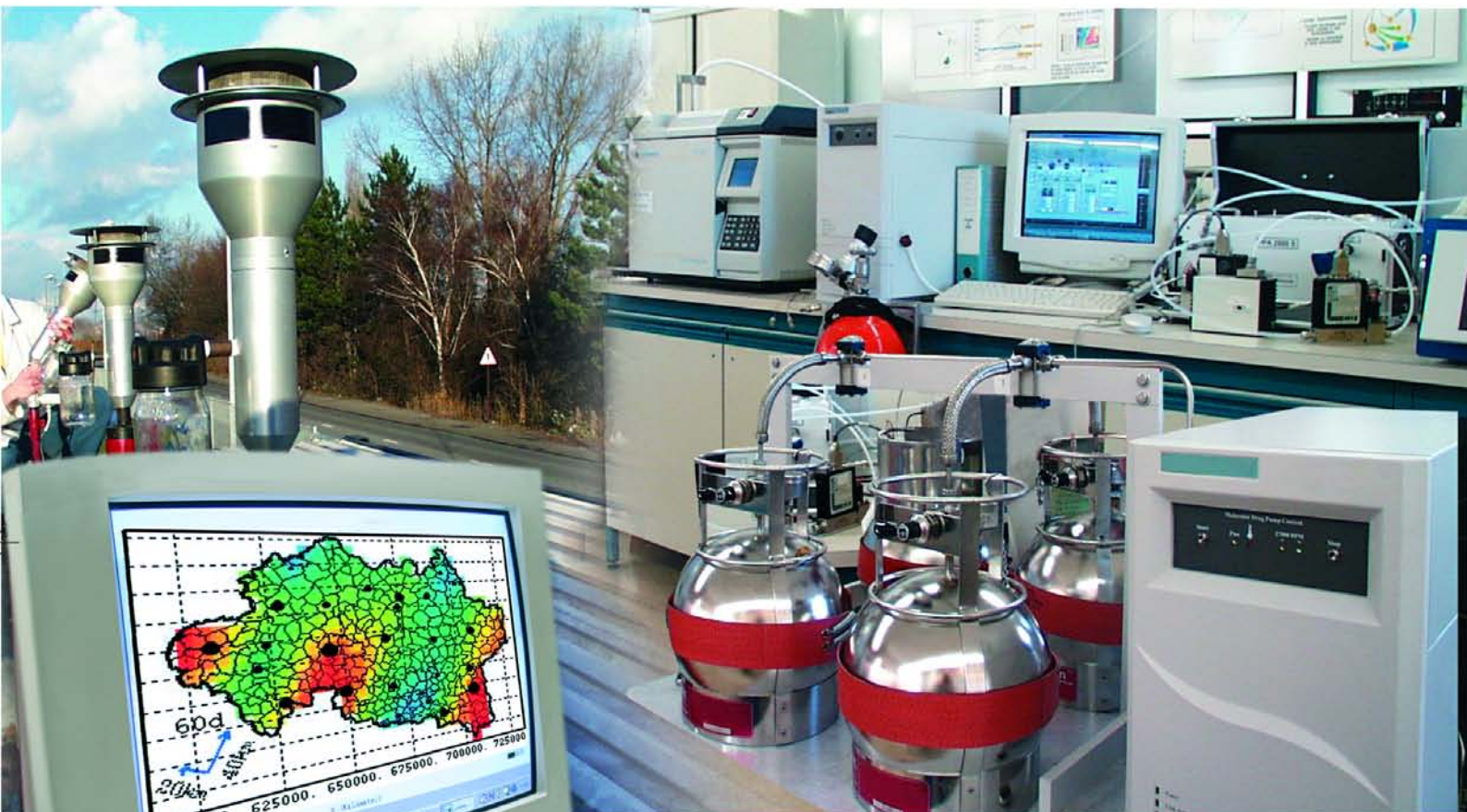




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



### Surveillance du benzène

Décembre 2011

Programme 2011

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

2011

**S. FABLE, L. CHIAPPINI**

Ce document comporte 20 pages (hors couverture et annexes)

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Sébastien FABLE Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Nicolas ALSAC
<b>Qualité</b>	Technicien unité Chimie Métrologie Essai  Ingénieur Chimie Métrologie Essai  Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité Chimie Métrologie Essai  Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle Caractérisation de l'environnement  Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			



# TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME</b> .....	<b>5</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>6</b>
<b>2. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DES PRELEVEURS</b> .....	<b>6</b>
2.1 Le preleveur MCZ.....	6
2.1.1 Description générale.....	6
2.2 Le préleveur SYPAC V2.....	7
2.2.1 Description générale.....	7
2.3 Le préleveur HAM (AirPARIF) .....	9
2.3.1 Description générale.....	9
2.4 Le préleveur mis au point par Air LR .....	10
2.4.1 Description générale.....	10
<b>3. EVALUATION DES PERFORMANCES DES PRELEVEURS EN     ATMOSPHERE SIMULEE</b> .....	<b>11</b>
3.1 Objectifs .....	11
3.2 La chambre d'exposition .....	11
3.3 Organisation des essais .....	12
3.4 Suivi de la concentration en benzène générée dans la chambre .....	12
<b>4. RESULTATS</b> .....	<b>13</b>
4.1 Evaluation des niveaux de blanc des appareils.....	13
4.1.1 Résultats.....	13
4.1.2 Conclusion.....	14
4.2 Tests sur la chambre d'exposition .....	14
4.2.1 Fonctionnement global des préleveurs .....	14
4.2.2 Résultats.....	14
4.2.3 Conclusions .....	18
4.3 Conclusions générales.....	19
<b>5. REFERENCES</b> .....	<b>20</b>
<b>6. LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>20</b>





## **RESUME**

Conformément aux exigences de la Directive Européenne 2008/50/CE [1], certaines Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (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, l'INERIS accompagne les AASQA lors de l'équipement et la mise en œuvre de préleveurs actifs en les conseillant sur l'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 nouvelles techniques, suivant la construction de préleveurs « faits maison » au sein de certains réseaux, de plus en plus nombreux à se lancer dans cette voie.

Au cours des discussions menées en 2010 dans le cadre de rencontres techniques (journée organisée par AIRPARIF) et de la commission de suivi benzène-HAP-métaux, il a été décidé de limiter le nombre de modèles de préleveurs développés à trois maximum en respectant les exigences de la Directive, du guide technique de recommandation [2] rédigé dans le cadre du GT benzène et de la norme NF EN 14662-1.

Ainsi, en 2011, deux préleveurs « faits maison » par AIRPARIF et Air Languedoc Roussillon, deux préleveurs commerciaux (Sypac de TERA Environnement et MCZ commercialisé par ECOMESURE) ont fait l'objet de l'évaluation de leurs niveaux de blanc et de leur performance lors d'essais en chambre d'exposition.

Si l'on excepte le préleveur Sypac dont le dysfonctionnement du logiciel a perturbé l'utilisation, les autres préleveurs ont présenté des résultats satisfaisants tant du point de vue des blancs que de la régulation du débit, des valeurs de benzène (et TEX) mesurées par chaque appareil en comparaison avec une autre méthode de référence et avec la moyenne globale sur l'ensemble des préleveurs, de la facilité d'utilisation.

Ainsi, l'ensemble de ce travail permet de conclure à la pertinence du développement de préleveurs au sein des AASQA à condition que :

- ✓ ce développement suit les recommandations du guide du LCSQA pour la surveillance du benzène [2] et répond aux exigences de la norme NF EN 14662-1 [3],
- ✓ les opérations fondamentales de test d'un appareil à réception soient effectuées (tests de fuite, dérive du débit, stabilité du débit, niveaux des blancs) dès lors qu'un appareil est développé,
- ✓ des opérations de maintenance soient réalisées régulièrement (changement des filtres de protection des RDM, des joints, étalonnage des RDM...),
- ✓ le nombre de préleveurs de conception différente n'excède pas trois,
- ✓ les préleveurs présentant des conceptions nouvelles soient testés par le LCSQA.

## **1. INTRODUCTION**

Les AASQA sont inscrites depuis 2008, conformément aux exigences de la Directive Européenne 2008/50/CE, dans un processus visant à s'équiper en préleveurs actifs pour la mesure du benzène. Ainsi, le LCSQA/INERIS les accompagne lors de l'équipement et la mise en œuvre 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....

Cette action s'est concrétisée en 2010 par une enquête afin de réaliser un bilan sur les équipements existants [4] mais également de faire le point sur les difficultés techniques rencontrées lors de la mise en œuvre des préleveurs sur le terrain.

Par ailleurs, pour palier le coût des préleveurs commerciaux, les AASQA ont décidé de développer elles-mêmes leurs propres préleveurs sous l'impulsion d'AIRPARIF dont le matériel « fait maison » est en fonctionnement dans les stations depuis 2007 et avait rempli l'ensemble des exigences de la norme lors des tests en atmosphère simulée et réelle de 2007. Après discussion avec les AASQA, il a été adopté dans la CS « benzène-HAP-Métaux » de se limiter au développement de trois types de préleveurs au maximum.

Ainsi, en 2011, deux préleveurs « faits maison » par AIRPARIF et Air Languedoc Roussillon, deux préleveurs commerciaux (Sypac de TERA Environnement et MCZ commercialisé par ECOMESURE) ont fait l'objet de l'évaluation de leurs niveaux de blanc et de leur performance lors d'essais en chambre d'exposition par le LCSQA/INERIS.

Notons que le programme LCSQA 2011 pour la surveillance du benzène est donné en annexe 1 de ce rapport.

## **2. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DES PRELEVEURS**

### **2.1 LE PRELEVEUR MCZ**

#### **2.1.1 DESCRIPTION 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'insertions (Figure 1) pour les tubes,
- deux régulateurs de débit massiques (RDM) de 30 ml (modulables),
- une pompe interne,
- un PC intégré,
- 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<sup>-1</sup>.

Son coût s'élève à environ 7600 euros.



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

Il est très simple d'utilisation (insertion aisée des tubes dans les chambres, écran tactile du PC convivial, rapidité et simplicité du lancement du prélèvement) et facilement transportable du fait de son dimensionnement sous forme de mallette.

Il a fait l'objet de cinq semaines de test en atmosphère simulée en 2010. Il avait alors présenté des résultats peu satisfaisants en raison d'un dysfonctionnement du logiciel de pilotage [5].

## 2.2 LE PRELEVEUR SYPAC V2

### 2.2.1 DESCRIPTION GENERALE

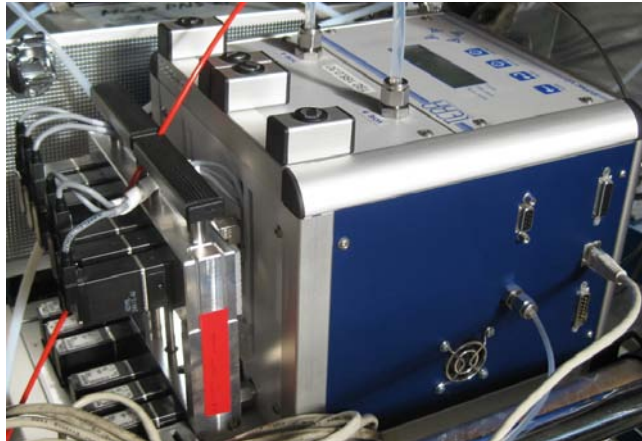
Le préleveur SYPAC a fait l'objet de nombreuses modifications depuis sa première mise en vente sur le marché. L'ensemble des évolutions apportées à l'appareil est présenté en annexe 2 de ce rapport.

Le préleveur SYPAC dans sa version 2 est constitué de :

- deux entrées d'air pour la prise d'échantillon
- deux fois trois tubes
- deux régulateurs de débit massiques (RDM) de 30 ml (modulables)
- une pompe interne
- un PC intégré
- 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<sup>-1</sup>.

Son coût s'élève à 8000 euros.



*Figure 2 : Photographie du modèle SYPAC V2 commercialisé par TERA ENVIRONNEMENT*

Son utilisation a été simplifiée par rapport à la version précédente, les tubes s'insérant et se retirant avec beaucoup plus de facilité. Il nous est difficile d'en dire beaucoup plus sur son fonctionnement dans la mesure où des dysfonctionnements récurrents du logiciel en ont empêché l'utilisation.

## 2.3 LE PRELEVEUR HAM (AIRPARIF)

### 2.3.1 DESCRIPTION GENERALE

Le préleveur HAM (Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques) développé par AIRPARIF est constitué de :

- une entrée d'air pour la prise d'échantillon,
- deux tubes,
- un régulateur de débit massique (RDM),
- une pompe externe,
- un automate gérant la durée des cycles, le changement de tube, les consignes de débit.

Le prélèvement se fait en alternance en basculant d'un tube à l'autre toutes les six minutes.



Figure 3 : Photographie du modèle HAM mis au point par AIRPARIF

Cet appareil est également très simple d'utilisation. Les tubes se placent et se retirent aisément. Un inconvénient mineur pourrait être l'attente de basculement du prélèvement d'un tube à l'autre pour mesurer le débit et l'impossibilité de savoir sur quel tube le prélèvement a lieu lorsque l'écran n'est pas lisible.

Cet appareil, dans sa première version avait été testé en 2007 par le LCSQA/INERIS lors d'essais en atmosphère réelle et simulée [6] au cours desquels il avait présenté des bons résultats en accord avec les autres préleveurs et autres techniques de mesure (analyseur en continu et tubes passifs) et avait répondu aux exigences de la norme NF EN 14662-1 [7] et de la Directive Européenne 2008/50/CE [1].

## 2.4 LE PRELEVEUR MIS AU POINT PAR AIR LANGUEDOC ROUSSILLON

### 2.4.1 DESCRIPTION GENERALE

Le préleveur développé par AIR LR est constitué de :

- une entrée d'air pour la prise d'échantillon,
- six tubes,
- un régulateur de débit massique (RDM),
- une pompe interne,
- Un automate gérant la durée des cycles, le changement de tube, les consignes de débit.

Le prélèvement se fait en alternance en basculant d'un tube à l'autre toutes les six minutes. Trois prélèvements successifs sont possibles.



*Figure 4 : Photographies du modèle mis au point par AIR LR (à gauche face avant de l'appareil, à droite, face supérieure)*

Ce préleveur est également très simple d'utilisation.

Comme pour le préleveur HAM, un inconvénient mineur pourrait être l'attente de basculement du prélèvement d'un tube à l'autre pour mesurer le débit.

### **3. EVALUATION DES BLANCS ET DES PERFORMANCES DES PRELEVEURS EN ATMOSPHERE SIMULEE**

#### **3.1 OBJECTIFS**

Afin d'évaluer les performances de l'ensemble des préleveurs présentés précédemment, deux types d'essais ont été réalisés :

- évaluation des blancs d'appareils en prélevant sur de l'air zéro (air propre) dont les niveaux de benzène ont été préalablement vérifiés. 8 semaines de test ont été réalisées,
- évaluation de la capacité des préleveurs à réaliser la surveillance du benzène conformément à la norme NF EN 14662-1 [7] et au guide de recommandation [2] dans la chambre d'exposition de l'INERIS.

#### **3.2 LA CHAMBRE D'EXPOSITION**

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  $240 \text{ L.h}^{-1}$ ) et de deux circuits d'entrée des polluants (débit maximale de  $10$  et  $20 \text{ mL.min}^{-1}$ ). Le contrôle des débits d'entrée se fait avec des régulateurs de débit massiques (RDM) préalablement étalonnés. 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* ( $10$  à  $30 \text{ °C}$ ) : 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  $120 \text{ L.h}^{-1}$ ),
- *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 6 points de prélèvements extérieurs pour les prélèvements dynamiques et un volume important à l'intérieur pour accueillir les moyens de prélèvement passifs.

### 3.3 ORGANISATION DES ESSAIS

Les essais se sont déroulés du 12 avril au 14 octobre 2011. Les essais de blanc se sont étalés sur 9 semaines, les essais sur la chambre d'exposition sur 11 semaines dans les conditions suivantes :

- T°C : 20°C
- Humidité relative : 50 %
- Vitesse de vent : 1 m s<sup>-1</sup>
- Concentration en benzène : 2 µg m<sup>-3</sup>

Le préleveur développé par Air LR réalise les prélèvements pendant 14 jours alors que tous les autres fonctionnent sur 7 jours.

Pour chaque semaine (ou deux semaines) de prélèvement, le débit est vérifié en début et en fin de prélèvement afin d'en déterminer la dérive.



Systématiquement, les deux tubes prélevés simultanément sont analysés et un écart relatif est déterminé afin de valider le prélèvement.

Enfin, la moyenne des concentrations en benzène mesurée pour l'ensemble des préleveurs est comparée à la concentration mesurée par l'analyseur AIRMOVOC (CHROMATOTECH).

### 3.4 SUIVI DE LA CONCENTRATION EN BENZENE GENEREE DANS LA CHAMBRE

Le suivi en continu de la concentration en benzène générée dans la chambre d'exposition est assurée par un analyseur AIRMOVOC en continu C6-C12 fournit une concentration en BTEX toutes les quinze minutes.

Il a également été mis en œuvre lors des évaluations de blanc. Pour ce faire, il a été branché alternativement sur le réseau d'air zéro (pour en évaluer la teneur en benzène) et sur l'air de la pièce, une semaine sur deux.

Lors des essais sur la chambre d'exposition, il a permis le suivi des concentrations générées.



## 4. RESULTATS

### 4.1 EVALUATION DES NIVEAUX DE BLANC DES APPAREILS

#### 4.1.1 RESULTATS

Pour rappel, au cours d'essais réalisés en 2010, l'EMD avait mesuré des niveaux de blanc élevés lors de tests similaires menés sur des préleveurs [5]. Ces travaux avaient mis en évidence une contamination en benzène lorsque le tube d'échantillonnage est laissé en place pendant une durée de 7 jours sur le préleveur, en fonctionnement ou à l'arrêt. Cette contamination, pouvant atteindre une masse de l'ordre de 50 ng<sup>1</sup>, s'était révélée être liée à un élément constitutif du préleveur

Le guide de recommandations pour la surveillance du benzène en air ambiant [2] fixe une limite pour les valeurs de blanc de tube à 10 ng soit 0,1 µg m<sup>-3</sup> pour 100 L prélevés (SYPAC et MCZ) et 0,2 µg m<sup>-3</sup> pour 50 L prélevés (HAM et préleveur Air LR).

Le tableau ci-dessous présente les résultats d'analyse des tubes sur lesquels de l'air zéro a été prélevé durant 7 ou 14 jours.

Tableau 1 : Niveaux de blanc mesurés par appareil, par voie et par semaine en µg m<sup>-3</sup>. En bleu, valeur pour laquelle le blanc de tube < 10 ng, en rouge blanc de tube > 10 ng, PA : problème analytique.

	Benzène (µg/m3)						
	S1	S3	S5	S6	S7	S8	S9
Sypac voie A1	0,02	0,01	0,04	0,03	0,05	0,12	0,06
Sypac voie B1	0,02	0,11	0,10	0,03	0,03	0,06	0,08
AP voie 1	PA	0,05	<b>0,25</b>	0,03	0,04	0,13	0,08
AP voie 2	0,06	0,05	<b>0,22</b>	0,05	0,03	0,06	PA
MCZ voie 1	0,09	PA	PA	0,18	0,01	0,09	0,13
MCZ voie 2	0,06	PA	0,06	<b>18,00</b>	0,06	PA	PA
AIR LR voie 1			0,10		0,03		
AIR LR voie 2			0,04		0,03		0,09

Notons que les semaines 2 et 4 sont manquantes en raison d'un dysfonctionnement du système d'analyse des tubes.

<sup>1</sup> Pour rappel, une masse de 50 ng correspond à une concentration en air ambiant de 0,5 µg m<sup>-3</sup> (pour un prélèvement de 100 L soit 7 jours à 10 mL min<sup>-1</sup>) soit 10 % de la valeur limite.

Quelques valeurs, notées PA (problème analytique), sont manquantes. Le thermodésorbiteur présentait alors des dysfonctionnements liés à une mauvaise régulation des débits.

La valeur en rouge correspond à un prélèvement réalisé sur un tube qui présentait des niveaux de blanc élevés. Cette contamination n'est donc pas imputable à l'appareil.

Les deux valeurs en bleu sont inexplicables dans la mesure où les blancs de tubes étaient inférieurs à 10 ng. Dans la mesure où cette contamination n'est pas systématique, elle ne peut être imputée à l'appareil.

#### **4.1.2 CONCLUSION**

Globalement, les concentrations mesurées sont inférieures aux valeurs recommandées par le guide. Les dépassements n'étant pas systématiques, il est possible de conclure que les préleveurs en eux-mêmes ne constituent pas une source de benzène.

### **4.2 TESTS SUR LA CHAMBRE D'EXPOSITION**

#### **4.2.1 FONCTIONNEMENT GLOBAL DES PRELEVEURS**

Si l'on excepte le SYPAC, les préleveurs ont fonctionné correctement tout au long des 7 mois d'essai.

- Le MCZ n'a présenté aucun dysfonctionnement.
- L'écran du préleveur HAM s'est obscurci ponctuellement, rendant impossible la visualisation de la localisation du prélèvement. D'après les ingénieurs d'AIRPARIF, ce dysfonctionnement est lié au préleveur testé et peut être pallié en changeant l'écran.
- Le RDM du préleveur d'Air LR s'est encrassé. Le carbopack X, adsorbant de très fine granulométrie peut en effet passer, sous l'effet des vibrations de la pompe, dans les lignes de prélèvement et venir encrasser le RDM. L'installation d'un filtre à la porosité appropriée a permis de régler efficacement ce problème.

En ce qui concerne le SYPAC V2, il a présenté de nombreux dysfonctionnements principalement liés au logiciel :

- Communication entre le PC et l'appareil
- Synchronisation du départ des deux voies
- Ouverture permanente de la vanne de purge

Il n'a fonctionné correctement qu'en semaine 1 et s'est arrêté avant la fin du prélèvement les autres semaines. Il a été renvoyé à TERA en fin de semaine 8.

#### **4.2.2 RESULTATS**

Le Tableau 2 présente les concentrations en benzène mesurées sur chaque voie de chaque préleveur ainsi que l'écart relatif entre les tubes d'un même préleveur

Tableau 2 : Concentrations en benzène mesurées sur chaque voie de chaque préleveur sur les semaines 1 à 11

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	
<b>SYPAC V2</b>	<b>En panne</b>											
AP voie 1	1,83	1,93	2,00	2,10	1,94	2,07		2,23	4,13	6,37	6.51	
Dérive débit V1	0,68%		1,18%	0,20%	-0,40%	0,20%		1,10%	1,14%	0,02	-0.88%	
AP voie 2	1,83	1,95	2,04	1,98	1,80	2,06	Problème de tubes (se sont vidés lors de l'analyse)	1,96	4,29	6,49	6.53	
Dérive débit V2	0,59%		2,75%	0,89%	-0,10%	0,89%		1,69%	-0,19%	0,02	-0.69%	
Ecart relatif	0,06%	0,28%	0,41%	1,56%	1,81%	0,14%		3,26%	0,96%	0,47%	0.35%	
MCZ voie 1	2,03	2,10	2,27	2,28	1,83	2,27		1,99	1,93	4,35	6,72	6.41
Dérive débit V1	2,01%	1,35%	2,11%	-1,60%	0,68%	-1,60%		-0,75%	1,52%	1,14%	1,24%	-0.46
MCZ voie 2	2,06		2,27	2,33	1,72	2,24	2,07	1,92	4,44	6,50	6.37	
Dérive débit V2	1,86%	6,02%	0,94%	2,69%	0,29%	2,69%	-0,37%	1,80%	-0,19%	2,56%	-0.57	
Ecart relatif	0,38%		0,03%	0,50%	1,50%	0,28%	1,00%	0,20%	0,56%	0,82%	0.44%	
AIR LR voie 1	1,69		1,98		1,86		1,86		5,26			
Dérive débit V1	-2,95%		-0,30%		-0,62%		1,95%		2,57%			
AIR LR voie 2	1,79		2,04		1,73		1,92		5,28			
Dérive débit V2	-2,37%		0,30%		0,10%		1,02%		2,89%			
Ecart relatif	3,81%		2,00%		4,95%		2,15%		0,28%			

L'écart relatif entre les deux tubes (correspondant au rapport entre la différence entre les deux tubes sur la moyenne des deux) permet de valider le prélèvement. A titre d'exemple, AIRPARIF se fixe un écart limite de 15 % entre les deux tubes pour valider la mesure. Tous les écarts calculés dans le cadre de cette campagne sont inférieurs 5 %.

Aucune des données du SYPAC n'a été prise en compte. Le Tableau 3 présente la moyenne des concentrations en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes mesurées par les trois préleveurs ainsi que la valeur moyenne mesurée par l'analyseur C6-C12 (l'appareil n'étant pas opérationnel en semaines 1 et 2, aucune donnée n'est disponible pour ces semaines là). Les données du préleveur d'Air LR sont moyennées sur deux semaines c'est pourquoi elles sont comparées aux moyennes des concentrations mesurées par les autres préleveurs sur les deux fois une semaine correspondantes. C'est pourquoi les semaines sont traitées deux par deux, semaine 1-2, 3-4, 5-6 et 7-8. En ce qui concerne les deux dernières semaines, les concentrations générées dans la chambre ayant été changées entre les semaines 9 et 10, les préleveurs MCZ et HAM d'une part, et Air LR d'autre part, sont traités séparément.

En ce qui concerne le benzène, la fidélité sur l'ensemble des mesures (correspondant à deux fois l'écart-type sur la moyenne soit deux fois la valeur de dispersion donnée dans le tableau) est comprise, pour le benzène, entre 8 et 20 %. Ces valeurs sont donc correctes puisqu'inférieures à l'incertitude de la mesure imposée par la Directive Européenne [1], de 25 % et inférieures ou de l'ordre de 10 %, incertitude déterminée par le LCSQA pour la mesure du benzène par pompage sur tube rempli de Carbopack X.

Notons les résultats également corrects pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes ces derniers présentant des dispersions plus élevées du fait de leur plus faible volatilité.

En ce qui concerne la dérive du débit entre le début et la fin du prélèvement, elle ne doit pas excéder 5 % pour répondre aux exigences de la norme NF EN 14662-3 [3]. Si l'on excepte une unique valeur de l'ordre de 6 % obtenue sur la voie 2 du MCZ en semaine 2, les dérives de débit, sont restées en accord avec les exigences de la norme.

Ainsi l'ensemble des préleveurs testés présente des résultats satisfaisants en bon accord avec les mesures de l'autre méthode de référence par pompage tant pour la mesure du benzène que des autres composés aromatiques.

Tableau 3 : Concentrations en BTEX mesurées sur chaque voie de chaque préleveur sur les semaines 1 à 11

		concentration (µg/m3)				
		Benzène	Toluène	EB	mX	oX
S1-2	C6C12					
HAM	Moyenne	1,91	5,94	0,73	2,49	0,77
MCZ						
Air LR	Dispersion	7,20%	9,37%	10,84%	13,09%	11,25%
S3-4	C6C12	2,06	7,84	0,87	3,34	0,88
HAM	Moyenne	2,12	7,46	0,89	3,34	0,91
MCZ						
Air LR	Dispersion	6,44%	4,27%	7,81%	7,12%	10,27%
S5-6	C6C12	1,87	7,03	0,78	2,94	0,74
HAM	Moyenne	1,95	6,48	0,84	3,08	0,89
MCZ						
Air LR	Dispersion	9,72%	6,82%	12,23%	10,42%	10,75%
S7-8	C6C12	1,88	7,08	0,80	2,98	0,88
HAM	Moyenne	1,97	6,58	0,78	2,84	1,05
MCZ						
Air LR	Dispersion	5,79%	6,03%	15,08%	11,76%	20,42%
S9	C6C12	4,50	18,15	2,07	7,90	2,13
HAM	Moyenne	4,34	16,34	2,04	7,64	2,61
MCZ	Dispersion	3,34%	6,89%	10,36%	7,35%	11,39%
S9-10	C6C12	5,70	22,78	2,59	10,05	2,71
Air LR	Moyenne	5,42	21,05	2,48	9,73	2,73
	Dispersion	4,58%	7,12%	3,89%	3,08%	1,04%
S10	C6C12	6,90	27,40	3,10	12,20	3,30
HAM	Moyenne	6,60	24,02	3,15	11,83	2,72
MCZ	Dispersion	3,18%	10,01%	1,74%	3,91%	13,79%

### 4.2.3 CONCLUSIONS

Ainsi, les résultats des tests présentés précédemment permettent de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ **Blancs d'appareil** : quelques valeurs élevées supérieures aux recommandations du guide ont pu être mises en évidence. N'étant pas systématiques, elles ne peuvent être imputées aux préleveurs eux-mêmes qui ne constituent donc pas une source de contamination en benzène ;
- ✓ **Dérive du débit** est constamment inférieure aux 5% exigés par la norme. La régulation du débit de prélèvement est donc correcte.
- ✓ **Ecart relatif entre deux tubes** est compris entre 0,03 et 4,95 %. La mesure de benzène est donc validée.
- ✓ **Dispersion** sur l'ensemble des moyens de mesure (préleveurs + analyseur) comprise 4 – 10 % pour le benzène (fidélité comprise entre 8 et 20 et donc inférieure aux 25 % d'incertitude de mesure exigés par la Directive pour la surveillance du benzène par méthode de référence).
- ✓ **Dispersion** sur l'ensemble des moyens de mesure (préleveurs + analyseur) comprise 4 – 15 % pour les TEX, si l'on excepte une valeur pour le o-xylène, (fidélité comprise entre 8 et 30 et donc inférieure aux 30 % d'incertitude de mesure exigés par la Directive pour le benzène pour une mesure indicative).
- ✓ **Utilisation préleveurs** : dans l'ensemble, ils sont simples d'utilisation, quelques problèmes techniques ont été rencontrés mais rapidement résolus (RDM pour Air LR, écran sombre pour HAM...).

Enfin, en ce qui concerne le préleveur SYPAC commercialisé par TERA Environnement, les dysfonctionnements ont été dus au logiciel qui a été modifié et fonctionne à présent correctement selon les ingénieurs de TERA. Ce préleveur, équipé de la nouvelle version de son logiciel, sera éprouvé en 2012 sur le terrain. Quant aux préleveurs déjà en fonctionnement dans les AASQA, le logiciel sera mis à jour.

### 4.3 CONCLUSIONS GENERALES

Depuis 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 et ont consisté pour l'année 2011 à :

- ✓ s'impliquer dans les travaux menés par les AASQA afin de mettre au point leur propre préleveur,
- ✓ tester deux préleveurs « faits maison » ainsi que deux préleveurs commerciaux,
- ✓ animer en collaboration avec Atmo Picardie un atelier aux journées techniques 2011 partiellement dédié à la mesure du benzène par pompage sur tube à l'aide de préleveurs.

L'ensemble de ce travail permet de conclure à la pertinence du développement de préleveurs au sein des réseaux à condition que :

- ✓ ce développement suive les recommandations du guide du LCSQA pour la surveillance du benzène [2] et réponde aux exigences de la norme NF EN 14662-3,
- ✓ les opérations fondamentales de test d'un appareil à réception soient effectuées (tests de fuite, dérive du débit, stabilité du débit, niveaux des blancs) dès lors qu'un appareil est développé,
- ✓ des opérations de maintenance soient réalisées régulièrement (changement des filtres de protection des RDM, des joints, étalonnage des RDM...),
- ✓ le nombre de préleveurs de conception différente n'excède pas trois modèles type,
- ✓ les préleveurs présentant des conceptions nouvelles soient testés par le LCSQA.

## 5. REFERENCES

1. 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.
2. 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>.
3. 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.
4. 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.
5. Rapport LCSQA, S. Fable, and L. Chiappini, *Surveillance du benzène 2010*. Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/surveillance-benzene>.
6. 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>.
7. 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.

## 6. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Fiche LCSQA 2011	4
Annexe 2	Evolutions apportées au SYPAC V2	5



## Annexe 1 : Fiche 2011

### **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 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, comprenant entre autres des tests en atmosphère simulée et réelle de différents dispositifs d'échantillonnage actifs, ont ainsi été réalisés. Des appareils commerciaux ainsi qu'un appareil mis au point par AIRPARIF avaient alors présenté de bons résultats, conformes aux exigences de la directive 2008/50/CE et de la norme 14662-1.

En 2010, ce travail sur la mesure du benzène s'est poursuivi en conduisant des actions portant principalement sur :

- l'assurance qualité avec la finalisation des procédures de dopage des tubes pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) et pour les 3 adsorbants (Carbopack X, Carbograph 4 et Carbopack B). 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.
- La méthode de référence (échantillonnage actif) au travers de plusieurs actions :
  - Evaluation des performances d'un préleveur commercialisé par ECOMESURE,
  - Organisation d'une journée d'échanges entre la société TERA Environnement, fabricant d'un préleveur à destination des AASQA, et les utilisateurs,
  - Accompagnement des AASQA dans leur démarche de développement de leurs propres préleveurs en interne,
  - Poursuite d'une campagne de terrain de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR avec utilisation de deux préleveurs identiques mais pour l'un équipé d'une membrane Nafion et pour l'autre sans,
  - Tests de conservation des cartouches d'adsorbant de 60 et 90 jours.
- La méthode indicative (échantillonnage passif) avec la recherche de conditions analytiques les mieux adaptées à l'analyse d'échantillons exposés dans des conditions météorologiques particulières (faibles températures <10°C combinées à des humidités élevées > 80%).

## Travaux proposés pour 2011

### **Assurance qualité (action 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.

Les AASQA ont souhaité que des exercices d'intercomparaison soient organisés régulièrement pour la mesure des BTEX afin de tester la capacité des laboratoires à analyser différents types d'échantillonneurs (passifs et actifs) susceptibles d'être utilisés par les AASQA pour effectuer leurs prélèvements.

Par conséquent, pour 2011, le LNE propose d'organiser un exercice d'intercomparaison qui consistera à faire analyser par les laboratoires, des tubes chargés en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques du LNE. Cet exercice sera conduit sur des tubes de Carbopack X, de Carbograph 4 et de Carbograph B.

Afin de mimer au mieux un prélèvement passif et de fournir aux laboratoires des matériaux d'essais aussi proches que possibles de tubes prélevés par diffusion, des tubes seront exposés dans la chambre d'exposition de l'INERIS à une concentration constante, maîtrisée et contrôlée (par analyseur en continu) de BTEX. Pour pérenniser cet exercice d'intercomparaison, il est proposé de l'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, O<sub>3</sub>...).

Pour réaliser les étalonnages des GC/FID, les AASQA utilisent des tubes qu'ils dopent avec des masses connues de composés. Pour réaliser ce dopage, le LNE a choisi de charger les tubes par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques pour se raccorder aux unités SI. D'autres méthodes de chargement peuvent cependant être utilisées, ce qui est le cas dans certaines AASQA, sachant qu'il semblerait que des écarts soient observés sur les analyses liés à la méthode de chargement des tubes utilisés ensuite pour étalonner les GC/FID.

A la demande des AASQA, le LNE propose pour 2011 de comparer la méthode de chargement par voie liquide et celle par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques de la façon suivante :

- ✓ Discussion avec les AASQA utilisant la méthode de chargement par voie liquide afin de bien cerner les modes opératoires mis en œuvre ;
- ✓ Choix de la nature des composés, des masses de composés et des supports à étudier ;
- ✓ Réalisation d'essais de chargement de tubes par voie liquide et par voie gazeuse ;
- ✓ Comparaison des résultats et proposition de voies d'amélioration si nécessaire.

### **Méthode de référence- (échantillonnage actif) (EMD et INERIS)**

- 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 de les accompagner lors de l'équipement et la mise en œuvre 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.... Cette action s'est concrétisée en 2010 par une enquête afin de réaliser un bilan sur l'existant mais également de faire le point sur les difficultés techniques rencontrées lors de la mise en œuvre des préleveurs sur le terrain. (action INERIS). Par ailleurs, pour palier le coût des préleveurs commerciaux, les AASQA ont décidé de développer elles-mêmes leurs propres préleveurs sous l'impulsion d'AIRPARIF dont le matériel « fait maison » est en fonctionnement dans les stations depuis 2007 et avait rempli l'ensemble des exigences de la norme lors des tests en atmosphère simulée et réelle de 2007. Il a ainsi été décidé de se limiter au développement de trois types de préleveurs au maximum, préleveurs qui seront testés par l'INERIS en atmosphère simulée (chambre d'exposition) et réelle (site trafic par exemple) en 2011.
- En parallèle des campagnes de test décrites ci-dessus, l'influence de la quantité de charbon (Carbopack X) remplissant les tubes, sur la qualité des l'analyse des TEX en particulier, sera évaluée (action INERIS).
- A la demande d'AASQA, un stage sera organisé en 2011 avec pour objectif une formation à l'utilisation des analyseurs BTEX par les AASQA. (action EMD)
- Suite aux résultats obtenus lors d'une campagne de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR avec deux préleveurs identiques mais l'un équipé d'une membrane Nafion et l'autre sans, afin d'évaluer l'utilité de la mise en place d'une membrane sur les préleveurs fonctionnant dans des conditions environnementales particulières (températures élevées couplées à une forte humidité) et aux essais complémentaires conduits à partir d'atmosphère simulée, il apparaît intéressant de terminer cette étude en complétant la campagne précédente par la mise en parallèle d'un analyseur automatique avec les deux préleveurs sur le terrain afin de s'assurer de la cohérence des teneurs en benzène évaluées par deux méthodes pouvant être considérées comme méthode de référence (action EMD).

### **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 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%). En 2010 l'EMD a réalisé une série d'expositions de tubes Radiello sous ces conditions défavorables en chambre d'exposition et a établi des conditions analytiques (mise en œuvre d'un « inlet split » permettant de limiter la quantité d'échantillon envoyée vers le détecteur) mieux adaptées à l'analyse de ces échantillons. L'EMD propose donc au cours de l'année 2011 de réaliser une campagne de mesure sur le terrain dans des conditions environnementales défavorables (conditions hivernales) avec comparaison des teneurs évaluées via la méthode de référence (analyseur automatique) et l'échantillonnage passif (échantillonneurs passifs Perkin Elmer et Radiello) afin de s'assurer à partir de mesures en atmosphère réelle de l'amélioration de l'accord entre les valeurs des analyseurs automatiques et de l'échantillonnage passif.

### **Mesure des COV précurseurs de l'ozone (EMD)**

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

### **Travaux de synthèse (INERIS)**

Une synthèse sera réalisée sur le contenu des travaux sur le BTEX réalisés par le LCSQA ces dernières années et mettant en évidence les principaux résultats obtenus et enseignements tirés

### **Renseignements synthétiques**

Titre de l'étude	<b>Surveillance du benzène</b>
Personne responsable de l'étude	Nadine LOCOGE (EMD), Laura CHIAPPINI (INERIS) et Tatiana MACE (LNE)
Travaux	pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 360 INERIS : 250 +100 EMD : 550
Heures de technicien	LNE : 600 INERIS : 250 EMD : 700
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 2010
Lien avec un groupe de travail LCSQA	CS HAP/Métaux/Benzène
Matériel acquis pour l'étude	LNE : matériel à définir fin août EMD : générateurs d'hydrogène et d'air INERIS : bouteilles de gaz + tubes



*Technologies, Expertises et Recherches  
Analytiques en Environnement*

SARL au capital de 20000 €  
Siret 438 590 390 00037 (RCS GRENOBLE) – APE 742C

---

# **Bilan initial SyPACV2**





*Technologies, Expertises et Recherches  
Analytiques en Environnement*

SARL au capital de 20000 €  
Siret 438 590 390 00037 (RCS GRENOBLE) – APE 742C

---

Sommaire

1. EVOLUTION SYPAC V2.....	3
1.1 Evolution matériel.....	3
1.2 Electronique et capteur :.....	4
1.3 Ecran LCD.....	4
1.4 Soft.....	4
1.5 Accessoires.....	5
2. EVOLUTION DU LOGICIEL.....	6
3. ACTION SYPAC V2.....	7



## 1. EVOLUTION SYPAC V2

### 1.1 Evolution matériel

#### Module d'échantillonnage :

- ✓ RDM *numérique* de marque BURKERT - en remplacement de RDM analogique BRONKHORST.
- ✓ Possibilité pour le client du *choix de la pleine échelle des RDM* à l'achat.
- ✓ *Sélection précise* par l'utilisateur du *débit d'échantillonnage* dans la gamme des RDM.
- ✓ Bloc d'échantillonnage et d'électrovannes : Intégration d'une électrovanne supplémentaire par voie pour la *gestion d'un système de purge*.
- ✓ Intégration d'une électrovanne pour le *test automatique de fuite*.
- ✓ *Electrovannes électronique C-MOS*.
- ✓ *Réajustement des paramètres interne du débitmètre* possible à chaque étalonnage annuel.
- ✓ Intégration de filtres à particules en sortie de chacune des 6 voies.
- ✓ Sens de flux inversé (flux montant - limite l'effet d'entraînement potentiel de phase) - moins de risque de pollution sur l'ensemble des circuits de prélèvement.
- ✓ *Durée de vie des pompes* : 20 000 heures.
- ✓ Niveau sonore des pompes : 55 dBA.
- ✓ Débit de pompe *sans perte de charge* : 11L.
- ✓ *Séparation de la voie A et B* sur la rampe supérieure du SyPAC permettant une intervention de l'utilisateur sur la voie inactive.
- ✓ *Intégration d'une poignée* pour la mise en place des tubes de prélèvement.



- ✓ *Liaison PC (ethernet)* nécessaire pour transférer la programmation des prélèvements et le transfert des données : cette étape réalisée, le système est autonome (le PC peut être débranché).
- ✓ Possibilité *d'enregistrement de signaux* (plusieurs capteurs couplés au SyPAC)  
*Ex : anémomètre, girouette, température, pression, PID, hydromètre...*
- ✓ Possibilité de *déclenchement automatique de séquence* de prélèvement selon combinaisons de contraintes souhaitées  
*Ex : direction de vent + PID ...*
- ✓ Possibilité de *cumuler des prélèvements sur un même support jusqu'à obtention du volume souhaité.*
- ✓ Possibilité de *réaliser un pilotage manuel via l'écran LCD* (sans programmation PC) :  
*activation de la pompe et des RDM, choix du débit, voies de prélèvement...*
- ✓ *Logiciel intégrant* une fonction permettant la réalisation d'un *test de fuite automatique* sans besoin de programmation.

#### 1.5 Accessoires

- ✓ Livraison avec caisse de transport
- ✓ SyPAC livré avec mini PC





### 3.ACTION SYPAC V2

Item	Status	Remarques
<b>SYPAC V2</b>		
Capot	manquant	S07
Documentation (mode d'emploi)	manquant	S10
Identification	manquant	Identification des voie A1/A2/A3 -B 1/B2/B3
<b>SOFT SYPAC V2</b>		
SOFT	Version 1 illimitée	Livraison V2 en S10
SOFT Affichage débit	0,000 NL/mn	Nombre de digit doit correspondre à la précision attendue de 0,2% de 20mL/mn soit 0,04mL
SOFT Affichage Volume compté et T°	Pas de précision du calcul	Précisez les paramètres utilisés et calcul et précision
Ventilation	Inexistante	Préciser l'étude thermique et fonctionnement
Raccord VOIE	1/4 de pouce	Perte de charge diminuée

