doivent être pris en compte respectivement par les AASQA en charge du prélèvement et par les laboratoires d'analyses effectuant des prestations pour les AASQA.

Les travaux menés ont permis de développer des matériaux de référence de benzène sur tubes dont l'objectif est d'assurer la qualité des mesures de benzène. Ces matériaux de référence permettent aux laboratoires d'analyse d'étalonner/vérifier leurs systèmes analytiques et au LCSQA d'évaluer les performances de ces laboratoires à l'analyse des prélèvements de benzène sur tubes par le biais de comparaisons interlaboratoires.

Cependant, même si la méthode de prélèvement et d'analyse du benzène en air ambiant est aujourd'hui développée et applicable, des problèmes sont toujours rencontrés par les AASQA en particulier lors de la mise en œuvre sur le terrain des préleveurs disponibles à ce jour sur le marché.

Ainsi, des tests d'évaluation de ces préleveurs mais également de ceux développés par certaines AASQA sont en cours.

Il est dans ce contexte indispensable de poursuivre un travail concerté au sein de la commission de suivi par exemple, afin d'harmoniser les pratiques de mise au point de ces préleveurs. La complétion du guide de recommandation est prévue pour 2012.

Toutefois, des incertitudes subsistent toujours sur la mesure du benzène dans des conditions extrêmes de température et d'humidité relative (essais en cours menés conjointement par l'EMD et MADININAIR en Martinique) et sur l'utilisation du tube Radiello dans des conditions de faible température et de forte humidité (des essais pourraient être réalisés en 2012°).

Enfin, rappelons que la surveillance du benzène s'élargit à l'air intérieur. En effet, suite au Grenelle de l'Environnement, le principe de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les ERP, Etablissements Recevant du Public, a été acté (engagement numéro 152). Dans ce contexte, des protocoles de mesure du benzène dans les lieux scolaires et d'accueil de la petite enfance [43] ont été élaborés, au cours de l'année 2008, dans le cadre des travaux LCSQA et en partenariat avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB). Les travaux effectués par le LCSQA depuis 2002 sur le benzène ont permis d'alimenter la partie métrologie de ce guide afin de proposer une technique de prélèvement et d'analyse adaptée à ce type d'environnement.

Dans cette optique de surveillance, des valeurs de référence en air intérieur ont été proposées par le Haut Conseil de Santé Publique (HCSP)¹. Dans ce contexte, un état des lieux des niveaux de benzène mesurés en air intérieur en France et à l'étranger a fait l'objet d'un rapport LCSQA [44] ainsi que d'un article dans la revue Pollution Atmosphérique [45].

¹ **Seuils à partir desquels des actions de protection de la santé doivent être mises en place, établis par le Haut Conseil de la Santé Publique (HCSP) :**

VGAI long terme :

Pour les effets hématologiques non cancérogènes :

10 µg m⁻³ pour une durée d'exposition supérieure à un an.

Pour les effets hématologiques cancérogènes :

2 µg m⁻³ pour une durée d'exposition « vie entière », correspondant à un excès de risque de 10-5.

0,2 µg m⁻³ pour une durée d'exposition « vie entière », correspondant à un excès de risque de 10-6.

VGAI intermédiaire : 20 µg m⁻³ en moyenne sur un an pour les effets hématologiques non cancérogènes prenant en compte des effets cumulatifs du benzène.

VGAI court terme : 30 µg m⁻³ en moyenne sur 14 jours pour les effets hématologiques non cancérogènes prenant en compte des effets cumulatifs du benzène.

9. REFERENCES

1. IARC, *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risks of chemical to humans*. 1982. **29**: p. 416.
2. Bilan Qualité de l'Air DGEC , D.G.d.I.E.e.d.C., *Bilan de la qualité de l'air en France en 2009*. Disponible sur http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/bilan_air_complet.pdf, 2010.
3. NF EN 14662-1, *Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage des concentrations en benzène - Partie 1 : échantillonnage par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une méthode chromatographie en phase gazeuse (3ème tirage - 2008-01-01)*. Indice de classement : X43-029-1, 2005.
4. NF EN 14662-2, *Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 2 : prélèvement par pompage suivi d'une désorption au solvant et d'une méthode de chromatographie en phase gazeuse*. Indice de classement : X43-029-2, 2005.
5. NF EN 14662-3, *Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 3 : prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site*. Indice de classement : X43-029-3, 2005.
6. NF EN 14662-4, *Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage des concentrations en benzène - Partie 4 : échantillonnage par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie en phase gazeuse*. Indice de classement : X43-029-4, 2005.
7. NF EN 14662-5, *Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration de benzène - Partie 5 : prélèvement par diffusion suivi d'une désorption au solvant et d'une chromatographie gazeuse*. Indice de classement : X43-029-5, 2005.
8. Gonzalez-Flesca, N. and A. Frezier, *A new laboratory test chamber for the determination of diffusive sampler uptake rates*. Atmospheric Environment, 2005. **39**: p. 4049-4056.
9. Pennequin-Cardinal, A., *Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passifs pour mesurer les composés organiques volatils dans l'air intérieur*. Thèse de l'Université des sciences et technologie de Lille, Ecole des Mines de Douai, 2005.
10. Rapport LCSQA, et al., *Développement de cartouches de référence*. 2008. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2008/ineris-lne-emd/surveillance-benzene>
11. Rapport LCSQA, et al., *Développement de cartouches de références de Carbograph 4, essai d'intercomparaison*. 2009. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2009/lne/surveillance-benzene-12-developpement-cartouches-reference-carbograph-4-exercice-in>.
12. Rapport LCSQA, et al., *Surveillance du benzène 1/3: surveillance du benzène par échantillonnage actif, application de la norme 14662-1*. 2007. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2007/emd-ineris/mesure-benzene>.

13. NF EN 14662-3, *Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène*
partie 3: prélèvement par pompage automatique avec analyse en phase gazeuse sur site - Décembre 2005. 2005.
14. Guide pratique d'incertitude, *Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par tube à diffusion suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse*
2008. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2008/Ine-emd-ineris/redaction-guides-pratiques-calcul-incertitude-version-projet>.
15. AFNOR, G.p.d.i., *Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par tube à diffusion suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse*
2008. **FD X43-070-5.**
16. Directive européenne 2008/50/CE, *DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL on ambient air quality and cleaner air for Europe*
- Disponible sur <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:152:0001:0044:FR:PDF>, 2008.
17. Rapport LCSQA, S. Fable, and L. Chiappini, *Surveillance du benzène 2010.* **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/surveillance-benzene>.
18. Rapport LCSQA, L. Chiappini, and S. Fable, *Surveillance du benzène 1/3: surveillance du benzène par échantillonnage actif, application de la norme 14662-1.* 2011. **en cours de rédaction.**
19. Rapport LCSQA, N. Locoge, and T. Leonardis, *Surveillance du benzène 2/2: la méthode de référence (échantillonnage actif) et la méthode indicative (échantillonnage passif).* 2010. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/emd/surveillance-benzene-22-methode-reference-echantillonnage-actif-methode-indicative->.
20. Note LCSQA, N. Locoge, and L. Chiappini, *Exigences vis à vis de la surveillance du benzène dans l'air ambiant* 2009. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2009/emd-ineris/note-exigences-vis-vis-surveillance-benzene-air-ambiant>.
21. Rapport LCSQA, et al., *Surveillance du benzène 3/5: Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif suivant la méthode 14662-1.* 2008. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2008/ineris-Ine-emd/surveillance-benzene>.
22. Rapport LCSQA, et al., *Surveillance du benzène 2/2: la méthode de référence (échantillonnage actif).* 2009. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2009/emd-ineris/surveillance-benzene-22-methode-reference-echantillonnage-actif>.
23. Rapport LCSQA, N. Locoge, and T. Leonardis, *Surveillance du benzène 3/3: test d'évaluation des analyseurs automatiques de BTEX.* 2007. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2007/emd-ineris/mesure-benzene>.

24. Pennequin-Cardinal, A., *Développement et qualification des méthodes d'échantillonnage pour mesurer les composés organiques volatils dans l'air intérieur*. Thèse de l'Université des sciences et technologie de Lille, Ecole des Mines de Douai, 2005.
25. Rapport LCSQA, et al., *Etude des performances en chambre d'exposition du tube radiello pour la mesure des BTEX*. Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2002/emd/etude-performances-chambre-exposition-tube-radiello-mesure-btex>, 2002.
26. Rapport LCSQA, et al., *Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX*. 2004. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2004/emd/programme-evaluation-tube-radiello-mesure-btex>.
27. Rapport LCSQA and E. Leoz-Garzandia, *Mesure des BTEX par prélèvement sur tubes*. 2005. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2005/ineris/mesures-btx-prelevements-tubes>.
28. Note LCSQA, S. Fable, and L. Chiappini, *Influence du niveau de concentration et des paramètres météorologiques (température et humidité) sur le débit d'échantillonnage des tubes à diffusion Perkin Elmer*. Disponible sur 2009.
29. Rapport LCSQA and I. Zdanevitch, *Mesure des BTEX par tubes passifs: études sur site et en chambre d'exposition*. Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2003/ineris/programme-evaluation-echantillonneurs-passifs-mesure-btx-air-ambient>, 2003.
30. Note LCSQA and S. FABLE, CHIAPPINI, L., *Note sur l'influence du niveau de concentration et des paramètres météorologiques (température et humidité) sur le débit d'échantillonnage des tubes à diffusion Perkin Elmer*. Disponible sur 2009.
31. Rapport LCSQA, et al., *Mesure du benzène 4/5: comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par trois méthodes (analyseur automatique, tube actif et tube passif radiello)*. 2008. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2008/ineris-lne-emd/surveillance-benzene>
32. Rapport LCSQA, S. Fable, and L. Chiappini, *Mesure du benzène 5/5: comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par deux méthodes (tube actif et tube passif Perkin Elmer CPX et CPB)*. 2008. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2008/ineris-lne-emd/surveillance-benzene>
33. Rapport LCSQA and E. Leoz-Garzandia, *Mesure des BTEX par prélèvement sur tubes*. 2005. **Disponible** <http://www.lcsqa.org/rapport/2005/emd/surveillance-benzene-cov>.
34. Rapport LCSQA, et al., *Comparaison des prélèvements actifs et passifs pour la mesure du benzène dans l'air ambiant*. Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2006/emd-ineris/surveillance-benzene>, 2006.
35. Rapport LCSQA, A. Caurant, and L. Chiappini, *Surveillance du benzène 2/5: Exercice d'intercomparaison sur cartouches de Carbopack X* 2008. **Disponible sur** <http://www.lcsqa.org/rapport/2008/ineris-lne-emd/surveillance-benzene>

36. Rapport LCSQA, et al., *Maintien et amélioration des étalons de référence*. Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/Ine/maintien-amelioration-etavons-reference>, 2010.
37. Rapport LCSQA, et al., *Surveillance du benzène et des COV*. disponible sur www.lcsqa.org/rapport/2005/emd/surveillance-benzene-cov, 2005.
38. Projet de guide de recommandation, et al., *Projet de guide de recommandation concernant la mesure du benzène en air ambiant*. Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2007/emd-ineris/mesure-benzene>, 2007.
39. Rapport LCSQA, et al., *Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitudes: Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par tube à diffusion suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse*. Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2007/Ine-ineris-emd/redaction-guides-pratiques-calcul-incertitudes>, 2007. **Fiche 3_Nov 2007_2_V2.pdf**.
40. Guide de recommandation, et al., *Guide technique de recommandation concernant la mesure du benzène en air ambiant*. 2009. **Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2009/emd-ineris/mesure-benzene-guide-technique-recommandations-concernant-mesure-benzene-air>**.
41. Chiappini, L., *Note sur les retours de l'enquête portant sur l'organisation d'une journée d'échanges entre utilisateurs et constructeur de préleveurs actifs pour la surveillance du benzène en air ambiant*. 2009.
42. Journée d'échanges, *Journée d'échanges benzène du 02/03/10*. Disponible sur <http://www.lcsqa.org/reunion/2010/c6h6/journee-echanges-benzene-020310>, 2010. **Ordre du jour, compte rendu, présentations**.
43. Protocoles QAI, et al., *Elaboration de protocoles de surveillance du formaldéhyde, du benzène et du monoxyde de carbone dans l'air des lieux clos ouverts au public*. 2008. **Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2008/ineris-emd-cstb/elaboration-protocoles-surveillance-formaldehyde-benzene-monoxyde-carbo>**.
44. Rapport LCSQA and L. Chiappini, *Etat des lieux des niveaux de benzène en air intérieur*. 2010. **Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/etat-lieux-niveaux-benzene-air-interieur>**.
45. L. Chiappini, *Le benzène en air intérieur : bilan des niveaux de concentration rencontrés*. Pollution Atmosphérique, 2011. **Environnement intérieur, qualité de l'air et santé**: p. 153-162.