



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance des composés organiques volatils

Mesure des BTX par prélèvements sur tubes

Novembre 2005 Version finale

Convention: 05000051

Eva LEOZ-GARZIANDIA





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

Surveillance des Composés Organiques Volatils

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Mesure des BTX par prélèvements sur tubes

Convention 05000051

Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques
(DPPR)

Novembre 2005 Version finale

Danièle GUILLARD, Aurélie LEGRIS, Bruno BROUARD, Yoann FAGAULT,
Eva LEOZ-GARZIANDIA

Ce document comporte 53 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Jean POULLEAU	Martine RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Adjoint au Responsable de l'Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUMÉ.....	3
2. INTRODUCTION	5
3. COMPARAISON EN CHAMBRE D'EXPOSITION ENTRE DIFFÉRENTES MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT PAR TUBE.....	7
3.1 Déroulement des essais.....	7
3.2 Méthode analytique	9
3.3 Essai à 5/20/5 µg/m ³ de B/T/X	9
3.3.1 Suivi de la chambre	9
3.3.2 Résultats obtenus.....	10
3.4 Essai à 2/8/2 µg/m ³ de B/T/X	14
3.4.1 Suivi de la chambre	14
3.4.2 Résultats obtenus.....	15
3.5 Discussion des résultats.....	17
4. EVALUATION DU TUBE PASSIF PERKIN-ELMER EN CHAMBRE D'EXPOSITION	19
4.1 Etude de conservation des échantillons.....	19
4.1.1 Déroulement de l'étude.....	19
4.1.2 Résultats obtenus.....	20
5. ESSAI D'INTER COMPARAISON DES BTX EN CHAMBRE D'EXPOSITION ET SUR SITE.....	23
5.1 Organisation de l'essai.....	23
5.1.1 Participants à l'essai.....	24
5.1.2 Choix des composés à mesurer	25
5.1.3 Contrôles préalables.....	25
5.2 Préparation des tubes	27
5.2.1 Conditionnement des tubes	27
5.2.2 Exposition des tubes.....	28
5.2.2.1 Exposition en chambre.....	28
5.2.2.2 Expositions sur site	29
5.2.2.3 Dopage des tubes	30
5.3 Exploitation statistique des résultats	30

5.3.1 Droite de Henry.....	31
5.3.2 Test de Cochran – Variabilité intra-laboratoire.....	32
5.3.3 Test de Grubbs - Variabilité inter-laboratoires	32
5.3.4 Critère d'évaluation des résultats des laboratoires : Z-score	33
5.4 Réception des résultats et remarques.....	33
5.5 Résultats de l'essai d'inter-comparaison	34
5.5.1 Résultats obtenus pour les essais en chambre	34
5.5.1.1 Moyennes et écarts-types de référence	34
5.5.1.2 Comparaison vis à vis des concentrations générées.....	35
5.5.1.3 Evaluation des résultats des laboratoires : Z-Scores.....	37
5.5.2 Résultats obtenus pour le dopage des tubes.....	39
5.5.2.1 Moyennes et écarts-types de référence	39
5.5.2.2 Comparaison vis à vis des quantités dopées	39
5.5.2.3 Evaluation des résultats des laboratoires : Z-Scores.....	41
5.5.3 Résultats obtenus pour l'essai sur site.....	42
5.5.3.1 Moyennes et écarts-types de référence	42
5.5.3.2 Comparaison avec l'analyseur en continu	42
5.5.3.3 Evaluation des résultats des laboratoires : Z-Scores.....	43
5.6 Discussion de résultats.....	44
5.6.1 Coefficients de reproductibilité.....	44
5.6.2 Etude des tests statistiques et des Z-scores.....	47
5.7 Conclusions et recommandations	48
6. PRÉLÈVEMENTS ACTIFS LONGUE DURÉE	51
7. LISTE DES ANNEXES	53

1. RESUME

Les études du LCSQA réalisées en 2005 et concernant la mesure des BTX ont porté sur les thématiques suivantes :

- Comparaison entre différentes méthodes de prélèvement par tube, en chambre d'exposition :

Différents systèmes de prélèvements actifs et passifs par tube ont été mis en parallèle dans la chambre d'exposition de l'INERIS, et testés à différentes concentrations et pour différentes durées de prélèvement.

Les résultats obtenus, ont permis de mettre une fois de plus en évidence, l'importance des vitesses de prélèvements à utiliser lors du calcul des concentrations mesurées avec des tubes passifs.

Il a clairement été montré que pour les tubes Perkin Elmer, que ce soit pour une durée d'exposition de 7 ou 14 jours, les débits de prélèvement de la norme ISO 13017-2 n'étaient pas adaptés et sous-estimaient largement les concentrations mesurées.

Néanmoins, compte tenu du peu de données disponibles, il est néanmoins difficile de préconiser une méthode plutôt qu'une autre.

- Evaluation du tube passif Perkin-Elmer en chambre d'exposition :

Une étude a été effectuée afin d'évaluer les paramètres de conservation des tubes passifs Perkin-Elmer (Carbopack-B) après une exposition de sept jours en chambre d'exposition. Pour ce faire, des séries de tests faisant varier aussi bien la durée que la température de conservation ont été effectués.

Les résultats ont montré que les tubes Perkin-Elmer pouvaient être stockés pendant 1 mois après prélèvement, aussi bien à température ambiante qu'au réfrigérateur sans qu'il y ait de différence significative dans la masse mesurée des BTX.

- Essai d'inter comparaison des BTX en chambre d'exposition et sur site :

Un essai d'inter comparaison a été réalisé en 2005 dont les objectifs étaient, entre autres, la comparaison des performances analytiques des laboratoires participants sur la mesure du benzène, l'évaluation de l'influence de la durée de prélèvement sur la vitesse de prélèvement et la comparaison des performances de différents systèmes de prélèvement, le tout, en conditions de laboratoire et sur le terrain.

Le mode opératoire a été établi en concertation avec l'EMD et présenté aux membres du GT benzène le 4 juillet 2005. L'essai comprenait :

- des essais en chambre d'exposition,
- des essais sur le terrain en collaboration avec l'ASPA,
- des essais avec des tubes dopés par le NPL en Angleterre.

Les résultats obtenus lors de cet essai d'inter-comparaison nous ont permis de soulever différentes questions qui mériteraient d'être traitées plus amplement au sein du GT benzène ou au sein du LCSQA :

- le facteur « vitesse de prélèvement » peut avoir une influence non négligeable sur le calcul des niveaux de concentration et faire basculer un laboratoire vers des valeurs aberrantes, ce qui ne serait pas le cas si les quantités en ng étaient comparées,
- il est difficile de comparer des méthodes de prélèvement qui conduisent à prélever des quantités de matière différente, sachant, que la vitesse de prélèvement choisie a une influence cruciale sur le résultat donné. La vitesse de prélèvement choisie par l'utilisateur devrait être un paramètre à fournir lors des essais d'inter-comparaison, afin de mieux comprendre les résultats obtenus,
- la méthode de dopage des tubes utilisée par le NPL ne paraît pas la plus adaptée pour l'inter-comparaison des différents types de tubes. En effet, les tubes Radiello donnent systématiquement des taux de récupération plus faibles que ceux des tubes Perkin-Elmer,
- quel serait le meilleur outil à retenir pour effectuer des inter-comparaisons pour cette technique de prélèvement : le dopage des tubes ?, les essais en chambre d'exposition ? voire sur site ?
- quelle méthode de référence choisir pour inter-comparer les tubes de prélèvement passifs : les analyseurs automatiques, les tubes actifs, mais lesquels ?

Nous retiendrons qu'en règle générale, les résultats obtenus montrent un bon comportement des laboratoires pour l'analyse des BTEX, quels que soient les essais réalisés.

- **Prélèvements actifs longue durée :**

L'objectif de cette étude était d'allonger la durée de prélèvement des COV toxiques sur tubes actifs.

Les résultats d'un essai réalisé sur le tri et le tetrachloroéthylène semblent montrer qu'il est possible de prélever ces deux composés sur une période de 72 heures en utilisant l'adsorbant Carbopack X.

2. INTRODUCTION

La Directive-fille Européenne sur le Benzène prévoit que la mesure de la moyenne annuelle (avec une valeur limite de 5 µg/m³ à atteindre en 2010) doit être effectuée par « prélèvement par pompage suivi d'une analyse par chromatographie ». Le jeu de normes européennes couvrant différentes méthodes de prélèvement (NF EN 14662, parties 1 à 5¹) a été publié en 2005 et sa traduction en français devrait être disponible très bientôt. Dans ce jeu des normes, l'utilisation des tubes actifs, des tubes passifs et des analyseurs en continu est préconisée. Il nous a donc semblé utile de comparer en chambre d'exposition, 2 des 5 méthodes préconisées par le CEN (parties 1 et 4).

En ce qui concerne les tubes passifs, de nombreux travaux ont permis de valider leur utilisation pour la mesure des BTX (benzène, toluène, xylène), méthode simple de mise en œuvre (pas de pompe, peu de servitudes) avec mesures intégrées sur quelques jours (tubes Radiello) à quelques semaines (tubes Perkin Elmer)².

En 2005 nous avons réalisé des essais en chambre d'exposition selon la norme CEN 14662-4, afin de pouvoir en 2006 répondre aux exigences de la norme et effectuer le calcul des incertitudes pour les tubes passifs Perkin-Elmer.

La méthode de prélèvement par tubes passifs est largement utilisée par les AASQA, aussi bien pour la mesure réglementaire du benzène que pour la réalisation des campagnes de mesures simultanées en un grand nombre de points.

Suite à une demande des Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il est apparu important que le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) organise des essais inter-laboratoires pour cette technique de prélèvement et d'analyse.

¹ Partie 1 : échantillonnage par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une méthode chromatographie en phase gazeuse

Partie 2 : échantillonnage par pompage suivi d'une désorption au solvant et d'une méthode chromatographie en phase gazeuse

Partie 3 : échantillonnage par pompage automatique avec analyse chromatographie des gaz in situ

Partie 4 : échantillonnage par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie gazeuse

Partie 5 : échantillonnage par diffusion suivi d'une désorption au solvant et d'une chromatographie gazeuse

² Les tubes Perkin-Elmer prélèvent les COV de façon axiale, contrairement aux tubes Radiello qui le font de façon radiale. Ceci permet aux tubes Radiello, de prélever une plus importante quantité de matière pour le même temps de prélèvement.

En 2005 et en concertation avec l'Ecole des Mines de Douai (EMD), l'INERIS a organisé une campagne d'inter-comparaison à laquelle ont participé 10 laboratoires. Différents types de tubes passifs ont ainsi été exposés en chambre de simulation dans des conditions identiques, avant de les envoyer aux participants à l'essai. Les essais en chambre ont été complétés, par un essai de dopage des tubes réalisé par le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre et par un essai réalisé sur site en collaboration avec l'ASPA.

En parallèle, nous avons continué à travailler sur la mesure des COV autres que les BTX. En effet, le prélèvement passif de ce type de composés est bien entendu possible, mais il nécessite la connaissance du débit de prélèvement propre à chacun des COV recherchés. Même si des listes assez complètes sont publiées (Fondation Maugieri etc), ces indications nécessitent d'être vérifiées (cf. protocole décrit dans la norme européenne) avant de se prononcer sur la validité des mesures réalisées.

L'utilisation de tubes pompés permettrait de lever cette difficulté, mais les durées d'échantillonnage (quelques heures à une journée) en limitent la représentativité dans le temps, sauf à multiplier les analyses. La solution des tubes pompés à très faible débit, utilisée en routine au Royaume Uni pour la mesure des BTX, constitue donc a priori une alternative intéressante lorsqu'on cherche à quantifier de nombreux COV (sites industriels par exemple).

L'étude réalisée cette année a porté sur l'allongement de la durée de prélèvement des COV toxiques sur tubes actifs par l'utilisation des préleveurs séquentiels de type UMEG, afin de couvrir des périodes d'exposition d'au moins une semaine pour limiter les coûts de prélèvement et d'analyse. Nous souhaiterions compléter cette première étude en 2006.

3. COMPARAISON EN CHAMBRE D'EXPOSITION ENTRE DIFFERENTES METHODES DE PRELEVEMENT PAR TUBE

Une enquête réalisée par l'EMD auprès des AASQA a révélé qu'une grande partie des associations (44 %) utilisent les tubes passifs (tubes radiello pour la majorité) comme méthode de prélèvement afin de répondre aux exigences de la directive.

La Grande-Bretagne a eu une démarche différente. Récemment, les 13 analyseurs de marque CHROMPACK, qui permettaient de réaliser en quasi-continu la mesure de 26 COV de la liste des précurseurs d'ozone ont été arrêtés, d'une part, faute de maintien de ces matériels par VARIAN, et d'autre part, parce que ces analyses horaires représentaient une masse énorme de données à traiter, alors qu'il s'agit principalement d'établir la moyenne annuelle en benzène.

Les 13 sites COV ont donc été remplacés par 35 sites sur lesquels le NPL a déployé un système « maison », comprenant une pompe, un débitmètre massique, une électrovanne et 2 tubes montés en parallèle. L'utilisation d'un nouvel adsorbant, le Carbopack X, permet de pomper des volumes d'air plus importants que sur les carbones graphités classiques (Carbotrap B, Carbopack B) sans atteindre le volume de rupture du benzène. Ainsi, avec un débit de pompage réglé à 10 ml/minute, les deux tubes étant alimentés alternativement toutes les 10 minutes, la durée de prélèvement est portée à deux semaines, soit un prélèvement de 100 litres sur chacun des tubes. Les deux tubes sont ensuite analysés sur le Turbomatrix du NPL. Si les deux résultats sont similaires, le laboratoire considère que le prélèvement est validé.

Cette démarche, qui nous a été présentée début 2004 lors d'une visite au NPL, nous a paru intéressante en complément des campagnes de tubes passifs réalisées en France. C'est pourquoi nous avons demandé au NPL de disposer de l'un de leurs systèmes afin de l'utiliser sur notre chambre d'exposition, en comparaison avec des tubes passifs.

De plus, les AASQA du Grand Est ont mis à notre disposition un préleveur UMEG. Ce système est généralement utilisé pour prélever des COV légers, à partir de 3 atomes de carbone sur des tubes Perkin Elmer AirToxics (2 zones). Il est équipé d'un chargeur 14 tubes et d'une membrane nafion qui ne nécessite pas l'utilisation d'une bouteille d'air (l'air sortant de la pompe sert de contre-courant pour la membrane Nafion).

L'objectif de cette étude était de comparer 2 des 5 méthodes préconisées par le CEN pour la mesure du benzène : les tubes passifs et les tubes actifs associés à une désorption thermique.

3.1 DEROULEMENT DES ESSAIS

Dans un premier temps, un analyseur en continu de type SYNTEC GC855 avait également été prévu, d'une part, afin de faire le suivi en continu de la concentration en BTX dans la chambre d'exposition et d'autre part, pour faire partie intégrante de l'inter comparaison des méthodes. Malheureusement l'exploitation des résultats obtenus par l'analyseur s'est avérée impossible en raison de la présence de résidus importants dans les lignes de prélèvement et de dysfonctionnements de l'appareil qui a du être envoyé en réparation.

Le suivi de la concentration en BTX dans la chambre a donc été réalisé par prélèvement sur tube actif.

Les systèmes suivants (voir tableau 1) ont été exposés dans la chambre d'exposition de l'INERIS à des concentrations théoriques en B/T/X de 5/20/5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement, représentant 1LV³, sur une période de 14 jours dans les conditions de température, d'humidité relative et de vitesse de vent suivantes : T \approx 20°C, HR \approx 50% et v \approx 1m/s.

Matériel	Débit de prélèvement (ml.min ⁻¹)	Type d'adsorbant	Caractéristiques des préleveurs	Nombre de tubes pour couvrir une période de 14 jours
Tubes passif PE		Carbopack B	Prélèvement axial	1
Tubes passifs Radiello		Carbograph 4	Prélèvement radial, (code 145)	1
NPL	10	Carbopack X	Prélèvement alternatif sur 2 tubes toutes les 10 minutes	2
UMEG	10 ⁴	Carbopack X	Membrane Nafion	2

Tableau 1. Systèmes de prélèvement utilisés en parallèle dans la chambre d'exposition

Les tubes passifs Perkin Elmer (PE) et Radiello ont également été inter comparés sur une durée de 7 jours dans les mêmes conditions de concentration en BTX, de température, d'humidité et de vitesse de vent.

Afin d'étudier la répétabilité et reproductibilité des prélèvement passifs, pour chaque durée de prélèvement (7 et 14 jours), 6 tubes PE et 6 tubes Radiello ont été mis en parallèle.

Compte tenu de l'utilisation importante des tubes passifs pas les AASQA, un essai complémentaire à été réalisé seulement avec les tubes passifs. Ils ont été exposés dans la chambre sur une période de 7 et de 14 jours, à des concentrations théoriques en B/T/X de 2/8/2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement, représentant 0.4LV⁵, dans les conditions de température, d'humidité relative et de vitesse de vent suivantes : T \approx 23°C, HR \approx 50% et v \approx 1m/s.

³ 1 LV : une fois la valeur limite, qui est de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène. Pour les autres composés, leur concentration est calculée en respectant les rapports moyens trouvés dans l'air ambiant

⁴ Le débit normalement utilisé par les AASQA du Grand-Est sur les préleveurs UMEG est de 70 ml.min⁻¹. Des tests réalisés par l'ASPA ont montré que la précision des débitmètres massiques n'était pas affectée à un débit de 20 ml.min⁻¹. Pour cet essai le débit du préleveur a été fixé à 10 ml.min⁻¹ dans le but de réduire le nombre de tubes nécessaire pour couvrir deux semaines de prélèvement.

⁵ 0,4 LV : quatre dixièmes de la valeur limite, qui est de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène.

3.2 METHODE ANALYTIQUE

Une fois exposés, les tubes ont été analysés dans le laboratoire de l'INERIS, selon le protocole suivant :

Matériel utilisé

- Thermodésorbeur ATD 400 Perkin Elmer.
- Chromatographe Chrompack CP-9002.
- Colonne CPSIL 5-CB (50 m ; 0,32 mm ID ; 1,2 µm).

Programmations en température

Transfert de l'échantillon vers la chaîne analytique (ATD 400) :

- Température de désorption primaire à 350°C.
- Température de cryofocalisation à -30°C.
- Température de désorption secondaire à 325°C.

Analyse chromatographique (Chrompack CP-9002)

- Programme de température du four : de 35°C à 105°C (2,5°C/min) puis 10°C/min jusqu'à 235°C, puis isotherme pendant 10 minutes.

Etalonnage

Etalonnage externe par vaporisation de solutions étalons liquides préparées dans le méthanol. Les étalons sont préparés par dilution d'une solution à 2,0 mg/ml (solution accustandard CLP-BTEX dans du méthanol).

Limites de détection

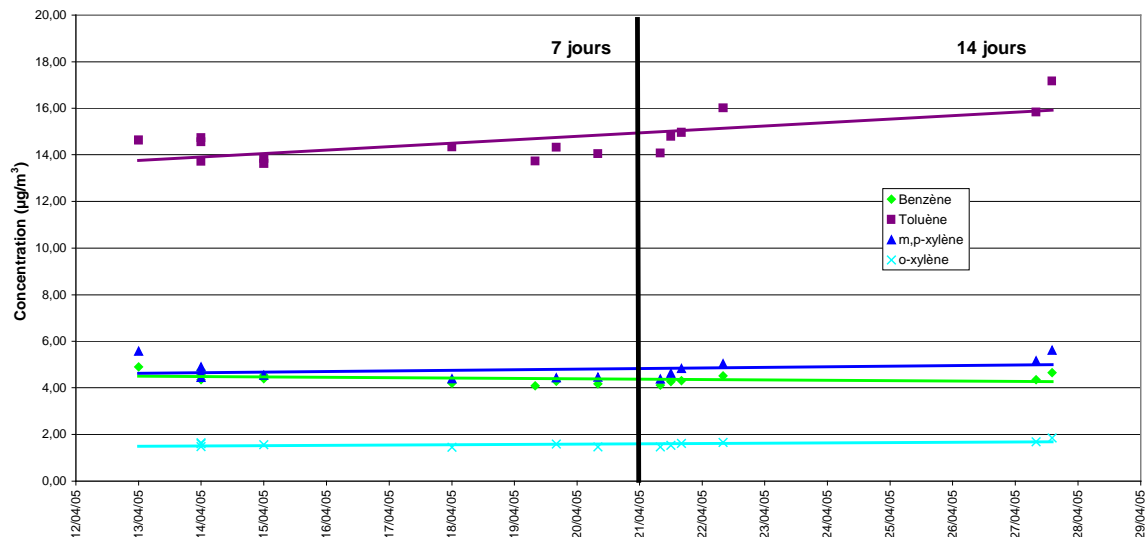
La limite de détection, pour un prélèvement de 7 jours dans les conditions de travail pour cet essai, est de 0,3 µg/m³ pour le benzène et de 0,1 µg/m³ pour les toluène, ethylbenzène, m-p-xylène et o-xylène.

3.3 ESSAI A 5/20/5 µG/M³ DE B/T/X

3.3.1 SUIVI DE LA CHAMBRE

Les concentrations en BTX dans la chambre d'exposition ont été suivies en réalisant 2 à 3 prélèvements journaliers sur tube actif.

Le graphique suivant montre l'évolution de la concentration en BTX dans la chambre durant 14 jours.



Graphique 1. Suivi de la chambre pour l'essai à 5/20/5 µg/m³ de BTX

On observe une très bonne stabilité des concentrations générées, aussi bien sur 7 que sur 14 jours, pour le benzène, les m,p-xylène et l'o-xylène. La concentration en toluène quand à elle, présente une légère augmentation qui reste inexpliquée à ce jour.

Les concentrations moyennes réellement générées en B/T/X pour cet essai sont : 4,4/14,5/4,7 µg/m³ respectivement. Bien qu'elles soient plus faibles que les concentrations théoriques, le rapport benzène/toluène a été respecté.

Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre suivant.

3.3.2 RESULTATS OBTENUS

Dans le tableau suivant sont présentés les résultats obtenus pour l'essai à 5/20/5 µg/m³ de BTX.

Les résultats des tubes passifs sont présentés en tenant compte des différents débits de prélèvement :

- Pour les tubes Radiello code 145, les débits de FSM corrigés en température et les débits calculés en chambre par l'EMD à 0,5 m/s (rapport LCSQA 2002) sans correction de température, ont été utilisés.

- Pour les tubes Perkin Elmer Carbopack-B, les débits de la norme NF EN ISO 16017-2⁶ et les débits calculés par l'INERIS (Rapport LCSQA 1999. Evaluation des performances de préleveurs par diffusion pour l'analyse des BTX à l'air ambiant) avec ou sans correction de température ont été utilisés.

Concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm$ Ecart-type																				
Durée (jours)	Composés	suivi de chambre (actif)			NPL			UMEG	Radiello code 145 (Débit FSM)			Radiello code 145 (Débit EMD)			PE CP-B (ISO 16017-2)	PE CP-B (Débit INERIS)				
7J	Benzène	4,4	±	0,3				4,3	4,6	±	0,2	4,5	±	0,2	3,9	±	0,1	4,7	±	0,2
	Toluène	14,2	±	0,4				15,8	15,2	±	0,8	16,1	±	0,8	14,2	±	0,9	15,5	±	1,0
	m+p-Xylène	4,7	±	0,4				5,0	4,7	±	0,2	5,8	±	0,3	4,2	±	0,3	5,4	±	0,3
	o-Xylène	1,5	±	0,1				1,6	1,7	±	0,1	1,8	±	0,1	1,4	±	0,1	1,8	±	0,1
14J	Benzène	4,4	±	0,2	4,4	±	0,1		3,7	±	0,1	4,2	±	0,1	3,7	±	0,1	4,1	±	0,1
	Toluène	14,7	±	1,0	15,9	±	0,2		13,4	±	0,3	14,0	±	0,3	14,2	±	0,4	14,4	±	0,5
	m+p-Xylène	4,8	±	0,4	4,9	±	0,0		4,2	±	0,1	4,9	±	0,1	4,7	±	0,2	5,3	±	0,2
	o-Xylène	1,6	±	0,1	1,6	±	0,0		1,5	±	0,0	1,6	±	0,0	1,5	±	0,1	1,7	±	0,1

Tableau 2. Résultats obtenus pour l'essai à $5/20/5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de B/T/X

Les couleurs et les nuances des différentes colonnes du tableau, qui représentent chaque type de prélèvement, seront reprises dans les graphiques avec histogrammes pour une meilleure compréhension.

Un problème technique survenu durant l'essai sur l'appareil de prélèvement UMEG, fait que nous n'avons pas pu utiliser les données correspondantes au deuxième tube de prélèvement couvrant la deuxième semaine de l'essai. Seuls les résultats correspondant à 7 jours d'exposition ont été exploités.

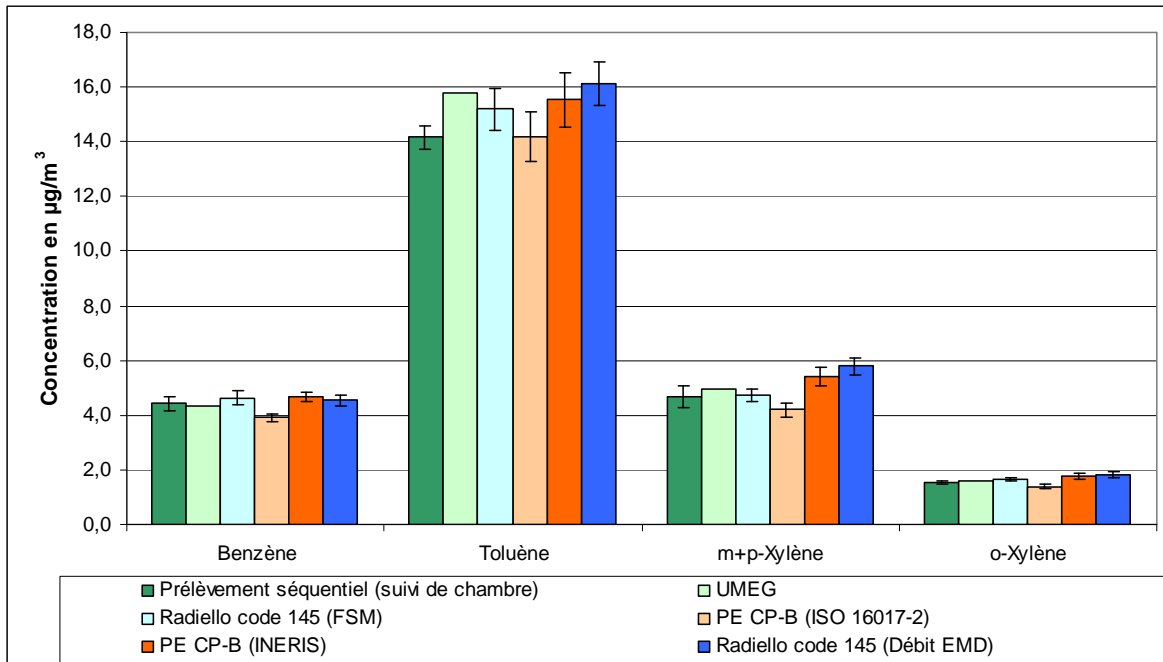
En ce qui concerne le préleveur du NPL, comme il a déjà été expliqué, le prélèvement est effectué alternativement sur deux tubes en parallèle durant 14 jours, ce qui fait que nous ne disposons pas de résultats pour 7 jours.

On observe des écarts-types très faibles pour toutes les méthodes confondues, avec des valeurs légèrement supérieures pour le toluène, qui pourraient être dues au problème de stabilité rencontré lors de sa génération.

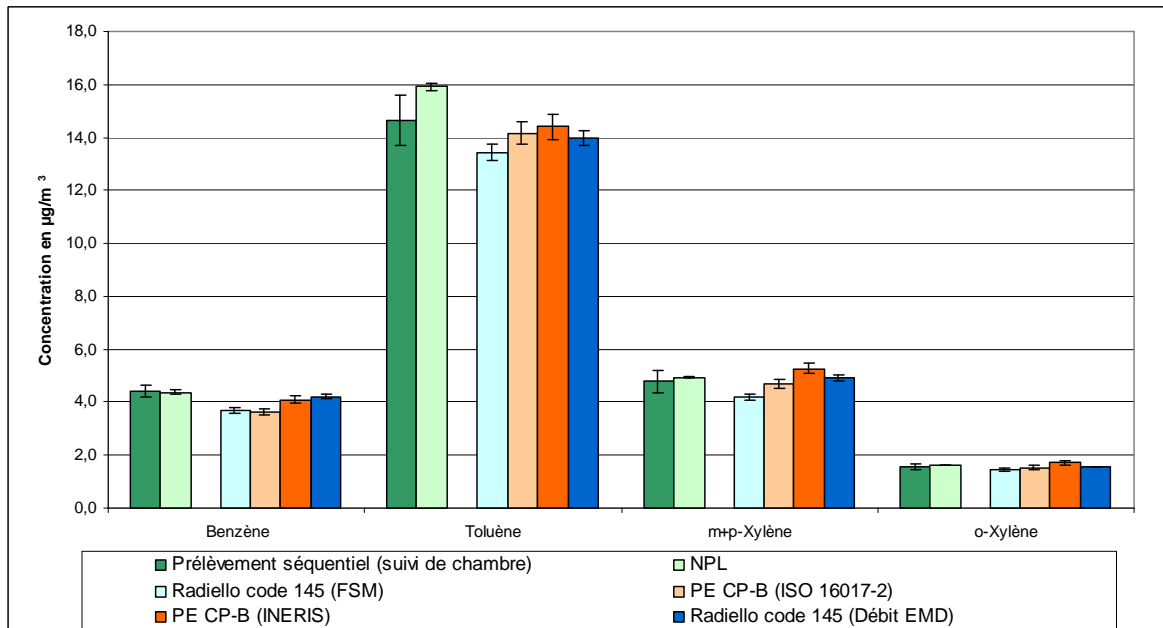
Dans les graphiques suivants sont présentés les résultats obtenus pour les essais à 7 et 14 jours.

Sur les essais à 7 jours, on observe que la variabilité sur les concentrations mesurées est plus importante pour le toluène. Pour les autres composés, les résultats restent du même ordre de grandeur compte tenu des écarts types observés, à l'exception du m+p-xylène où, avec les débits de prélèvement calculés par l'EMD et l'INERIS, les résultats obtenus sont légèrement supérieurs à ceux des prélèvements actifs et à ceux calculés avec les autres débits de prélèvement.

⁶ NF EN ISO 16017-2. Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail: Echantillonnage et analyse des COV par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographique en phase gazeuse sur capillaire. Partie2 : échantillonnage par diffusion. Octobre 2003. Les débits de prélèvement donnés dans cette norme sont très utilisés compte tenu de son champ d'application si large.



Graphique 2. Résultats obtenus pour l'essai à 7 jours (5/20/5 de B/T/X)



Graphique 3. Résultats obtenus pour l'essai à 14 jours (5/20/5 de B/T/X)

En ce qui concerne les essais à 14 jours, le même phénomène est observé pour le toluène, ainsi que pour les autres composés.

Le tableau suivant présente le calcul des écarts de mesure observés (en pourcentage) pour les concentrations mesurées par les différentes méthodes de prélèvement passives par rapport aux prélèvements actifs, considérés comme méthode de référence pour le prélèvement du benzène. Pour l'essai à 7 jours nous avons utilisé les prélèvements actifs effectuant le suivi de la chambre et pour les 14 jours le prélèvement effectué par l'appareil du NPL. Cette dernière comparaison reste plus pertinente que la première, puisque les prélèvements ont eu lieu durant la même période et dans les mêmes conditions.

Ecart relatif par rapport aux concentrations du préleveur NPL (14 jours) et le suivi de la chambre (7 jours) (%)					
Durée (jours)	Composés	Radiello code 145 (Débit FSM)	Radiello code 145 (Débit EMD)	PE CP-B (ISO 16017-2)	PE CP-B (Débit INERIS)
7J	Benzène	4,75	2,36	-11,56	5,81
	Toluène	7,27	13,99	0,04	9,65
	m+p-Xylène	1,13	23,95	-9,97	15,75
	o-Xylène	7,26	18,74	-10,01	15,71
14J	Benzène	-15,49	-3,76	-16,74	-6,33
	Toluène	-15,65	-12,12	-10,96	-9,43
	m+p-Xylène	-15,76	-0,32	-4,83	6,50
	o-Xylène	-9,77	-1,31	-4,77	6,57

Tableau 3. Ecart de mesure observés entre les prélèvements passifs et actifs pour l'essai à 5/20/5 µg/m³ de BTX

Pour l'essai à 7 jours les prélèvements passifs sur-estiment les concentrations par rapport aux résultats du suivi de la chambre à l'exception des tubes Perkin Elmer qui utilisent le débit de prélèvement de la norme ISO 16017-2. Néanmoins la pertinence de la comparaison des tubes passifs vis à vis des concentrations obtenues lors du suivi de la chambre reste limitée puisque les prélèvements n'avaient pas lieu au même moment, ni dans les mêmes conditions.

En revanche, la comparaison vis à vis de l'appareil du NPL pour l'essai à 14 jours est pertinente et on observe que les prélèvements passifs sous-estiment les concentrations par rapport au prélèvement actif, à l'exception des deux cas : ceux des tubes Perkin Elmer utilisant le débit de prélèvement calculé par l'INERIS.

On peut signaler que les différences observées, varient non seulement en fonction du type de tube utilisé (Radiello ou Perkin Elmer), mais également en fonction du débit de prélèvement utilisé pour effectuer les calculs de concentrations.

Ce phénomène avait déjà été observé par l'EMD, lors d'une inter-comparaison réalisée sur site entre les tubes Radiello et l'analyseur automatique des BTEX (turbomatrix) (rapport LCSQA, convention 2004, étude 7 :Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX). **Ces nouveaux essais, mettent une fois de plus en évidence, la difficulté à choisir le débit de prélèvement le plus approprié, et le mieux adapté aux conditions rencontrées lors de la réalisation des essais.**

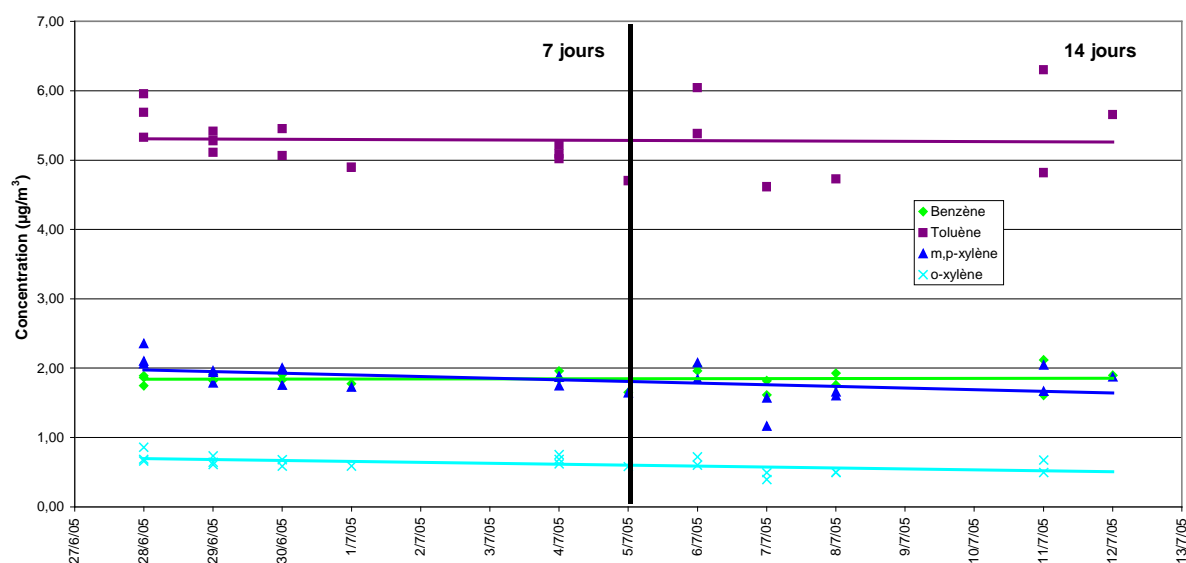
3.4 ESSAI A 2/8/2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ DE B/T/X

3.4.1 SUIVI DE LA CHAMBRE

Un deuxième essai à 7 et 14 jours, à une concentration plus faible a été également réalisé, mais uniquement pour l'inter-comparaison de tubes passifs. En effet, cette technique étant la plus utilisée par les AASQA, il nous a paru important de réaliser un essai complémentaire à 0,4 LV.

Les concentrations en BTX dans la chambre d'exposition ont été suivies par prélèvements journaliers (entre 2 et 3 par jours) sur tube actif.

Le graphique suivant montre l'évolution de la concentration en BTX dans la chambre durant les 14 jours de l'essai.



Graphique 4. Suivi de la chambre pour l'essai à 2/8/2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de BTX

Contrairement à ce qui avait été observé lors de l'essai précédent, on observe une très bonne stabilité des concentrations générées pour le toluène, avec une légère diminution des concentrations sur 14 jours pour le benzène et les xylènes.

Les concentrations moyennes réellement générées en B/T/X pour cet essai sont : 1,8/5,3/1,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Bien qu'elles soient plus faibles que les concentrations théoriques, le rapport benzène/toluène normalement rencontré dans l'air ambiant a été respecté.

3.4.2 RESULTATS OBTENUS

Dans le tableau suivant sont présentés les résultats obtenus pour l'essai à 2/8/2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de BTX.

Comme pour l'essai précédent, les résultats sont présentés en tenant compte des différents débits de prélèvement :

- Pour les tubes Radiello code 145, les débits de FSM corrigés en température et les débits calculés en chambre par l'EMD (rapport LCSQA 2002) sans correction de température, ont été utilisés.
- Pour les tubes Perkin Elmer Carbo-pack-B, les débits de la norme ISO 16017-2 et les débits calculés par l'INERIS (Rapport LCSQA 1999. Evaluation des performances de préleveurs par diffusion pour l'analyse des BTX à l'air ambiant) avec ou sans correction de température ont été utilisés.

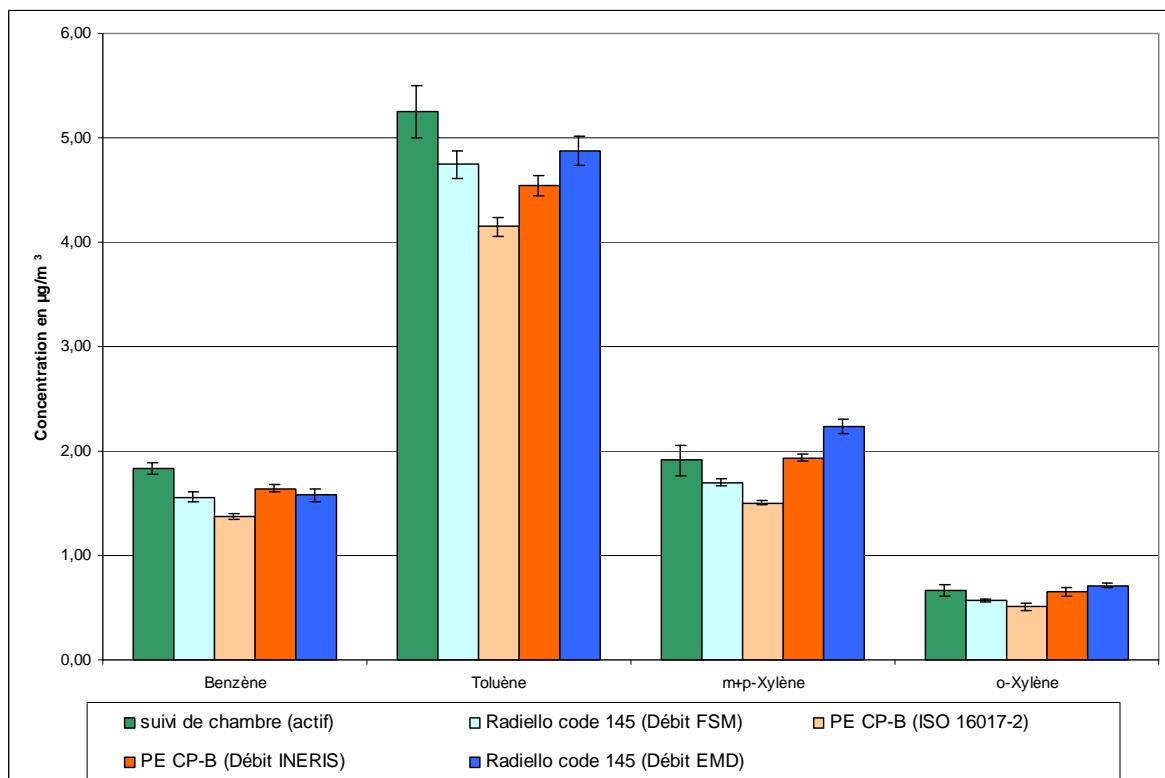
Concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm$ Ecart-type																
Durée (jours)	Composés	suivi de chambre (actif)			Radiello code 145 (Débit FSM)			Radiello code 145 (Débit EMD)			PE CP-B (ISO 16017-2)			PE CP-B (Débit INERIS)		
7J	Benzène	1,84	±	0,06	1,56	±	0,05	1,58	±	0,06	1,37	±	0,03	1,64	±	0,03
	Toluène	5,25	±	0,25	4,75	±	0,13	4,88	±	0,14	4,15	±	0,09	4,55	±	0,10
	m+p-Xylène	1,91	±	0,15	1,70	±	0,04	2,23	±	0,07	1,51	±	0,03	1,94	±	0,04
	o-Xylène	0,67	±	0,06	0,57	±	0,02	0,71	±	0,02	0,51	±	0,03	0,65	±	0,04
14J	Benzène	1,85	±	0,09	1,75	±	0,09	1,43	±	0,08	1,37	±	0,02	1,50	±	0,02
	Toluène	5,29	±	0,36	5,93	±	0,15	4,87	±	0,12	4,15	±	0,17	4,63	±	0,18
	m+p-Xylène	1,83	±	0,18	1,97	±	0,05	2,11	±	0,05	1,51	±	0,04	1,82	±	0,04
	o-Xylène	0,62	±	0,08	0,65	±	0,02	0,67	±	0,02	0,51	±	0,02	0,58	±	0,02

Tableau 4. Résultats obtenus pour l'essai à 2/8/2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de B/T/X

On observe des écarts types très faibles et inférieurs à ceux observés dans l'essai précédent, et ceci, pour toutes les méthodes confondues. Encore une fois, le toluène présente des dispersions légèrement supérieures, alors que pour cet essai la génération du toluène présentait moins de variabilité.

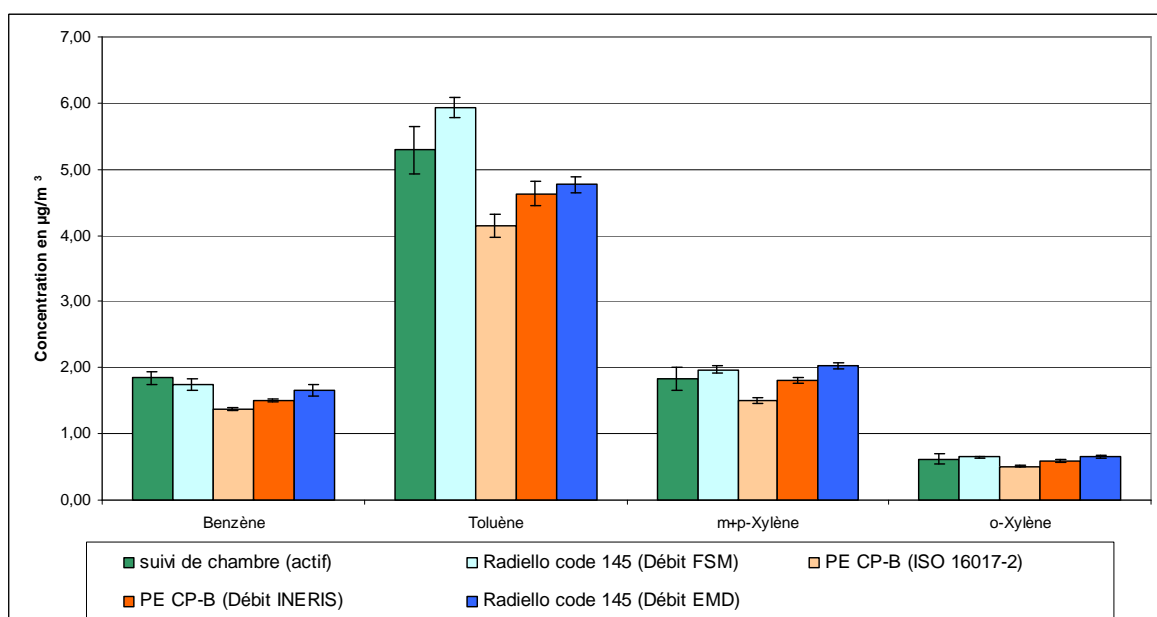
Dans les graphiques suivants sont présentés les résultats obtenus pour les essais à 7 et 14 jours.

Sur les essais à 7 jours, on observe que la variabilité sur les concentrations mesurées est plus importante pour le toluène et les m+p-xylène, avec des valeurs plus élevées sur les prélèvements actifs du suivi de la chambre, que sur les prélèvements passifs. Pour les autres composés, on observe des résultats plus proches pour toutes les méthodes confondues. Il est néanmoins à noter, une tendance générale à donner des concentrations plus élevées pour les tubes Perkin Elmer que pour les tubes Radiello.



Graphique 5. Résultats obtenus pour l'essai à 7 jours (2/8/2 de B/T/X)

Pour l'essais à 14 jours, les mêmes phénomènes sont observés, avec une légère amélioration sur la variabilité des résultats pour les m+p-xylène.



Graphique 6. Résultats obtenus pour l'essai à 14 jours (2/8/2 de B/T/X)

Le tableau suivant présente le calcul des différences observées (en pourcentage) pour les concentrations mesurées par les différentes méthodes de prélèvement passives vis à vis des seuls prélèvements actifs présents lors de cette étude, à savoir, les prélèvements utilisés pour le suivi de la chambre.

Durée (jours)	Composés	Ecart relatif par rapport au suivi de chambre (%)			
		Radiello code 145 (Débit FSM)	Radiello code 145 (Débit EMD)	PE CP-B (ISO 16017-2)	PE CP-B (Débit INERIS)
7J	Benzène	-14,93	-13,95	-25,16	-10,46
	Toluène	-9,59	-7,03	-20,98	-13,39
	m+p-Xylène	-11,20	16,69	-21,15	1,37
	o-Xylène	-15,28	6,41	-23,81	-2,04
14J	Benzène	-5,17	-10,04	-25,53	-18,61
	Toluène	12,11	-9,82	-21,59	-12,46
	m+p-Xylène	7,54	10,71	-17,83	-0,75
	o-Xylène	4,02	6,32	-18,11	-5,96

Tableau 5. Ecart de mesure observés entre les prélèvements passifs et le suivi de la chambre pour l'essai à 2/8/2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de BTX

Alors que pour l'essai précédent, les concentrations mesurées avec les tubes passifs sur-estimaient les concentrations vis à vis des concentrations mesurées pour le suivi de la chambre, pour cet essai on observe qu'à quelques exceptions près, les prélèvements passifs ont une tendance plus marquée à sous-estimer les concentrations par rapports aux prélèvements actifs. Cependant, les concentrations mesurées avec les débits calculés par l'EMD et l'INERIS restent proches de celles mesurées avec les prélèvements actifs.

3.5 DISCUSSION DES RESULTATS

Nous avons constaté que pour les tubes Perkin Elmer, que ce soit à 7 ou à 14 jours, et dans les conditions de travail décrites précédemment, les débits de prélèvement de la norme ISO 13017-2 ne sont pas adaptés et sous-estiment largement les concentrations mesurées.

Toujours pour les tubes Perkin Elmer, les débits de prélèvement calculés par l'INERIS sont mieux adaptés puisqu'ils ont été calculés dans des conditions équivalentes. On observe néanmoins, une tendance à sur-estimer légèrement les concentrations pour les essais à 1LV et à les sous-estimer pour les essais à 0,4LV.

En ce qui concerne les tubes Radiello, les débits de prélèvement FSM semblent bien adaptés pour l'essai à 5/20/5 µg/m³ à 7 jours, et donnent des résultats un peu plus écartés des concentrations calculées par prélèvement actif pour les autres essais.

Les débits de prélèvement de l'EMD, donnent des écarts plus variés avec des valeurs plus proches des concentrations mesurées avec des prélèvements actifs dans certains cas et plus éloignés dans d'autres. Il faut rappeler que les débits utilisés n'ont pas été corrigés de la température, et qu'ils ont été calculés pour une vitesse de vent de 0,5 m/s..

En conclusion, ces deux essais nous ont permis de mettre une fois de plus en évidence, l'importance des vitesses de prélèvements à utiliser lors du calcul des concentrations mesurées avec des tubes passifs. Compte tenu du peu de données disponibles, il est néanmoins difficile de se prononcer quant à la pertinence d'utiliser une méthode par rapport à une autre.

En ce qui concerne les tubes passifs Perkin-Elmer, l'INERIS effectuera en 2006 les essais complémentaires nécessaires à calculer l'incertitude globale de la méthode vis à vis de la norme CEN, ce qui permettra de savoir si cette méthode répond entièrement aux exigences de la norme, que ce soit dans des conditions normales ou dans des conditions extrêmes de concentration et de prélèvement.

Une partie de ces essais a déjà été effectuée en 2005 et les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

4. EVALUATION DU TUBE PASSIF PERKIN-ELMER EN CHAMBRE D'EXPOSITION

Un essai en chambre d'exposition selon la norme CEN 14662-4 a été réalisé, afin de pouvoir en 2006 effectuer le calcul des incertitudes pour les tubes passifs Perkin-Elmer conformément aux exigences de la norme.

4.1 ETUDE DE CONSERVATION DES ECHANTILLONS

La présente étude a pour objectif d'évaluer les paramètres de conservation des tubes passifs Perkin-Elmer (Carbopack-B) après une exposition de sept jours en chambre d'exposition. Pour ce faire, nous avons effectué des séries de tests en faisant varier aussi bien la durée que la température de conservation.

4.1.1 DEROULEMENT DE L'ETUDE

A la date du 29/08/2005 nous avons procédé à la mise en place de 32 tubes passifs Perkin-Elmer (Carbopack-B) dans la chambre d'exposition.

Les tubes ont été exposés durant 7 jours à une concentration connue de benzène/toluène /o-xylène de 5/20/5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et à une vitesse de vent de 1 m/s. Une fois l'exposition terminée nous avons procédé à un tri arbitraire des tubes comme présenté dans le tableau suivant.

Nombre de tubes à analyser	Délais d'attente avant analyse	Température de conservation
6	Le jour même du retrait des tubes de la chambre	20°C
6	1 mois	20°C
6	1 mois	4°C
7	2 mois	20°C
7	2 mois	4°C

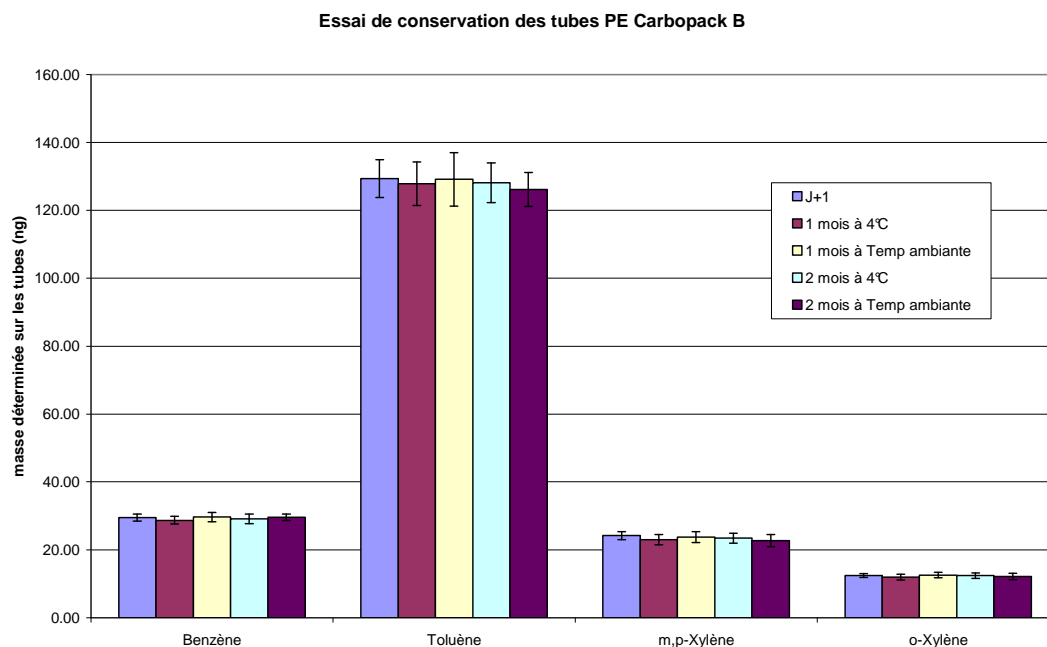
Tableau 6. Distribution des tubes pour le tes de conservation.

Les tubes ont été analysés par GC/FID en suivant le protocole décrit dans le paragraphe 3.1.1.

Des blanc des tubes ont également été effectués afin de réaliser l'étude de conservation des tubes avant exposition. Les résultats seront présentés dans le rapport 2006.

4.1.2 RESULTATS OBTENUS

Les résultats de cet essai ainsi que les résultats du test de Student entre les masses déterminées entre J+1 et J+i conservés dans des conditions différentes, sont présentés respectivement sur le graphique 7 et le tableau 7.



Graphique 7. Résultats obtenus pour l'essai de conservation

Le test de Student consiste à calculer la grandeur t :

$$t = \frac{\bar{d}}{\sqrt{n}} \cdot \frac{1}{S_d}$$

avec d et S_d étant la moyenne et l'écart type de la différence de chaque pair de valeurs et n le nombre de pair des valeurs.

et à la comparer la valeur absolue ainsi obtenue avec le facteur t de la table à un degré de confiance de 95 %.

	Grandeur t de Student			
	Benzène	Toluène	m-p-xylène	o-xylène
1 mois (4°C)	1,07	0,37	1,41	0,99
1 mois (T° ambiante)	1,09	1,13	1,24	1,14
2 mois (4°C)	0,52	0,23	0,58	0,19
2 mois (T° ambiante)	0,30	1,02	1,53	0,07

Tableau 7. Grandeur de Student entre J+1 et J+i sous différentes conditions de stockage

Pour cet essai, et compte tenu des degrés de liberté (n-1), les moyennes de la masse mesurée pour chaque composé, dans chaque configuration de stockage, ne sont pas considérées comme significativement différentes pour un intervalle de confiance de 95 %, si $t < 2,571$.

Le graphique 7 ainsi que les résultats obtenus avec le test de Student indiquent qu'il n'y a pas de différences significatives vis à vis de la masse mesurée pour les BTX, et ceci, quelle qu'elle soit la durée ou les conditions de stockage. Ceci avait déjà été prouvé par l'EMD pour les tubes Radiello (voir rapport LCSQ/EMD convention 2002)

De ce fait, les tubes Perkin-Elmer peuvent être stockés pendant 1 mois après prélèvement, aussi bien à température ambiante qu'au réfrigérateur sans qu'il y ait de différence significative dans la masse mesurée des BTX.

5. ESSAI D'INTER COMPARAISON DES BTX EN CHAMBRE D'EXPOSITION ET SUR SITE

Le programme de cet essai d'inter comparaison a été établi en concertation avec l'EMD et présenté aux membres du GT benzène le 4 juillet 2005. Suite à cette réunion, quelques modifications telles que la durée de prélèvement et l'ajout du tube Radiello code 130 dans les essais ont été effectuées et validées. Le nombre de tubes par essai a été réduit à 5 plus un blanc, pour intégrer les tubes Radiello code 130 (capacité maximale de la chambre d'exposition = 35 tubes).

En complément des essais en chambre d'exposition, deux exercices supplémentaires ont été réalisés :

- Un exercice sur le terrain en collaboration avec l'ASPA,
- Un exercice avec des tubes dopés par le NPL en Angleterre.

Les objectifs de ces exercices sont multiples et croisés. On peut citer entre autres, la comparaison des performances analytiques des laboratoires participants sur la mesure du benzène, l'évaluation de l'influence de la durée de prélèvement sur la vitesse de prélèvement et la comparaison des performances de différents systèmes de prélèvement, le tout, en conditions de laboratoire et sur le terrain.

5.1 ORGANISATION DE L'ESSAI

L'essai d'inter comparaison peut se décliner de la façon suivante :

Courant 2004 : Demande des AASQA pour l'organisation d'un essai inter laboratoires

Décembre 2004 : Intégration de la campagne d'inter comparaison des BTX par tubes passifs dans le programme INERIS du LCSQA.

Juin 2005 : Rédaction entre l'INERIS et l'EMD d'un protocole d'essai pour la réalisation de l'essai inter laboratoires.

Juillet 2005 : Présentation du protocole au GT benzène et prise en compte des remarques et propositions. A cette occasion, il a été décidé pour ce premier exercice, de ne consulter au niveau français, que les AASQA réalisant des analyses des BTX en routine.

Août 2005 : Envoi par courrier aux laboratoires et AASQA intéressés d'un document décrivant le contexte et le déroulement de l'essai ainsi que le formulaire d'inscription à l'essai interlaboratoires 2005 (voir annexe 1)

En parallèle, des essais préliminaires ont été organisés au sein de l'INERIS afin de vérifier la stabilité et homogénéité de la chambre d'exposition.

Septembre 2005 : Envoi par chaque participant de 6 tubes conditionnés à l'ASPA pour la réalisation des essais sur le terrain.

Une fois les essais sur site et en chambre finis, envoi des tubes exposés aux participants.

Envoi également d'une fiche d'identification avec le code correspondant à chaque laboratoire, d'un formulaire des résultats et d'un accusé de réception à remplir (voir annexe 1)

Octobre 2005 : Phase d'analyse par les participants.

Novembre 2005 : Collecte des bordereaux de résultats et intégration des résultats de chaque participant dans la base d'analyse statistique.

Décembre 2005 : Phase d'analyse statistique des résultats et rédaction du rapport.

5.1.1 PARTICIPANTS A L'ESSAI

Dix laboratoires ont participé à cet essai : 4 AASQA, l'EMD, l'INERIS, le NPL et 3 autres laboratoires étrangers. Les laboratoires ainsi que le type des tubes qu'ils ont utilisé sont présentés dans le tableau suivant.

Participants		Type de tube
AASQA	AIRMARAIX	Radiello code 145
	AIRPARIF	Radiello code 145
	ATMO PICARDIE	Perkin Elmer Carbopack B
	ASPA	Radiello code 145
LCSQA	EMD	Radiello code 145
	INERIS	Perkin Elmer Carbopack B
Laboratoires étrangers	FSM (Italie)	Radiello codes 145 et 130
	LUWG (Allemagne)	Perkin Elmer Chromosorb 106
	NPL (Angleterre)	Perkin Elmer Carbopack X et Chromosorb 106
	UMEG (Allemagne)	ORSA ⁷

Tableau 8. Participants à l'essai inter laboratoires et type des tubes utilisés

Seulement 7 laboratoires ont participé à la totalité des essais. Trois d'entre eux, l'UMEG, le NPL et le LUWG, ont exclusivement participé à l'essai portant sur la comparaison de différents systèmes de prélèvement sur site. La Fondazione salvatore Maugeri (FSM) ainsi que le NPL ont utilisé deux systèmes de prélèvement différents.

En ce qui concerne les techniques analytiques, tous les laboratoires utilisent la chromatographie gazeuse avec détection par FID, à l'exception d'un, qui utilise la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

⁷ Les tubes ORSA, ainsi que les tubes Radiello code 130 sont remplis de charbon actif. Une désorption chimique doit être effectuée avec un solvant approprié avant de faire l'analyse chromatographique.

Les laboratoires utilisant des tubes du type Perkin-Elmer et Radiello code 145 effectuent une thermo-désorption avant analyse chromatographique. Les laboratoires utilisant des tubes Radiello code 130 ou ORSA effectuent quant à eux, une désorption chimique avant analyse chromatographique. Le solvant utilisé n'a pas été cité par les laboratoires.

Seulement deux laboratoires sur neuf, effectuent l'étalonnage de la chaîne analytique avec des étalons gazeux, les autres utilisent des étalons liquides par vaporisation.

Nous n'avons pas eu d'information concernant les vitesses de prélèvement utilisées par les laboratoires pour le calcul des concentrations.

Afin de garder le caractère anonyme de l'exercice, un code confidentiel a été attribué et envoyé à chaque participant.

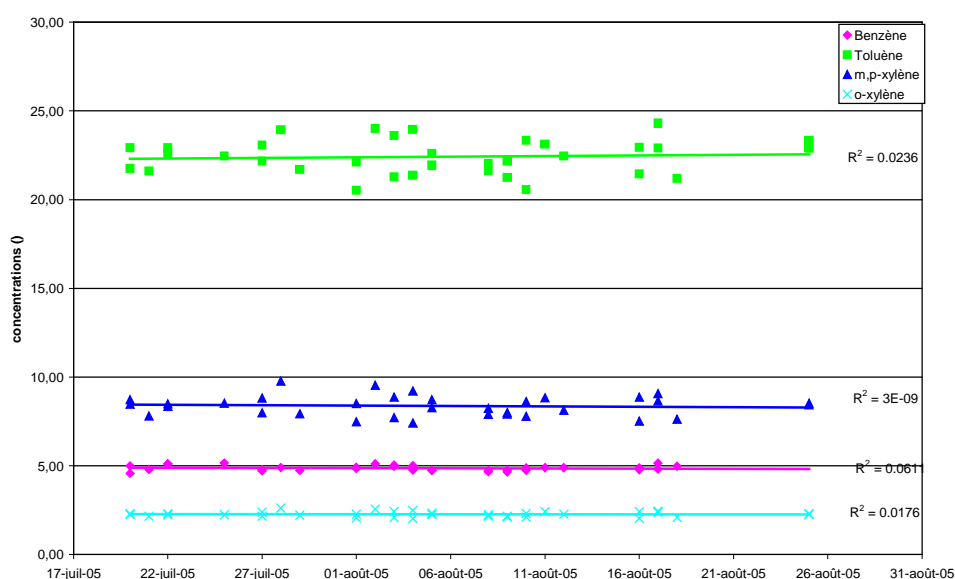
5.1.2 CHOIX DES COMPOSES A MESURER

Les BTEX : benzène, toluène, ethylbenzène et o,m,p-xylène ont été étudiés dans les essais de dopage et sur site, alors que dans la chambre d'exposition, seuls les BTX ont été étudiés.

5.1.3 CONTROLES PREALABLES

Le débit de renouvellement d'air de la chambre, généralement utilisé pour des essais sur des tubes axiaux, est de 150 l/h. Cet essai, ayant été réalisé avec un nombre important de tubes radiaux, le débit de renouvellement d'air a du être augmenté afin de limiter l'appauvrissement des concentrations des composés générés dans la chambre.

Des tests de stabilité des concentrations générées dans les nouvelles conditions de travail ont été réalisés. Le graphique ci-dessous montre l'évolution des concentrations générées durant plus d'un mois avant la réalisation de l'essai d'inter-comparaison..



Graphique 8. Test de stabilité de la chambre d'exposition

Les résultats montrent une très bonne stabilité des concentrations générées même dans les nouvelles conditions de travail.

En même temps que l'essai de stabilité, un essai d'homogénéité par rapport à la position des tubes dans la chambre d'exposition a également été réalisé. Pour ce faire, 20 tubes Radiello code 145 (en rouge sur la figure) et 10 tubes Perkin–Elmer (en bleu sur la figure) ont été exposés dans la chambre durant 7 jours, sur un portoir, suivant le positionnement décrit dans la figure suivante.

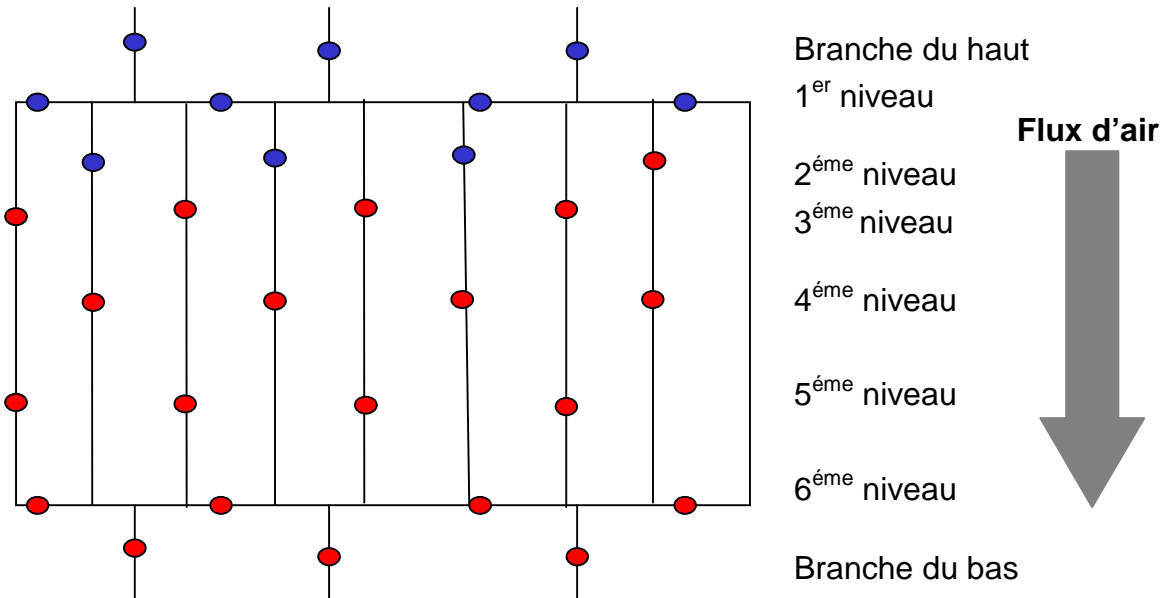


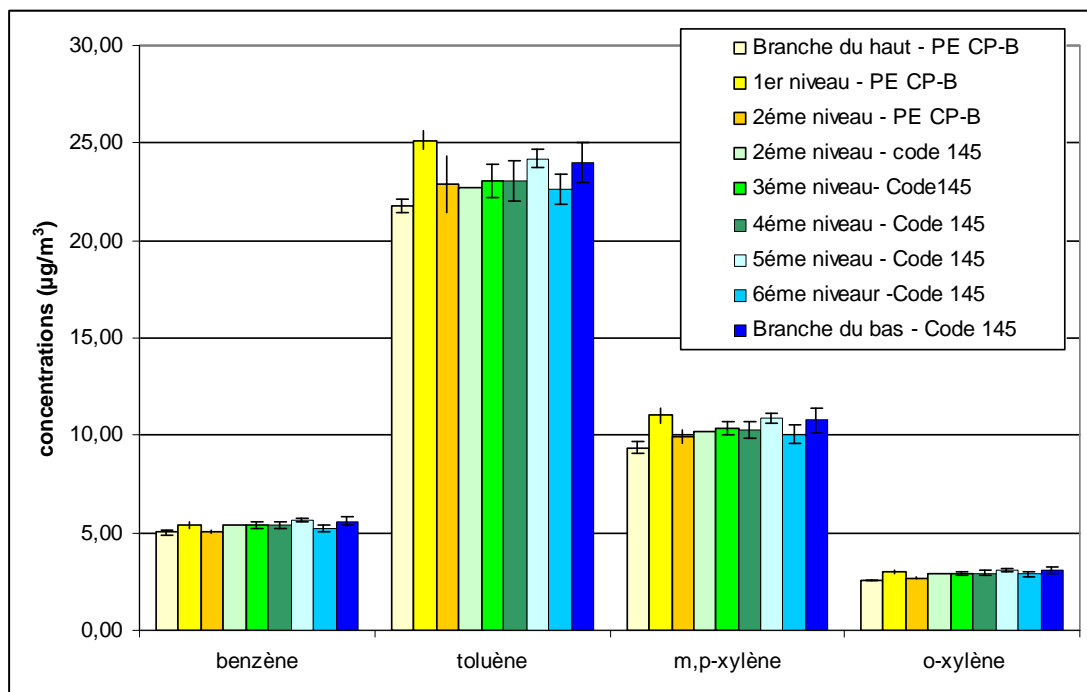
Figure 1. Position des tubes sur le portoir de la chambre d'exposition (Tubes PE CP-B en bleu et Radiello code 145 en rouge)

Dans le tableau 9, sont données les concentrations moyennes dans la chambre d'exposition, obtenues avec chaque type de tube. Pour les tubes Radiello, les vitesses de prélèvement calculées par l'EMD (rapport LCSQA/EMD 2002) ont été utilisées, et pour les tubes PE CP-B les vitesses de prélèvement calculées par l'INERIS (rapport LCSQA/INERIS 1999) ont été utilisées.

	benzène	toluène	m,p-xylène	o-xylène
Concentration moyenne (PE CP-B)	5,46	23,39	10,46	2,98
Concentration moyenne (Code 145)	5,16	23,28	10,12	2,75
RSD % (PE CP-B)	6,44	7,42	8,21	7,95
RSD % (Code 145)	3,72	4,04	4,62	4,48

Tableau 9. Concentrations moyennes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) et dispersion des résultats (écart-type relatif (RSD)) obtenus avec chaque type de tube

Pour ce qui est des concentrations moyennes déterminées dans chaque niveau du portoir, ainsi que l'écart type, elles sont représentées dans le graphique suivant.



Graphique 9. Concentrations moyennes sur chaque niveau du portoir

On observe une très bonne homogénéité dans les concentrations mesurées aussi bien spatiale (positionnement des tubes), que vis à vis du type de tube utilisé. Les écarts-types relatifs obtenus avec les tubes Perkin-Elmer sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec les tubes Radiello, mais seulement 10 tubes Perkin-Elmer étaient exposés contre 20 tubes Radiello.

La faible dispersion des valeurs obtenue pour les tubes Radiello code 145 (inférieure à 5 % pour tous les composés) montre l'homogénéité des différentes positions dans la chambre, vis à vis de la mesure des concentrations des différents composés.

En ce qui concerne les niveaux des concentrations mesurées avec les tubes de l'essai d'homogénéité de la chambre (tableau 9), on observe une légère sur estimation des concentrations mesurées par rapport à celles des prélèvements actifs réalisant le suivi de la chambre (graphique 8) d'environ 4 à 9 % pour le toluène et le benzène, et de 18 % pour les m,p,o-xylènes.

5.2 PREPARATION DES TUBES

5.2.1 CONDITIONNEMENT DES TUBES

Les tubes exposés dans la chambre de l'INERIS et les tubes dopés par le NPL ont été conditionnés et vérifiés par analyse chromatographique par l'INERIS.

La valeur des blancs pour tous les composés était inférieure à 10 ng pour les tubes Radiello code 145, et inférieure à 2 ng pour les tubes Perkin-Elmer.

Pour les tubes exposés sur le site Clemenceau de l'ASPA un mode opératoire légèrement différent a été utilisé :

- Les tubes du premier lot ont été conditionnés et vérifiés par l'INERIS puis envoyés à l'ASPA,
- Les tubes du deuxième lot ont été conditionnés et vérifiés par chaque laboratoire participant puis envoyés à l'ASPA.

5.2.2 EXPOSITION DES TUBES

5.2.2.1 EXPOSITION EN CHAMBRE

Les tubes ont été exposés dans la chambre de l'INERIS du 5 septembre au 19 septembre 2005 pour l'essai à 14 jours et du 20 septembre au 27 septembre 2005 pour l'essai à 7 jours. La vitesse de vent était de 1 m/s et la température moyenne de 20 °C.

Un positionnement des tubes analogue à celui des essais préliminaires a été adopté. Les tubes Perkin-Elmer ont été placés dans la partie haute du portoir, les tubes Radiello code 145 dans la partie centrale et inférieure, et les tubes Radiello code 130, qui n'étaient pas présents lors des études préliminaires, ont été placés dans la partie basse du portoir.

Le suivi de la chambre a été réalisé par des prélèvements actifs, et les concentrations moyennes ainsi obtenues sont présentées dans le tableau suivant.

		Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		benzène	toluène	m-p-xylène	o-xylène
14 jours	moyenne	5,04	22,99	8,60	2,32
	écart type	0,13	0,86	0,56	0,14
	RSD (%)	2,50	3,74	6,54	5,88
7 jours	moyenne	5,13	23,97	8,85	2,49
	écart type	0,20	1,27	0,80	0,20
	RSD (%)	3,91	5,30	9,09	8,13

Tableau 10. Concentrations moyennes obtenues avec le suivi de la chambre pour les essais à 7 et 14 jours.

On observe une augmentation des écarts-types pour l'essai à 7 jours par rapport à l'essai à 14 jours pour tous les composés, qui peut être due à une dérive plus importante des concentrations générées en fin d'essai. Pour rappel, l'essai à 7 jours a été réalisé après celui à 14 jours.

5.2.2.2 EXPOSITIONS SUR SITE

Les tubes ont été exposés par l'ASPA sur le toit de la station Clémenceau (site trafic) à Strasbourg (voir photo), du 12 septembre au 26 septembre 2005. Une température moyenne de 16,1°C a été relevée pendant la période d'exposition.



Photo 1. Vue depuis le toit de la station Clémenceau à Strasbourg (photo ASPA)

Un analyseur VOC 71M a également été utilisé par l'ASPA pour cet essai. Les concentrations moyennes mesurées par l'appareil durant les deux semaines d'essai sont présentées dans le tableau suivant, avec les écarts observés vis à vis des bouteilles étalon du LNE.

Composés	Concentration moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart (%) avec bouteille LNE le 12/09/05	Ecart (%) avec bouteille LNE le 26/09/05
Benzène	2,38	- 0,5	+ 5,2
Toluène	8,54	- 0,2	+ 4,8
Ethylbenzène	1,72	- 0,4	+ 4,1
m,p-xylène	5,66	- 0,6	+ 4,2
o-xylène	2,92	- 0,7	+ 4,4

Tableau 11. Concentrations mesurées et écarts constatés avec l'analyseur VOC 71M

Une dérive classique vis à vis de ce type d'appareil a été constatée durant la période de la campagne.

5.2.2.3 DOPAGE DES TUBES

Le dopage des tubes a été réalisé par le laboratoire du NPL. Les tubes Radiello code 145 et Perkin-elmer Carbopack B ont été conditionnés au préalable et vérifiés par l'INERIS (voir chapitre 5.2.1.).

Les solutions ont été préparées par gravimétrie dans du méthanol. Les tubes sont placés dans l'injecteur d'un chromatographe, en respectant le sens inverse de la désorption (les deux traits vers l'injecteur, dans le sens du prélèvement). Les cartouches Radiello sont introduites dans des tubes Perkin-Elmer vides pour permettre cette opération.

A l'aide d'une seringue de 10 µl équipée d'un adaptateur Chaney et calibré au préalable par gravimétrie, 0,9 µl de la solution sont ensuite vaporisés dans l'injecteur. L'excès de solvant est ensuite purgé sous un flux d'air de 100 ml/min pendant 2 minutes.

Les cartouches Radiello code 145 ont été envoyées aux laboratoires participant à l'essai, à l'intérieur des tubes Perkin-elmer qui ont été utilisés pour le dopage, afin d'éviter tout risque de confusion lié au sens de désorption du tube au moment de l'analyse par les laboratoires (désorption en « backflush »).

Dans le tableau suivant sont présentées les quantités de chaque composé injectées sur chaque type de tube.

Composés	ng injectés sur tube Radiello	ng injectés sur tube Perkin-Elmer
Benzène	1167,36	45,28
Toluène	4514,68	180,66
Ethylbenzène	805,68	35,76
p-xylène	805,36	36,13
m-xylène	819,24	35,78
o-xylène	694,53	28,91

Tableau 12. Quantités injectées par le NPL sur chaque type de tube.

5.3 EXPLOITATION STATISTIQUE DES RESULTATS

L'INERIS a choisi de déterminer les valeurs de référence des différents essais réalisés (moyenne et écart-type pour chaque composé étudié) à partir des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires participant à l'essai, en s'appuyant sur la norme NF ISO 5725-2⁸. Cette méthode est utilisée « en routine » au laboratoire de chimie environnementale de l'INERIS, dans le cadre d'essais d'aptitude portant sur l'analyse des eaux, et a également été utilisée pour les campagnes d'inter-comparaison HAP et pesticides réalisées dans le cadre du LCSQA. (Rapport HAP 1/4 de la convention 2004, et rapports pesticides des conventions 2003 et 2005).

⁸ NF ISO 5725-2 (décembre 1994) – Application à la statistique – Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure- Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.

Le traitement des données envoyées par les laboratoires participants dans cet essai d'inter-comparaison, a été réalisé suivant les étapes suivantes :

- Intégration de résultats reçus dans la base des données statistique
- Recherche de résultats aberrants par les experts
 - Visualisation des droites de Henry
- Recherche de résultats aberrants par traitement statistique
 - Test de Cochran : étude des variances intra-laboratoires
 - Test de Grubbs : étude des moyennes inter-laboratoires
- Exploitation des résultats
 - Evaluation des Z-scores

Les droites de Henry, ainsi que les tests de Cochran et de Grubbs présentés ci-après sont appliqués à l'ensemble des résultats afin d'écarter lors de l'établissement des valeurs de référence, les résultats des participants qui sont significativement différents de ceux de l'ensemble de la population.

Les Z-scores sont aussi calculés afin d'évaluer la qualité des résultats obtenus par chacun des laboratoires pour chaque substance.

5.3.1 DROITE DE HENRY

La droite de Henry est une méthode graphique permettant de visualiser la normalité d'une population pour chacun des composés analysés. Elle part de l'hypothèse que les résultats des participants peuvent être décrit par une loi normale. Deux droites sont donc superposées sur un graphique : la droite de Henry théorique, représentant la répartition des résultats appartenant à une population idéale décrite par une loi normale ; et celle observée tracée à partir des résultats obtenus.

La droite de Henry obtenue pour le benzène lors de l'essai réalisé sur site est présentée comme exemple en annexe 2.

Dans l'étape appelée, « recherche de résultats aberrants par les experts », les droites de Henry sont utilisées afin d'exclure les laboratoires donnant des valeurs aberrantes. En effet, lors du tracé des deux droites de Henry (théorique et observée), un coefficient de corrélation R^2 est donné, indiquant le niveau de corrélation entre les deux. Celui-ci peut être amélioré en écartant certains laboratoires dont les résultats sont jugés aberrants. Le but est donc de tenter plusieurs simulations afin de trouver celle offrant le meilleur coefficient R^2 .

En ce qui concerne cet essai d'inter-comparaison et l'homogénéité « visuelle » des résultats reçus, l'élimination des valeurs aberrantes a été faite par les tests statistiques de Cochran et Grubbs, et non par avis d'expert, afin de rester neutres.

5.3.2 TEST DE COCHRAN – VARIABILITE INTRA-LABORATOIRE

Le test de Cochran consiste à comparer la variabilité interne de chaque participant à celle de l'ensemble de la population représentée par l'écart-type moyen S_L , ceci afin d'éliminer les valeurs de variabilité aberrante du calcul de l'écart-type de référence.

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}$$

La valeur de C est ensuite comparée aux valeurs du test de Cochran tabulées dans la norme NF ISO 5725-2 :

- Si $C \leq$ valeur théorique à 5%, le candidat est considéré comme correct pour le paramètre étudié
- Si $C >$ valeur théorique à 5% et si $C \leq$ valeur théorique à 1%, le candidat est considéré comme douteux et est isolé
- Si $C >$ valeur théorique à 1%, le candidat est considéré comme aberrant et est exclu.

Le test de Cochran est réalisé de manière itérative jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu. A la fin du test, l'écart-type **S** caractéristique de la population ainsi obtenu est considéré comme valeur de référence pour la substance étudiée.

5.3.3 TEST DE GRUBBS - VARIABILITE INTER-LABORATOIRES

Ce test consiste à comparer chaque valeur extrême (moyenne maximale X_{\max} ou moyenne minimale X_{\min}) à la moyenne de l'ensemble de la population (\bar{X}), ceci afin d'éliminer les moyennes aberrantes du calcul de la moyenne de référence.

$$G = \frac{X_{i \max} - \bar{X}}{S}$$

avec S : écart type de référence

La valeur G est ensuite comparée aux valeurs données dans les tables :

- Si $G \leq$ valeur théorique à 5%, le candidat est considéré comme correct pour le paramètre étudié.
- Si $G >$ valeur théorique à 5% et si $C \leq$ valeur théorique à 1%, le candidat est considéré comme douteux et est isolé.
- Si $G >$ valeur théorique à 1%, le candidat est considéré comme aberrant et est exclu.

Les valeurs aberrantes du test de Cochran ne sont pas incluses dans ce test. Le test de Grubbs est réalisé de manière itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucune valeur aberrante ou douteuse ne soit plus détectée. A chaque itération, la population est réduite d'un individu. A la fin du test, la moyenne \bar{X} caractéristique de la population ainsi obtenue est considérée comme la valeur de référence pour le composé étudiée.

5.3.4 CRITERE D'EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES : Z-SCORE

Le critère d'évaluation « Z-score » permettant d'évaluer la qualité des résultats obtenus par chaque laboratoire et pour chaque composé testé est ensuite calculé.

Le Z-score est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais des laboratoires participant aux essais (Cf. " Proficiency testing in analytical chemistry ")⁹

C'est ce critère d'évaluation qui a été retenu pour l'exploitation des résultats de l'essai inter-laboratoires.

Le Z-score du laboratoire i est obtenu par application de la formule :

$$Z_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{S}$$

avec :

\bar{X} et S : moyenne et écart-type de référence déterminés pour l'essai réalisé

\bar{X}_i : moyenne obtenue par le laboratoire i .

Le Z-score permet d'alerter rapidement les participants face à une source d'erreur jusqu'alors non suspectée dans leur système analytique. Les critères d'interprétation du Z-score communément acceptés sont les suivants :

$|Z_i| < 2$: **score satisfaisant** (les résultats d'analyse sont corrects).

$2 \leq |Z_i| < 3$: **score discutable nécessitant une surveillance** ou une action préventive (les résultats d'analyse sont sujets à caution).

$|Z_i| \geq 3$: **score insatisfaisant nécessitant une action corrective** (les résultats d'analyse ne sont pas acceptables).

5.4 RECEPTION DES RESULTATS ET REMARQUES

Très peu de remarques ont été répertoriées lors de la réception des résultats. Le laboratoire 2 a consigné un problème sur un des tubes de l'essai sur site, qui serait arrivé ouvert au laboratoire, lequel n'a pas été analysé. Le laboratoire 3 a noté la présence de charbon sur deux tubes provenant de l'essai sur site et d'un des essais en chambre d'exposition.

⁹ Proficiency testing in analytical chemistry, R.E. Lawn, M. Thompson & R.F. Walker, The Royal Society of Chemistry, (1997), p 51-53.

Le laboratoire numéro 4 n'a pas pu fournir de résultats suite à un problème analytique survenu lors de l'analyse des tubes pour cet essai. De ce fait, il n'apparaît sur aucun tableau de résultats.

Tous les résultats rendus par les laboratoires ont été rentrés dans la base des données INERIS et ont subi les tests statistiques : aucune valeur n'a été retirée lors de la transcription des données dans la base.

5.5 RESULTATS DE L'ESSAI D'INTER-COMPARAISON

Comme il a déjà été dit précédemment, les résultats de cet essai d'inter-comparaison, ont été traités en s'appuyant sur la norme NF ISO 5725-2, afin de déterminer les valeurs de référence pour les différents essais réalisés (moyenne et écart-type pour chaque composé étudié) à partir des résultats obtenus par l'ensemble des laboratoires participant à l'essai.

Néanmoins, pour les essais réalisés en chambre d'exposition, les résultats obtenues par chaque laboratoire ont également été comparés aux concentrations mesurées par prélèvements actifs lors du suivi de la chambre.

Pour ce qui est de l'essai de dopage, les résultats obtenus ont été comparés aux concentrations de dopage fournies par le NPL.

Finalement, les résultats obtenus pour l'essai réalisé sur site, ont été comparés aux données de l'analyseur en continu (VOC 71M) qui avait été mis en place par l'ASPA.

Les représentations graphiques de la dispersion des résultats pour les différents essais et pour chaque composé étudié sont présentées dans les annexes 3, 4 et 5. Ces courbes présentent pour chaque composé la moyenne et l'écart-type des résultats de chaque participant. Chaque courbe est bornée en abscisse par les **valeurs de référence** calculées, et présentées ci-dessous dans les tableaux 13, 14, 20 et 24. La borne inférieure correspond à la valeur de référence de la moyenne diminuée de 3 écarts-type de référence, tandis que la borne supérieure correspond à la valeur de référence de la moyenne augmentée de 3 écarts-type de référence.

5.5.1 RESULTATS OBTENUS POUR LES ESSAIS EN CHAMBRE

5.5.1.1 MOYENNES ET ECARTS-TYPES DE REFERENCE

Les tableaux suivants, présentent les valeurs moyennes et les écart-types obtenus pour l'ensemble des résultats des laboratoires après traitements statistiques, pour les essais à 7 et 14 jours en chambre d'exposition.

Les valeurs de référence, exprimées avec deux chiffres significatifs, comme cela avait été demandé aux laboratoires participants, regroupent la moyenne (**X**), l'écart-type (**S**), le coefficient de variation de la reproductibilité interlaboratoires (CV_R), le coefficient de variation de la reproductibilité intralaboratoire ($CV_{rép}$), ainsi que le nombre de résultats de laboratoires restant après élimination des valeurs aberrantes. Les CV_R et $CV_{rép}$ correspondent aux rapports en valeur relative des écarts-types et des moyennes.

Composés	X de référence ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S de référence	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
benzène	5,02	0,84	16,7%	7,0%	0	6
toluène	22,04	4,49	20,4%	8,1%	0	6
m,p-xylène	9,16	1,53	16,7%	7,5%	0	6
o-xylène	2,76	0,36	13,1%	7,6%	0	6

Tableau 13. Résultats pour l'essai sur 7 jours en chambre d'exposition

Composés	X de référence ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S de référence	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
benzène	4,65	0,82	17,6%	4,7%	0	6
toluène	22,26	4,91	22,0%	4,1%	0	6
m,p-xylène	9,21	1,55	16,8%	5,3%	0	6
o-xylène	2,81	0,39	13,8%	4,9%	0	6

Tableau 14. Résultats pour l'essai sur 14 jours en chambre d'exposition

Aucun résultat n'a été éliminé par les tests statistiques.

Les coefficients de variation de reproductibilité inter-laboratoires (CV_R) les plus élevés sont observés pour le toluène, pour les deux essais confondus; et sont légèrement supérieurs à 20 %. Les plus faibles sont observés pour le o-xylène avec une valeur de 13,5 % en moyenne et les autres deux composés présentent des coefficients de variation compris entre 16,7 et 17,6 %.

Les coefficients de reproductibilité intra-laboratoire ($CV_{rép}$), comme il était à prévoir, sont plus faibles, avec la valeur la plus forte observée également pour le toluène, suivi des trois autres composés. On constate néanmoins que les coefficients intra-laboratoires sont plus faibles pour les essais à 14 jours que pour les essais à 7 jours.

5.5.1.2 COMPARAISON VIS A VIS DES CONCENTRATIONS GENEREES

Dans les tableaux suivants sont présentés les moyennes (X), les écarts-types (S) et les coefficients de reproductibilité intra-laboratoire ($CV_{rép}$), pour chaque laboratoire et chaque composé. Ils ont ensuite été comparés à la concentration moyenne obtenue grâce au suivi en continu de la chambre effectué par prélèvements actifs (voir tableau 10), et présentés sur le tableau comme le rapport en pourcentage entre les résultats obtenus avec les tubes passifs et les prélèvements actifs du suivi de la chambre.

Composés	Paramètres	Laboratoires						
		1	2	3	4	5	6	7
Benzène	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3,48	5,96	4,88	NA	5,04	5,36	5,38
	s	0,33	0,37	0,29	NA	0,45	0,47	0,14
	Cvrép	9,4%	6,2%	5,9%	NA	8,9%	8,7%	2,7%
	tubes/suivi chambre	68%	116%	95%		98%	104%	105%
Toluène	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	14,52	26,68	19,41	NA	22,21	23,90	25,54
	s	1,51	1,25	1,62	NA	2,63	2,70	0,58
	Cvrép	10,4%	4,7%	8,3%	NA	11,8%	11,3%	2,3%
	tubes/suivi chambre	61%	111%	81%		93%	100%	107%
m,p-xylène	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	7,82	11,82	7,53	NA	9,46	9,06	9,28
	s	0,85	0,53	0,24	NA	1,28	1,04	0,16
	Cvrép	10,9%	4,5%	3,2%	NA	13,5%	11,4%	1,7%
	tubes/suivi chambre	88%	134%	85%		107%	102%	105%
o-xylène	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2,59	3,26	2,27	NA	2,56	3,06	2,79
	s	0,32	0,14	0,05	NA	0,34	0,38	0,04
	Cvrép	12,2%	4,4%	2,1%	NA	13,3%	12,4%	1,6%
	tubes/suivi chambre	104%	131%	91%		103%	123%	112%

Tableau 15. Résultats par laboratoire et comparaison vis à vis des mesurées lors du suivi de la chambre pour l'essai à 7 jours

Les résultats pour les essais à 7 jours montrent que les coefficients de reproductibilité intra-laboratoire (CV_r), les plus faibles sont obtenus par le laboratoire numéro 7 avec des valeurs toujours en dessous de 3 %. Les laboratoires 2 et 3, présentent des coefficients relativement faibles et toujours en dessous de 10 %.

Les autres laboratoires présentent des coefficients intra-laboratoires (CV_r), allant de 9 à 13 % mais toujours inférieurs aux coefficients inter-laboratoires (CV_R), qui étaient présentés dans le tableau 13. Tous les laboratoires présentent des coefficients intra-laboratoires inférieurs à 10 % pour le benzène.

En ce qui concerne la comparaison entre les concentrations moyennes obtenues avec les tubes passifs et les moyennes mesurées par les tubes actifs du suivi de la chambre, on constate que le laboratoire 1 donne des résultats très inférieurs pour le benzène et le toluène, alors que les autres laboratoires donnent des résultats compris entre 95 et 116 % pour le benzène et 81 et 111 % pour le toluène.

Les écarts deviennent plus importants pour les xylènes, pour la plupart des laboratoires, avec une nette sur-estimation de concentrations avec les tubes passifs.

Dans le tableau suivant sont présentés les résultats pour l'essai à 14 jours.

Composés	Paramètres	Laboratoires						
		1	2	3	4	5	6	7
benzene	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3,42	5,76	4,10	NA	4,70	4,74	5,19
	s	0,19	0,47	0,23	NA	0,11	0,27	0,07
	CVr	5,5%	8,1%	5,6%	NA	2,3%	5,7%	1,3%
	tubes/suivi chambre	67,8%	114,3%	81,3%		93,2%	94,0%	103,0%
toluene	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	14,33	27,92	19,09	NA	22,25	25,54	24,45
	s	0,84	1,34	0,96	NA	0,65	1,08	0,37
	CVr	5,9%	4,8%	5,0%	NA	2,9%	4,2%	1,5%
	tubes/suivi chambre	62,3%	121,4%	83,0%		96,8%	111,1%	106,3%
mp_xylene	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	8,21	11,64	7,07	NA	9,74	9,62	8,97
	s	0,53	0,60	0,64	NA	0,35	0,56	0,15
	CVr	6,5%	5,1%	9,0%	NA	3,6%	5,9%	1,7%
	tubes/suivi chambre	95%	135%	82%		113%	112%	104%
o_xylene	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2,90	3,22	2,20	NA	2,63	3,20	2,68
	s	0,19	0,15	0,17	NA	0,08	0,16	0,05
	CVr	6,7%	4,7%	7,8%	NA	3,2%	4,9%	1,8%
	tubes/suivi chambre	125%	139%	95%		114%	138%	115%

Tableau 16. Résultats par laboratoire et comparaison vis à vis des mesurées lors du suivi de la chambre pour l'essai à 14 jours

En général on observe les mêmes phénomènes que sur l'essai à 7 jours, aussi bien pour le laboratoire 1 que pour les autres, avec néanmoins une sur-estimation plus importante des concentrations des xylènes pour tous les laboratoires, que celle observée pour l'essai à 7 jours.

5.5.1.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES : Z-SCORES

Le tableau 17 présente les règles de marquage utilisées dans les tableaux des Z-scores.

Légende sur les marquages	
3,56	Laboratoire présentant un $ Z > 3$
0,12 EE	Laboratoire exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0,12 EC	Laboratoire exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
0,12 EG	Laboratoire exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
0,12 IC	Laboratoire isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
0,12 IG	Laboratoire isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
ND	Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé de seuil de détection
NA	Laboratoire n'ayant rendu qu'un ou pas de résultats (Nbn Analyisé)

Note : Les laboratoires exclus (§§) par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs. Les laboratoires isolés (§) sont pris en compte lors du rendu des valeurs de référence.

Tableau 17. Règles de marquage des tableaux des Z-Scores

Les tableaux suivants, présentent les valeurs de Z-scores par composé et par laboratoire, pour les essais réalisés en chambre d'exposition.

N° Labo	Z benzène	Z toluène	Z m,p-xylène	Z o-xylène
1	-1,83 IG	-1,68	-0,88	-0,45
2	1,13	1,03	1,74	1,41
3	-0,17	-0,59	-1,07	-1,34
4	NA	NA	NA	NA
5	0,03	0,04	0,20	-0,55
6	0,41	0,41	-0,07	0,85
7	0,43	0,78	0,08	0,09

Tableau 18. Z-Scores pour l'essai sur 7 jours en chambre d'exposition

Pour l'essai à 7 jours, le laboratoire 1 a été isolé par le test de Grubbs car il présentait une moyenne trop éloignée de la moyenne de référence calculée par rapport à la population totale pour le benzène. Les résultats de ce laboratoire ont néanmoins été pris en compte dans le calcul des valeurs de référence.

N° Labo	Z benzène	Z toluène	Z m,p-xylène	Z o-xylène
1	-1,50	-1,62	-0,64	0,25
2	<u>1,35</u> IC	1,15	1,57	1,08
3	-0,67	-0,65	-1,38	-1,56
4	NA	NA	NA	NA
5	0,06	0,00	0,34	-0,45
6	0,11	0,67	0,26	1,02
7	0,66	0,44	-0,15	-0,33

Tableau 19. Z-Scores pour l'essai sur 14 jours en chambre d'exposition

Pour ce qui est de l'essai à 14 jours, le laboratoire 2 a été isolé par le test de Cochran, pour présenter une dispersion trop importante par rapport à celle de la population pour le benzène. Comme précédemment, les résultats de ce laboratoire ont néanmoins été pris en compte dans le calcul des valeurs de référence.

Tous les autres laboratoires, et pour les deux essais confondus, présentent des Z-scores relativement corrects et compris dans l'intervalle ± 2 . Il est à signaler que la moitié des laboratoires présentent des Z-Scores compris dans l'intervalle ± 1 .

5.5.2 RESULTATS OBTENUS POUR LE DOPAGE DES TUBES

5.5.2.1 MOYENNES ET ECARTS-TYPES DE REFERENCE

Le tableau suivant, présente les valeurs moyennes et les écarts-types obtenus pour l'ensemble des résultats des laboratoires après traitements statistiques, pour l'essai de dopage des tubes.

Les laboratoires 1 et 5 ont été exclus des tests statistiques puisqu'ils utilisent des tubes Perkin-Elmer pour lesquels, la quantité dopée n'est pas la même que pour les tubes Radiello.

Composés	X de référence (ng)	S de référence	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
benzène	1021,87	110,26	10,8%	5,9%	0	4
toluène	3934,42	281,11	7,1%	4,7%	0	4
ethylbenzène	659,11	17,18	2,6%	8,0%	0	4
m,p-xylène	1255,99	102,94	8,2%	12,6%	0	4
o-xylène	531,90	44,29	8,3%	11,9%	0	4

Tableau 20. Résultats pour l'essai de dopage

Comme pour l'essai précédent aucun résultats n'a été éliminé par les tests statistiques.

En ce qui concerne les coefficients de variation de reproductibilité inter-laboratoires (CV_R), les valeurs observées sont plus faibles que celles obtenues pour les essais en chambre de simulation, et toujours en dessous de 10 %. Ceci reste cohérent par rapport à la simplicité de cet essai par rapport au précédent.

Contrairement aux essais en chambre, le coefficient inter-laboratoires le plus élevé est observé pour le benzène (9,3 %) et le plus faible pour l'ethylbenzène (2,5 %).

Ceci n'est pas observé pour le coefficient de reproductibilité intra-laboratoire ($CV_{rép}$), qui présente des valeurs supérieures aux coefficients inter-laboratoires pour trois composés sur cinq, avec les valeurs les plus faibles pour le toluène. Les xylènes présentent un coefficient intra-laboratoires supérieur à 10 %.

5.5.2.2 COMPARAISON VIS A VIS DES QUANTITES DOPEES

Dans le tableau 14 sont présentés les moyennes (X), les écarts-types (S) et les coefficients de reproductibilité intra-laboratoire (CV_r), pour chaque laboratoire et chaque composé. Ils ont ensuite été comparés (rapport en pourcentage entre la quantité mesurée et celle dopée) à la quantité de chaque composé injecté par le NPL dans chaque tube (voir tableau 12).

On constate que les coefficients de reproductibilité intra-laboratoire (CV_r), les plus faibles sont obtenus par le laboratoire numéro 7 avec des valeurs toujours en dessous de 5 %. Le laboratoire numéro 6, présente également des coefficients relativement faibles et à l'exception du m,p-xylène en dessous des coefficients de reproductibilité inter-laboratoires (CV_R) présentés dans le tableau 20.

Les laboratoires 2 et 3 présentent des coefficients intra-laboratoires (CV_r), supérieurs aux coefficients inter-laboratoires (CV_R), avec pour le laboratoire numéro 2 une nette influence de la tension de vapeur du composé.

En ce qui concerne la comparaison entre les moyennes obtenues et les quantités de chaque composé injectées par le NPL dans les tubes Radiello, on constate que la plupart des laboratoires donnent des résultats inférieurs à la quantité injectée.($< 90\%$). Seul le laboratoire 2 présente deux résultats au-dessus de 90 %.

Composés	Paramètres	Laboratoires				
		2	3	4	6	7
benzène	x (ng)	1175,00	924,29	NA	962,78	1025,40
	s	42,09	112,95	NA	42,74	34,08
	CVr	3,6%	12,2%	NA	4,4%	3,3%
	Qté mesurée/ injectée	101%	79%		82%	88%
toluène	x (ng)	4259,00	3656,96	NA	3747,14	4074,60
	s	171,13	326,19	NA	99,01	127,70
	CVr	4,0%	8,9%	NA	2,6%	3,1%
	Qté mesurée/ injectée	94%	81%		83%	90%
ethylbenzène	x (ng)	661,60	635,09	NA	663,94	675,80
	s	47,57	78,94	NA	59,05	23,91
	CVr	7,2%	12,4%	NA	8,9%	3,5%
	Qté mesurée/ injectée	82%	79%		82%	84%
m,p-xylène	x (ng)	1195,80	1144,86	NA	1317,68	1365,60
	s	235,77	177,12	NA	141,72	63,37
	CVr	19,7%	15,5%	NA	10,8%	4,6%
	Qté mesurée/ injectée	74%	70%		81%	84%
o-xylène	x	535,20	483,67	NA	518,74	590,00
	s	107,09	71,17	NA	43,88	26,43
	CVr	20,0%	14,7%	NA	8,5%	4,5%
	Qté mesurée/ injectée	77%	70%		75%	85%

Tableau 21. Résultats par laboratoire et comparaison vis à vis des quantités dopées pour les tubes Radiello

Le tableau 22 présente les résultats obtenus pour les laboratoires 1 et 5 (tubes Perkin Elmer) ainsi que la comparaison vis à vis des quantités injectées par le NPL.

On observe que mis à part le benzène, les coefficients de reproductibilité intra-laboratoire (CV_r) pour tous les composés se trouvent en dessous de 5 %, et ceci pour les deux laboratoires.

Pour ce qui est de la comparaison vis à vis des quantités injectées, le laboratoire 5 présente des résultats très homogènes avec des valeurs toujours au-dessus de 95 %, alors que le laboratoire 1 présente des valeurs comprises entre 62 % pour le toluène et 114 % pour l'o-xylène.

N°Labo	Paramètres	benzène	toluène	ethylbenzène	mp-xylène	o-xylène
1	x (ng)	33,94	111,71	39,26	63,63	33,05
	s	1,89	3,84	1,23	2,15	1,19
	CVr	5,6%	3,4%	3,1%	3,4%	3,6%
	Qté mesurée/ injectée	75%	62%	110%	88%	114%
5	x (ng)	45,48	176,10	35,22	70,78	27,43
	s	2,68	5,10	0,99	1,95	0,72
	CVr	5,9%	2,9%	2,8%	2,8%	2,6%
	Qté mesurée/ injectée	100%	97%	98%	98%	95%

Tableau 22. Résultats par laboratoire et comparaison vis à vis des quantités dopées pour les tubes Perkin-Elmer

5.5.2.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES : Z-SCORES

Le tableau suivant, présente les valeurs de Z-scores par composé, pour les essais de dopage et uniquement pour les laboratoires travaillant avec des tubes Radiello.

N°Labo	Z benzène	Z toluène	Z ethylbenzène	Z m,p-xylène	Z o-xylène
2	1,39	1,15	0,15	-0,58	0,07
3	<u>-0,88</u> IC	-0,99	-1,40	-1,08	-1,09
4	NA	NA	NA	NA	NA
6	-0,54	-0,67	0,28	0,60	-0,30
7	0,03	0,50	0,97	1,06	1,31

Tableau 23. Z-Scores pour l'essai de dopage

Le laboratoire 3 a été isolé par le test de Cochran, car il présente une dispersion de ses résultats trop importante par rapport à celle de la population pour le benzène. Les résultats de ce laboratoire ont néanmoins été pris en compte dans le calcul des valeurs de référence. Ce même laboratoire, présente les Z-scores les plus élevés (compris dans l'intervalle ± 2) pour cet essai, avec le laboratoire 2.

5.5.3 RESULTATS OBTENUS POUR L'ESSAI SUR SITE

Pour rappel, il s'agit du seul essai pour lequel tous les laboratoires ont participé.

5.5.3.1 MOYENNES ET ECARTS-TYPES DE REFERENCE

Le tableau suivant, présente les valeurs moyennes et les écarts-types obtenus pour l'ensemble des résultats des laboratoires après traitements statistiques, pour l'essai effectué sur site.

Composés	X de référence ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S de référence	CV_R en %	$CV_{\text{rép}}$ en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants
benzène	2,00	0,34	17,1%	6,6%	0	11
toluène	7,10	1,27	17,9%	5,4%	1	10
éthylbenzène	1,84	0,26	13,9%	6,4%	0	11
m,p-xylène	4,94	0,70	14,1%	5,8%	0	11
o-xylène	2,02	0,31	15,2%	6,7%	0	11

Tableau 24. Résultats pour l'essai sur site

Un laboratoire a été éliminé par les tests statistiques pour le toluène. Il s'agit du laboratoire numéro 2 qui a été écarté par le test de Cochran (dispersion trop importante).

Le coefficient de variation de reproductibilité inter-laboratoires (CV_R) le plus élevé est observé pour le toluène (18 %) et le plus faible pour l'éthylbenzène avec une valeur de 13,9 %. Les autres composés présentent des coefficients de variation compris entre 14 et 17 %.

En ce qui concerne le coefficient de reproductibilité intra-laboratoire ($CV_{\text{rép}}$), c'est le toluène qui présente la valeur la plus faible et l'o-xylène la plus élevée. Les valeurs restent toutefois en dessous de 7 %.

5.5.3.2 COMPARAISON AVEC L'ANALYSEUR EN CONTINU

Compte tenu des problèmes identifiés par certaines AASQA sur l'utilisation des analyseurs en continu, cette comparaison ne doit pas être comprise comme étant une comparaison vis à vis d'une concentration de référence, qui serait donnée par l'analyseur, mais comme source de renseignements complémentaires. De plus, une dérive a été constatée sur l'analyseur lors de la réalisation de cet essai.

On observe qu'en général, les tubes passifs ont tendance à donner des concentrations plus faibles que l'analyseur, à une exception près : l'éthylbenzène. Pour ce composé, les tubes passifs donnent, dans la plupart des cas, des concentrations supérieures.

Pour le benzène, le toluène et les m,p-xylène, les tubes passifs donnent des concentrations environ 15% inférieures à celles données par l'analyseur. L'écart est plus important pour l'o-xylène, avec une différence de 30 % en moyenne. Cet écart est certainement dû à une co-élution de ce composé avec le styrène dans le cas de l'analyseur.

		Laboratoires											
Composés	Paramètres	1	2	3	4	5	6	7	7'	8	9	10	10'
benzene	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1,39	2,28	1,55	NA	2,08	2,44	2,03	2,03	2,11	2,33	2,19	1,60
	s	0,08	0,27	0,17	NA	0,09	0,11	0,10	0,10	0,10	0,07	0,16	0,15
	CVr	5,9%	11,9%	11,3%	NA	4,3%	4,7%	4,9%	5,1%	4,5%	3,2%	7,5%	9,2%
	tubes/ analyseur	58%	96%	65%		87%	103%	85%	85%	89%	98%	92%	67%
toluene	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4,56	8,76	7,15	NA	7,16	8,08	8,25	8,10	7,16	8,59	6,06	5,89
	s	0,22	1,06	0,51	NA	0,38	0,28	0,40	0,48	0,57	0,17	0,46	0,28
	CVr	4,9%	12,1%	7,1%	NA	5,3%	3,4%	4,8%	5,9%	7,9%	1,9%	7,7%	4,7%
	tubes/ analyseur	53%	103%	84%		84%	95%	97%	95%	84%	101%	71%	69%
ethylbenzene	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1,99	2,06	1,87	NA	1,68	2,26	1,83	1,91	1,80	1,87	1,69	1,25
	s	0,08	0,23	0,19	NA	0,09	0,09	0,11	0,11	0,10	0,05	0,15	0,09
	CVr	4,2%	11,1%	10,1%	NA	5,2%	4,0%	6,1%	6,0%	5,6%	2,6%	8,8%	6,9%
	tubes/ analyseur	116%	119%	108%		98%	131%	107%	111%	105%	109%	98%	73%
mp_xylene	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4,46	6,43	4,69	NA	5,40	5,52	4,93	5,08	4,95	4,83	4,37	3,74
	s	0,19	0,59	0,25	NA	0,27	0,22	0,20	0,30	0,36	0,05	0,53	0,19
	CVr	4,3%	9,2%	5,4%	NA	5,1%	3,9%	4,1%	6,0%	7,2%	1,1%	12,2%	5,1%
	tubes/ analyseur	79%	114%	83%		95%	98%	87%	90%	87%	85%	77%	66%
o_xylene	x ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2,22	2,55	1,93	NA	1,96	2,50	1,98	2,05	1,88	1,79	1,84	1,50
	s	0,09	0,23	0,07	NA	0,11	0,07	0,11	0,12	0,12	0,06	0,32	0,16
	CVr	4,0%	9,2%	3,6%	NA	5,4%	2,8%	5,6%	6,0%	6,3%	3,2%	17,4%	10,5%
	tubes/ analyseur	76%	87%	66%		67%	86%	68%	70%	64%	61%	63%	51%

Tableau 25. Résultats par laboratoire et comparaison vis à vis de l'analyseur en continu pour l'essai sur site

Les laboratoires 2 et 6 donnent en moyenne les résultats les plus proches vis à vis de l'analyseur avec pour certains composés des valeurs même supérieures à celui-ci. C'est le laboratoire 10' qui donne les résultats les plus éloignés. Les autres laboratoires se situent tous entre ces deux cas.

5.5.3.3 EVALUATION DES RESULTATS DES LABORATOIRES : Z-SCORES

Le tableau 26, présente les valeurs de Z-scores par composé et par laboratoire, pour l'essai sur site.

Le laboratoire 2 a été écarté par le test de Cochran, pour présenter une dispersion trop importante par rapport à celle de la population pour le toluène. Le résultat de ce laboratoire n'a pas été pris en compte dans le calcul des valeurs de référence.

Le laboratoire 10 a été isolé par le test de Cochran, pour présenter une dispersion trop importante par rapport à celle de la population pour le o-xylène. Le résultat de ce laboratoire a été pris en compte dans le calcul des valeurs de référence.

N°Labo	Z benzène	Z toluène	Z ethylbenzène	Z m,p-xylène	Z o-xylène
1	-1,80	-2,00	0,61	-0,70	0,64
2	0,80	1,30 EC	0,85	2,13	1,74
3	-1,33	0,04	0,11	-0,36	-0,29
4	NA	NA	NA	NA	NA
5	0,23	0,05	-0,62	0,65	-0,18
6	1,28	0,77	1,65	0,83	1,57
7	0,08	0,90	-0,02	-0,02	-0,12
8	0,31	0,05	-0,14	0,00	-0,45
9	0,96	1,17	0,12	-0,16	-0,76
10	0,56	-0,82	-0,57	-0,82	-0,57 IC
10'	-1,16	-0,95	-2,31 IG	-1,73	-1,69
7'	0,08	0,79	0,30	0,19	0,11

Tableau 26. Z-Scores pour l'essai sur site

Ce même laboratoire (mais sous la dénomination 10'), a été isolé par le test de Grubbs car il présente une moyenne trop éloignée de la moyenne de référence calculée par rapport à la population totale pour l'éthylbenzène. Les résultats de ce laboratoire ont néanmoins été pris en compte dans le calcul des valeurs de référence.

Tous les Z-scores observés donnent des valeurs comprises dans l'intervalle ± 2 à deux exceptions près, avec une grosse majorité des résultats donnant des valeurs des Z-scores compris dans l'intervalle ± 1

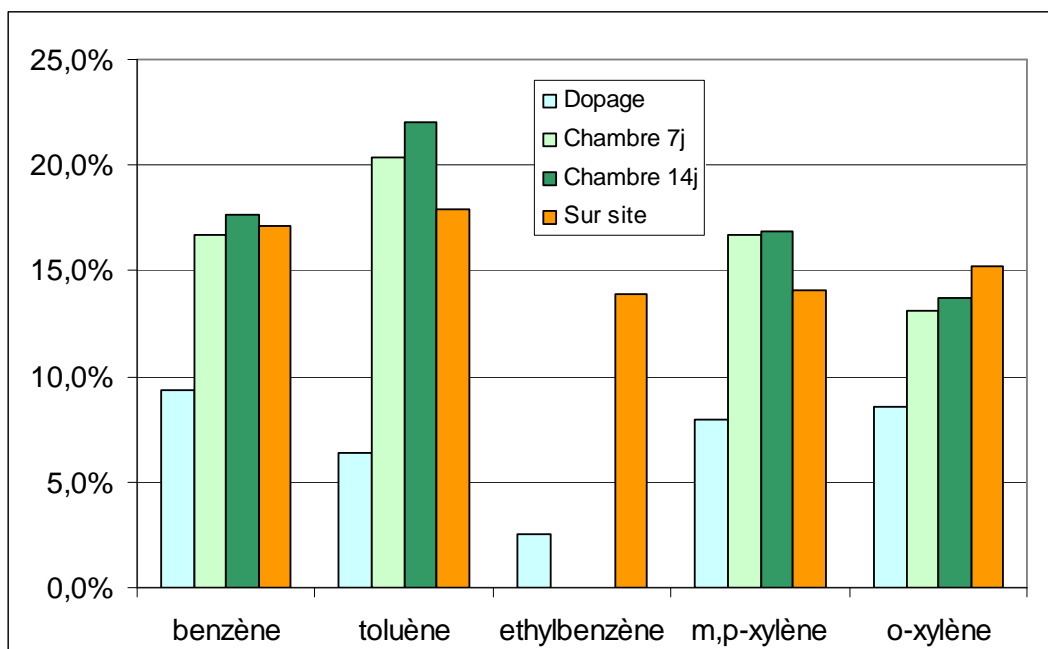
5.6 DISCUSSION DE RESULTATS

5.6.1 COEFFICIENTS DE REPRODUCTIBILITE

Sur le graphique 10 sont présentés les coefficients de reproductibilité inter-laboratoire (CV_R) de référence obtenus pour toute la population et tous les essais confondus.

Les coefficients de reproductibilité inter-laboratoire (graphique 10) augmentent en fonction de la difficulté analytique de l'essai. Les plus faibles sont obtenus pour l'essai de dopage, avec des valeurs de 7 % en moyenne, ensuite, les essais en chambre d'exposition et sur site présentent des coefficients de l'ordre de 16% en moyenne.

Les coefficients les plus élevés, autour de 20 %, sont obtenus pour le toluène sur les essais en chambre d'exposition. Ceci ne peut être attribué à la seule stabilité des concentrations générées dans la chambre pour ce composé, du fait que dans les études réalisées au préalable (voir chapitre 5.1.3.) le toluène présentait un RSD inférieur à celui des xylènes. Ce résultat est d'autant plus surprenant, que le coefficient de reproductibilité inter-laboratoires de référence pour l'essai de dopage est relativement faible (autour de 6 %).



Graphique 10. Coefficients de reproductibilité inter-laboratoire (CV_R)

Nous avons essayé d'approfondir la question en faisant le traitement statistique sur les données brutes (en ng) envoyées par les laboratoires sans calcul de concentration via les vitesses de prélèvement.

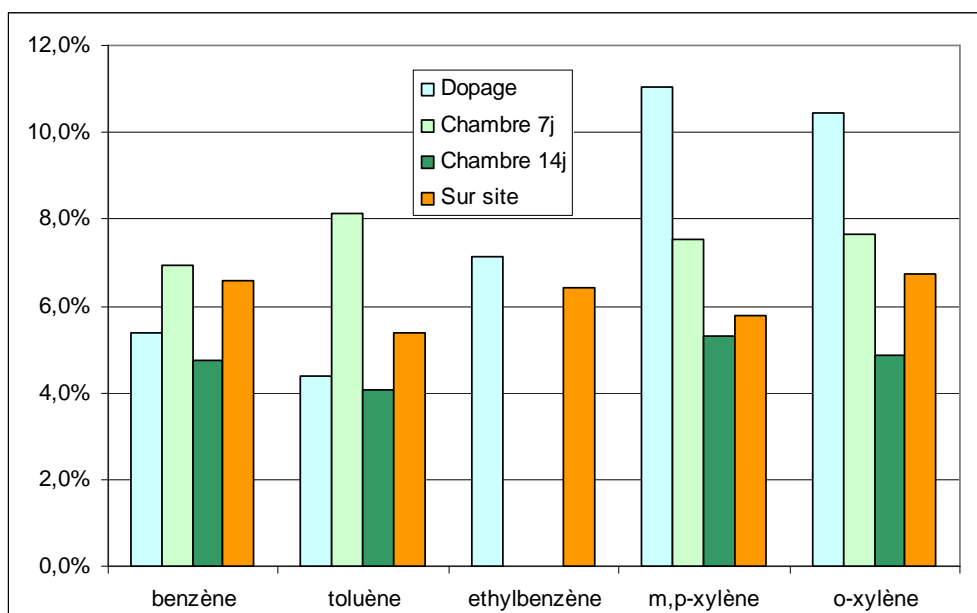
Cependant, cette expérience reste limitée parce que seulement les laboratoires utilisant des tubes Radiello, et donc, prélevant la même quantité de matière ont pu être comparés entre eux. De ce fait, seulement 4 laboratoires sur 6 ont pu être comparés.

Les résultats ont montré que les CV_R les plus élevés ont été observés pour l'o-xylène, ce qui reste cohérent par rapport à la stabilité moindre de ce composé dans la chambre d'exposition durant les essais préalables (voir chapitre 5.1.3.).

L'utilisation des vitesses de prélèvement différentes, et peut être, moins adaptées pour ce composé, pourrait expliquer le coefficient de reproductibilité élevé du toluène. Une interprétation des données plus approfondie et plus fine sera effectuée ultérieurement.

Cette même explication, liée à la problématique de l'analyse de matrices plus compliquées lors des essais réalisés sur le terrain, s'applique pour les coefficients de reproductibilité plus importants observés lors des essais sur site.

En ce qui concerne les coefficients de reproductibilité intra-laboratoire (CV_i) obtenus, ils sont présentés dans le graphique 11.



Graphique 11. Coefficients de reproductibilité intra-laboratoire (CV_r)

Contrairement à ce qui a été observé sur les coefficients inter-laboratoires, les essais de dopage présentent en moyenne les coefficients intra-laboratoires les plus élevés (7,7 %), avec les valeurs les plus importantes pour les xylènes (entre 10 et 11%).

Ensuite ce sont l'essai à 7 jours et l'essai sur site qui présentent des valeurs intermédiaires (de 6 à 7%) et c'est l'essai à 14 jours qui présente les coefficients les plus bas.

En ce qui concerne le dopage, c'est le laboratoire 3 qui présente en moyenne les coefficients les plus élevés, suivi du laboratoire 2 qui présente des coefficients très élevés pour les xylènes et qui font augmenter la moyenne de la population.

En général ce sont les laboratoires utilisant des tubes Perkin-Elmer (laboratoires 1 et 5) qui présentent les coefficients (CV_r) les plus faibles avec le laboratoire 7 (voir tableaux 21 et 22). Cependant, les laboratoires 1 et 5 présentent un taux de récupération par rapport à la quantité injectée compris entre 90 et 98%, contre seulement 72% pour le laboratoire 7.

Ceci laisserait penser à une influence non négligeable de la méthode de dopage utilisée pour cet essai (voir chapitre 5.2.2.3.), qui serait mieux adaptée pour les tubes Perkin-Elmer que pour les tubes Radiello. En effet, l'introduction des cartouches Radiello à l'intérieur des tubes vides Perkin-Elmer, pourrait donner lieu au passage préférentiel des composés injectés autour de la cartouche. Cependant, les coefficients de reproductibilité les plus élevés sont obtenus pour les composés les plus lourds, ce qui ne peut pas être complètement attribué à la seule présence des passages préférentiels.

Lors des essais en chambre de simulation, les coefficients les plus élevés sont observés pour l'essai à 7 jours, ce qui reste cohérent avec la stabilité de génération des composés dans la chambre, observée par tubes actifs (voir tableau 10).

En conclusion, les coefficients de reproductibilité intra-laboratoires sont en général plus faibles que les coefficients inter-laboratoires, et majoritairement en dessous de 10 %, à quelques exceptions près qui peuvent, en partie, être expliqués par la méthode de dopage utilisée ou par la stabilité de la chambre d'exposition.

Les laboratoires montrent globalement, une compétence analytique maîtrisée et homogène pour tous les composés analysés.

En ce qui concerne le benzène, seul composé réglementé :

- **le laboratoire 1** donne systématiquement des valeurs plus faibles que tous les autres laboratoires et ceci pour tous les essais
- **le laboratoire 2** donne systématiquement les valeurs les plus élevées à l'exception de l'essai sur site
- **les laboratoires 2 et 3** présentent des coefficients de reproductibilité intra-laboratoire légèrement supérieurs à 10 % pour les essais de dopage et sur site

5.6.2 ETUDE DES TESTS STATISTIQUES ET DES Z-SCORES

Pour cet essai d'inter-comparaison, une seule série des résultats a été écarté par un des tests :

- **laboratoire 2** (Cochran) : pour la mesure du **toluène** sur site

Quelques résultats de laboratoires ont été isolés par les tests mais retenus pour les calculs des valeurs de référence. Il s'agit de :

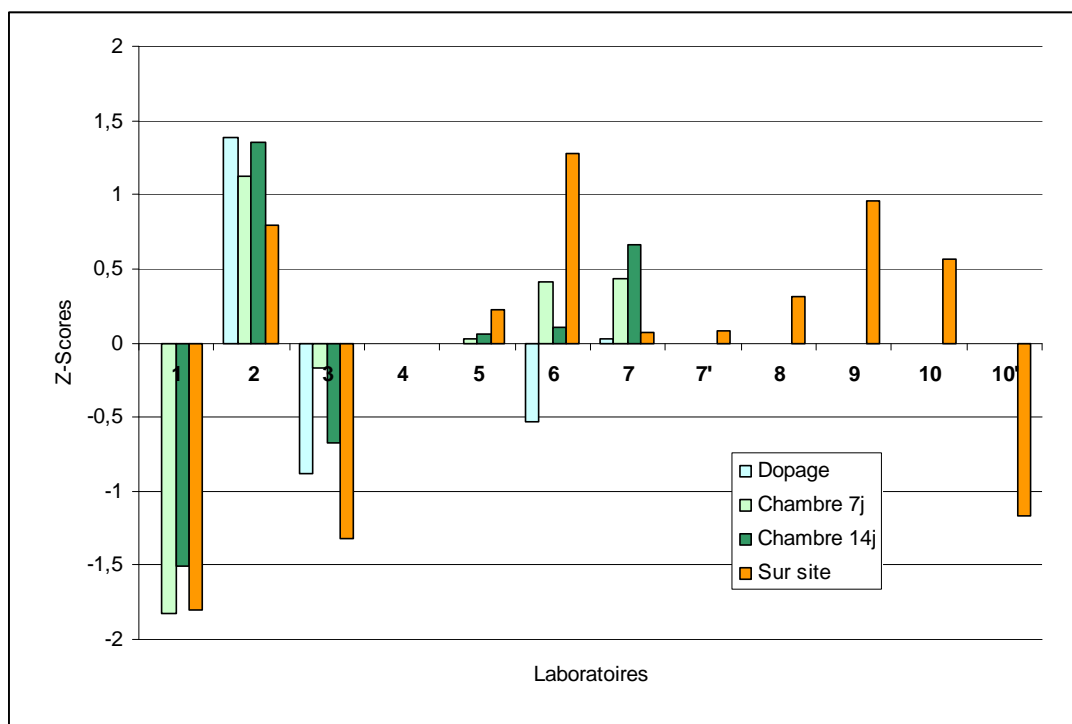
- **laboratoire 1** (Grubbs) : essai en chambre sur 7 jours pour le **benzène**
- **laboratoire 2** (Cochran) : essai en chambre sur 14 jours pour le **benzène**
- **laboratoire 3** (Cochran) : essai de dopage pour le **benzène**
- **laboratoire 10** (Cochran) : essai sur site pour l'**o-xylène**
- **laboratoire 10'** (Grubbs) : essai sur site pour l'**ethylbenzène**

Les laboratoires qui ont été écartés, ou isolés par le test de Cochran, présentaient une dispersion trop importante par rapport à la dispersion moyenne de la population, qui dans beaucoup de cas pouvait être due à une seule donnée qui aurait pu être écartée des tableaux par chaque participant. Nous n'avons pas voulu écarté de valeur donnée par les laboratoires et nous avons appliqué les tests statistiques sur la totalité des données.

Le laboratoire 1 donne systématiquement des résultats plus faibles que tous ceux des autres laboratoires et a donc été écarté par Grubbs. Il en est de même pour le laboratoire 10', qui a donné les valeurs les plus faibles et les plus éloignées par rapport à l'analyseur automatique lors des essais sur site.

Le critère d'évaluation « Z-score » permet d'évaluer la qualité des résultats obtenus par chaque laboratoire et pour chaque composé testé. Les Z-scores observés durant cet essai inter-laboratoire, sont en moyenne compris dans l'intervalle ± 2 , avec seulement deux dépassements constatés, pour les laboratoires 1 (toluène) et le laboratoire 2 (m,p-xylène) lors de l'essai sur site.

Les résultats obtenus pour le benzène sont présentés sur le graphique suivant. Les résultats des Z-scores pour les autres composés sont présentés en annexe 6.



Graphique 12. Z-scores obtenus pour le benzène

On observe qu'à une exception près (le laboratoire 1) toutes les valeurs sont dans l'intervalle $\pm 1,5$.

Globalement, les résultats obtenus montrent, en moyenne, une bonne compétence analytique générale des laboratoires et pour tous les composés étudiés.

5.7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Cet essai inter-laboratoires nous a permis de mettre en évidence les points suivants :

- les coefficients de reproductibilité inter-laboratoire augmentent en fonction de la difficulté analytique de l'essai, les coefficients les plus faibles étant observés pour l'essai de dopage et les plus élevés pour les essais en chambre d'exposition et sur site, lesquels donnent des résultats similaires,

- les coefficients de reproductibilité intra-laboratoires sont en général plus faibles que les coefficients inter-laboratoires, et majoritairement en dessous de 10 %, à quelques exceptions près. L'homogénéité de la chambre d'exposition pourrait expliquer en partie ces résultats,
- une seule série de résultats d'un laboratoire a été écarté par les tests statistiques et d'autres séries de laboratoires ont été isolés,
- les Z-scores observés durant cet essai inter-laboratoire, sont en moyenne compris dans l'intervalle ± 2 , et pour le benzène, à une exception près, toutes les valeurs sont dans l'intervalle $\pm 1,5$, et ceci, pour des méthodes de prélèvement passives différentes (voir tableau 8).

Ces différentes conclusions nous ont permis de soulever différentes questions qui mériteraient d'être traitées plus amplement au sein du GT benzène ou au sein du LCSQA :

- le facteur « vitesse de prélèvement » peut avoir une influence non négligeable sur le calcul des niveaux de concentration et faire basculer un laboratoire vers des valeurs aberrantes, ce qui ne serait pas le cas si les quantités en ng étaient comparées,
- il est difficile de comparer des méthodes de prélèvement qui conduisent à prélever des quantités de matière différente, sachant, que la vitesse de prélèvement choisie a une influence cruciale sur le résultat donné. La vitesse de prélèvement choisie par l'utilisateur devrait être un paramètre à fournir lors des essais d'inter-comparaison, afin de mieux comprendre les résultats obtenus,
- la méthode de dopage des tubes utilisée par le NPL ne paraît pas la plus adaptée pour l'inter-comparaison des différents types de tubes. En effet, les tubes Radiello donnent systématiquement des taux de récupération plus faibles que ceux des tubes Perkin-Elmer,
- quel serait le meilleur outil à retenir pour effectuer des inter-comparaisons pour cette technique de prélèvement : le dopage des tubes ?, les essais en chambre d'exposition ? voire sur site ?
- quelle méthode de référence choisir pour inter-comparer les tubes de prélèvement passifs : les analyseurs automatiques, les tubes actifs, mais lesquels ?

Nous retiendrons qu'en règle générale, les résultats obtenus montrent un bon comportement des laboratoires pour l'analyse des BTX, quels que soient les essais réalisés.

En effet, les essais en chambre d'exposition qui ont été effectués sur des durées de prélèvement différentes (7 et 14 jours) et avec deux types de tubes différents (Radiello et Perkin Elmer) ne montrent pas des différences significatives vis à vis des concentrations mesurées pour le benzène et le toluène. Une sur-estimation des concentrations des xylènes a néanmoins été constatée sur l'essai à 14 jours, et ceci, pour les deux types des tubes passifs utilisés.

Il en va de même pour l'essai sur site, alors que contrairement aux essais en chambre, dans celui-ci, non deux mais plusieurs méthodes de prélèvement passives étaient utilisées (thermodésorption, désorption par solvant, différents adsorbants...).

En ce qui concerne le seule composé réglementé : le benzène,

- **le laboratoire 1¹⁰** devrait regarder d'un peu plus près sa méthode analytique, parce que le choix des vitesses de prélèvement n'explique pas le fait que ses résultats soient toujours beaucoup plus faibles que pour les autres laboratoires, et ceci pour tous les essais confondus,
- **les laboratoires 2 et 3** devraient regarder si leur coefficients de reproductibilité intra-laboratoire légèrement supérieurs à 10 % sont dus à une seule valeur possiblement aberrante ou à des ajustements analytiques à réaliser.

¹⁰ Lors de la réunion du GT benzène du 17 mars 2006, le laboratoire 1 a fait part de la présence d'une fuite dans leur système analytique, qui provoquait une sous-estimation d'environ 30 % des concentrations mesurées, surtout pour les composés les plus légers dont le benzène. La fuite a depuis été supprimée.

6. PRELEVEMENTS ACTIFS LONGUE DUREE

Les mesures de COV toxiques par les AASQA sont généralement réalisées par canisters ou par prélèvements actifs sur des tubes multi-zones (des tubes Airtoxic par exemple).

Ces deux méthodes de prélèvement, permettent de prélever une large gamme de composés sur une durée de prélèvement maximale de 2 à 3 heures pour les tubes actifs de type airtoxic, et de 24 heures pour les canisters. Cette limitation dans la durée de prélèvement se traduit par un nombre important d'échantillons afin de couvrir la durée complète d'une campagne de prélèvement classique (une semaine ou plus), et par conséquent, par une augmentation des coûts.

L'objectif de cette étude est de trouver le moyen d'allonger la durée de prélèvement des COV toxiques sur tubes actifs. L'utilisation des préleveurs séquentiels par tubes actifs répondrait à ce besoin et permettrait de couvrir des périodes d'exposition d'au moins une semaine pour limiter les coûts de prélèvement et d'analyse.

Pour cette étude préliminaire, nous avons utilisé un préleveur séquentiel (voir photo ci-dessous) équipé de tubes actifs chargés avec du Carbo-pack X pour prélever deux composés chlorés (le tri et le tetrachloroéthylène).



Photo 2. Préleveur séquentiel S.A.S.S.

Le préleveur actif séquentiel SASS (Smart Automatic sampling System) nous a été prêté par la société Tera environnement pour la réalisation de cet essai.

Ce préleveur est équipé de deux rampes de prélèvement pouvant contenir jusqu'à 12 tubes de prélèvement chacune, et dont une est réglée en température (5 °C) par un système Peltier. La rampe équipée du système Peltier permet la réalisation de prélèvements à basse température ce qui augmente, d'une part, le volume de rupture des différents composés prélevés, et d'autre part, évite la re-volatilisation des composés les plus légers.

Des concentrations de l'ordre du dixième de mg/m³ ont été générées dans la chambre d'exposition de l'INERIS, pour le benzène, toluène, tri et tetrachloroéthylène. Une fois la chambre stabilisée, un prélèvement de 72 heures (soit un volume de 42 litres à un débit de prélèvement de 0,01 L/min) a été réalisé avec le SASS qui était équipé d'un tube actif Perkin-Elmer rempli de 200 mg de Carbopack X, placé sur chaque rampe.

Les résultats de cet essai sont présentés dans le tableau suivant.

Composés	Concentrations (mg/m ³)			Ecart relatif par rapport au suivi de chambre (%)	
	5°C (Peltier)	T° ambiante	Suivi de chambre	5°C (Peltier)	T° ambiante
Benzène	0,098	0,097	0,089	10,9	9,9
Trichloréthylène	0,112	0,127	0,129	-13,2	-1,3
Toluène	0,181	0,204	0,187	-3,5	8,6
Tetrachloroéthylène	0,120	0,128	0,112	6,8	14,0

Tableau 27 : Prélèvement de 72 heures sur Carbopack X

Les écarts-relatifs obtenus par rapport au suivi de la chambre, sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les BTX, lors de la réalisation des essais qui ont été présentés dans le chapitre 3.

La différence observée entre le tube placé à température ambiante et celui placé à 5 °C (rampe équipée du système Peltier) ne sont pas très significatives.

Ces premiers résultats montrent qu'un prélèvement de 72 heures (42 litres) est possible pour le tri et le tetrachloroéthylène avec des tubes actifs remplis de l'adsorbant Carbopack X.

Des essais complémentaires pourraient être réalisés en 2006 afin de confirmer ces résultats en étudiant le volume de rupture de plusieurs COV sur du Carbopack X. D'autres adsorbants avec des surfaces spécifiques plus importantes (Carboxen 1000, Carbosieve SIII...) pourraient également être testés afin de prélever des COV plus légers.

7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Documents envoyés aux participants de l'essai inter-laboratoire	8
Annexe 2	Droite de Henry pour le benzène lors de l'essai réalisé sur site	1
Annexe 3	Courbes de répartition statistique pour les essais en chambre d'exposition	4
Annexe 4	Courbes de répartition statistique pour l'essai de dopage	3
Annexe 5	Courbes de répartition statistique pour l'essai sur site	3
Annexe 6	Z-scores obtenus pour les différents composés	2
Annexe 7	Travaux prévus pour 2005 (fiche technique)	2