

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

EVALUATION DES PRELEVEURS ACTIFS BENZENE

S. Fable, B. Fabbri, T. Leonardis, S. Crunaire

Janvier 2015

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Barbara FABBRI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur de l'Unité CIME Direction des Risque Chroniques	Responsable de l'Unité CIME Direction des Risque Chroniques	Responsable du Pôle CARA Direction des Risque Chroniques
Visa	P.O. 		



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches 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 et de l'Énergie (MEDDE). 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 MEDDE 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.

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	8
1. INTRODUCTION	9
2. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DES PRELEVEURS.....	11
2.1 Le préleveur SYPAC V2	11
2.1.1 Description générale	11
2.2 Les préleveurs « faits maison »	11
2.2.1 Le préleveur HAM d’AIRPARIF.....	12
2.2.2 Le préleveur conçu par AIRAQ	12
2.2.3 Le préleveur conçu par AIR NORMAND	13
2.3 L’analyseur automatique AirmoVOC.....	14
3. ORGANISATION DE LA CAMPAGNE.....	15
4. RESULTATS	17
4.1 Fonctionnement global des préleveurs	17
4.2 Résultats de mesure du benzène	18
4.2.1 Approche statistique	23
4.3 Résultats de mesure des TEX	24
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	27
6. REFERENCES	29
7. LISTE DES ANNEXES.....	31

La directive européenne 2008/50/CE [1] concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe impose aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) la mise en place d'une stratégie de surveillance du benzène. Certaines d'entre elles ont choisi depuis 2009, de s'équiper de préleveurs afin de réaliser des prélèvements par pompage sur tube selon la norme NF EN 14662-1.

Le LCSQA a accompagné les AASQA pour la mise en œuvre des préleveurs actifs sur le terrain et le guide méthodologique (2014) [2] pour la surveillance du benzène a été mis à jour dans ce sens. Dans ce contexte certaines AASQA ont fait le choix de fabriquer leurs propres préleveurs. Ainsi, lors des discussions menées en 2010 dans le cadre de rencontres techniques avec les membres des AASQA il a été décidé de limiter le nombre de modèles de préleveurs développés par les AASQA, à un maximum de trois en respectant les exigences de la directive, du guide méthodologique et de la norme NF EN 14662-1.

Depuis 2011, des préleveurs commerciaux et « fait maison » ont fait l'objet d'évaluations de leurs performances métrologiques lors des essais en atmosphère simulée (chambre d'exposition) [3] et en atmosphère réel (site urbain à porte d'Auteuil et site industriel à Feyzin) [4][5]. En 2013, quatre préleveurs ont fait l'objet des essais de comparaison sur le site de Feyzin d'Air Rhône-Alpes. Lors de cette campagne, les résultats n'ont pas été satisfaisants contrairement aux campagnes précédents [5].

En 2014, trois nouveaux préleveurs conçus par AirAQ, AIRPARIF et Air Normand, ainsi que le préleveur commercial SYPAC d'ORAMIP ont été soumis à des tests de réception métrologique avant leur installation sur le terrain afin d'évaluer leurs caractéristiques de performance dans des conditions équitables. Les résultats des essais nous ont permis de comparer non seulement la performance des appareils mais aussi d'identifier dans certains cas la source responsable de la dispersion de mesure observée.

Les résultats de la campagne de validation sur le terrain de 2014 sont plus satisfaisants que ceux obtenus pendant la campagne menée en 2013. En général les critères imposés par la directive européenne et ceux fixés dans le guide méthodologique ont été respectés, en particulier la dérive du débit et l'écart relatif entre deux tubes d'un même préleveur. Ainsi, les résultats d'incertitude de mesure pour le benzène n'ont pas été totalement satisfaisants. Cependant, des écarts ont été relevés entre les deux méthodes de référence citées par la directive, celle par pompage sur tubes actifs et celle par pompage et mesure automatique.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA remercie AirAQ, AIRPARIF, AirNormand et Oramip pour leur collaboration et participation à l'intercomparaison terrain et Air Rhône-Alpes pour leur disponibilité sur le site de mesure.

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de la Directive Européenne 2008/50/CE [1] sur la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe, de nombreuses AASQA se sont équipés de préleveurs actifs pour la surveillance du benzène. Le LCSQA accompagne les AASQA pour le choix des appareils conformes à la méthode de référence, ainsi que pour la mise en œuvre de nouveaux préleveurs actifs développés en interne par les AASQA, communément dits « faits maison » respectant les préconisations de la norme NF EN 14662-1 [6].

Par ailleurs, le LCSQA a mis à jour le guide méthodologique pour la surveillance du benzène (2014) [2] notamment sur la partie concernant l'installation sur site des préleveurs et des tubes de prélèvement, les pratiques QA/QC à mettre en place, ainsi que le rendu des résultats.

Au sein de la CS « benzène-HAP-métaux » il a été convenu que le parc français devrait se limiter au développement de trois types de préleveurs au maximum. A ce jour, les préleveurs conçus en interne par les AASQA peuvent suivre le cahier de charge d'AIRPARIF et d'Air Languedoc Roussillon.

Depuis 2007 des études ont été réalisées [7] pour évaluer les performances des préleveurs benzène disponibles sur le marché. A partir de 2010 ont débuté des premiers tests de comparaison des préleveurs benzène en atmosphère simulée en chambre d'exposition à INERIS [8]. En 2012, afin d'élargir l'étude à des conditions plus représentatives des conditions d'utilisation courante des préleveurs commerciaux et « faits maison » ont été soumis à des mesure en atmosphère réelle sur le site urbain d'Auteuil d'AIRPARIF [4] et en 2013 sur le site industriel de Feyzin avec la collaboration d'Air Rhône-Alpes [5].

Ainsi en 2014, le LCSQA/INERIS a organisé une campagne de mesure sur le site de Feyzin, sous influence industrielle, afin d'avoir des concentrations de benzène plus importantes qu'au niveau des stations urbaines. Trois préleveurs « faits maison » (AirAQ, AIRPARIF, Air Normand) ainsi qu'un préleveur commercial SYPAC de TERA Environnement (utilisé par ORAMIP) ont fait l'objet d'une évaluation de leurs caractéristiques métrologiques.

Afin de respecter les nouvelles exigences du guide méthodologique qui sera publié fin 2014, des tests de réception métrologique avant l'intercomparaison sur le site de Feyzin ont été réalisés. En effet, les travaux précédents ont mis en évidence que la réception métrologique des préleveurs neuf est indispensable afin d'assurer le bon fonctionnement avant son installation sur le terrain et également à déterminer ses performances métrologique au regard de la norme EN 14662-1. Ainsi, un premier test permet de contrôler la non contamination au passage d'air zéro et un deuxième vérifie la non rétention des composés BTEX par le préleveur.

Il a été décidé par les membres de la CS « HAP/Métaux/Benzène » qu'une fois le guide publié les essais de réception métrologique seront à faire par l'AASQA concernée en respectant les prescriptions du guide méthodologique [2] ou par les AASQA/laboratoires niveaux 2 (laboratoire d'étalonnage inter-régional) accrédités NF EN ISO 17025. Dans le cadre de cette campagne d'essais tous les tests sur les préleveurs neufs ont été réalisés par le LCSQA/MD (voir Annexe 1).

2. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DES PRELEVEURS

2.1 Le préleveur SYPAC V2

2.1.1 Description générale

Le préleveur SYPAC, dans sa version 2, est constitué de :

- Deux entrées d'air pour la prise d'échantillons,
- Deux fois trois tubes,
- Deux régulateurs de débit massique (RDM) (modulables),
- Une pompe interne,
- Un PC intégré,

Une sortie USB permettant la récupération des données de prélèvement.



Figure 1. Photographie du modèle SYPAC V2 commercialisé par EcoLogicSense

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

Son cout s'élève à environ 8000 euros.

2.2 Les préleveurs « faits maison »

Trois préleveurs « faits maison » ont été testés, un HAM d'AIRPARIF et deux autres s'inspirant du modèle du préleveur HAM mais se différenciant par des spécificités décrites ci-après.

2.2.1 Le préleveur HAM d'AIRPARIF

Le préleveur HAM (Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques) développé par AIRPARIF se compose de :

- Une entrée d'air pour la prise d'échantillons,
- Deux tubes disposés en parallèle,
- 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 2. Photographie du préleveur HAM d'AIRPARIF

2.2.2 Le préleveur conçu par AIRAQ

Le préleveur développé par AIRAQ est constitué de :

- Une entrée d'air pour la prise d'échantillons,
- Deux tubes disposés en série,
- 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 sur un seul tube, un autre étant placé en série afin de vérifier l'éventuel perçage du premier. Notons que le niveau de perçage a été vérifié lors d'une étude LCSQA [9] et il a été démontré la possibilité d'utiliser des cartouches contenant à minima 440 mg de Carbo-pack X pour 7 jours de prélèvement avec un débit de 10 ml/min à condition de travailler dans des conditions environnementales rencontrées classiquement en métropole ($T < 27^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} < 75\%$ et $[\text{COV}_t] < 150 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Cependant, la présence d'un seul tube de prélèvement, ne permet pas de valider la répétabilité de la mesure de benzène. A signaler, la position du sens de prélèvement est inversée par rapport aux autres préleveurs participants à l'essai.

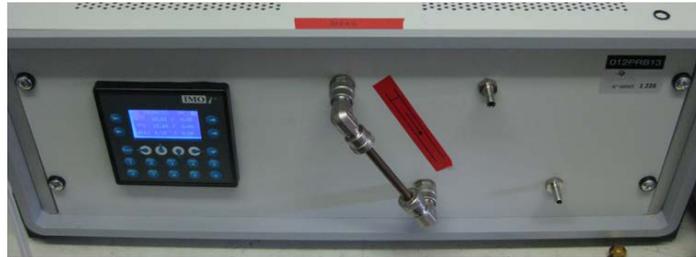


Figure 3. Photographie du modèle mis au point par AIRAQ

Le cout de l'appareil s'élève à environ 5000 euros comprenant le montage et la sous-traitance. Dix jours de travail ont été nécessaires à sa mise au point, ainsi qu'au développement du logiciel de pilotage. Depuis sa réalisation il n'y a pas eu d'évolution sur la totalité du système. Trois préleveurs sont actuellement disponibles et un quatrième sera terminé pour septembre 2014.

2.2.3 Le préleveur conçu par AIR NORMAND

Le préleveur développé par Air Normand est constitué de :

- Une entrée d'air pour la prise d'échantillons,
- Deux tubes disposés en série,
- Un régulateur de débit massique (RDM),
- Une pompe externe,

Un automate gérant la durée des cycles, le changement de tube, les consignes de débit.



Figure 4. Photographie du modèle mis au point par Air Normand

Le préleveur de Air Normand est un HAM de type AIRPARIF et à l'heure actuelle six exemplaires ont été construits par l'AASQA. Le temps nécessaire à sa mise en place correspond uniquement au montage des appareils et aux commandes des pièces. Depuis sa réalisation, deux évolutions ont été apportées. Une première amélioration a été réalisée et les électrovannes d'origine ont été remplacé par une électrovanne en téflon de type Megatec. Ensuite un deuxième changement a été mise en œuvre et un seul circuit fluide de prélèvement a été conservé. Le prélèvement se fait sur un seul tube au lieu de deux comme à l'origine et se base sur le même principe de celui d'AirAQ.

2.3 L'analyseur automatique AirmoVOC

L'analyseur automatique, commercialisé par Chromatotec, est un appareil automatisé qui assure le prélèvement et l'analyse des BTEX en chromatographie gazeuse. Il est constitué de :

- Une entrée d'air pour la prise d'échantillons;
- Une pompe externe qui assure le prélèvement et un orifice critique pour la régulation du débit à environ 50 mL/min ;
- Une vanne 6 voies, qui permet de réaliser les différentes étapes de prélèvement, et analyse en synchronie ;
- Un piège, rempli d'adsorbent adapté à la mesure de BTEX pour assurer la préconcentration des composés à température ambiante ;
- Une colonne capillaire, les composés sont directement injectés en colonne après avoir chauffé le piège à 380°C ;
- Un FID, un détecteur à ionisation de flamme qu'il utilise de l'H₂ comme gaz vecteur;
- Un PC et le logiciel VistaCHROM qui permet le calcul des temps de rétention, des aires, de la masse et des profils de concentration.



Figure 5. Photographie du modèle Airmo VOC C₆C₁₂ de l'INERIS

3. ORGANISATION DE LA CAMPAGNE

La campagne de mesure des préleveurs benzène a été réalisée par le LCSQA/INERIS sur le site industriel d'Air Rhône-Alpes à Feyzin au sud de Lyon et situé à proximité d'une raffinerie. L'intercomparaison a duré 8 semaines, du 11 février au 23 avril 2014.

Les préleveurs ont été installés dans la remorque de l'INERIS équipée d'un analyseur AirmoVOC C₆C₁₂ (Chromatotec) à proximité immédiate de la station de mesure d'Air Rhône-Alpes; celle-ci étant équipée d'un analyseur en continu Perkin Elmer pour la mesure du benzène.

Le SYPAC Oramip, ainsi que les préleveurs mis au point par AirAQ, Air Normand et AIRPARIF ont réalisé des prélèvements hebdomadaires.

Les résultats des tests de réception métrologique réalisés par le LCSQA/MD sur l'ensemble des préleveurs ont respecté les critères du guide méthodologique, en particulier pour ce que concerne le benzène (en annexe 1).

4. RESULTATS

4.1 Fonctionnement global des préleveurs

Les préleveurs ont fonctionné correctement pendant les huit semaines d'essais, seul le SYPAC d'Oramip a présenté un dysfonctionnement, sur une voie de prélèvement pendant les trois dernières semaines de la campagne. Les préleveurs testés sont tous basés sur le même principe de fonctionnement et se caractérisent par leur simplicité d'utilisation.

La conformité à l'exigence de stabilité du débit de prélèvement selon la norme NF EN 14662-1 a été vérifiée pour chaque préleveur chaque semaine sauf en semaine 1 tel que le montre le tableau ci-dessous.

Tableau 1. Dérive du débit en % pour chaque semaine et chaque préleveur

Préleveur	Voie	S1 11-17/02	S2 17-24/02	S3 24/02-3/03	S4 3-10/03	S5 10-17/03	S6 2-9/04	S7 9-16/04	S8 16-23/04
SYPAC Oramip	A1	-10%	-5%	1%	-4%	-2%	-	-	-
	B1	-9%	5%	1%	-4%	-3%	-2%	-1%	0%
AIRAQ	V1	-5%	5%	2%	-3%	-4%	-3%	0%	0%
AIRPARIF	V1	-4%	2%	1%	-4%	-4%	-4%	-1%	0%
	V2	-7%	3%	1%	-3%	-4%	-4%	-1%	0%
Air Normand	V1	-8%	5%	3%	-3%	-3%	-3%	-1%	-1%

NB : En bleu, les valeurs supérieures aux 5% exigée par la norme NF EN 14662-1.

De manière générale, les préleveurs respectent les exigences de la norme en matière de dérive du débit (correspondant à la différence entre le débit à la fin du prélèvement et le débit au début). Seule lors de la première semaine de la campagne de mesures certains préleveurs ont montré une dérive supérieure aux 5 % exigés. Ce dépassement a été observé sur les deux voies du préleveur SYPAC d'Oramip, sur celui d'Air Normand et sur une voie du préleveur d'AIRPARIF.

Par ailleurs il a été observé un comportement irrégulier de la dérive du débit entre les semaines de la campagne de mesure. Elles ont été observées des dérives négatives intercalé par des dérives positives sans avoir modifié ou altéré le fonctionnement du préleveur.

4.2 Résultats de mesure du benzène

Le tableau ci-dessous présente les concentrations en benzène mesurées avec les appareils disposant de deux tubes de prélèvement, sur chaque voie de chaque préleveur, ainsi que l'écart relatif entre les tubes d'un même préleveur.

Tableau 2. Concentrations en benzène ($\mu\text{g m}^{-3}$) mesurées sur chaque voie de chaque préleveur sur les semaines 1 à 8 et écart relatif entre les deux tubes préleveurs

Préleveur		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
SYPAC Oramip	Voie 1	-	3,62	3,52	3,12	3,53	-	-	-
	Voie 2	-	3,40	3,13	3,28	3,61	4,54	5,95	2,48
	Ecart relatif	-	6%	12%	5%	2%	-	-	-
AIRPARIF	Voie 1	1,95	3,94	3,36	3,22	3,70	4,60	4,94	5,88
	Voie 2	-	4,01	3,37	2,86	3,56	4,46	5,91	6,48
	Ecart relatif	-	2%	0,4%	12%	4%	3%	18%	10%

NB : En bleu les valeurs avec un écart de mesure supérieur à 15 %.

L'écart relatif entre les deux tubes (correspondant au rapport entre la différence des deux tubes sur la moyenne des deux) permet de valider le prélèvement si l'écart est inférieur à 15%. Ce critère concernant l'homogénéité des prélèvements, a été retenu dans la nouvelle version du guide méthodologique [2] comme étant le moyen de validation des données dans le cas où plusieurs prélèvements sont réalisés en simultané.

Les écarts calculés dans le cadre de cette campagne sont de l'ordre de 2 à 12% pour les préleveurs d'Oramip et d'AIRPARIF. Une seule valeur autour de 18% est à signaler.

Il a été observé, ainsi une variation des écarts relatifs entre une semaine et l'autre de cette campagne.

Les tableaux ci-après présentent la moyenne des concentrations en benzène mesurées par tous les préleveurs actifs (tableau 3). Les écarts des préleveurs en mode alternatif supérieurs aux 15 % n'ont pas été pris en compte dans l'élaboration du tableau 3.

Tableau 3. Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) en benzène mesurées sur chaque préleveur (moyenne des deux voies pour deux préleveurs)

Benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (Préleveurs actifs)								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
SYPAC Oramip	-	3,51	3,33	3,20	3,57	4,54	5,95	2,48
AIRAQ	1,83	3,85	3,58	3,66	5,60	5,88	7,27	2,87
AIRPARIF	1,95	3,98	3,36	3,04	3,63	4,53	-	6,18
Air Normand	-	4,08	3,49	2,38	4,64	4,98	5,90	5,57
Moyenne	1,89	3,85	3,44	3,07	4,36	4,98	6,37	4,27
Ecart-type	0,1	0,2	0,1	0,5	1,0	0,6	0,8	1,9
Dispersion	4%	6%	3%	17%	22%	13%	12%	44%
Incertitude	9%	13%	7%	34%	44%	25%	24%	88%

NB : En bleu les valeurs supérieures à l'incertitude de mesure de 25 % de la Directive 2008/50/CE.

L'incertitude de mesure des préleveurs actifs (correspondant à deux fois l'écart-type sur la moyenne, soit deux fois la valeur de dispersion donnée dans le tableau) est comprise entre 7 et 88 %. Les valeurs obtenus en semaine 4, 5 et 8 ne respectent pas l'incertitude imposée par la Directive Européenne [1] puisque supérieurs à 25%.

Egalement notons en figure 6 que les résultats du préleveur d'AirAQ se caractérisent pour des niveaux de concentrations plus importantes (semaine 4, 5, 6 et 7) par rapport à la moyenne globale des préleveurs actifs.

Par ailleurs, a été observé une accentuation de la dispersion des mesures pendant la campagne terrain comme le montre la figure 6. Ce profil a été également remarqué durant la campagne en 2013, en figure 7.

Au cours des discussions menées lors de la CS « benzène-HAP-métaux » du mois de novembre (2014), des tests de réception métrologique supérieurs à deux semaines ont été envisagés.

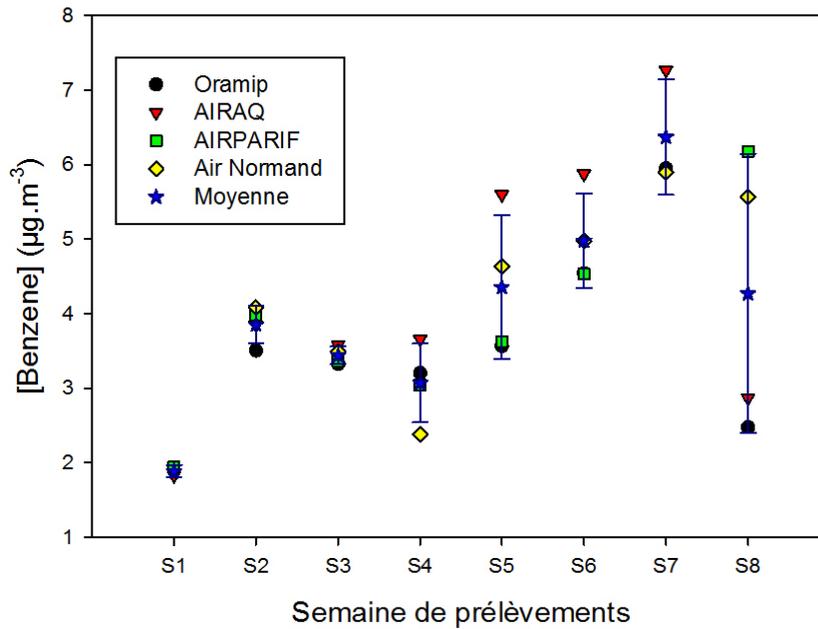


Figure 6. Comparaison des préleveurs actifs benzène pendant la campagne terrain sur le site de Feyzin en 2014. La barre d'erreur correspond à l'écart type de la moyenne des mesures

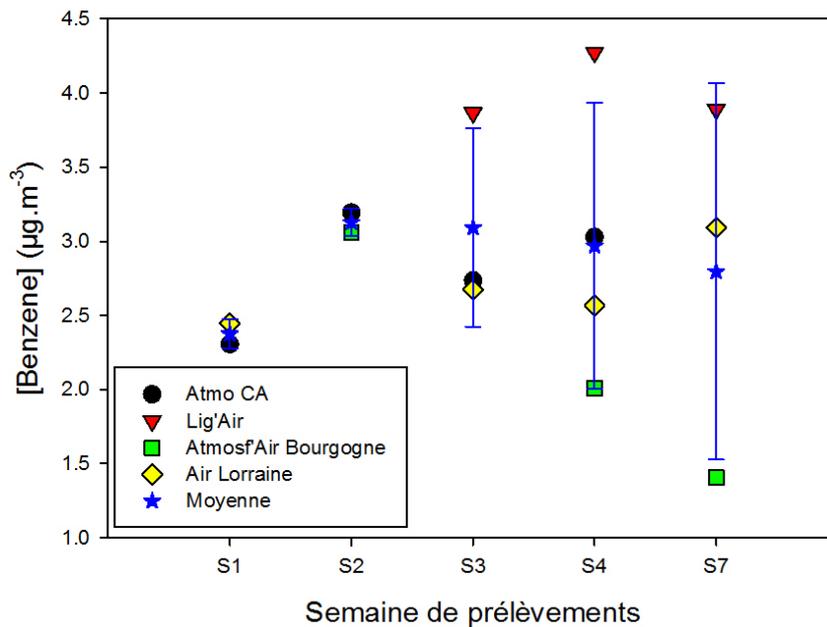


Figure 7. Comparaison des préleveurs actifs benzène pendant la campagne terrain sur le site de Feyzin en 2013. La barre d'erreur correspond à l'écart type de la moyenne des mesures

Le tableau 4 présente les résultats de mesure de benzène des analyseurs d’Air Rhône Alpes et de l’INERIS (Airmo VOC C₆C₁₂) pendant l’essai de comparaison à Feyzin.

Tableau 4. Concentrations (µg m-3) en benzène mesurées par les analyseurs en continu Perkin Elmer d’Air Rhône-Alpes et l’Airmo VOC C₆C₁₂ de l’INERIS

Benzène (µg/m3) (Analyseurs en continu)								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Perkin Elmer	1,78	2,75	2,94	2,80	-	4,06	6,28	1,68
Airmo VOC C ₆ C ₁₂	1,46	2,07	1,87	2,90	2,22	3,54	4,43	1,96

A noter, les valeurs de mesure de l’analyseur en continu Perkin Elmer d’Air Rhône Alpes ne seront pas prises en compte pour le calcul d’incertitude avec l’ensemble des préleveurs actifs. En effet, cet appareil ne fait pas partie des analyseurs automatiques homologués pour la mesure de benzène selon le dispositif national (<http://www.lcsqa.org/homologation-appareils-mesure>).

Cependant, si les valeurs des mesures en continu obtenus par l’Airmo VOC sont prises en compte avec l’ensemble des valeurs obtenus avec les préleveurs lors du calcul de l’incertitude comme il a été fait les années précédentes, l’incertitude globale n’est pas satisfaisante tout au long de la campagne (Tableau 5) puisque supérieure à 25%.

Tableau 5. Concentrations moyennes (µg m-3) en benzène mesurées par l’ensemble des appareils (préleveurs et analyseur en continu)

Benzène (µg/m3) (Actifs et analyseur continu)								
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
Airmo VOC	1,46	2,07	1,87	2,90	2,22	3,54	4,43	1,96
SYPAC Orampip	-	3,51	3,33	3,20	3,57	4,54	5,95	2,48
AIRAQ	1,83	3,85	3,58	3,66	5,60	5,88	7,27	2,87
AIRPARIF	1,95	3,98	3,36	3,04	3,63	4,53	-	6,18
Air Normand	-	4,08	3,49	2,38	4,64	4,98	5,90	5,57
Moyenne	1,75	3,50	3,13	3,04	3,93	4,69	5,89	3,81
Ecart-type	0,3	0,8	0,7	0,5	1,3	0,8	1,2	1,9
Dispersion	15%	24%	23%	15%	32%	18%	20%	50%
Incertainude	29%	47%	45%	31%	64%	36%	39%	101%

NB : En bleu les valeurs supérieures à l’incertitude de mesure de 25 % de la Directive 2008/50/CE.

Egalement a été remarqué, en figure 8, que la réponse de l'Airmo VOC C₆C₁₂ est toujours inférieure par rapport à la moyenne des préleveurs actifs. Par ailleurs, les barres d'erreur, correspondants aux incertitudes relatives pour chaque méthode utilisée, ne sont pas superposables dans la continuité de la campagne mais seulement en semaine 1 et 4. Des écarts entre les deux méthodes de référence sont à signaler.

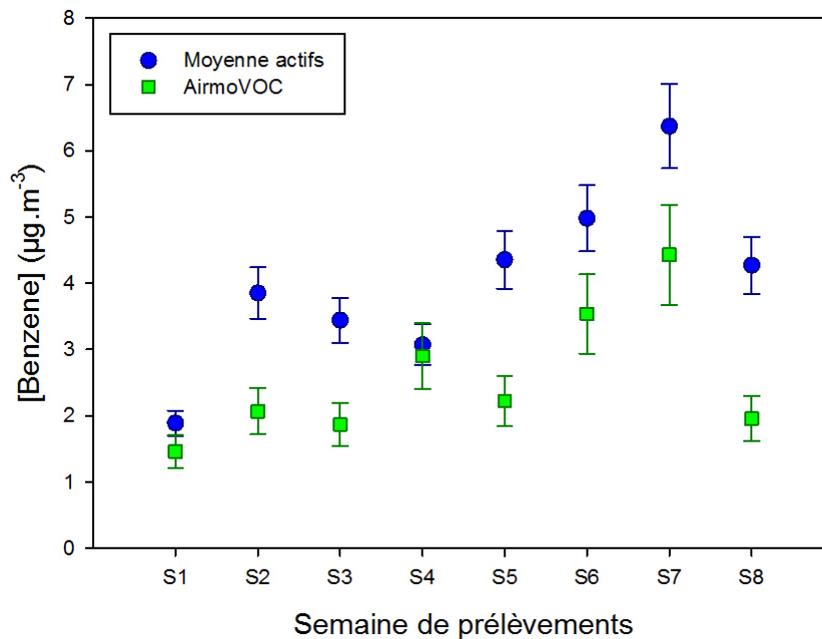


Figure 8. Concentrations moyennes (µg/m³) de benzène mesurées par les préleveurs actifs et par l'analyseur en continu Airmo VOC. La barre d'erreur correspond aux incertitudes relatives à chaque méthode, 17% pour l'analyseur automatique et 10 % pour les préleveurs [10].

4.2.1 Approche statistique

Afin d'évaluer la dispersion de mesures de l'ensemble des données, une attention particulière a été portée au traitement statistique entre les deux méthodes de référence et un test de Student a été effectué entre les deux conditions pour chaque semaine de prélèvement. L'objectif principal est de pouvoir déterminer s'ils existent des différences significatives entre la méthode active et celle en continu.

Dans le cas présent la P-value bilatéral est inférieure aux 5% (seuil d'erreur) et il est possible de conclure que les valeurs de la méthode active et en continu sont statistiquement différentes (voir Annexe 2). Les résultats obtenus avec cette approche nous ont permis de confirmer les écarts observés dans le paragraphe précédent. Néanmoins il faut considérer qu'un seul analyseur a été inclus dans la comparaison vis-à-vis de la méthode active.

A l'état actuel, la majorité des ASSQA emploie la méthode active pour la surveillance du benzène mais, l'écart observé entre les mesures demande une étude supplémentaire afin de comprendre l'exceptionnalité du phénomène ou à préciser l'écart remarqué.

En effet, ce qui est envisagé en 2015, lors de la prochaine comparaison terrain, c'est d'évaluer les performances des analyseurs automatiques benzène avec le système de dopage actuellement utilisé pour la comparaison des analyseurs gaz (NO_x , O_3 , SO_2 , CO), réalisé par LCSQA/INERIS (moyen mobile), avec la mise en parallèle des préleveurs actifs.

4.3 Résultats de mesure des TEX

Les tableaux suivants présentent les résultats de mesure des : toluène, éthylbenzène, m+p xylène et o-xylène par l'ensemble des préleveurs mis en œuvre. Ces composés ne sont pas réglementés par la directive européenne mais sont souvent mesurés par les AASQA et peuvent apporter de indications pour l'évaluation de la qualité de l'air.

Tableau 6. Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) en toluène mesurées sur chaque voie de chaque préleveur (moyenne des deux voies)

Toluène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
Préleveur	S1 11-17/02	S2 17-24/02	S3 24/02-3/03	S4 3-10/03	S5 10-17/03	S6 2-9/04	S7 9-16/04	S8 16-23/04
SYPAC Oramip	-	5,40	6,01	5,88	7,34	7,50	10,60	7,38
AIRAQ	2,77	5,39	5,64	6,15	8,27	7,82	12,13	7,21
AIRPARIF	3,16	5,68	6,41	6,37	7,18	7,27	9,96	9,33
Air Normand	-	5,41	5,70	4,69	7,68	7,56	10,37	6,13
Moyenne	3,0	5,5	5,9	5,8	7,6	7,5	10,8	7,5
Ecart-type	0,3	0,1	0,4	0,7	0,5	0,2	0,9	1,3
Dispersion	9%	3%	6%	13%	6%	3%	9%	18%
Incertitude	19%	5%	12%	26%	13%	6%	18%	35%

Tableau 7. Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) en éthylbenzène mesurées sur chaque voie de chaque préleveur (moyenne des deux voies)

éthylbenzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
Préleveur	S1 11-17/02	S2 17-24/02	S3 24/02-3/03	S4 3-10/03	S5 10-17/03	S6 2-9/04	S7 9-16/04	S8 16-23/04
SYPAC Oramip	-	1,56	1,18	1,48	1,94	1,87	3,47	2,67
AIRAQ	1,31	2,32	1,19	2,06	3,31	3,09	4,95	3,64
AIRPARIF	1,41	1,94	1,47	1,71	2,01	1,90	3,27	5,23
Air Normand	-	2,45	1,50	1,54	2,84	2,35	4,62	2,74
Moyenne	1,36	2,1	1,3	1,7	2,5	2,3	4,1	3,6
Ecart-type	0,1	0,4	0,2	0,3	0,7	0,6	0,8	1,2
Dispersion	5%	19%	13%	15%	26%	25%	20%	33%

Tableau 8. Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) en m+p xylène mesurées sur chaque voie de chaque préleveur (moyenne des deux voies)

m+p xylène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
Préleveur	S1 11-17/02	S2 17-24/02	S3 24/02-3/03	S4 3-10/03	S5 10-17/03	S6 2-9/04	S7 9-16/04	S8 16-23/04
SYPAC Oramip	-	4,79	3,00	4,53	6,13	6,02	10,02	8,16
AIRAQ	4,05	8,22	2,89	6,85	10,19	9,35	14,49	11,01
AIRPARIF	3,52	5,60	3,52	4,95	6,02	5,73	9,15	15,85
Air Normand	-	2,45	1,50	1,54	2,84	2,35	4,62	2,74
Moyenne	3,8	5,3	2,7	4,5	6,3	5,9	9,6	9,4
Ecart-type	0,4	2,4	0,9	2,2	3,0	2,9	4,0	5,5
Dispersion	10%	45%	32%	49%	48%	49%	42%	58%

Tableau 9. Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) en o-xylène mesurées sur chaque voie de chaque préleveur (moyenne des deux voies)

o- xylène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
Préleveur	S1 11-17/02	S2 17-24/02	S3 24/02-3/03	S4 3-10/03	S5 10-17/03	S6 2-9/04	S7 9-16/04	S8 16-23/04
SYPAC Oramip	-	2,07	0,96	1,78	2,50	2,60	3,84	1,16
AIRAQ	4,63	9,62	1,27	6,07	11,11	10,01	13,95	1,59
AIRPARIF	1,70	2,84	1,06	2,27	2,84	2,85	3,71	3,54
Air Normand	-	8,61	0,94	4,41	8,99	5,92	8,13	1,33
Moyenne	3,2	5,8	1,1	3,6	6,4	5,3	7,4	1,9
Ecart-type	2,1	3,9	0,2	2,0	4,4	3,5	4,8	1,1
Dispersion	66%	67%	14%	55%	68%	65%	65%	58%

Les résultats obtenus pour le toluène sont corrects sur la totalité des essais avec une incertitude de mesure assez faible plus basse de 30 %, sauf pour semaine 8. Ce critère fixée par la directive européenne [1] pour des mesures indicatives de benzène à été appliqué comme référence pour comparer l'incertitude de mesure des TEX .

Les mesures de l'éthylbenzène, m+p et o-xylène au contraire présentent globalement des dispersions très importantes tout au long de la campagne terrain. Cette information montre la difficulté de réaliser des mesures précises et exactes de ces composés. D'autre part, la méthode active a été validée pour la mesure du benzène vis-à-vis des différentes conditions environnementales et niveaux de concentration en air ambiant contrairement à ces qu'a été fait pour le toluène, l'éthylbenzène, m+p et o-xylène.

Par ailleurs, les résultats des tests de réception métrologique des préleveurs (test de non rétention des composés par le dispositif) réalisés par le LCSQA/MD avant l'installation sur site, ont montré des écarts supérieurs à 5% pour ces composés [11]. En particulier pour le préleveur d'Oramip et d'AIRPARIF l'écart entre la concentration théorique de la bouteille de référence et celle mesurée était supérieur à 5% (voir annexe 1). Ce critère a été fixé dans la nouvelle version du guide méthodologique pour valider les appareils neufs avant leur installation sur le terrain.

Ceci pourrait expliquer en partie les fortes dispersions de mesure obtenues lors des essais sur le terrain.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Afin d'évaluer les performances métrologiques des préleveurs actifs neufs cette année des tests de vérification de réception métrologique ont été réalisés avant leur installation sur le terrain ; les résultats positifs nous ont permis de comparer non seulement la performance des appareils mais aussi d'identifier la source de la dispersion des résultats dans le cas particulier des composés éthylbenzène et Xylènes.

Les résultats obtenus durant les essais sur le terrain présentés précédemment permettent de tirer les conclusions suivantes :

- **La dérive du débit** est tout au long des essais inférieure aux 5 % exigés par la directive (à l'exception de la première semaine pour le préleveur SYPAC d'Oramip, celui d'Air Normand et d'une voie du préleveur d'AIRPARIF) ; La régulation du débit de prélèvement est donc en général correcte.
- **L'écart relatif entre deux tubes** est compris entre 2 et 12 % pour les préleveurs d'Oramip et d'AIRPARIF, à noter une seule valeur autour de 18% supérieur au critère fixé par le guide méthodologique LCSQA.
- **L'incertitude** sur l'ensemble des préleveurs actifs est comprise entre 7 et 88 % pour le benzène et donc supérieure pendant trois semaines de prélèvement sur huit aux 25 % d'incertitude de mesure exigés par la Directive 2008/50/CE.
- **La dispersion** sur l'ensemble des préleveurs actifs est comprise entre 5 et 68% pour la totalité de mesures d'éthylbenzène et Xylènes. Pour ce que concerne le Toluène l'incertitude de mesure est plus basse de 30 %, sauf pour la semaine 8, pendant tout la campagne de mesure.

Du fait de la réalisation des tests de réception métrologique avant la mise en œuvre des préleveurs sur le terrain, les résultats de cette campagne de validation terrain sont plus concluants que ceux obtenus en 2013. En général, le critère de dérive du débit imposé par la Directive européenne et l'écart relatif entre deux tubes, ceci fixés dans le guide méthodologique du LCSQA qui sera publié fin 2014, ont été respectés. Pour ce que concerne l'incertitude des préleveurs actifs les résultats ne sont pas encore totalement satisfaisants.

Des écarts sont à signaler entre les deux méthodes de référence de la directive 2008/50/CE, c'est-à-dire celle par pompage sur tubes actifs et celle par pompage automatique.

6. REFERENCES

- [1] DIRECTIVE 2008/50/CE, Directive européen et du conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe, (2008).
- [2] LCSQA, Guide Méthodologique pour la Surveillance du Benzène dans l'Air Ambiant (version provisoire), (2014).
- [3] Chiappini L., Fable S., Rapport LCSQA 2011, Surveillance du benzène : surveillance du benzène par échantillonnage actif, application de la norme 14662-1, (2011).
- [4] Chiappini L., Fable S., Rapport LCSQA 2012, Surveillance du benzène : surveillance du benzène par échantillonnage actif, application de la norme 14662-1, (2012).
- [5] Chiappini L., Fable S., Fabbri B., Rapport LCSQA 2013, Surveillance du benzène : surveillance du benzène par échantillonnage actif, application de la norme 14662-1, (2013).
- [6] NF EN 14662-1, Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène partie 1 : prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse, (2005).
- [7] Locoge N., Badol C., Chiappini L., Rapport LCSQA 2007, Mesure de benzène 1/3 : surveillance du benzène par échantillonnage actif, application de la norme 14662-1, (2007).
- [8] Chiappini L., Fable S., Rapport LCSQA 2010, Surveillance du benzène : surveillance du benzène par échantillonnage actif, application de la norme 14662-1, (2010).
- [9] Crunaire S., Locoge N., Leonardis T., Présentation CS HAP-Métaux lourds-Benzène 2014, Essais perçage cartouche Carbopack X à 450 mg <http://www.lcsqa.org/reunion/2014/commission-suivi/commission-suivi-100414-benzene-hap-metaux>, (2014).
- [10] FD X43-070-5, Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant, (2008).
- [11] Leonardis T., Crunaire S., Présentation CS HAP-Métaux lourds-Benzène 2014, Tests reception metrologique preleveurs actifs <http://www.lcsqa.org/reunion/2014/commission-suivi/commission-suivi-100414-benzene-hap-metaux>, (2014).

7. LISTE DES ANNEXES

Annexes	titres
Annexe 1	Tests de réception métrologique des préleveurs actifs
Annexe 2	Test de Student

ANNEXE 1

Présentation des résultats des tests « chimique » de vérification de l'opérationnalité du préleveur actif réalisés par le LCSQA/MD [11].

Le tableau suivant résume les résultats obtenus lors du test de zéro, en particulier les masses de composés déterminées lors de l'analyse chromatographique des tubes ne doit pas excéder 20 ng pour le benzène et 30 ng pour les autres composés aromatiques (toluène, éthylbenzène, xylène)

Tableau 10. Test de zéro, sur le non contamination des prélèvements d'air zéro par le préleveur pendant deux semaines d'exposition, la valeur de masse admissible pour le benzène est de 20 ng sur tube et de 30 ng pour le TEX.

exposition du 8 au 15 janv. 2014 (ng sur tube)						
Préleveur	Voie	benzène	toluène	éthylbenzène	m+p-xylène	o-xylène
SYPAC Oramip	A	5,1	8,5	2,1	6,0	2,2
	B	10,5	11,7	3,6	6,6	3,1
AIRPARIF	T1	4,2	2,2	0,2	0,5	0,6
	T2	3,9	2,4	0,2	0,9	0,6
Air Normand	-	3,3	2,7	0,1	0,4	0,5
AIRAQ	-	4,0	2,6	0,4	1,3	1,2

exposition du 17 au 24 janv. 2014 (ng sur tube)						
Préleveur	Voie	benzène	toluène	éthylbenzène	m+p-xylène	o-xylène
SYPAC Oramip	A	6,0	6,6	2,1	4,8	1,8
	B	7,0	6,4	1,9	3,1	1,2
AIRPARIF	T1	2,6	1,7	0,4	0,4	0,3
	T2	2,7	2,4	0,2	0,7	0,5
Air Normand	-	3,1	2,6	0,2	0,6	0,6
AIRAQ	-	4,5	2,8	0,4	1,8	1,6

Egalement, dans le tableau suivant sont résumés les résultats du test de non rétention des composés par le dispositif de prélèvement. La perte ou adsorption de concentration par rapport à la concentration théorique de la bouteille de référence ne doit pas être supérieure à 5%.

Tableau 11. Test de non rétention des composés (BTEX) par le dispositif de prélèvement pendant les deux semaines d'exposition, l'écart entre la concentration théorique et celle prélevée ne doit pas être supérieur au 5%.

exposition du 24 au 31 janv. 2014 (écart %)						
Préleveur	Voie	benzène	toluène	éthylbenzène	m+p-xylène	o-xylène
SYPAC Oramip	A	-8,9	-12,8	-18,2	-19,5	-19,8
	B	-6,5	-8,9	-7,5	-8,1	-9,8
AIRPARIF	T1	0,3	-1,2	-5,3	-7,8	-7,4
	T2	-0,1	-1,0	-5,9	-9,3	-8,8
Air Normand	-	-2,7	-4,0	-3,9	-4,0	-3,5
AIRAQ	-	-2,3	-3,6	-3,5	-4,4	-3,1

exposition du 31 au 7 fév. 2014 (écart %)						
Préleveur	Voie	benzène	toluène	éthylbenzène	m+p-xylène	o-xylène
SYPAC Oramip	A	-2,5	4,2	13,0	11,1	6,1
	B	-1,5	0,5	8,5	6,1	5,9
AIRPARIF	T1	-2,4	-2,9	-5,5	-11,1	-9,6
	T2	-3,0	-2,8	-6,2	-12,4	-10,6
Air Normand	-	-0,5	0,2	4,0	1,1	1,9
AIRAQ	-	-0,1	1,0	4,9	1,3	2,7

NB : En bleu les valeurs supérieures à 5% d'écart entre la concentration théorique et celle prélevée.

ANNEXE 2

Le test statistique de Student consiste à confronter deux hypothèses aux données et généralement deux sont les hypothèses supposées :

- $H_0 : m = 0$ contre $H_1 : m \neq 0$ (cas bilatéral : « les valeurs x et y sont elles différents ? »)
- $H_0 : m \leq 0$ contre $H_1 : m > 0$ (cas unilatéral différence > 0 : « les valeurs x sont elles plus grandes que les valeurs y ? »)

À priori il a été défini x la première série et y la deuxième série des données, le test de Student apparié porte sur la moyenne « m » des valeurs x - y.

Les résultats du test de Student sont fournis ici dessous et le tableau 12 composé par Excel propose un récapitulatif des statistiques descriptives de chaque groupe : moyenne, variance, nombre d'observations. Pour le test t de Student, l'utilitaire d'analyse affiche tous les éléments requis pour commentaire : degré de liberté, valeur de la statistique t (formule ci-dessous), valeurs critiques et seuils de signification uni/bilatéraux.

$$t = \frac{\bar{X} - \bar{Y}}{\sqrt{\frac{S_X^2 + S_Y^2}{n}}}$$

La P-value évalue la probabilité d'erreur commise en rejetant l'hypothèse H_0 (ou autrement en acceptant H_1). Le seuil de décision est souvent fixé à un niveau de confiance de 95%. Par ailleurs la décision d'un test n'est jamais certaine, car il y a toujours un risque inhérent à l'incertitude des données initiales.

Tableau 12 . Test d'égalité des espérances: deux observations de variances différentes

Test d'égalité des espérances: deux observations de variances différentes		
	<i>actifs</i>	<i>Airmo VOC</i>
Moyenne	4,03	2,56
Variance	1,78	1,00
Observations	8	8
Différence hypothétique des moyennes	0	
Degré de liberté	13	
Statistique t	2,50	
P(T<=t) unilatéral	0,01	
Valeur critique de t (unilatéral)	1,77	
P(T<=t) bilatéral	0,03	
Valeur critique de t (bilatéral)	2,16	



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org