



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n° 3 - 2004

Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV

Décembre 2004 - version définitive

Convention : CV 04 000 088

Nadine LOCOGE et Jean Claude GALLOO

avec la collaboration technique de

Thierry LEONARDIS, Laurence DEPELCHIN et Isabelle FRONVAL



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 en liaison avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et l'ADEME. Ces travaux 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'apporter l'appui scientifique et technique indispensable aux AASQA et d'assurer la liaison entre la recherche en matière de pollution atmosphérique et son application sur le terrain.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées en France, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre notamment des Directives européennes mais aussi dans un cadre prospectif pour fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper sur les évolutions futures.

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ETUDE n°3

**ASSISTANCE ET FORMATION DU PERSONNEL
DES RESEAUX A LA MESURE DES COV**

**Nadine LOCOGE, Jean-Claude GALLOO
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS,
Laurence DEPELCHIN, Isabelle FRONVAL
Décembre 2004**

SOMMAIRE

RESUME	1
1 - INTRODUCTION.....	3
2 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L’AIR A LA MESURE DES BTEX.....	3
2.1 – Organisation de la formation.....	3
2.2 – Programme.....	4
3 – ASSISTANCE TECHNIQUE POUR LE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS BTEX ET COV.....	4
3.1 – Objectif	4
3.2 – Travaux menés	4
3.3 – Organisation de la réunions utilisateurs	5
3.4 – Réception technique d’un analyseur de COV et formation à son utilisation ...	7
3.4.1 – Organisation de la formation	7
3.4.2 – Planning prévisionnel de l’intervention de l’EMD à COPARLY	7
3.4.3 – Bilan de l’intervention de l’EMD à COPARLY du 18 au 21 octobre 2004	10
4 – CIRCULATION DE CANISTERS	11
4.1 – But	11
4.2 – Protocole	11
4.3 – Résultats de la circulation de canisters	15
4.3.1 – Outil de calcul des écarts	15
4.3.2 – Mélange gazeux « AIR ZERO »	16
4.3.3 – Mélange gazeux « ETALON »	19
4.3.4 – L’échantillon « AIR AMBIANT fortes concentrations »	21
4.3.5 – L’échantillon « AIR AMBIANT faibles concentrations »	23
5 – CONCLUSION	25
ANNEXE I	27
ANNEXE II	31
ANNEXE III	42
ANNEXE IV	51
ANNEXE V	61

RESUME de l'étude n°3 du rapport d'activités de l'EMD 2004
Etude suivie par: Nadine Locoge

Tel.: 03 27 71 26 19

**ASSISTANCE ET FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX A
LA MESURE DES COV**

Cette étude a pour objectifs d'une part la formation du personnel des réseaux à l'utilisation des analyseurs BTEX et de COV spécifiques suite à la mise en place de ces appareils dans les stations de mesure, d'autre part une assistance aux réseaux pour la mise en place et la vérification du bon fonctionnement des analyseurs et le contrôle qualité relatif à ces analyseurs. En particulier, la dernière partie est consacrée à un exercice d'intercomparaison au travers d'une circulation de canisters dans le but de vérifier et d'assurer la qualité des mesures de COV dans l'ensemble des réseaux concernés.

Dans le cadre de cette étude, la formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à l'utilisation aussi bien des analyseurs de BTEX (sous forme d'un stage d'une durée de 2,5 jours) que des analyseurs de COV spécifiques (sous forme de contacts téléphoniques ou de rencontres avec le personnel des réseaux en charge de ces analyseurs) a été poursuivie au cours de l'année 2004.

Des actions plus ponctuelles ont été menées, telles que :

- la préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer
- l'analyse de mélanges gazeux étalons contenant les 5 BTEX ou les 31 COV spécifiques visés dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant ont été réalisés. Pour l'ensemble des mélanges gazeux étalon analysés, les teneurs évaluées à l'EMD étaient cohérentes avec les teneurs certifiées par le fabricant et les incertitudes associées à ces teneurs.
- Aide au diagnostic lorsque des problèmes techniques de fonctionnement des analyseurs sont observés
- Préparation de tubes dopés de manière à réaliser l'étalonnage de l'analyseur Turbo Matrix ATD + chromatographe Perkin Elmer dans sa configuration off-line dans le but de réaliser l'analyse de tubes passifs

Un autre type d'action a consisté en l'organisation et l'animation d'une journée utilisateur concernant le fonctionnement et les résultats d'analyseurs de COV spécifiques (C2-C10) mis en place par les AASQA depuis 2001.

L'EMD a également réalisé la réception technique d'un analyseur de COV dans une station du réseau Coparly. Parallèlement à cette réception technique, la formation du personnel du réseau a été assurée de manière à permettre l'autonomie des personnes en charge de l'analyseur en terme d'étalonnage, de vérification du bon fonctionnement, de diagnostic et d'identification d'un dysfonctionnement et de validation des données.

En dernier lieu, un second exercice d'intercomparaison concernant la mesure des COV spécifiques a été réalisé. Le nombre de participants à l'exercice conduit en 2003/2004 a été de 8. L'exercice d'intercomparaison a intégré quatre types d'échantillons gazeux : un échantillon d'air zéro, un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux définis dans la directive ozone et deux échantillons d'air ambiant à deux niveaux de concentration différents.

Une première circulation concernant les échantillons d'air zéro et étalon a eu lieu au courant du mois de novembre 2003, une 2^{ème} circulation concernant les échantillons d'air ambiant a débuté au mois de février 2004.

Dans un premier temps, l'analyse du mélange gazeux « AIR ZERO » n'a révélé aucune contamination particulière pour les systèmes analytiques concernés et a pu mettre en évidence que les concentrations faibles mesurées lors de la première analyse de ce mélange gazeux pouvaient être imputées en grande majorité à un effet mémoire qui reste cependant limité.

Les circulations des mélanges gazeux « ETALON » sont satisfaisantes avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux), pour 97% des valeurs inférieures à 4% et des écarts maximum par rapport à la référence qui, à quelques exceptions près, sont de l'ordre de 15 à 20%. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée. Cependant, cette seconde circulation a montré l'intérêt du Contrôle Qualité sur une surveillance au long terme puisque pour un participant cet exercice a permis de diagnostiquer un problème technique.

Les circulations des deux échantillons d'air ambiant (ayant essentiellement pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique et de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés) à deux niveaux de concentrations différents ont permis de mettre en évidence des résultats variables selon les participants et le niveau de concentration. De manière générale pour les niveaux de concentration importants (supérieurs à 1ppb) les écarts sont comparables à ce qui a été observé pour le mélange gazeux étalon (entre 20 et 30%) Toutefois, cet exercice a démontré une fois encore l'importance de la validation des données de manière à s'assurer de l'identification correcte des pics chromatographiques correspondants aux COV visés. Plus les concentrations mesurées sont faibles et plus la dispersion des résultats augmente. Certaines valeurs affichées par quelques participants s'éloignent très nettement de la valeur de référence.

L'ensemble de ces observations conduit à penser que le renouvellement annuel d'un exercice d'intercomparaison du même type ou plus allégé (uniquement deux échantillons : étalon + air ambiant) est important dans le but d'assurer la qualité des mesures de COV conduites en France par les AASQA.

1 - INTRODUCTION

Cette activité, menée dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), a pour objectifs d'une part la formation du personnel des réseaux à l'utilisation des analyseurs BTEX suite à la mise en place de ces appareils dans les stations de mesure, d'autre part une assistance aux réseaux pour la mise en place et la vérification du bon fonctionnement des analyseurs. En second lieu, suite à l'installation d'un analyseur de COV spécifiques (TurboMatrix ATD + CLARUS Perkin Elmer) dans une station du réseau Coparly à Feyzin, la réception technique de l'analyseur a été réalisée de même que la formation du personnel qui aura en charge l'étalonnage, la maintenance et l'exploitation des données de cet analyseur. En dernier lieu, suite à la mise en place d'analyseurs de COV spécifiques dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air depuis 2001, un autre axe d'action consiste à assurer la continuité de la qualité des mesures de COV spécifiques dans l'ensemble de ces réseaux. Pour ce faire, un second exercice d'intercomparaison au travers d'une circulation de canisters a été organisé suite aux enseignements tirés d'un premier exercice du même type conduit au cours de l'année 2002.

2 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR A LA MESURE DES BTEX

2.1 – Organisation de la formation

Dans le cadre de la formation à l'utilisation des analyseurs de BTEX, la formation est organisée sous la forme d'un stage qui a pour but d'initier le personnel des Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du point de vue théorique et pratique, de leur présenter les techniques de préconcentration et de leur indiquer comment exploiter les chromatogrammes délivrés par les analyseurs.

La formation d'une durée de 2,5 jours se déroule au département Chimie et Environnement de l'École des Mines de Douai, elle s'adresse en priorité aux personnels des réseaux déjà équipés d'analyseurs BTEX.

L'encadrement des deux premières journées est pris en charge par deux enseignants-chercheurs et un technicien de l'École des Mines Douai.

Un ingénieur et une technicienne de l'INERIS participent à la formation de la dernière demi-journée.

Le nombre de stagiaires est limité, dans la mesure du possible, à six personnes, à raison d'un ou deux représentants par réseau. Deux sessions ont eu lieu au cours de l'année 2004 : la première session a eu lieu du 30 mars au 1^{er} avril 2004, la seconde s'est déroulée du 6 au 8 octobre 2004. Les réseaux concernés par ces stages étaient équipés ou en cours d'équipement de l'analyseur VOC 71M Environnement SA pour la majorité, certains d'entre eux possédaient en plus soit l'analyseur Syntech (GC 855 ou GC 955) soit l'analyseur Chromato-Sud(Airmotec). Par conséquent, la formation a été centrée autour d'un analyseur commun à l'ensemble des participants, l'analyseur VOC 71 M Environnement SA.

Ces réseaux étaient les suivants :

- COPARLY – GIERSA (Lyon)
- ASCOPARG – GIERSA (Grenoble)
- ESPOL (Carling)
- ORAMIP (Toulouse)
- ATMO AUVERGNE (Clermont Ferrand)
- ASPA (Strasbourg)
- ASCOPARG – GIERSA (Grenoble)

2.2 – Programme

Comme l'indique le programme détaillé en annexe I, la première journée est consacrée à l'analyse chromatographique en phase gazeuse, d'un point de vue théorique et pratique. Au cours de la deuxième journée, l'analyseur BTX et son mode de fonctionnement sont présentés dans le détail (et par conséquent le stage est particulièrement axé sur un analyseur d'un constructeur en particulier équipant la majorité des réseaux participant à la session de stage concernée), l'exploitation des données chromatographiques et les performances de l'appareil sont également étudiées. Les problèmes pratiques, et en particulier l'étalonnage, sont traités.

La dernière demi-journée est consacrée à la présentation des résultats de l'évaluation de l'analyseur BTEX concerné par la session du stage et à une discussion entre les stagiaires et l'ensemble des intervenants.

3 – ASSISTANCE TECHNIQUE POUR LE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS BTEX et COV

3.1 – Objectif

L'objectif est d'apporter une aide technique lors de la mise en œuvre des dispositifs de mesure des BTEX ou des COV de manière plus générale, lors de problèmes de fonctionnement rencontrés par certaines AASQA de manière à apporter une aide au diagnostic.

3.2 – Travaux menés

Concernant les analyseurs BTEX, les aides apportées au cours de cette année ont consisté essentiellement à des conseils téléphoniques. Les principaux points qui ont été abordés concernent la mise en œuvre des mélanges gazeux étalon et en particulier la mise à pression atmosphérique du gaz utilisé pour réaliser l'étalonnage de l'analyseur, la stratégie à adopter pour mettre en évidence d'éventuelles fuites sur le circuit fluidique d'un analyseur et solutions afin d'y remédier.

Plusieurs actions ponctuelles ont été menées notamment au travers de rencontres avec le personnel des réseaux en charge du fonctionnement des analyseurs de COV ou au travers de contacts téléphoniques suite à des comportements anormaux des analyseurs, concernant la validation des données (à partir des suivis des temps de rétention) ou la mise en place des techniques d'étalonnage...

D'autres actions ont porté, par exemple, sur l'analyse de mélanges gazeux étalon méthane/propane, BTEX ou 31 COV basses teneurs comme en dispose la

majorité des réseaux, afin de vérifier la cohérence des teneurs évaluées à l'EMD avec la certification réalisée par le fabricant. Concernant les mélanges gazeux étalon BTEX, c'est au total quatre mélanges qui ont été analysés. Pour l'ensemble des gaz étalon, les teneurs évaluées à l'EMD étaient cohérentes avec les teneurs certifiées par le fabricant et les incertitudes associées à ces teneurs certifiées. Par ailleurs, deux mélanges gazeux étalon 31 COV, il s'est avéré que pour tous les composés (à l'exception du 1,2,3-triméthyl benzène) les teneurs évaluées à l'EMD étaient cohérentes avec les teneurs certifiées par les fabricants, compte tenu des incertitudes associées à ces teneurs certifiées.

Une aide technique a également été apportée aux réseaux lorsque des problèmes techniques étaient mis en évidence de manière à cibler l'origine du dysfonctionnement et éventuellement à apporter des actions correctives ou lors de la mise en place d'une méthode « robuste » d'identification des pics chromatographiques pour les analyseurs de COV spécifiques.

Dans le cadre de l'analyse de tubes passifs, réalisée par plusieurs réseaux, à l'aide de l'analyseur Perkin Elmer dans sa configuration off-line, deux séries de tubes ont été préparées à l'EMD. Ces tubes ont été préparés à partir de solutions liquides (au préalable pesées) vaporisées. La technique de dopage des cartouches a été mise au point et validée au cours d'une précédente étude LCSQA (rapport d'activités n°2 EMD – Décembre 2003 – Convention CV 03 000 093).

Un dernier type d'action a consisté en la préparation de pièges de préconcentration permettant la mesure des 31 COV avec un volume de perçage supérieur à 600mL, c'est au total 9 pièges qui ont été préparés au cours de l'année 2004. En effet, la composition de ces pièges a été mise au point à l'EMD au cours de l'étude visant à permettre la mesure automatique des 31 COV visés dans la directive ozone et les pièges ne sont donc pas des produits standard de la gamme Perkin Elmer.

Outre ces actions relativement ponctuelles, deux autres activités ont été menées et sont détaillées dans les deux paragraphes suivants.

3.3 – Organisation de la réunions utilisateurs

Une réunion a été organisée afin de faire le point sur le fonctionnement au cours de l'année 2004 des analyseurs de COV spécifiques (C₂-C₉) mis en place dans les AASQA depuis 2001. Cette réunion a eu lieu à l'ADEME le 22 novembre 2004. Etaient présents à cette réunion les participants suivants :

- Christelle Tordjman	AIRMARAIX
- Sébastien LEMEURE	AIR NORMAND
- Patrick Garnoussi, Hélène Marfaing, Julie Gauduin	AIRPARIF
- Alain Cornille,	ATMO Picardie
- Fabrice Finet, Emmanuel Moussu	ASCOPARG
- Yannick Sander	ASPA
- Laurent Devillair, David Loré	COPARLY
- Isabelle Zdanévitch, Danièle Guillard, Johann Fagault	INERIS
- Rémy Stroebel	ADEME
-Thierry Léonardis, Alexandre Tomas, Fabien Troussier, Nadine Locoge	EMD

Il s'agit de la troisième réunion concernant le fonctionnement et les résultats d'analyseurs de COV spécifiques (C2-C9) mis en place par les AASQA depuis 2001.

Les appareils acquis par la majorité des AASQA présentes sont des analyseurs constitués d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix de Perkin Elmer permettant la mesure en continu (on-line) ou en différé (off-line) de nombreux composés organiques volatils. Pour l'un des participants, il s'agit d'un analyseur Chromato-Sud fonctionnant sur le même principe (préconcentration + analyse chromatographique) mais constitué de deux modules 19 pouces pouvant être facilement intégrés dans une baie d'analyse. L'un des deux modules est dédié à l'analyse des composés les plus légers (de C₂ à C₅) tandis que le second module permet la séparation et la quantification de COV plus lourds pour la grande majorité.

L'ordre du jour était le suivant :

09h30 : Accueil

10h00-11h00 : Bilan de la circulation des canisters 2003/2004

- présentation des résultats de la 1^{ère} campagne de circulation (air zéro + étalon)
- présentation des résultats de la 2^{ème} campagne de circulation (air ambiant basses concentrations + air ambiant fortes concentrations)
- discussion

11h00-12h00 : Tour de table des différents utilisateurs des analyseurs de COV (Perkin Elmer + Chromato-Sud)

- point sur le fonctionnement des analyseurs de COV
- difficultés éventuelles rencontrées
- projets concernant l'utilisation future de ces analyseurs

13h00 : Repas

14h00 - 14h45 : Présentation des résultats concernant l'étude LCSQA

« Etude de la mise au point de la mesure en continu des COV toxiques »
discussion

14h45 - 15h30 : Présentation de la méthodologie développée pour l'exploitation des données en COV spécifiques disponibles et exemples de résultats. Projets pour l'exploitation ultérieure des données dans le cadre de l'étude LCSQA

discussion

15h30 - 16h30 : Réflexion autour des actions à mettre en œuvre en 2005 dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.

- Projets des différents participants
- Stratégie de mesures des COV et avenir de ces analyseurs
- Bilan de la mesure des COV en France
- Mise en place d'un GT Benzène
- Mesure des composés toxiques (on-line et tubes passifs)

De manière générale, il est apparu un fonctionnement variable selon les ASSQA avec des taux de fonctionnement pouvant atteindre près de 100% pour certains réseaux (ASPA, ASCOPARG) tandis que pour d'autres réseaux des problèmes de fonctionnement importants entraînaient des taux de fonctionnement

faibles. Il apparaît également qu'une validation des données est nécessaire afin de s'assurer de la bonne identification des pics chromatographiques correspondants aux COV visés (en particulier pour les analyseurs installés sur des sites pour lesquels les teneurs mesurées sont relativement fortes). Cette dernière considération, associée au fait qu'un suivi régulier du fonctionnement de l'analyseur permettant de diagnostiquer rapidement un dysfonctionnement est indispensable, rappelle que l'installation d'un analyseur de ce type doit être impérativement associée à un budget de fonctionnement dédié, notamment en terme de personnel.

Suite à cette réunion, il a été décidé d'organiser au cours de l'année 2005 et ensuite de manière annuelle pérenne, un exercice d'intercomparaison à l'aide de canisters avec l'ensemble des participants intéressés.

3.4 – Réception technique d'un analyseur de COV et formation à son utilisation

Au cours de l'année 2004, un analyseur de COV spécifiques (TurboMatrix ATD + CLARUS Perkin Elmer) a été implanté dans le réseau Coparly sur le site de Feyzin à proximité d'une zone industrielle dense où sont notamment présents des activités liées au raffinage du pétrole. L'EMD a mis son expérience au service de ce réseau dans les domaines de l'assistance en assurant la réception technique de l'analyseur et la formation du personnel qui aura en charge le suivi, l'étalonnage et la maintenance de cet analyseur.

3.4.1 – Organisation de la formation

Dans le cadre de la formation à l'utilisation des analyseurs de COV, cette formation porte, suite à l'installation du matériel par le fournisseur, sur la réception technique de l'analyseur (vérification du bon fonctionnement, mise en place de la technique d'étalonnage, détermination des limites de détection, la validation des données...). Elle est effectuée sous la forme d'une intervention sur le site d'installation de l'analyseur de quelques jours et d'un suivi ultérieur notamment sous forme de contacts téléphoniques notamment lors des premières interventions du personnel sur l'analyseur en particulier pour le développement et la mise en place d'une méthode « robuste » d'identification des pics chromatographiques. En revanche, l'EMD n'assure pas la maintenance et la réparation des analyseurs de COV qui restent à la charge du fournisseur.

3.4.2 – Planning prévisionnel de l'intervention de l'EMD à COPARLY

Suite à divers contretemps liés à l'installation et à la mise en fonctionnement définitive dans sa configuration finale de l'analyseur de COV du réseau COPARLY, la formation initialement prévue au mois de juin puis juillet a finalement eu lieu du 18 au 21 octobre 2004.

Compte tenu de l'expérience préalablement acquise dans les autres réseaux équipés d'un analyseur comparable, il a été jugé préférable d'installer sur l'analyseur un piège de préconcentration fabriqué par l'EMD. Ce piège permet la mesure des 31 COV avec un volume de perçage supérieur à 600mL. En effet, la composition de ce piège a été mise au point à l'EMD au cours de l'étude visant à permettre la mesure automatique des 31 COV visés dans la directive ozone. Ces pièges ne sont donc pas des produits standard de la gamme Perkin Elmer.

Avant de débiter, à proprement parlé, la formation du personnel du réseau, il est demandé au réseau de réaliser quelques tests préalables afin de s'assurer notamment de la bonne séparation des différents COV visés sur chacune des deux colonnes chromatographiques.

Ainsi le planning envisagé est le suivant :

Programme de la réception technique de l'analyseur de COV
par l'EMD à FEYZIN du 18 au 21/10/2004

Lundi 18 octobre 2004

- Lors de notre arrivée, l'analyseur est en fonctionnement avec analyse, en mode on-line, d'air ambiant extérieur.
- Vérification des paramètres de fonctionnement du chromatographe en phase gazeuse et des paramètres d'utilisation du préconcentrateur TurboMatrix ATD, vérification du débit de l'outlet split et des débits d'alimentation des FID.
- Analyse du mélange gazeux étalon Air Products à des concentrations de l'ordre de la ppb. Vérification de la qualité de la séparation chromatographique.

Nuit du 18 au 19 octobre 2004

L'analyseur est placé toute la nuit en analyse en mode on-line du mélange gazeux étalon Air Products. Ces analyses sont réalisées avec plusieurs objectifs :

- évaluer la répétabilité de la réponse de l'analyseur pour les composés contenus dans la bouteille étalon
- permettre l'étalonnage de l'analyseur
- établir les cartes de contrôle de l'analyseur afin de vérifier sa stabilité dans le temps

Mardi 19 octobre 2004

- Vérification du volume de perçage du piège au travers de l'analyse de différents volumes du mélange gazeux étalon.
- Tracé des courbes aire de pic = f(volume échantillonné) au fur et à mesure de l'acquisition des données chromatographiques
- Exploitation des chromatogrammes obtenus lors des injections du mélange gazeux étalon Air Products au cours de la nuit précédente.

Détermination des coefficients de variation pour chacun des composés présents dans le mélange gazeux étalon afin d'établir la répétabilité de l'analyseur.

- Mise en place d'un exemple d'une carte de contrôle pour les 31 composés contenus dans la bouteille et séparés sur le système chromatographique en

place dans l'analyseur (deux colonnes capillaires + un système de commutation).

- Présentation des différentes techniques d'étalonnage possibles et des différents coefficients de réponse utilisables.
- Détermination des coefficients de réponse pour l'ensemble des COV visés à l'aide du mélange gazeux étalon utilisé.
 - Détermination du coefficient de réponse pratique pour le ou les composés qui seront choisis comme référence et calcul des coefficients
 - Etablissement des coefficients de réponse pour l'ensemble des COV visés à partir du coefficient de réponse pratique du benzène et des coefficients de réponse théoriques

Les coefficients de réponse et leur calcul seront présentés.

- Calcul des concentrations des COV dans le mélange gazeux étalon utilisé à l'aide des coefficients de réponse déterminés précédemment et du résultat des analyses de ce gaz étalon réalisées la nuit précédente.

Nuit du 19 au 20 octobre 2004

Analyse d'air zéro humide (issu d'une bouteille d'air zéro de l'EMD) en vue de la détermination des limites de détection.

Mercredi 20 octobre 2004

- Présentation des deux techniques de détermination des limites de détection utilisables :
 - la technique statistique de détermination des limites de détection, à partir de l'analyse d'un étalon à des concentrations proches de la limite de détection (analyse répétée un nombre de fois statistiquement représentatif) et de l'utilisation de l'écart type des teneurs déterminées et du paramètre de Student.
 - la technique généralement utilisée en chromatographie en phase gazeuse (un composé est considéré comme détectable si le signal qui le représente permet d'avoir un rapport Signal/Bruit supérieur ou égal à 3).
- Exploitation des chromatogrammes obtenus au cours de la nuit d'analyse d'air zéro humide.
- Détermination des teneurs en composés dans le blanc obtenu suite à l'analyse d'air zéro humide issu de deux canisters au préalable certifiés au laboratoire COV de l'EMD.
- Les limites de détection pratiques de l'analyseur seront par conséquent soient les limites de détection intrinsèques (quantifiées comme étant un

signal supérieur à trois fois le bruit de fond) soit la teneur du composé dans le blanc.

- L'analyseur est placé en analyse d'air ambiant extérieur afin de disposer de chromatogrammes en vue de préparer une méthode d'identification automatique.
- Présentation de la technique d'identification des pics correspondant aux composés visés à partir de la superposition d'un chromatogramme d'air ambiant et d'un chromatogramme correspondant à l'analyse d'un mélange gazeux étalon.
- Repérage des pics correspondant aux composés visés sur le chromatogramme et établissement d'une empreinte chromatographique.
- Présentation de la méthode d'identification automatique des pics avec :
 - Insertion des coefficients de réponse
 - Choix des fenêtres d'identification
 - Pic de référence à considérer

Nuit du 20 au 21 octobre 2004

Analyse d'air ambiant extérieur toute la nuit en vue de la validation de la méthode d'identification automatique.

Jeudi 21 octobre 2004

- Présentation de la technique de validation des données utilisée à l'EMD à partir du tracé des courbes : temps de rétention = f(date et heure d'analyse), intérêt de cette méthode pour détecter d'éventuelles erreurs d'identification à partir de l'observation de ces courbes et plus précisément d'un décrochement dans la courbe.
- Validation des données d'air ambiant de la nuit précédente à partir de la technique précédemment présentée.
- Création du fichier de données des concentrations des COV quantifié au cours de la nuit.

3.4.3 – Bilan de l'intervention de l'EMD à COPARLY du 18 au 21 octobre 2004

Les personnes concernées lors de cette formation sont Messieurs Laurent DEVILLAIR et David LORE.

Le rapport détaillé de cette formation d'une durée d'environ quatre jours est présenté en annexe II.

Suite à cette formation d'une durée d'environ 4 jours, les points essentiels concernant le fonctionnement de l'analyseur automatique de COV spécifiques ont été abordés, notamment en terme de paramètres analytiques, de contrôle du bon fonctionnement (plus particulièrement le balayage de la membrane Nafion, l'étanchéité des connexions du piège), de mise en place de l'étalonnage, de mise en

place du contrôle chart, de détermination des limites de détection et de mise en place de la méthode d'identification automatique des pics et de saisie des données. Au terme de cette formation les personnes en charge de l'analyseur devraient être autonomes en terme d'étalonnage, de vérification du bon fonctionnement, de diagnostic d'un dysfonctionnement et de validation des données.

Les résultats obtenus au cours de la réception technique mettent en évidence un bon fonctionnement de l'analyseur.

4 – CIRCULATION DE CANISTERS

4.1 – But

Dans le cadre de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés depuis l'année 2001 dans quelques réseaux de mesure.

Dans le but de vérifier et d'assurer la qualité des mesures de COV, un premier exercice d'intercomparaison avec circulation de canisters dans l'ensemble des réseaux intéressés a été conduit au cours de l'année 2002 et il a été décidé au cours de la réunion utilisateurs du 23/01/2003 de reconduire le même type d'exercice au cours de l'année 2003.

4.2 – Protocole

➤ Organisation

Le nombre de participants à l'exercice conduit en 2003/2004 a été de 8 :

- réseau AIRMARAIX (interlocuteurs directs : G.GILLE et D.ROBIN)
- réseau ASCOPARG (interlocuteurs directs : F.FINET et E. MOUSSU)
- réseau ASPA (interlocuteurs directs : G.CLAUSS et Y. SANDER)
- réseau ATMO PICARDIE (interlocuteurs directs : A. CORNILLE et B.ROCQ)
- réseau AIRPARIF (interlocuteurs directs : P.GARNOUSSI-MILOT, J.GAUDUIN et H.MARFAING)
- réseau AIRNORMAND (interlocuteur direct : S.LEMEUR)
- INERIS (interlocutrices directes : D.GUILLARD et I.ZDANEVITCH)
- EMD (analyseur on-line sur le site de Grande-Synthe)

L'exercice d'intercomparaison comprend quatre types d'échantillons gazeux:

- un échantillon d'air zéro pour lequel les concentrations en COV sont inférieures à 0,02 ppbv, en vue d'évaluer la qualité du blanc du système analytique et de déterminer les limites de détection,
- un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux repris dans la directive ozone avec des concentrations comprises entre 1 et 10 ppbv, dans le but de vérifier la cohérence de l'étalonnage entre les différents participants et l'EMD et de mettre en évidence d'éventuels problèmes analytiques,
- un échantillon d'air ambiant prélevé dans une station du réseau AREMA-LM, station de proximité de trafic située boulevard de la Liberté à Lille. Cette station est représentative des niveaux maximum d'exposition des populations situées dans un pôle urbain à l'infrastructure routière dense et où le transport routier constitue le principal émetteur.
- un échantillon d'air ambiant prélevé dans l'environnement immédiat de l'EMD de type périurbain. Ces deux derniers échantillons ont pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique lors de l'analyse d'un échantillon d'air réel, de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés et

de quantifier les éventuels écarts entre les teneurs mesurées par le réseau et celles évaluées à l'EMD pour deux niveaux de concentrations différents.

La circulation des canisters s'est déroulée en deux temps, une 1^{ère} circulation concernant les échantillons d'air zéro et étalon a eu lieu au courant du mois de novembre 2003, une 2^{ème} circulation concernant les échantillons d'air ambiant a démarré à compter de février 2004. Le déroulement complet de l'exercice est schématisé sur la figure 1. Après l'étape de nettoyage des canisters, l'analyse systématique des teneurs résiduelles en COV est conduite, ces teneurs devant être inférieures à 0,02 ppbv avant introduction du mélange gazeux souhaité. L'analyse par l'EMD des échantillons gazeux est réalisée avant envoi et après retour des canisters afin de s'assurer de la stabilité dans le temps des échantillons. Après la 1^{ère} circulation, les résultats sont communiqués aux participants afin de résoudre d'éventuels problèmes ou de répondre à certaines questions. Une telle organisation permet le traitement des problèmes au fur et à mesure de leur apparition.

➤ **Matériel et méthodes**

Le tableau I reprend les configurations des systèmes analytiques utilisés par l'ensemble des participants. A l'exception du réseau AIR NORMAND, l'ensemble des autres participants sont équipés d'un analyseur Perkin Elmer équipé d'un préconcentrateur Turbomatrix. Le réseau AIR NORMAND est, quant à lui, équipé d'un analyseur Chromato-Sud constitué de deux modules de préconcentration et d'analyse chromatographique : l'un dédié à l'analyse des COV légers (de 2 à 5 atomes de carbone), l'autre à l'analyse des COV lourds (à plus de 6 atomes de carbone). Pour ce qui est de la configuration de l'analyseur Perkin Elmer, à l'exception du réseau ATMO PICARDIE qui dédie son système à l'analyse off-line des BTEX et des HAP¹, les configurations sont sensiblement identiques pour l'ensemble des utilisateurs de cet analyseur .

A l'EMD et à l'ASPA, l'analyse quantitative utilise la méthode des coefficients de réponse relatifs théoriques en référence à la seule réponse expérimentale du propane, obtenue à partir d'une bouteille étalon propane certifiée par un fournisseur accrédité par le COFRAC selon la norme ISO 17025. Ce mélange étalon contient du

¹ Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Analyse à l'EMD
Auto TCT/GC-FID de
Chrompack

NETTOYAGE et POMPAGE
des canisters par l'EMD

Teneurs < 0,02 ppbv
pour les 31 COV

ROTATION 1

ROTATION 2

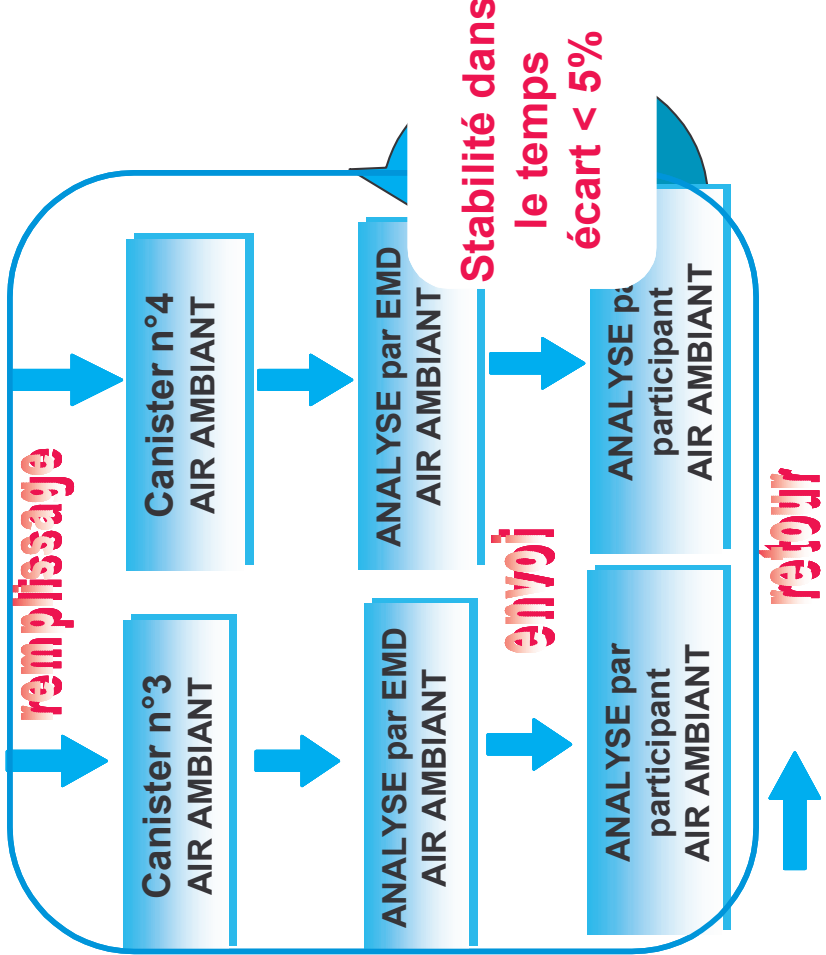
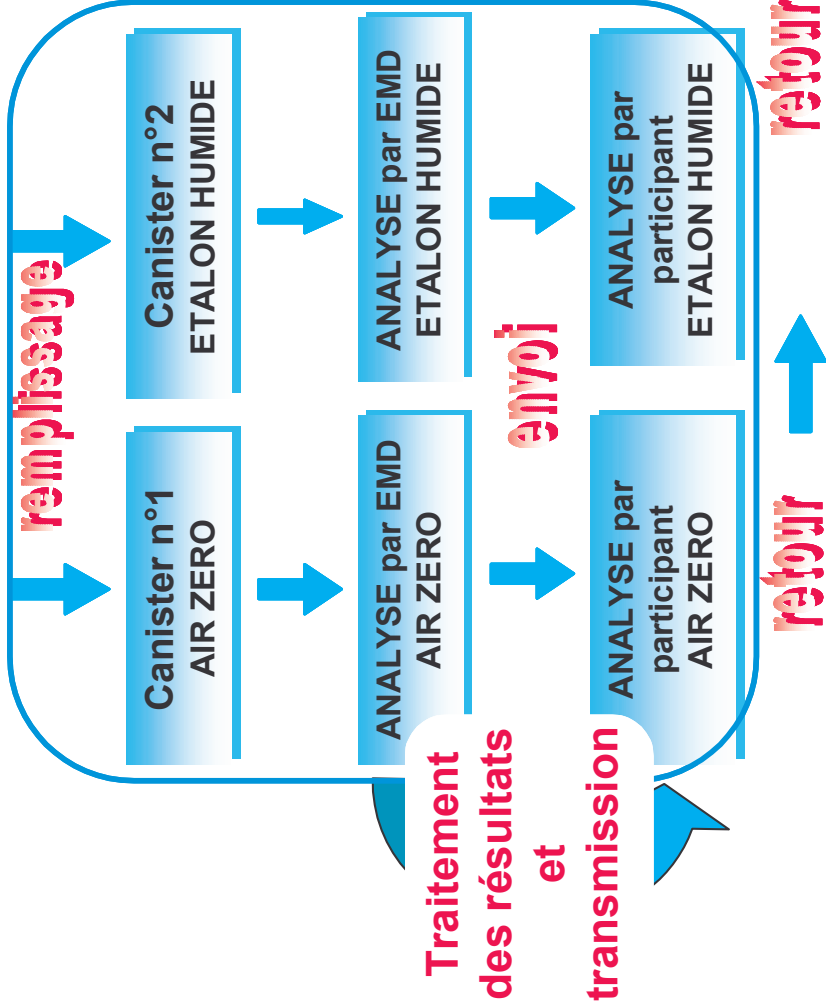


Figure 1 : organigramme de la circulation des canisters

Tableau I : Techniques analytiques des différents participants et de l'EMD

Participants	Pré-concentrateur	Piège: adsorbants	Colonnes	Détecteur	Gaz étalons
EMD (Référence)	Auto TCT Chrompack	C-SIII* + Carbotrap B + Carbotrap C	Al ₂ O ₃ /KCl CP-Sil-5B	FID	Etalon COFRAC en propane ppm
EMD (Participant)	Turbomatrix/ TD	C-SIII* + Carbopack B	Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ CP-Sil-5B	FID	Air Liquide 31 COV ppb
AIRMARAIX (Marseille)	Turbomatrix/ ATD	C-SIII* + Carbopack B	Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ BP 1	FID	Air Liquide 31 COV ppb
AIRNORMAND (Le Havre)	AirmoZone CHROMATOSUD	Carboxen + Carbopack B + Carbopack C	Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ Type BP1	FID	Air Liquide 31 COV ppb
AIRPARIF (Paris)	Turbomatrix/ ATD	C-SIII* + Carbopack B	Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ BP 1	FID	Air Liquide 31 COV ppb
ASCOPARG (Grenoble)	Turbomatrix/ ATD	C-SIII* + Carbopack B	Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ BP 1	FID	Air Liquide 31 COV ppb
ASPA (Strasbourg)	Turbomatrix /ATD + Turbomatrix /TD	C-SIII* + Carbopack B	Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ BP 1	FID	Air Liquide 31 COV ppb + Etalon COFRAC en propane ppm
ATMO PICARDIE (Amiens)	Turbomatrix/ ATD	Carbotrap + Tenax	Colonne Altech AT-5MS	MS	Tube à perméation benzène + Etalon Air Liquide BTEX ppb
INERIS	Turbomatrix/ ATD	C-SIII* + Carbopack B	Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ BP 1	FID	Bouteille NPL ppb

* Carbosieve-SIII

propane à une teneur de l'ordre de la ppm et par conséquent, il est nécessaire de le diluer pour obtenir une concentration de l'ordre de la ppb : $C_{\text{référence}}$. Rappelons que la réponse d'un FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de la molécule et à la fonction chimique dans laquelle ils interviennent, proportionnalité communément appelée nombre de carbone effectif². La modification du temps de commutation permettant l'élution du propane sur la colonne dédiée à l'analyse des COV lourds (à plus de 5 atomes de carbone) est nécessaire pour le calcul des réponses atomiques relatives des composés en C₆-C₉ détectés par le FID1.

Pour les participants ne disposant pas de ce type de bouteille, la procédure d'étalonnage utilise toujours la méthode des coefficients de réponse relatifs théoriques, cette fois, en référence aux réponses expérimentales du propane (FID2) et du benzène (FID1) du mélange étalon contenant les 31 COV. La concentration C_i du composé i est alors donnée comme suit:

$$C_i = \left[n_{\text{référence}} \times \frac{C_{\text{référence}}}{A_{\text{référence}}} \right] \times \frac{A_i}{n_i}$$

où n_i : nombre d'atomes de carbone effectifs du composé i
 n_r : nombre d'atomes de carbone effectifs du composé de référence (propane ou benzène)
 $A_{\text{référence}}$: aire du pic de référence (propane ou benzène)
 A_i : aire du composé i

4.3 – Résultats de la circulation de canisters

Les résultats bruts affichés par chacun des participants sont présentés dans le tableau V en ce qui concerne l'analyse des échantillons « AIR ZERO », en annexe II (tableaux AII-1 à AII-8) pour ce qui est de l'analyse du mélange « ETALON », en annexe III (tableaux AIII-1 à AIII-9) pour ce qui est de l'analyse de l'échantillon « AIR AMBIANT fortes concentrations » et en annexe IV (tableaux AIV-1 à AIV-7) pour ce qui est de l'analyse du mélange « AIR AMBIANT faibles concentrations ».

Il est à noter que pour des problèmes techniques, le réseau I n'a pas été finalement en mesure de participer à cet exercice d'intercomparaison.

L'exploitation des résultats consiste d'une part en l'évaluation des écarts entre les valeurs des teneurs en 31 composés et celles (dites de référence) de l'EMD. 8 séries de points sont en réalité disponibles car le réseau ASPA dispose de deux analyseurs et les deux mélanges gazeux ont été analysés sur chacun des analyseurs.

4.3.1 – Outil de calcul des écarts

L'évaluation des écarts entre les concentrations établies par les différents participants et celles de l'EMD s'exprime comme suit:

$$\text{écart} = \frac{\left(\text{concentration}_{\text{participant}} - 0,5 \times (C_{\text{EMD}}^{\text{envoi}} + C_{\text{EMD}}^{\text{retour}}) \right)}{0,5 \times (C_{\text{EMD}}^{\text{envoi}} + C_{\text{EMD}}^{\text{retour}})} \times 100$$

² Tranchant J., 1982. Manuel de chromatographie en phase gazeuse. Ed. Masson, 3^{ème} édition, Paris, 504 p.

où C_{EMD}^{envoi} et C_{EMD}^{retour} sont les concentrations déterminées à l'EMD avant l'envoi des canisters et après leur retour.

La stabilité des échantillons dans le temps est confirmée. Les écarts entre C_{EMD}^{envoi} et C_{EMD}^{retour} sont de manière générale inférieurs à 5% pour le mélange gazeux « ETALON » et inférieurs à 10% pour l'« AIR AMBIANT ».

4.3.2 – Mélange gazeux « AIR ZERO »

Les résultats des analyses des mélanges gazeux "AIR ZERO" sont reportés dans les tableaux V et Vbis.

Les résultats sont satisfaisants d'une manière générale avec des écarts généralement faibles. Plus de 90% des composés ont leurs concentrations inférieures à la limite de détection de l'analyseur (variable selon les composés). De tels résultats traduisent la non-contamination des systèmes analytiques pour la plupart des COV visés.

Les écarts les plus importants sont relevés pour la fraction lourde de C_6 à C_8 . Cependant dans la majorité des cas (participants B, G, H), une contamination sensible du dispositif analytique est observée lors de la première analyse du mélange gazeux, elle diminue de manière très sensible lors de la deuxième puis la troisième analyse du même mélange indiquant sans doute possible qu'il s'agit d'un effet mémoire du système analytique en relation avec l'analyse précédemment menée d'un échantillon d'air relativement concentré en ces composés. Cette observation est en particulier faite pour les participants B, G et H.

A l'opposé, dans d'autres cas, aucune diminution sensible des teneurs mesurées n'est observée au cours des diverses analyses conduites sur l'air zéro (propène et trans-2-butène pour le participant G, benzène pour le participant H,...) indiquant lors qu'il ne s'agit pas d'un effet mémoire mais d'une contamination du système analytique. Il faut noter cependant que le benzène reste de manière générale un composé assez souvent détecté dans l'AIR ZERO en quantité non négligeable (0,05, 0,04 et 0,06 ppb respectivement pour les participants E, G et H). Cependant, les teneurs quantifiées ici sont sensiblement plus faibles que ce qui avait été mis en évidence lors du précédent exercice d'intercomparaison (entre 0,12 et 1,60ppb).

En dernier lieu, il convient de noter les résultats quelque peu surprenants du participant E. En effet, aucun effet mémoire n'est observé ni pour les composés légers, ni pour les composés lourds puisque dès la première analyse la quasi-totalité des composés (à l'exception du benzène) sont " Non Détectés ". Il semble cependant surprenant que pour certains composés (exemple : propane, isooctane, heptane, toluène...) aucune teneur significative ne soit détectée lors de la première analyse de l'air zéro mais que des concentrations de l'ordre de 0,03 ou 0,04ppb soient détectées lors des analyses ultérieures. Le même type de résultats surprenant est obtenu pour le participant A pour quelques composés tels que le propène, le cis-2-pentène ou l'octane.

Tableau V : Résultats bruts des analyses des mélanges gazeux « AIR ZERO » pour les participants A à D

Composé	CANISTER "AIR ZERO" analysé à l'EMD		Analyse participant A			Analyse participant B			Analyse participant C			Analyse participant D		
	min ppbV	max ppbV	inj.1 ppbV	inj. 2 ppbV	inj.3 ppbV	inj.1 ppbV	inj. 2 ppbV	inj.3 ppbV	inj.1 ppbV	inj. 2 ppbV	inj.3 ppbV	inj.1 ppbV	inj. 2 ppbV	inj.3 ppbV
éthane	<0,01	0,06				0,00	0,00	0,01	<0,10	<0,10	<0,10	<0,09	<0,09	<0,09
éthylène	<0,01		<LD	<LD	0,02	0,00	0,00	0,00	<0,10	<0,10	<0,10	<0,06	<0,06	<0,06
propane	0,03		0,03	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	<0,07	<0,07	<0,07	<0,10	<0,10	<0,10
propène	0,01		0,02	0,02	0,15	0,00	0,00	0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
acétylène	0,02		0,17	<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,04	<0,04	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05
isobutane	<0,01		<LD	<LD	0,01	0,08	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	0,02	<0,02	<0,02
n-butane	<0,01		<LD	<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
trans-but-2-ène	<0,01		<LD	<LD	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	<0,03	<0,03	0,03	0,03	0,03
but-1-ène	0,01		<LD	<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
cis-but-2-ène	<0,01		<LD	<LD	0,01	0,01	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
isopentane	<0,01		<LD	<LD	<LD	0,01	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
n-pentane	<0,01		0,01	<LD	<LD	0,01	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
1,3-butadiène	<0,01		<LD	<LD	<LD	0,01	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
trans-pent-2-ène	<0,01		<LD	<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
1-pentène	<0,01		<LD	<LD	<LD	0,02	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
cis-pent-2-ène	<0,01		<LD	<LD	0,02	0,00	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	0,02
isoprène	<0,01		0,06	0,06		0,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
hex-1-ène	<0,01		<LD	<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01
n-hexane	<0,01		0,02	<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01
benzène	<0,01		0,29	0,29	0,02	0,01	0,01	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	0,02	<0,02	<0,02
isooctane	<0,01		<LD	<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
n-heptane	<0,01		<LD	<LD	<LD	0,01	0,01	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
toluène	<0,01		0,02	0,02	0,11	0,04	0,00	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02
n-octane	<0,01		<LD	<LD	0,04	0,05	0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,03	<0,02
éthylbenzène	<0,01		0,02	0,02	0,06	0,06	0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	<0,01
m,p-xylène	<0,01		0,03	0,03	0,03	0,09	0,05	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02
o-xylène	<0,01		0,02	0,02	0,01	0,06	0,02	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,02	<0,02
1,3,5-triméthylbenzène	<0,01		0,01	0,01	<LD	0,03	0,01	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
1,2,4-triméthylbenzène	<0,01		0,04	0,04	0,02	0,05	0,02	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
1,2,3-triméthylbenzène	<0,01		0,03	0,03	0,02	0,19	0,07	0,05	0,02	0,02	0,02	0,03	<0,01	0,01

Tableau Vbis : Résultats bruts des analyses des mélanges gazeux « AIR ZERO » pour les participants E à H

Composé	CANISTER "AIR ZERO" analysé à l'EMD			Analyse participant E			Analyse participant F			Analyse participant G			Analyse participant H		
	min ppbV	max ppbV		inj.1 ppb	inj. 2 ppb	inj.3 ppb	inj.1 ppb	inj. 2 ppb	inj.3 ppb	inj.1 ppb	inj. 2 ppb	inj.3 ppb	inj.1 ppb	inj. 2 ppb	inj.3 ppb
éthane	<0,01	0,06		ND	ND	ND	-	-	-	<0,07	<0,07	<0,07	<0,10	<0,10	<0,10
éthylène	<0,01	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,07	<0,07	<0,07	<0,10	<0,10	<0,10
propane	0,03	0,03	0,033	ND	ND	0,033	-	-	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,06	<0,06	<0,06
propène	0,01	0,01		ND	0,046	ND	-	-	-	0,22	0,16	0,23	<0,025	<0,025	<0,025
acétylène	0,02	0,02	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,11	<0,11	<0,11	<0,025	<0,025	<0,025
isobutane	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015
n-butane	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015
trans-but-2-ène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	0,110	0,110	0,110	0,02	<0,02	<0,02
but-1-ène	0,01	0,01	0,026	ND	0,026	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
cis-but-2-ène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
isopentane	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015
n-pentane	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015
1,3-butadiène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,04	<0,04	<0,04	<0,02	<0,02	<0,02
trans-pent-2-ène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	0,01	<0,01	<0,01
1-pentène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	0,01	<0,01	<0,01
cis-pent-2-ène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	0,01	<0,01	<0,01
isoprène	<0,01	<0,01	0,056	ND	ND	0,056	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	0,01	<0,01	<0,01
hex-1-ène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	0,42	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
n-hexane	<0,01	<0,01	0,025	ND	ND	0,025	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
benzène	<0,01	<0,01	0,049	0,028	ND	0,049	<0,2	-	-	0,04	0,03	<0,02	0,07	0,06	0,06
isooctane	<0,01	<0,01	0,017	ND	0,021	0,017	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,01	0,010	<0,01
n-heptane	<0,01	<0,01	ND	ND	0,024	ND	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	<0,01
toluène	<0,01	<0,01	0,023	ND	ND	0,023	<0,2	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,01	<0,01
n-octane	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,03	0,02
éthylbenzène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	<0,2	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,01	0,01
m,p-xylène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	<0,2	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,02	0,01
o-xylène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	<0,2	-	-	0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,03	<0,01
3,5-triméthylbenzène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	0,04	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01
2,4-triméthylbenzène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	0,04	<0,01	<0,01	0,02	0,02	<0,01
2,3-triméthylbenzène	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	0,04	<0,01	<0,01	0,02	0,02	<0,01
	<0,01	<0,01	ND	ND	ND	ND	-	-	-	0,07	0,02	0,03	0,01	0,01	<0,01

4.3.3 – Mélange gazeux « ETALON »

Les teneurs en COV dans l'étalon sont comprises entre 1 et 7 ppb. Les résultats des écarts entre les teneurs moyennes de chacun des participants et celles (dites de référence) de l'EMD sont partagés selon que l'on considère la fraction légère ou lourde et sont présentées sur la figure 2.

En premier lieu, il convient de noter la bonne répétabilité de la mesure pour des concentrations de ce niveau puisque pour 97% des résultats le coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux) est inférieur à 4% (voir annexe II : tableaux All-1 à All-8). De manière générale, les coefficients de variation les plus importants sont observés pour les triméthylbenzènes (également présents en concentrations les plus faibles). A noter quelques résultats moins répétables pour quelques composés (1-hexène, acétylène) obtenus par les participants G et H. Pour les participants B et G les résultats relativement dispersés observés respectivement pour le 1,2,3-triméthylbenzène et le propène peuvent être expliqués par la présence de ces composés dans le blanc.

A noter que pour le participant A, une répétabilité médiocre a été obtenue pour plusieurs composés (isobutane, butane, trans-2-butène, 1-butène, isoprène, 1-hexène, benzène..). De même, des écarts très importants ont été calculés. Après un examen minutieux des analyses du mélange gazeux étalon au cours du mois où a été conduit l'exercice d'intercomparaison, il semble qu'une partie de ces écarts puisse être imputée à des problèmes analytiques (manque de stabilité du débit d'« outlet split »). Ces problèmes ont conduit à l'échange d'un bloc d'électrovanne sur le préconcentrateur Turbo Matrix par Perkin Elmer.

A l'exception du participant A, de manière générale, les écarts sont relativement faibles : inférieurs à 20% pour les hydrocarbures légers de C₂ à C₆ et inférieurs à 15% sur les composés lourds de C₆ à C₉. Les écarts les plus importants sont observés pour l'isoprène (3 participants à ±5%, 2 participants à -18% et 2 participants à environ -25%) et les triméthylbenzènes (de manière générale surévalués). A noter que lors de l'exercice précédemment mené en 2002, des écarts importants avaient déjà été observés pour l'isoprène (de manière systématique, une sous-estimation de -20 à -40%). L'hypothèse alors émise avait été sa thermo-sensibilité lors de l'étape de désorption (température de consigne de 300°C) qui se traduirait par une éventuelle dégradation de ce composé au cours des analyses réalisées par les différents participants.

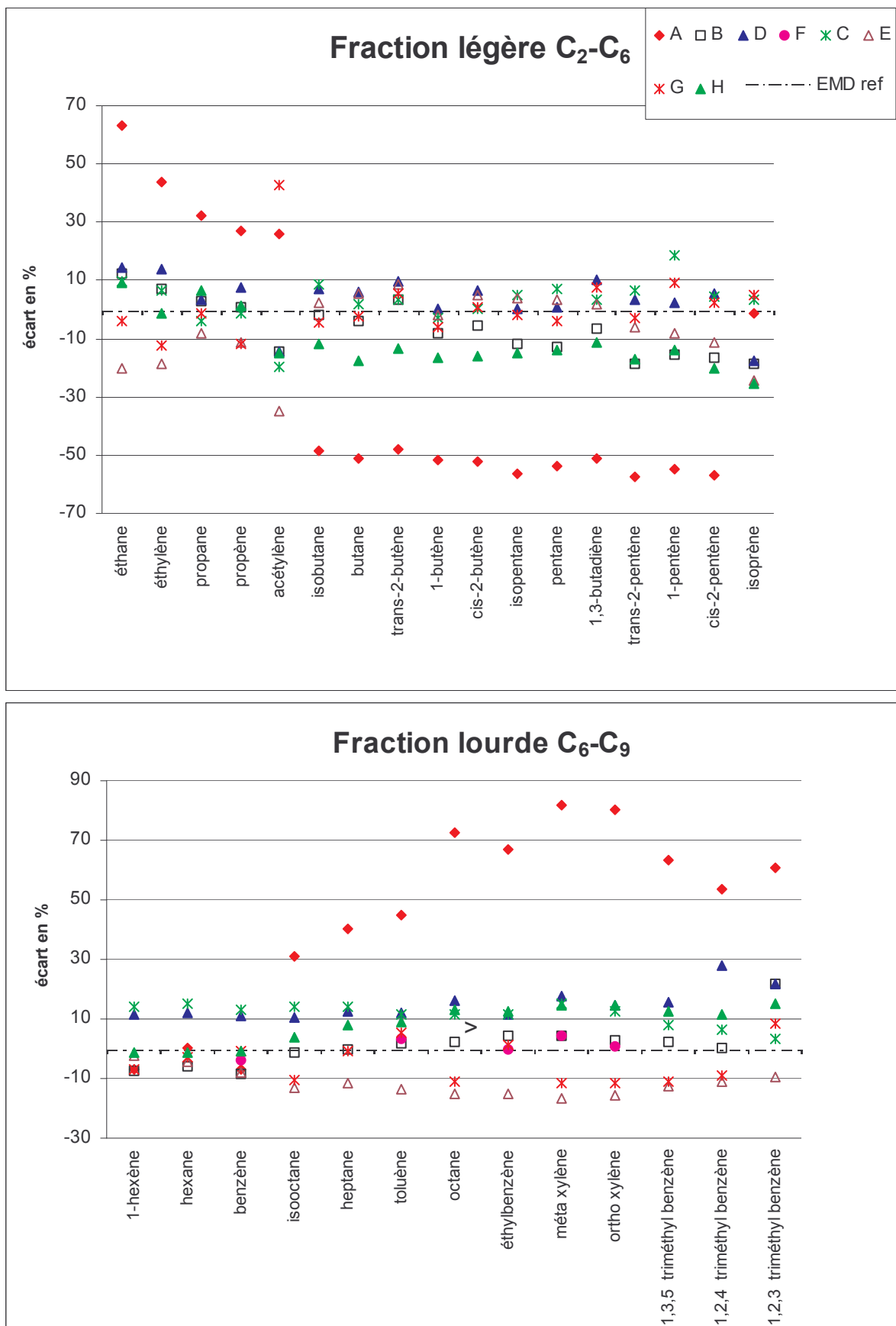


Figure 2 : dispersion des résultats des différents participants pour le mélange gazeux « ETALON »

Cependant les analyses réalisées par l'ASPA (seul participant équipé de deux analyseurs identiques) montre que l'analyse du même mélange gazeux étalon sur les deux analyseurs est cohérente (écarts inférieurs à 7%) pour la grande majorité des composés mais que pour les couples de composés : 1-pentène/isoprène et 1,2,4-triméthylbenzène/1,2,3-triméthylbenzène, les écarts entre les deux analyseurs peuvent atteindre pour le premier couple de composés -20% et pour le second couple +16% (les deux analyseurs fonctionnant avec les mêmes paramètres). Ces résultats ont été confirmés lors de l'analyse du mélange gazeux étalon provenant d'une bouteille commerciale. L'hypothèse la plus probable est un chauffage du piège un peu plus fort sur un analyseur par rapport à l'autre analyseur qui entraînerait une dégradation des composés les plus sensibles (1-pentène, isoprène) tandis que les triméthylbenzènes seraient mieux thermodésorbés sur le premier analyseur. Le meilleur moyen de confirmer cette hypothèse consiste à réaliser l'échange des deux pièges équipant les analyseurs pour identifier si l'écart de chauffage est lié au piège (dont la fabrication est manuelle) ou à l'analyseur lui-même (dans ce cas il faudrait envisager qu'une même température de consigne de thermodésorption ne conduise pas à la même température au niveau des adsorbants). Sachant que dans tous les cas, l'optimisation des conditions de thermodésorption a été réalisée comme étant le meilleur compromis par rapport à l'objectif du dosage des 31 COV dont les volatilités sont très différentes (de l'éthane en C₂ jusqu'aux triméthylbenzènes en C₉). Pour des raisons d'efficacité, de manière à perdre le moins de temps possible, ce changement de piège a été réalisé au cours de la deuxième phase de l'intercomparaison et les analyses des deux mélanges « AIR AMBIANT » ont été conduites avant et après changement du piège. Pour une majorité de composés, aucun écart significatif n'a été constaté au cours des analyses conduites sur les deux « AIR AMBIANT » et par conséquent aucune conclusion définitive n'a pu être tirée.

A relever également que les écarts du propane et du benzène, composés de référence pour l'étalonnage, sont faibles. Ils n'excèdent pas 8% pour le propane et 10% pour le benzène (hors valeur affichée par C à 13%).

4.3.4 – L'échantillon « AIR AMBIANT fortes concentrations »

Les teneurs en COV dans l'air ambiant prélevé dans une station du réseau AREMA-LM, station de proximité de trafic située boulevard de la Liberté à Lille sont comprises entre 0,2 et 15 ppb. Les résultats des écarts entre les teneurs moyennes de chacun des participants et celles (dites de référence) de l'EMD sont partagés selon que l'on considère la fraction légère ou lourde et sont présentées sur la figure 3. L'intégralité des résultats des analyses de chacun des participants sont présentés en annexe III (tableaux AIII-1 à AIII-9).

En premier lieu, il convient de noter que, pour le participant A, le diagnostic permettant d'identifier l'origine des écarts observés lors de l'analyse du mélange gazeux étalon a pris un laps de temps relativement important et par conséquent le participant A n'a pas été en mesure de participer à cette seconde phase de l'exercice d'intercomparaison.

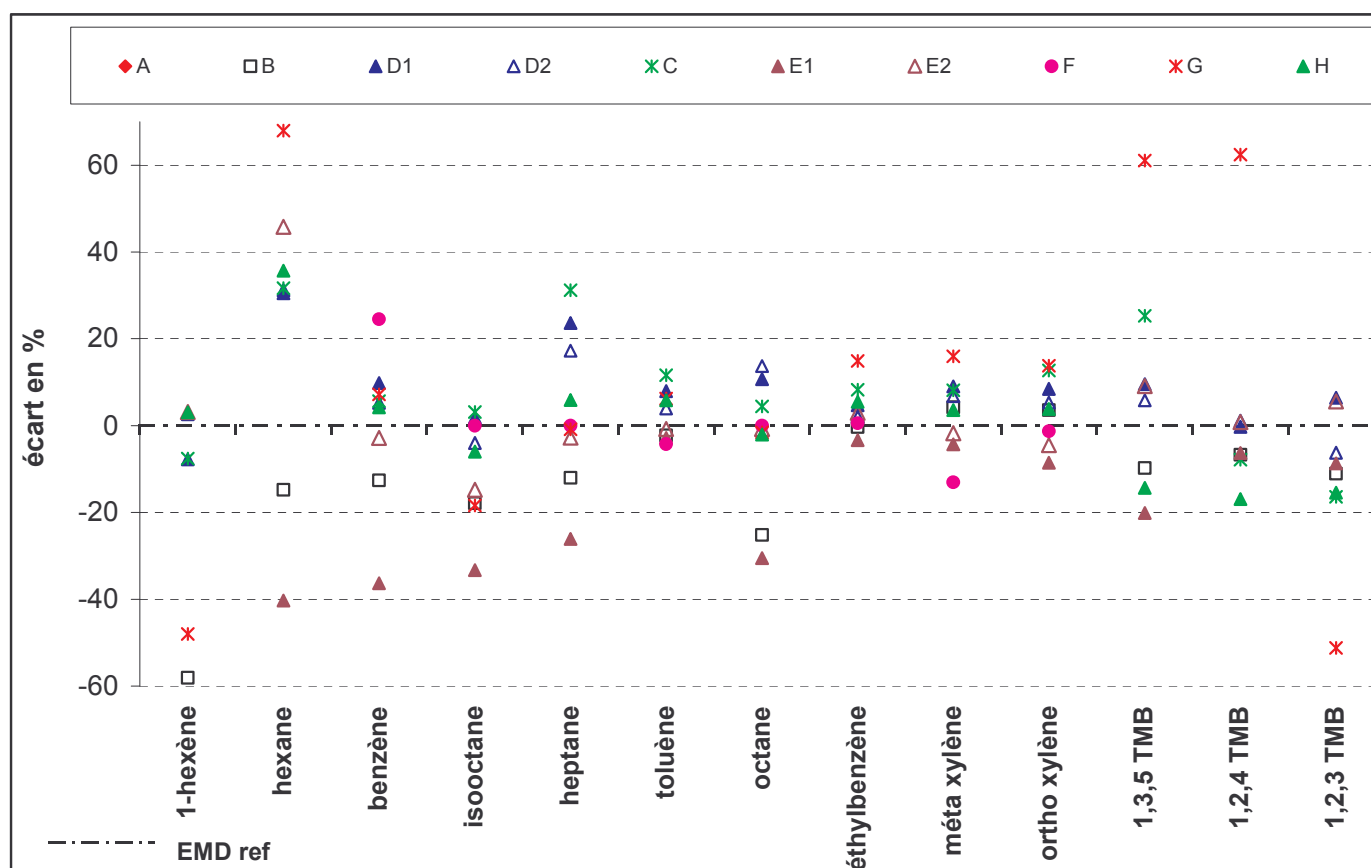
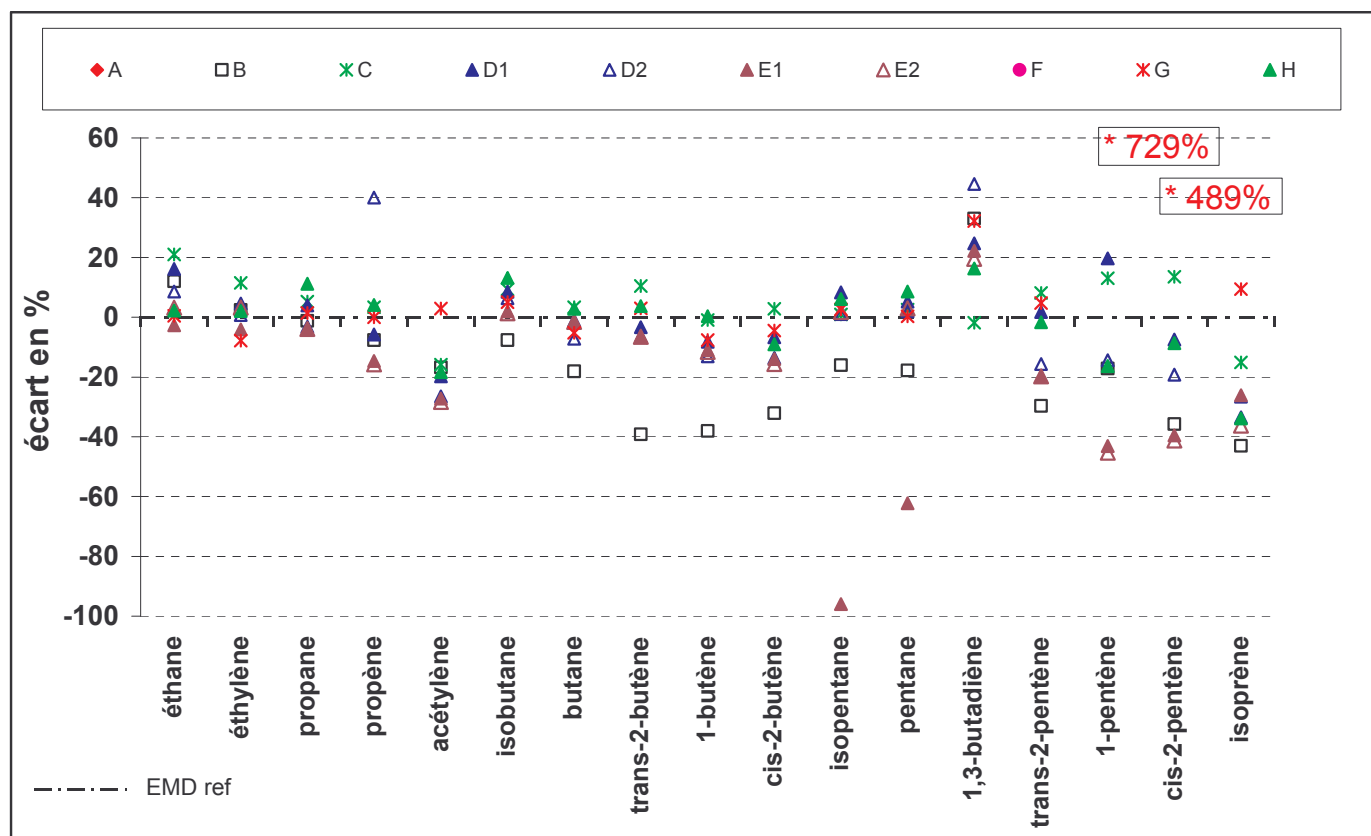


Figure 3 : dispersion des résultats des différents participants pour le mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations »

De manière générale, pour une grande majorité de composés, la dispersion des résultats est comparable à celle précédemment observée pour le mélange gazeux étalon, étant entendu que les concentrations sont du même ordre de grandeur. A la différence de ce qui avait pu être observé lors du précédent exercice d'intercomparaison ayant eu lieu en 2002 (déviations systématiquement positive pour l'éthane, systématiquement négative pour l'isoprène...) aucune déviation systématique pour aucun composé n'est observée. Pour les deux composés utilisés comme composés de référence lors de l'étalonnage de l'analyseur, les écarts n'excèdent pas 5% (sauf pour le participant H : 11%) pour le propane et 15% (sauf pour le participant F : 24%) pour le benzène

A relever cependant des écarts importants pour le participant G sans qu'aucune explication ne puisse être avancée

Pour le participant D ayant réalisé deux analyses suite à un changement du piège, les écarts les plus importants sont observés pour les composés légers : pour le propène, le 1,3-butadiène et le 1-pentène ; pour les composés lourds : pour l'heptane et le 1,3,5-triméthylbenzène. Pour tous les composés les écarts entre les deux analyses n'excèdent pas 15%, ce qui est tout à fait de l'ordre de grandeur des écarts mesurés pour l'ensemble des autres participants.

Pour le participant E, une première exploitation des résultats (E1) a été conduite à l'aide de la méthode d'identification automatique des pics utilisée pour les analyses d'air ambiant et des écarts importants pour plusieurs composés ont été observés (isopentane, pentane, hexane, benzène, iso-octane...). A la suite de l'échange des résultats, il est apparu que des erreurs d'identification des pics chromatographiques aux COV visés étaient à l'origine des écarts observés. Une réattribution correcte des pics chromatographiques a entraîné une diminution sensible des écarts.

4.3.5 – L'échantillon « AIR AMBIANT faibles concentrations »

Le second prélèvement d'air ambiant a été réalisé dans l'environnement immédiat de l'EMD, site de type périurbain. Les teneurs en COV dans cet échantillon sont comprises entre 0,01 et 4 ppb. A noter que pour l'ensemble des composés lourds les concentrations n'excèdent pas 0,8ppb. Les résultats des écarts entre les teneurs moyennes de chacun des participants et celles (dites de référence) de l'EMD sont partagés selon que l'on considère la fraction légère ou lourde et sont présentées sur la figure 4. L'intégralité des résultats des analyses de chacun des participants sont présentés en annexe IV (tableaux AIV-1 à AIV-7).

En premier lieu, il convient de noter que, de manière comparable à ce qui avait été remarqué pour l' « Air Ambiant fortes concentrations » le participant A n'a pas été en mesure de participer à cette seconde phase de l'exercice d'intercomparaison.

Pour des raisons de manque de sensibilité de l'analyseur au moment où a été conduite cette deuxième phase de l'exercice d'intercomparaison, le participant E n'a pas analysé l' « Air Ambiant basses concentrations ».

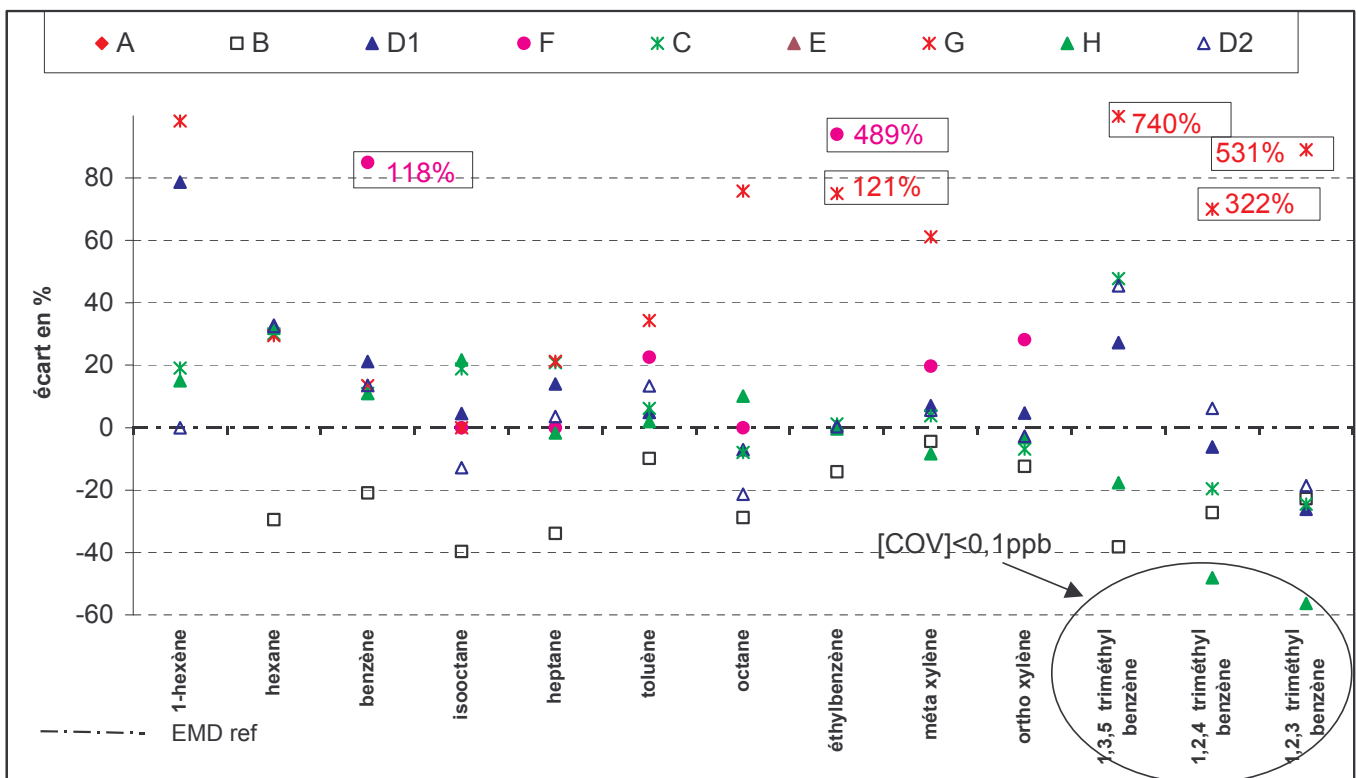
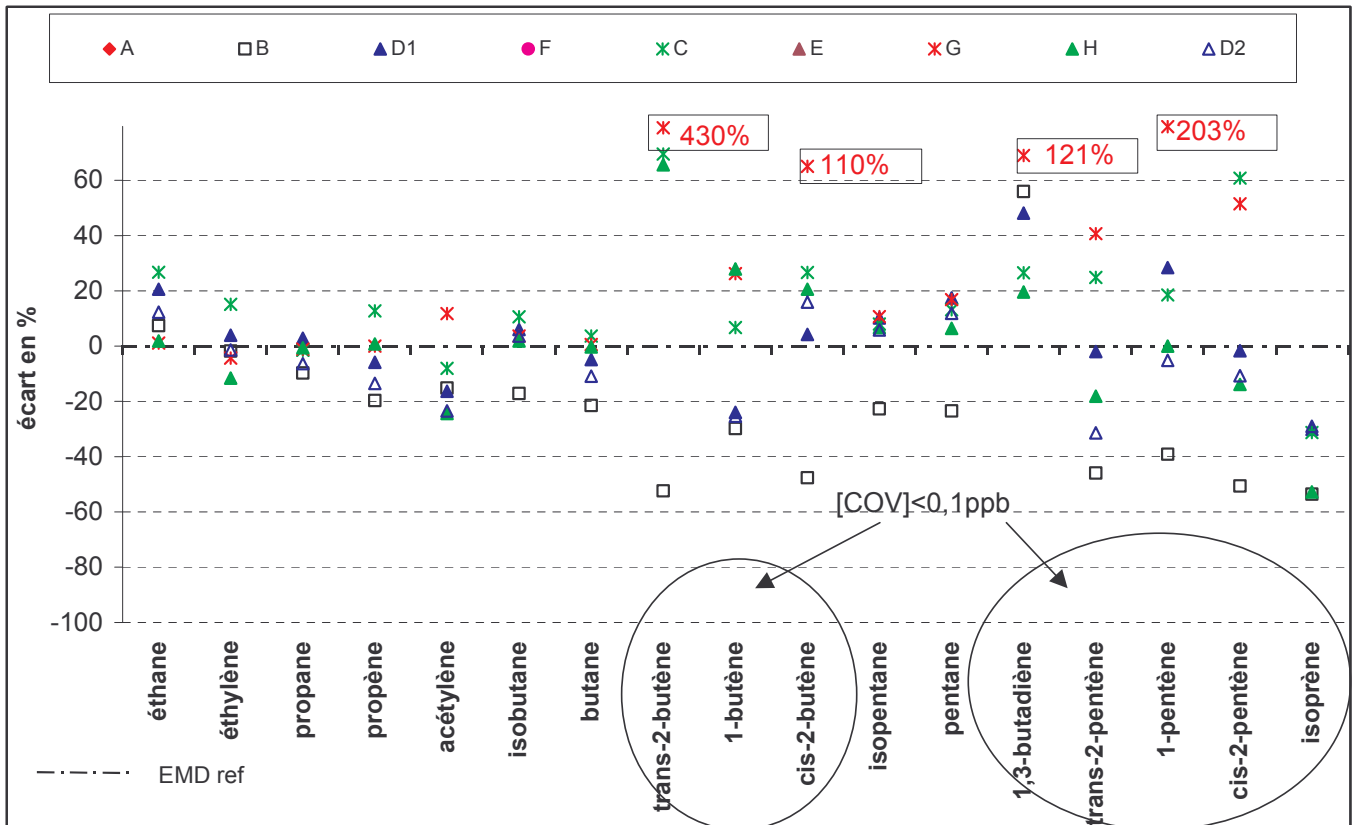


Figure 4 : dispersion des résultats des différents participants pour le mélange gazeux « AIR AMBIANT faibles concentrations »

De manière générale, pour les composés majoritaires mesurés à une concentration supérieure à 0,5ppb (composés légers en C2, C3 et alcanes en C4, benzène, toluène) la dispersion des résultats n'excède pas 20% à 30%. A l'opposé plus les concentrations mesurées sont faibles (butènes, pentènes, triméthyl benzènes) et plus la dispersion des résultats augmente. C'est une tendance généralement observée et qui avait déjà été relevée au cours du premier exercice d'intercomparaison conduit en 2002. Ces résultats indiquent que pour des sites faiblement pollués, il conviendra d'être vigilant à la qualité de l'analyse chromatographique et plus précisément à la bonne qualité du « blanc » de l'analyseur. Pour les deux composés utilisés comme composés de référence lors de l'étalonnage de l'analyseur, malgré les faibles concentrations, les écarts n'excèdent pas 10% pour le propane présent à une concentration inférieure à 2ppb et 20% (sauf pour le participant F : 118%) pour le benzène présent à une concentration de l'ordre de 0,5ppb.

A relever cependant des écarts importants pour le participant G sans qu'aucune explication ne puisse être avancée

Pour le participant D ayant réalisé deux analyses suite à un changement du piège, des écarts importants peuvent être observés pour des composés présents en faibles concentrations (1-hexène : 0,02ppb, trans-2-pentène : 0,05ppb). Pour ces composés présents à des teneurs très faibles, des écarts absolus faibles (de l'ordre de 0,02ppb) peuvent se traduire par des écarts relatifs très importants qu'il conviendra de prendre avec précaution.

5 – CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, la formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à l'utilisation aussi bien des analyseurs de BTEX (sous forme d'un stage d'une durée de 2,5 jours) que des analyseurs de COV spécifiques (sous forme de contacts téléphoniques ou de rencontres avec le personnel des réseaux en charge de ces analyseurs) a été poursuivie au cours de l'année 2003.

Des actions plus ponctuelles ont été menées, telles que :

- la préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer
- l'analyse de mélanges gazeux étalons contenant les 5 BTEX ou les 31 COV spécifiques visés dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant ont été réalisés. Pour l'ensemble des mélanges gazeux étalon analysés, les teneurs évaluées à l'EMD étaient cohérentes avec les teneurs certifiées par le fabricant et les incertitudes associées à ces teneurs.
- Aide au diagnostic lorsque des problèmes techniques de fonctionnement des analyseurs sont observés
- Préparation de tubes dopés de manière à réaliser l'étalonnage de l'analyseur Turbo Matrix ATD + chromatographe Perkin Elmer dans sa configuration off-line dans le but de réaliser l'analyse de tubes passifs

Un autre type d'action a consisté en l'organisation et l'animation d'une journée utilisateur concernant le fonctionnement et les résultats d'analyseurs de COV spécifiques (C2-C10) mis en place par les AASQA depuis 2001.

L'EMD a également réalisé la réception technique d'un analyseur de COV dans une station du réseau Coparly. Parallèlement à cette réception technique, la formation du personnel du réseau a été assurée de manière à permettre l'autonomie des personnes

en charge de l'analyseur en terme d'étalonnage, de vérification du bon fonctionnement, de diagnostic et d'identification d'un dysfonctionnement et de validation des données.

En dernier lieu, un second exercice d'intercomparaison concernant la mesure des COV spécifiques a été réalisé. Le nombre de participants à l'exercice conduit en 2003/2004 a été de 8. L'exercice d'intercomparaison a intégré quatre types d'échantillons gazeux un échantillon d'air zéro, un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux définis par la liste de priorité européenne et deux échantillons d'air ambiant à deux niveaux de concentration différents.

Une première circulation concernant les échantillons d'air zéro et étalon a eu lieu au courant du mois de novembre 2003, une 2^{ème} circulation concernant les échantillons d'air ambiant a débuté au mois de février 2004.

Dans un premier temps, l'analyse du mélange gazeux « AIR ZERO » n'a révélé aucune contamination particulière pour les systèmes analytiques concernés et a pu mettre en évidence que les concentrations faibles mesurées lors de la première analyse de ce mélange gazeux pouvaient être imputées en grande majorité à un effet mémoire qui reste cependant limité.

Les circulations des mélanges gazeux « ETALON » sont satisfaisantes avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux), pour 97% des valeurs inférieures à 4% et des écarts par rapport à la référence qui, à quelques exceptions près, sont de l'ordre de 15 à 20%. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée. Cependant, cette seconde circulation a montré l'intérêt du Contrôle Qualité sur une surveillance au long terme puisque pour un participant cet exercice a permis de diagnostiquer un problème technique.

Les circulations des deux échantillons d'air ambiant (ayant essentiellement pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique et de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés) à deux niveaux de concentrations différents ont permis de mettre en évidence des résultats variables selon les participants et le niveau de concentration. De manière générale pour les niveaux de concentration importants (supérieurs à 1ppb) les écarts sont comparables à ce qui a été observé pour le mélange gazeux étalon (entre 20 et 30%) Toutefois, cet exercice a démontré une fois encore l'importance de la validation des données de manière à s'assurer de l'identification correcte des pics chromatographiques aux COV visés. Plus les concentrations mesurées sont faibles et plus la dispersion des résultats augmente. Certaines valeurs affichées par quelques participants s'éloignent très nettement de la valeur de référence.

L'ensemble de ces observations conduit à penser que le renouvellement annuel d'un exercice d'intercomparaison du même type ou plus allégé (uniquement deux échantillons : étalon + air ambiant) est important dans le but d'assurer la qualité des mesures de COV conduites en France par les AASQA.

ANNEXES

ANNEXE I

PROGRAMME DU STAGE BTX

PREMIERE JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 et de 10h45 à 12h15 par J.C. GALLOO (EMD)

LCSQA- Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement

Initiation à la chromatographie gazeuse

- But et principe
- Appareillage : injecteur, colonne, détecteur
- Analyse qualitative et quantitative
- Application à l'analyse des COV

Travaux pratiques de 14h00 à 18h00 par T.LEONARDIS (EMD)

Initiation pratique à la chromatographie gazeuse

- Présentation d'un chromatographe en phase gazeuse
- Analyse qualitative
- Analyse quantitative
- Analyse d'un échantillon inconnu
- Influence de la température de colonne et du débit de gaz vecteur sur les paramètres de rétention

ANNEXE 1 – PROGRAMME DU STAGE BTX

DEUXIEME JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 et de 10h45 à 12h15 par N LOCOGE (EMD)

L'analyseur BTX

- Description détaillée de l'analyseur
- Principe de fonctionnement : présentation des différentes étapes et commentaires du chronogramme
- Conditions de traitement et d'exploitation des données
- Résultat de l'analyse chromatographique avec présentation de chromatogrammes d'étalon et d'air ambiant
- Analyse qualitative :
 - Etude de la répétabilité des temps de rétention
 - Etude de la stabilité des temps de rétention
 - Présentation des différentes coélutions
 - Identification automatique des composés
- Analyse quantitative
 - Etude de la répétabilité des surface de pics
 - Etude de la stabilité des surface de pics
 - Etude de la linéarité de l'analyseur
 - Présentation de la procédure d'étalonnage
 - Présentation des limites de détection avec analyse d'un échantillon d'air zéro et détermination des limites de détection pratiques
- Essais sur le terrain avec application en réseau et allure de l'évolution des teneurs, reconnaissance des pics chromatographiques, problèmes d'identification rencontrés et étude des corrélations avec les teneurs en BTEX mesurées à l'aide de l'analyseur de COV spécifiques Perkin Elmer

Travaux pratiques de 14h00 à 18h00 par N.LOCOGE et T.LEONARDIS (EMD)

Travaux pratiques concernant l'analyseur BTX

- Présentation pratique de l'analyseur
- Présentation des différentes étapes de fonctionnement de l'analyseur
- Mesure et réglage du débit d'échantillonnage
- Etalonnage, introduction des différents coefficients de réponse
- Analyse d'un échantillon d'air zéro et étude de l'effet mémoire
- Analyse d'un échantillon d'air ambiant
- Réponse de quelques composés interférents avec les BTEX

ANNEXE 1 – PROGRAMME DU STAGE BTX

TROISIEME JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 par Y.GODET et D.GUILLARD (INERIS)

L'analyseur BTX

Présentation des résultats de l'évaluation

Discussion de 10h45 à 12h15 entre les stagiaires et l'ensemble des intervenants

ANNEXE II

**RAPPORT DE L'INTERVENTION DE L'EMD A COPARLY
DU 18 AU 21 OCTOBRE 2004**

Bilan de l'intervention de l'EMD à FEYZIN du 18 au 21/10/2004 :
réception technique de l'analyseur de COV et formation du personnel à
l'utilisation de cet analyseur

Lundi 18 octobre 2004

- Lors de notre arrivée, l'analyseur est en fonctionnement avec analyse, en mode on-line, d'air ambiant extérieur.
- Présentation de la méthode de préconcentration avec les différentes étapes de fonctionnement de l'unité de préconcentration « TurboMatrix ATD ». Les paramètres d'utilisation du préconcentrateur TurboMatrix ATD sont les suivants :
 - Température de consigne Vanne : 225°C,
 - Température de consigne Tube : 200°C
 - Température de consigne Ligne de transfert : 250°C
 - Température de consigne du piège lors de la préconcentration : -30°C
 - Durée du prélèvement : 30min
 - Débit de prélèvement : 20mL/min
 - Température de consigne du piège lors de la thermodésorption : 300°C
 - Durée de chauffage du piège lors de la thermodésorption : 15 minutes
 - Pression en tête de préconcentrateur ATD lue à 41psi
- Présentation du dispositif d'analyse chromatographique bidimensionnel et du fonctionnement du dispositif de commutation des deux colonnes (en série puis en parallèle) qui assure la séparation chromatographique. Les colonnes équipant le chromatographe en phase gazeuse et les pressions du gaz d'alimentation (gaz vecteur) sont les suivantes :
 - 1^{ère} colonne SGE, phase : apolaire BP 1, longueur : 50m, diamètre interne : 0,22mm, épaisseur de film : 1µm
 - Pression en tête de préconcentrateur ATD lue à 41psi considérée comme étant égale à la pression en tête de colonne
 - 2^{ème} colonne Varian, phase Al₂O₃/Na₂SO₄, longueur : 50m, diamètre interne : 0,32mm, épaisseur de film : 5µm
 - Pression au point milieu lue à 16,2psi considérée comme étant la pression en sortie de colonne BP1 et en tête de colonne Al₂O₃
- Mesure et réglage des différents débits : débits d'alimentation des FID, débits « d'inlet split » et « d'outlet split » et débit de balayage de la membrane Nafion (dispositif permettant l'assèchement de l'échantillon avant son introduction dans le piège de préconcentration). L'ensemble des débits est rassemblé dans le tableau I.

Tableau I : débits des différents gaz d'alimentation du préconcentrateur et du chromatographe en phase gazeuse

Débits mesurés		Valeur mesurée (mL/min)	Valeur ajustée (mL/min)
FID A (Composés lourds)	Hydrogène	45,5	idem
	Air	425	445
	Colonne A	1,7	idem
FID B (Composés légers)	Hydrogène	44,6	Idem
	Air	443	idem
	Colonne B	2,1	idem
« outlet split »		5,8	3,1
« inlet split »		/	/
Balayage membrane Nafion		290	200

Le réglage du débit d'« outlet split » est réalisé avec le préconcentrateur en étape de « Standby » de manière à faciliter ce réglage, il conviendra par la suite de vérifier la valeur de ce débit avec un fonctionnement « normal » de l'analyseur et en l'occurrence lors de l'étape d'injection de l'échantillon dans le dispositif d'analyse chromatographique.

- Vérification des signaux électriques des deux FID :

$$V_{FIDB} = 0,3\text{mV} \text{ et } V_{FIDA} = 0,4\text{mV}$$

Il peut être intéressant de vérifier le niveau de ce signal : un encrassement des FID se traduirait par une augmentation des signaux respectifs des deux FID.

- Mesure du débit « d'outlet split » en étape d'injection de manière à s'assurer de la valeur précédemment réglé : 3,32mL/min.
- Modification de la programmation de température des colonnes analytiques. En effet, lors de l'observation des chromatogrammes obtenus lors de l'analyse du mélange gazeux étalon réalisée antérieurement à notre intervention, il s'avère que les temps de rétention des derniers composés élués visés (les triméthyl benzènes) sont relativement longs (de l'ordre de 42 minutes). La programmation de température va donc être modifiée de manière à accélérer l'élution des composés. La programmation de température introduite est la suivante : 40°C pendant 9 minutes, puis chauffage à 7°C/minute jusque 170°C, puis chauffage à 15°C/minute jusque 200°C et maintien à 200°C pendant 12 minutes soit une durée totale d'analyse chromatographique de 41,57 minutes.
- Avec cette programmation de température qui permet une élution plus rapide de l'ensemble des composés, il apparaît que les composés les plus lourds des composés légers (ceux dont les temps de rétention sont les plus longs sur la colonne Al₂O₃) : les pentènes, sont élués sur la colonne BP1 permettant la séparation des composés lourds. Il convient donc d'allonger le temps de

commutation de manière à ce que les premiers composés élués sur la colonne BP1 (les pentènes) soient élués sur la colonne Al_2O_3 . Ce temps de commutation est donc modifié de 6,5 minutes à 8,3 minutes.

- Suite à l'optimisation de l'ensemble de ces paramètres d'analyse chromatographique, il en résulte que l'éluion de composés légers (de 2 à 5 atomes de carbone) est assurée à l'aide de la colonne adaptée à la séparation optimale de ces composés : la colonne $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$, tandis que la séparation des composés les plus lourds est, elle aussi, réalisée sur une colonne adaptée à la séparation optimale de ces composés : la colonne BP1.

L'ensemble des paramètres de fonctionnement du Turbo Matrix ATD est rassemblé dans le tableau II.

**Tableau II : Paramètres d'utilisation
du TurboMatrix ATD du GIERSA Pôle Lyonnais en mode on-line**

<u>Température</u>	Vanne : 225°C Cartouche : 200°C Ligne de transfert : 250°C Piège : (prélèvement : -30°C) (injection : 300°C)
<u>Timing</u>	Purge de la cartouche : 1 min Temps de désorption de la cartouche : 1 min Temps de désorption du piège : 15 min Durée d'échantillonnage : 30 min Durée du cycle : 60 min
<u>Option</u>	Pression d'entrée : 41 psi Nombre de cycles : 99 Mode opératoire : on-line Diviseur d'entrée : non validé Diviseur de sortie : validé
<u>Pneumatics</u>	Débit de désorption de la cartouche : <2mL/min Diviseur de sortie : 3,3 mL/min Pression d'entrée : 32,3 psi Débit pompe (en mode on-line) : 20 mL/min

Nuit du 18 au 19 octobre 2004

L'analyseur est placé toute la nuit en analyse en mode on-line du mélange gazeux étalon Air Products du GIERSA à des concentrations de l'ordre de la ppb (Ref : 10000316562) dont la composition est indiquée dans le tableau III. Ces analyses sont réalisées avec plusieurs objectifs :

- évaluer la répétabilité de la réponse de l'analyseur pour les composés contenus dans la bouteille étalon
- permettre l'étalonnage de l'analyseur
- présenter l'établissement des cartes de contrôle de l'analyseur afin de vérifier sa stabilité dans le temps

Tableau III : Composition de la bouteille étalon Air PRODUCTS du GIERSA Pôle Lyonnais (Référence : 10000316562)

Composé	Teneur (ppb)
éthane	15,0
éthylène	15,0
propane	10,0
propène	5,0
isobutane	5,0
butane	10,0
acétylène	10,0
trans-2-butène	1,0
1-butène	1,0
cis-2-butène	1,0
isopentane	10,0
pentane	5,0
1,3-butadiène	1,0
trans-2-pentène	1,0
1-pentène	1,0
cis-2-pentène	1,0
isoprène	1,0
1-hexène	1,0
hexane	5,0
benzène	5,0
isooctane	1,0
heptane	5,0
toluène	5,0
octane	1,0
éthyl benzène	1,0
para+méta-xylène	2,0
ortho-xylène	1,0
1,3,5-triméthyl benzène	1,0
1,2,4-triméthyl benzène	1,0
1,2,3-triméthyl benzène	0,9

Mardi 19 octobre 2004

- Présentation de la méthode de détermination du volume de perçage, analyse de différents volumes du mélange gazeux étalon 31 COV Air Products :

Numéro de l'injection	Volume échantillonné	Numéro du chromatogramme
Injections 2 à 14 (essai répétabilité)	600mL	OCT_.006 à OCT_.018
Injection 15	200mL	OCT_.019
Injection 16	200mL	OCT_.020
Injection 17	400mL	OCT_.025
Injection 18	400mL	OCT_.026
Injection 19	600mL	OCT_.027
Injection 20	600mL	OCT_.028
Injection 21	700mL	OCT_.029

- Exploitation des chromatogrammes obtenus pour les analyses des différents volumes du gaz étalon échantillonné au fur et à mesure des acquisitions. Il est à noter qu'il a été nécessaire d'analyser de nouveau un volume de 600mL de gaz étalon à deux reprises et non d'utiliser (comme cela était prévu à l'origine) les résultats obtenus au cours de la nuit précédente car le débit d' « outlet split » avait varié et entraînait donc une modification de la surface des pics obtenus pour ce volume.
- Tracé des courbes aire de pic = f(volume échantillonné) au fur et à mesure de l'acquisition des données chromatographiques dans le but de vérifier que le volume échantillonné choisi (600mL) est inférieur au volume de perçage et par conséquent que la rétention est quantitative pour l'ensemble des COV visés.

***Constat :** Toutes les courbes obtenues sont des droites mettant en évidence un volume de perçage supérieur à 600mL pour les 31 COV visés.*

- Exploitation des chromatogrammes obtenus lors des 14 injections du mélange gazeux étalon Air Products : calcul de la surface moyenne et du coefficient de variation pour chacun des COV.
- La détermination des coefficients de variation pour chacun des composés présents dans le mélange gazeux étalon va permettre d'établir la répétabilité de l'analyseur. Pour évaluer la répétabilité de l'analyseur, les résultats de la première analyse réalisée à la suite des différentes modifications des paramètres de fonctionnement a été écartée.

***Constat :** pour la majorité des composés, les coefficients de variation varient :*

- pour les composés légers entre 0,9% (acétylène, trans-2-butène, 1-butène, 1,3-butadiène) et 1,8% (propane). La valeur un peu plus importante obtenue pour le propane s'explique par la présence d'un épaulement à la fin du pic chromatographique.
- pour les composés lourds entre 0,9% (benzène, heptane, para-xylène...) et 3,3% (1-hexène).

➤ Présentation des différentes techniques d'étalonnage possibles et des différents coefficients de réponse utilisables :

- étalonnage à partir des coefficients de réponse pratique en utilisant comme relation :

$$K_{\text{composé } i} = \text{aire moyenne}_{\text{composé } i} / \text{Teneur nominale}_{\text{composé } i}$$

Dans le cas de l'utilisation de cette technique d'étalonnage, la valeur de la concentration certifiée par le fabricant est considérée comme étant la valeur vraie. Compte tenu des écarts parfois importants observés pour certains mélanges gazeux étalon, il a été préféré, jusqu'aujourd'hui, l'utilisation d'un ou deux composés dit « composés de référence » pour réaliser l'étalonnage des analyseurs de COV spécifiques.

- étalonnage à partir des coefficients de réponse pratiques pour un composé dit "composé de référence" et calcul des coefficients de réponse théoriques (théorie de détection des composés d'une même famille par un détecteur FID) pour les autres composés à partir du coefficient de réponse pratique du composé de référence. Pour la détermination du coefficient de réponse du composé de référence deux possibilités sont envisageables :

- détermination du coefficient de réponse du FID à partir de la seule réponse expérimentale du propane à l'aide d'une bouteille étalon propane certifiée par un fournisseur accrédité par le COFRAC selon la norme ISO 17025 (mélange étalon qu'il sera nécessaire de diluer). Cette méthode est celle utilisée à l'EMD car elle permet d'assurer la meilleure exactitude. Cependant elle nécessite l'utilisation d'un étalon de travail pour une application sur le terrain.

- détermination des coefficients de réponse de chacun des FID à l'aide de deux composés (un composé de référence pour chacun des deux FID) choisis dans un mélange gazeux étalon multiconstituants certifié dont dispose le réseau. Outre la détermination des coefficients de réponse, l'utilisation des bouteilles multicomposés est indispensable notamment pour l'analyse qualitative préliminaire qui permet l'identification des composés par leur temps de rétention.

➤ Détermination des coefficients de réponse pour l'ensemble des COV visés à l'aide du mélange gazeux Air Products

- Détermination du coefficient de réponse pratique pour les deux composés qui seront choisis comme référence pour chacun des deux FID : le propane pour le FID B permettant la détection des COV légers (colonne Plot $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$) et le benzène pour le FID permettant la détection des COV lourds (colonne BP1). Calcul des coefficients selon la relation :

$$K_{\text{propane}} = \text{aire moyenne}_{\text{propane}} / \text{Teneur nominale}_{\text{propane}}$$

$$K_{\text{benzène}} = \text{aire moyenne}_{\text{benzène}} / \text{Teneur nominale}_{\text{benzène}}$$

- Etablissement des coefficients de réponse pour l'ensemble des 31 COV visés à partir du coefficient de réponse pratique du propane et du benzène et des nombres de carbone effectifs.
 - Insertion des coefficients de réponse dans la méthode de calibration
- Calcul des concentrations des 31 COV dans le mélange gazeux étalon utilisé à l'aide des coefficients de réponse déterminés précédemment et du résultat des analyses de ce gaz étalon réalisées la nuit précédente.

Constat : Lorsque les concentrations calculées à l'aide des coefficients de réponse (coefficient de réponse pratique des composés de référence + nombre de carbone effectif de la molécule) sont comparées aux teneurs nominales dans la bouteille, plusieurs remarques peuvent être faites :

- *Pour les composés légers une bonne correspondance est observée pour la majorité des composés (écarts inférieurs 7%). Les écarts les plus importants sont observés pour :*
 - *le butane et les pentènes (trans-2-pentène, 1-pentène et cis-2-pentène) pour qui une sur-évaluation des teneurs entre 11 et 15% est observée. Ces écarts restent cependant inférieurs à la précision donnée par le fabricant (20%).*
 - *l'acétylène pour qui une concentration sensiblement plus faible que la teneur certifiée (-29%). Il est avéré aujourd'hui (au travers de différentes études) que ce composé est particulièrement difficile à stabiliser dans les mélanges gazeux étalon.*
 - *Pour les composés lourds, les écarts restent généralement inférieurs à 11%, mais pour quelques COV des écarts sensiblement plus importants sont mesurés :*
 - *Le 1-hexène et le para+méta-xylène pour qui une sous-évaluation de 16% a été observée, mais les écarts restent inférieurs à la précision de 20% donnée par le fabricant.*
 - *Les triméthyl benzènes pour lesquels les écarts sont compris entre – 22 et –37%. Les composés de la famille des triméthyl benzènes sont souvent sous-estimés par rapport aux teneurs nominales certifiées par le fabricant. Ce phénomène est vraisemblablement lié en partie au phénomène d'adsorption des composés les plus lourds sur les parois de la bouteille.*
- Mise en place d'un exemple de carte de contrôle pour quelques COV visés présents dans la bouteille Air Products et analysés.
- Présentation générale des fonctions du logiciel TotalChrom permettant de réaliser une analyse avec établissement des méthodes d'analyse chromatographiques, des méthodes d'intégration des chromatogrammes, édition d'un rapport d'analyse, mise en place d'une séquence d'acquisition.
- Présentation de la fonction " Summary " du logiciel TotalChrom permettant l'agglomération des fichiers issus de l'identification et de la quantification des pics relatifs aux COV visés et permettant la validation des données (au travers du suivi

des temps de rétention en fonction du temps) et l'exploitation des données (au travers du suivi des concentrations en fonction du temps).

Nuit du 19 au 20 octobre 2004

Analyse d'air zéro humide issu de deux canisters remplis d'air zéro humide et certifiés au laboratoire COV de l'EMD (teneurs résiduelles des 31 COV visés < 0,02ppb) en vue de la détermination des limites de détection.

Mercredi 20 octobre 2004

- Présentation des deux techniques de détermination des limites de détection utilisables :
 - la technique statistique de détermination des limites de détection, à partir de l'analyse d'un étalon à des concentrations proches de la limite de détection (analyse répétée un nombre de fois statistiquement représentatif) et de l'utilisation de l'écart type des teneurs déterminées et du paramètre de Student.
 - la technique généralement utilisée en chromatographie en phase gazeuse (un composé est considéré comme détectable si le signal qui le représente permet d'avoir un rapport Signal/Bruit supérieur ou égal à 3).
- Présentation du principe de détermination des limites de détection à partir de l'analyse de l'air zéro des canisters et de l'exploitation des chromatogrammes correspondants.
- En outre les limites de détection pour certains composés seront déterminées par le bruit du détecteur et le fait que leur signal est inférieur à trois fois le bruit de fond, pour d'autres composés la présence de ces composés dans le blanc va fixer leurs limites de détection. Pour ces derniers composés, leur présence dans le blanc peut avoir plusieurs origines : mauvaise qualité de l'air zéro échantillonné, fuite au niveau de l'analyseur ou de la connection du dispositif d'alimentation en air zéro à l'analyseur, pollution liée à l'outil analytique lui-même.
- Exploitation des chromatogrammes obtenus au cours de la nuit d'analyse d'air zéro humide, détermination des limites de détection intrinsèques de l'outil analytique et valeurs des composés dans le blanc. Il convient de bien distinguer ces deux valeurs qui sont révélatrices de performances de l'analyseur fondamentalement différentes : la limite de détection intrinsèque (déterminée lors de notre intervention sur site à partir du rapport signal/bruit) est représentative des performances analytiques de l'outil, contrairement à la valeur d'un composé dans le blanc qui peut être liée à une pollution de l'outil analytique (relargage de certains composés par la vanne Valco, présence de certains composés liée à l'utilisation de la membrane Nafion comme moyen de dessiccation de l'échantillon, ...)

Constat : Deux types de remarques peuvent être faite selon qu'il s'agisse des limites de détection intrinsèques ou des limites de détection pratiques :

- *En ce qui concerne les limites de détection intrinsèques :*

- *pour les COV légers, les limites de détection sont de l'ordre de 20ppt à l'exception des composés les plus légers tels que éthane, éthylène, propane et propène pour lesquelles elles sont respectivement de 120, 75, 70 et 45ppt. Ces valeurs sont relativement importantes pour les composés les plus légers mais comme ces composés sont également présents dans l'air ambiant à des concentrations relativement importantes, les limites de détection obtenues devraient permettre une quantification de ces composés dans l'air ambiant.*
 - *pour les COV lourds, les limites de détection sont de l'ordre de 10 à 20 ppt selon les composés ce qui est cohérent avec ce qui est généralement obtenu avec cet outil analytique.*
 - *En ce qui concerne les concentrations en COV dans le blanc, il apparaît plusieurs composés à des concentrations relativement importantes : 200 ppt en éthane, 530 ppt en éthylène, 85 ppt en propane, 360 ppt en propène, 115 ppt en benzène, 40 ppt en toluène...*
- Il est important de noter la présence à des concentrations relativement importantes de COV légers. Cette présence peut avoir pour origine un défaut d'étanchéité au niveau de la connection des canisters à l'outil analytique. Afin d'écarter ou de valider cette hypothèse, deux analyses d'air zéro issu du générateur d'air du GIERSA en place dans la station de mesure ont été conduites. Les résultats présentés dans le tableau V mettent en évidence l'apparition de plusieurs COV (isobutane, butane trans-2-butène...) dont l'origine est vraisemblablement le générateur d'air zéro, la disparition de certains composés (toluène, octane, para+méta-xylène) dont l'origine est vraisemblablement le défaut d'étanchéité de la connectique et en dernier lieu la stagnation des concentrations de plusieurs COV légers qui nous entraîne à penser qu'une possible fuite au niveau de l'analyseur pourrait entraîner l'échantillonnage par cette fuite d'un petit volume d'air ambiant intérieur. Il conviendra de vérifier à l'aide d'un détecteur d'Hélium la localisation de cette éventuelle fuite.
 - Les limites de détection pratiques de l'analyseur seront par conséquent soient les limites de détection intrinsèques (quantifiées comme étant un signal supérieur à trois fois le bruit de fond) soit la teneur du composé dans le blanc lié à l'analyseur lui même.
 - L'analyseur est placé en analyse d'air ambiant extérieur afin de disposer de quelques chromatogrammes en vue de préparer une méthode d'identification automatique.
 - Exploitation d'un chromatogramme d'air ambiant et présentation de la technique d'identification des pics correspondants aux 31 composés visés à partir de la superposition d'un chromatogramme d'air ambiant et d'un chromatogramme correspondant à l'analyse d'un mélange gazeux étalon.
 - Repérage des pics correspondants aux composés visés sur le chromatogramme et établissement d'une empreinte chromatographique.

- Présentation de la méthode d'identification automatique des pics avec :
 - choix des fenêtres d'identification
 - choix des pics de référence à considérer
- Etablissement de la méthode d'identification automatique des pics avec une méthode dédiée à l'identification des COV légers élués sur la colonne PlotAl₂O₃/Na₂SO₄ et détectés par le FID B et une seconde méthode dédiée à l'identification des COV lourds élués sur la colonne PE1 et détectés par le FID A.

Dans la méthode d'identification, introduction pour chacun des composés :

 - du temps de rétention de référence
 - de la fenêtre d'identification
 - du composé de référence
 - du choix : pic le plus grand ou non

Nuit du 20 au 21 octobre 2004 mars 2002

L'analyseur est placé en analyse d'air ambiant extérieur toute la nuit de manière à disposer d'un certain nombre de chromatogrammes permettant de vérifier la robustesse de la méthode d'identification automatique mise en place au cours de la journée.

Jeudi 21 octobre 2004

- Utilisation de la fonction Summary du logiciel Turbochrom permettant l'agglomération des fichiers issus de l'identification et de la quantification des pics relatifs aux COV visés et permettant la validation et l'exploitation des données à l'aide d'un logiciel de type EXCEL.
- Présentation de la méthode de validation des données à partir du tracé des temps de rétention en fonction de la date et heure d'analyse, intérêt de cette méthode pour détecter les éventuelles erreurs d'identification (une erreur d'identification apparaît sur ces courbes sous forme d'un décrochement de la courbe).
- Optimisation de la méthode d'identification automatique des pics avec la vérification de la bonne identification pour les dernières analyses d'air ambiant obtenus, mise en forme du format du rapport.
- Mise en place d'un filtre en acier inoxydable en tête de ligne de prélèvement.

ANNEXE III

RESULTATS DE LA CIRCULATION DE CANISTERS « ETALON »

ANNEXE II : Tableau AII-1 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant A

Composé	CANISTER TOCAN 1046 envoyé à A - Analyse à l'EMD		canister envoyé à A		canister TOCAN 1046 - Analyse A					écart relatif A-EMD %
	Concentration début (avant envoi) analysé le 22/09/03 sept03.028 ppbv	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 20/10/03 oct03.087 ppbv	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbv	écart (fin-début)/moyenne %	injection1 10/10/2003 ppb	injection 2 10/10/2003 ppb	injection3 10/10/2003 ppb	moyenne des 3 analyses 10/10/2003 ppb	CV des 3 analyses %	
éthane	5,11	5,26	5,18	2,9	8,27	8,61	8,44	8,44	2,0	63
éthylène	5,45	5,69	5,57	4,3	8,27	8,14	7,64	8,02	4,1	43,9
propane	5,38	5,52	5,45	2,4	7,03	7,28	7,28	7,20	2,0	32,1
propène	5,33	5,43	5,38	1,8	6,56	6,91	7,02	6,83	3,5	27,0
acétylène	5,25	5,07	5,16	-3,5	6,22	6,62	6,68	6,51	3,8	26
isobutane	5,45	5,63	5,54	3,1	2,62	2,85	3,09	2,85	8,2	-48,5
n-butane	5,56	5,65	5,61	1,5	2,50	2,69	3,01	2,73	9,4	-51
trans-but-2-ène	5,42	5,53	5,47	2,0	2,53	2,90	3,13	2,85	10,6	-47,8
but-1-ène	5,87	5,97	5,92	1,7	2,49	2,93	3,18	2,87	12,2	-51,6
cis-but-2-ène	6,07	6,15	6,11	1,2	2,66	2,95	3,20	2,94	9,2	-51,9
isopentane	4,06	4,10	4,08	0,9	1,69	1,78	1,85	1,77	4,5	-57
n-pentane	4,23	4,29	4,26	1,5	1,83	2,03	2,03	1,96	5,9	-54
1,3-butadiène	5,43	5,51	5,47	1,4	2,48	2,65	2,89	2,67	7,7	-51,1
trans-pent-2-ène	4,46	4,47	4,46	0,1	1,74	1,91	2,02	1,89	7,5	-58
1-pentène	3,93	3,99	3,96	1,6	1,65	1,80	1,93	1,79	7,8	-55
cis-pent-2-ène	4,43	4,34	4,39	-2,2	1,79	1,82	2,06	1,89	7,8	-57
isoprène	4,12	3,98	4,05	-3,5	3,45	3,77	4,75	3,99	17,0	-2
2-méthylpentane	4,43	4,49	4,46	1,3						
3-méthylpentane	4,51	4,47	4,49	-0,9						
hex-1-ène	4,50	4,46	4,48	-0,8	3,77	4,18	4,53	4,16	9,1	-7,1
n-hexane	4,32	4,37	4,34	1,3	4,08	4,33	4,65	4,35	6,6	0,2
benzène	4,40	4,51	4,45	2,5	3,79	4,15	4,50	4,15	8,6	-6,9
isooctane	4,56	4,60	4,58	0,8	5,63	6,03	6,34	6,00	5,9	31,0
n-heptane	4,50	4,55	4,52	1,0	5,95	6,38	6,73	6,35	6,1	40,5
toluène	4,20	4,25	4,22	1,3	5,69	6,18	6,47	6,11	6,4	44,8
n-octane	4,39	4,43	4,41	0,9	7,27	7,73	7,80	7,60	3,8	72,4
éthylbenzène	4,08	4,15	4,11	1,8	6,46	6,96	7,17	6,86	5,3	66,8
m,p-xylène	4,04	4,12	4,08	2,0	7,07	7,54	7,62	7,41	4,0	81,7
o-xylène	3,76	3,85	3,80	2,4	6,50	7,01	7,05	6,85	4,5	80,3
n-nonane	0,80	0,81	0,80	1,9						
1,3,5-triméthylbenzène	0,73	0,76	0,74	2,9	1,19	1,24	1,22	1,22	2,1	63,4
1,2,4-triméthylbenzène	0,69	0,72	0,70	3,7	1,04	1,12	1,08	1,08	3,7	53,4
1,2,3-triméthylbenzène	0,69	0,72	0,71	4,8	1,08	1,19	1,08	1,14	5,6	61

ANNEXE II : Tableau AII-2 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant B

Composé	CANISTER ECO 38005 envoyé à B - Analyse à l'EMD		canister envoyé à B		canister ECO 38005 - Analyse B				écart relatif B-EMD	
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	écart (fin-début)/moyenne		injection1	injection 2	injection3	moyenne des 3 analyses		CV des 3 analyses
	analysé le 22/09/03 sept03.028 ppbV	analysé le 20/10/03 oct03.087 ppbV	%	%	03/10/2003 ppb	03/10/2003 ppb	03/10/2003 ppb	03/10/2003 ppb		%
éthane	5,11	5,27	5,19	3,0	5,93	5,76	5,76	5,82	1,7	12
éthylène	5,84	5,59	5,72	-4,4	6,24	6,08	6,05	6,12	1,7	7,1
propane	5,54	5,59	5,57	1,0	5,83	5,68	5,67	5,73	1,6	2,9
propène	5,45	5,48	5,47	0,6	5,61	5,45	5,47	5,51	1,6	0,8
acétylène	5,17	5,36	5,26	3,6	4,64	4,45	4,42	4,50	2,6	-14
isobutane	5,59	5,68	5,64	1,6	5,47	5,48	5,68	5,54	2,2	-1,6
n-butane	5,82	5,71	5,76	-1,9	5,51	5,54	5,60	5,55	0,8	-4
trans-but-2-ène	5,30	5,60	5,45	5,5	5,54	5,64	5,72	5,64	1,6	3,4
but-1-ène	6,58	5,95	6,26	-9,9	5,63	5,76	5,84	5,74	1,9	-8,4
cis-but-2-ène	6,41	6,18	6,29	-3,6	5,93	5,91	6,02	5,96	1,0	-5,3
isopentane	4,25	4,10	4,18	-3,6	3,68	3,68	3,70	3,69	0,4	-12
n-pentane	4,41	4,31	4,36	-2,2	3,81	3,68	3,92	3,80	3,1	-13
1,3-butadiène	5,99	5,70	5,84	-5,0	5,33	5,50	5,59	5,47	2,4	-6,3
trans-pent-2-ène	4,55	4,52	4,54	-0,8	3,63	3,70	3,76	3,70	1,8	-19
1-pentène	4,19	4,05	4,12	-3,2	3,38	3,49	3,58	3,48	2,9	-16
cis-pent-2-ène	4,44	4,39	4,41	-1,1	3,58	3,67	3,80	3,68	3,0	-17
isoprène	4,13	4,04	4,09	-2,1	3,30	3,25	3,45	3,34	3,1	-18
2-méthylpentane	4,58	4,49	4,53	-2,0						
3-méthylpentane	4,65	4,54	4,60	-2,4						
hex-1-ène	4,66	4,53	4,60	-2,6	4,27	4,32	4,20	4,26	1,4	-7,2
n-hexane	4,45	4,37	4,41	-1,9	4,19	4,14	4,14	4,15	0,8	-5,9
benzène	4,58	4,50	4,54	-1,9	4,12	4,19	4,19	4,17	0,9	-8,2
isooctane	4,68	4,58	4,63	-2,0	4,57	4,54	4,58	4,56	0,5	-1,4
n-heptane	4,60	4,52	4,56	-1,7	4,57	4,55	4,53	4,55	0,4	-0,2
toluène	4,32	4,21	4,27	-2,5	4,30	4,37	4,36	4,34	0,9	1,9
n-octane	4,41	4,41	4,41	0,0	4,46	4,58	4,48	4,51	1,4	2,2
éthylbenzène	4,19	4,11	4,15	-2,0	4,23	4,37	4,39	4,33	1,9	4,2
m,p-xylène	4,16	4,07	4,11	-2,1	4,22	4,33	4,35	4,30	1,6	4,5
o-xylène	3,89	3,81	3,85	-2,1	3,87	4,06	3,92	3,95	2,6	2,6
n-nonane	0,81	0,80	0,81	-0,8						
1,3,5-triméthylbenzène	0,76	0,75	0,75	-1,0	0,82	0,77	0,72	0,77	6,6	2,1
1,2,4-triméthylbenzène	0,72	0,70	0,71	-2,5	0,76	0,63	0,73	0,71	9,6	0,2
1,2,3-triméthylbenzène	0,72	0,83	0,78	14,7	1,38	0,96	0,93	0,94	26,9	22

ANNEXE II : Tableau AII-3 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant C

Composé	canister TOCAN 1052 envoyé à C - Analyse à l'EMD			canister TOCAN 1052 - Analyse C		écart relatif C-EMD %				
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/09/03	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 6/10/03	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV	écart (fin-début)/moyenne %	injection1 26/09/2003 ppb		injection2 26/09/2003 ppb	injection3 26/09/2003 ppb	moyenne des 3 analyses 26/09/2003 ppb	CV des 3 analyses %
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb		ppb	ppb	ppb	%
éthane	5,07	5,13	5,10	1,1	5,63	5,46	5,67	5,59	2,0	9,6
éthylène	5,31	5,33	5,32	0,5	5,71	5,60	5,70	5,67	1,1	6,6
propane	5,29	5,30	5,29	0,1	4,93	5,04	5,28	5,08	3,5	-4,0
propène	5,16	5,21	5,18	0,9	5,17	5,16	5,06	5,13	1,2	-1,1
acétylène	5,15	4,95	5,05	-3,9	4,08	4,11	4,02	4,07	1,1	-19
isobutane	5,26	5,37	5,31	2,1	5,78	5,78	5,72	5,76	0,6	8,4
n-butane	5,38	5,49	5,44	1,9	5,60	5,47	5,55	5,54	1,2	2
trans-but-2-ène	5,24	5,30	5,27	1,1	5,49	5,50	5,38	5,46	1,2	3,5
but-1-ène	5,69	5,70	5,70	0,2	5,51	5,51	5,54	5,52	0,3	-3,1
cis-but-2-ène	5,86	5,88	5,87	0,4	5,78	5,96	5,90	5,88	1,6	0,2
isopentane	3,95	3,94	3,94	-0,3	4,12	4,18	4,14	4,15	0,7	5,1
n-pentane	4,13	4,09	4,11	-0,9	4,43	4,46	4,30	4,40	1,9	7,0
1,3-butadiène	5,25	5,28	5,27	0,6	5,39	5,53	5,40	5,44	1,4	3,2
trans-pent-2-ène	4,32	4,20	4,26	-2,7	4,50	4,59	4,52	4,54	1,0	6,5
1-pentène	3,65	3,61	3,63	-1,1	4,26	4,34	4,32	4,31	1,0	19
cis-pent-2-ène	4,25	4,14	4,20	-2,5	4,36	4,40	4,37	4,38	0,5	4,3
isoprène	3,95	3,73	3,84	-5,6	4,00	3,97	3,95	3,97	0,6	3,4
2-méthylpentane	4,28	4,26	4,27	-0,5	4,93	4,97	4,93	4,94	0,5	14
3-méthylpentane	4,36	4,32	4,34	-1,0	4,76	4,88	4,77	4,80	1,4	15
hex-1-ène	4,37	4,31	4,34	-1,3	4,81	4,91	4,79	4,84	1,3	13
n-hexane	4,19	4,14	4,17	-1,2	4,97	5,02	4,99	4,99	0,5	14
benzène	4,29	4,26	4,28	-0,8	4,92	4,98	4,95	4,95	0,6	14
isooctane	4,42	4,35	4,38	-1,6	4,55	4,55	4,51	4,54	0,5	12
n-heptane	4,37	4,30	4,33	-1,6	4,69	4,72	4,69	4,70	0,4	11
toluène	4,09	4,05	4,07	-1,0	4,35	4,47	4,45	4,42	1,5	12
n-octane	4,26	4,17	4,22	-2,2	4,43	4,58	4,55	4,52	1,8	15
éthylbenzène	3,98	3,94	3,96	-1,1	4,02	4,12	4,20	4,11	2,2	12
m,p-xylène	3,95	3,90	3,92	-1,2	0,74	0,76	0,76	0,75	1,5	7,8
o-xylène	3,67	3,64	3,66	-0,8	0,65	0,72	0,70	0,69	5,2	6,3
n-nonane	0,77	0,73	0,75	-5,4	0,65	0,68	0,67	0,67	2,3	3,2
1,3,5-triméthylbenzène	0,71	0,69	0,70	-3,6						
1,2,4-triméthylbenzène	0,67	0,63	0,65	-5,5						
1,2,3-triméthylbenzène	0,67	0,62	0,65	-7,8						

ANNEXE II : Tableau AII-4 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant D

Composé	canister TOCAN 1052 envoyé à D - Analyse à l'EMD			canister TOCAN 1052 - Analyse D			écart relatif D-EMD %		
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/09/03	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 6/10/03	Concentration EMD moyenne (début-fin)	injection1 26/09/2003	injection 2 26/09/2003	injection3 26/09/2003		moyenne des 3 analyses 26/09/2003	
	ppbv	ppbv	ppbv	ppb	ppb	ppb		ppb	
éthane	5,07	5,13	5,10	5,65	5,92	5,96	5,84	2,9	15
éthylène	5,31	5,33	5,32	5,99	6,23	5,99	6,07	2,3	14
propane	5,29	5,30	5,29	5,67	5,44	5,32	5,48	3,2	3,5
propène	5,16	5,21	5,18	5,45	5,53	5,76	5,58	2,9	7,6
acétylène	5,15	4,95	5,05	4,29	4,35	4,35	4,33	0,8	-14
isobutane	5,26	5,37	5,31	5,62	5,70	5,75	5,69	1,2	7,1
n-butane	5,38	5,49	5,44	5,80	5,76	5,75	5,77	0,5	6,2
trans-but-2-ène	5,24	5,30	5,27	5,74	5,88	5,76	5,79	1,3	9,9
but-1-ène	5,69	5,70	5,70	5,61	5,87	5,67	5,72	2,4	0,3
cis-but-2-ène	5,86	5,88	5,87	6,26	6,26	6,27	6,26	0,1	6,8
isopentane	3,95	3,94	3,94	3,95	3,97	3,95	3,96	0,3	0,3
n-pentane	4,13	4,09	4,11	4,14	4,14	4,11	4,13	0,4	0,5
1,3-butadiène	5,25	5,28	5,27	5,77	5,89	5,75	5,80	1,3	10
trans-pent-2-ène	4,32	4,20	4,26	4,49	4,37	4,35	4,40	1,7	3,3
1-pentène	3,65	3,61	3,63	3,81	3,63	3,69	3,71	2,5	2,2
cis-pent-2-ène	4,25	4,14	4,20	4,46	4,33	4,48	4,42	1,8	5,4
isoprène	3,95	3,73	3,84	3,21	3,17	3,12	3,17	1,4	-18
2-méthylpentane	4,28	4,26	4,27						
3-méthylpentane	4,36	4,32	4,34						
hex-1-ène	4,37	4,31	4,34	4,85	4,87	4,82	4,85	0,5	12
n-hexane	4,19	4,14	4,17	4,62	4,73	4,68	4,68	1,2	12
benzène	4,29	4,26	4,28	4,71	4,72	4,78	4,74	0,8	11
isooctane	4,42	4,35	4,38	4,86	4,88	4,80	4,85	0,9	11
n-heptane	4,37	4,30	4,33	4,89	4,91	4,83	4,88	0,9	13
toluène	4,09	4,05	4,07	4,55	4,60	4,53	4,56	0,8	12
n-octane	4,26	4,17	4,22	4,86	4,92	4,89	4,89	0,6	16
éthylbenzène	3,98	3,94	3,96	4,34	4,48	4,42	4,41	1,6	11
m,p-xylène	3,95	3,90	3,92	4,38	4,74	4,72	4,61	4,4	18
o-xylène	3,67	3,64	3,66	4,07	4,23	4,25	4,18	2,4	14
n-nonane	0,77	0,73	0,75						
3,5-triméthylbenzène	0,71	0,69	0,70	0,78	0,81	0,83	0,81	3,1	15
2,4-triméthylbenzène	0,67	0,63	0,65	0,82	0,87	0,80	0,83	4,3	28
2,3-triméthylbenzène	0,67	0,62	0,65	0,74	0,83	0,79	0,79	5,7	22

ANNEXE II : Tableau AII-5 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant E

Composé	CANISTER SILCOCAN 1162 envoyé à E - Analyse à l'EMD			canister envoyé à E écart (fin-début)/moyenne %	canister SILCOCAN 1162 - Analyse E					écart relatif E-EMD %
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/09/03 ppbv	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 20/10/03 ppbv	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbv		injection1 02/10/2003 ppb	injection 2 02/10/2003 ppb	injection3 02/10/2003 ppb	moyenne des 3 analyses 02/10/2003 ppb	CV des 3 analyses %	
éthane	5,13	5,15	5,14	0,3	4,19	4,15	3,94	4,09	3,4	-20
éthylène	5,54	5,48	5,51	-1,1	4,64	4,39	4,46	4,49	2,9	-18,4
propane	5,29	5,45	5,37	2,9	5,08	4,81	4,88	4,92	2,9	-8,3
propène	5,26	5,40	5,33	2,5	4,75	4,83	4,65	4,74	1,9	-11,0
acétylène	5,37	5,20	5,29	-3,2	3,52	3,47	3,30	3,43	3,3	-35
isobutane	5,40	5,69	5,54	5,3	5,71	5,63	5,67	5,67	0,7	2,3
n-butane	5,55	5,72	5,63	3,0	5,96	5,95	5,92	5,94	0,4	5
trans-but-2-ène	5,52	5,61	5,56	1,7	6,14	5,95	6,08	6,06	1,6	8,9
but-1-ène	5,84	6,03	5,94	3,3	5,91	5,78	5,80	5,83	1,2	-1,7
cis-but-2-ène	6,11	6,21	6,16	1,7	6,51	6,42	6,47	6,47	0,7	5,0
isopentane	4,07	4,09	4,08	0,6	4,24	4,17	4,30	4,24	1,5	4
n-pentane	4,24	4,29	4,27	1,2	4,42	4,41	4,41	4,41	0,2	3
1,3-butadiène	5,43	5,56	5,49	2,2	5,48	5,48	5,83	5,60	3,6	1,9
trans-pent-2-ène	4,48	4,51	4,50	0,7	4,27	4,20	4,18	4,22	1,1	-6
1-pentène	3,76	4,03	3,89	7,0	3,65	3,58	3,50	3,58	2,1	-8
cis-pent-2-ène	4,41	4,38	4,39	-0,8	3,89	3,96	3,83	3,89	1,7	-11
isoprène	4,10	4,05	4,08	-1,2	3,06	3,07	3,12	3,08	1,1	-24
2-méthylpentane	4,45	4,46	4,45	0,2						
3-méthylpentane	4,55	4,51	4,53	-1,0						
hex-1-ène	4,52	4,52	4,52	0,1	4,41	4,43	4,39	4,41	0,4	-2,4
n-hexane	4,36	4,33	4,34	-0,7	4,12	4,21	4,13	4,16	1,1	-4,3
benzène	4,47	4,46	4,47	-0,2	4,14	4,02	4,17	4,11	1,9	-8,0
isooctane	4,59	4,54	4,57	-1,0	4,01	3,97	3,95	3,98	0,9	-12,9
n-heptane	4,53	4,49	4,51	-0,9	4,01	3,98	3,95	3,98	0,8	-11,8
toluène	4,21	4,20	4,21	-0,4	3,68	3,66	3,60	3,64	1,2	-13,3
n-octane	4,41	4,38	4,40	-0,8	3,75	3,77	3,68	3,73	1,3	-15,1
éthylbenzène	4,12	4,11	4,12	-0,1	3,52	3,50	3,44	3,49	1,3	-15,3
m,p-xylène	4,09	4,09	4,09	0,0	3,43	3,43	3,33	3,40	1,7	-16,9
o-xylène	3,80	3,80	3,80	0,1	3,24	3,19	3,18	3,20	1,0	-15,7
n-nonane	0,80	0,80	0,80	-0,6						
1,3,5-triméthylbenzène	0,75	0,75	0,75	1,1	0,66	0,66	0,64	0,65	1,5	-12,7
1,2,4-triméthylbenzène	0,70	0,71	0,71	0,9	0,64	0,62	0,63	0,63	1,5	-11,0
1,2,3-triméthylbenzène	0,70	0,74	0,72	5,3	0,64	0,67	0,64	0,65	2,3	-10

ANNEXE II : Tableau AII-6 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant F

Composé	CANISTER TOCAN 1055 envoyé à F - Analyse à l'EMD			canister TOCAN 1055 - Analyse F						écart relatif F-EMD %		
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/09/03 SEPT03.038	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 09/10/03 OCT03.038	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV	écart (fin-début)/moyenne %	inj. 1	inj. 2	inj. 3	inj. 4	inj. 5		moyenne des 5 analyses	CV des 5 analyses %
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb		ppb	%
éthane	5,14	5,04	5,09	-1,9	-	-	-	-	-	-	-	-
éthylène	5,45	5,47	5,46	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-
propane	5,31	5,51	5,41	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-
propène	5,31	5,34	5,33	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
acétylène	5,20	5,07	5,14	-2,6	-	-	-	-	-	-	-	-
isobutane	5,47	5,64	5,55	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-
n-butane	5,57	5,72	5,65	2,7	-	-	-	-	-	-	-	-
trans-but-2-ène	5,44	5,49	5,46	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
but-1-ène	5,88	5,97	5,93	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-
cis-but-2-ène	6,08	6,12	6,10	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
isopentane	4,07	4,05	4,06	-0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
n-pentane	4,23	4,22	4,23	-0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3-butadiène	5,40	5,55	5,47	2,7	-	-	-	-	-	-	-	-
trans-pent-2-ène	4,46	4,37	4,41	-2,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1-pentène	3,76	4,02	3,89	6,8	-	-	-	-	-	-	-	-
cis-pent-2-ène	4,39	4,29	4,34	-2,4	-	-	-	-	-	-	-	-
isoprène	4,08	3,86	3,97	-5,7	-	-	-	-	-	-	-	-
2-méthylpentane	4,42	4,41	4,41	-0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
3-méthylpentane	4,50	4,43	4,46	-1,5	-	-	-	-	-	-	-	-
hex-1-ène	4,49	4,39	4,44	-2,2	-	-	-	-	-	-	-	-
n-hexane	4,30	4,26	4,28	-1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
benzène	4,37	4,30	4,33	-1,4	4,66	4,33	4,10	4,05	3,74	4,18	8,2	-3,7
isooctane	4,53	4,49	4,51	-1,0	-	-	-	-	-	-	-	-
n-heptane	4,48	4,44	4,46	-0,8	-	-	-	-	-	-	-	-
toluène	4,16	4,20	4,18	1,1	6,41	4,40	4,34	4,49	4,04	4,32	4,5	3,2
n-octane	4,36	4,34	4,35	-0,4	-	-	-	-	-	-	-	-
éthylbenzène	4,04	4,11	4,08	1,7	4,28	4,09	4,07	4,01	3,90	4,07	3,4	-0,2
m,p-xylène	4,00	4,11	4,05	2,5	4,76	4,11	4,04	4,22	3,99	4,22	7,4	4,2
o-xylène	3,74	3,82	3,78	2,2	4,06	3,87	3,75	3,77	3,61	3,81	4,4	0,9
n-nonane	0,79	0,80	0,79	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-triméthylbenzène	0,73	0,76	0,74	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,4-triméthylbenzène	0,68	0,73	0,71	7,1	-	-	-	-	-	-	-	-
1,2,3-triméthylbenzène	0,68	0,74	0,71	7,9	-	-	-	-	-	-	-	-

ANNEXE II : Tableau AII-7 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant G

Composé	CANISTER INERIS 3 envoyé à G - Analyse à l'EMD				écart (fin-début)/ moyenne %	canister INERIS 3 - Analyse G				écart relatif G-EMD %	
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 23/09/03	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 06/10/03	Concentration EMD moyenne (début-fin)	Concentration EMD moyenne des 3 analyses 03/10/2003		injection1 03/10/2003	injection2 03/10/2003	injection3 03/10/2003	moyenne des 3 analyses 03/10/2003		CV des 3 analyses %
	ppbv	ppbv	ppbv	ppbv		ppb	ppb	ppb	ppb		%
éthane	5,26	5,28	5,27	5,24	0,5	4,98	4,97	5,06	3,1	-3,9	
éthylène	5,61	5,59	5,60	5,06	-0,3	4,92	4,76	4,91	3,1	-12	
propane	5,58	5,49	5,54	5,61	-1,5	5,33	5,45	5,47	2,6	-1,3	
propène	5,46	5,37	5,42	5,36	-1,8	4,54	4,40	4,77	10,9	-12	
acétylène	5,57	5,27	5,42	7,50	-5,5	8,02	7,68	7,73	3,4	43	
isobutane	5,62	5,60	5,61	5,57	-0,4	5,26	5,30	5,37	3,2	-4,2	
n-butane	5,73	5,72	5,72	5,75	-0,2	5,49	5,52	5,59	2,5	-2,4	
trans-but-2-ène	5,53	5,44	5,49	5,94	-1,6	5,72	5,72	5,79	2,1	6	
but-1-ène	6,11	5,95	6,03	5,78	-2,7	5,57	5,60	5,65	2,0	-6,2	
cis-but-2-ène	6,23	6,11	6,17	6,21	-1,9	6,51	5,98	6,23	4,2	1	
isopentane	4,15	4,11	4,13	4,20	-0,8	4,03	3,96	4,06	3,0	-1,7	
n-pentane	4,35	4,31	4,33	4,24	-0,9	4,04	4,22	4,16	2,7	-3,7	
1,3-butadiène	5,63	5,42	5,52	6,08	-3,8	5,82	5,92	5,94	2,2	7,6	
trans-pent-2-ène	4,56	4,40	4,48	4,49	-3,5	4,30	4,31	4,37	2,5	-2,6	
1-pentène	3,86	3,94	3,90	4,37	2,0	4,17	4,23	4,26	2,4	9	
cis-pent-2-ène	4,50	4,33	4,42	4,56	-3,8	4,48	4,52	4,52	1,0	2,4	
isoprène	4,18	3,95	4,07	4,42	-5,7	4,26	4,09	4,26	3,8	4,7	
2-méthylpentane	4,42	4,47	4,44	4,55	1,3	4,40	4,26	4,40	3,2	-1,0	
3-méthylpentane	4,41	4,56	4,49	4,70	3,4	4,52	4,35	4,52	3,9	0,8	
hex-1-ène	4,52	4,51	4,51	3,83	-0,3	4,60	4,15	4,19	9,3	-7	
n-hexane	4,42	4,47	4,40	4,38	-1,1	4,27	4,15	4,27	2,6	-3,0	
benzène	4,51	4,48	4,49	4,48	-0,7	4,60	4,30	4,46	3,4	-0,8	
isooctane	4,66	4,61	4,64	4,26	-1,2	4,15	4,01	4,14	3,0	-11	
n-heptane	4,61	4,54	4,58	4,65	-1,5	4,57	4,40	4,54	2,8	-0,9	
toluène	4,27	4,24	4,26	4,58	-0,5	4,48	4,40	4,49	2,0	5,4	
n-octane	4,48	4,43	4,46	4,06	-1,0	3,95	3,90	3,97	2,1	-11	
éthylbenzène	4,14	4,13	4,13	4,32	-0,1	4,19	4,08	4,20	2,8	2	
m,p-xylène	4,10	4,08	4,09	3,63	-0,4	3,65	3,56	3,61	1,3	-12	
o-xylène	3,82	3,83	3,82	3,40	0,0	3,37	3,36	3,38	0,5	-12	
n-nonane	0,81	0,80	0,81	0,70	-1,1	0,71	0,69	0,70	1,0	-14	
1,3,5-triméthylbenzène	0,74	0,74	0,74	0,65	-0,1	0,66	0,66	0,66	1,1	-11	
1,2,4-triméthylbenzène	0,69	0,71	0,70	0,63	3,0	0,65	0,64	0,64	1,4	-9	
1,2,3-triméthylbenzène	0,68	0,70	0,69	0,77	2,6	0,75	0,76	0,75	1,6	9	

ANNEXE II : Tableau AII-8 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant H

Composé	CANISTER INERIS 2 envoyé à H - Analyse à l'EMD			écart (fin-début)/ moyenne	canister INERIS 2 - Analyse H					écart relatif H-EMD
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 23/09/03 ppbV	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 06/10/03 ppbV	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV		injection1 08/10/2003 ppb	injection 2 08/10/2003 ppb	injection3 08/10/2003 ppb	moyenne des 3 analyses 08/10/2003 ppb	CV des 3 analyses %	
éthane	5,11	5,13	5,12	0,5	5,35	5,66	5,77	5,59	3,9	9,2
éthylène	5,48	5,47	5,47	-0,2	5,19	5,43	5,56	5,39	3,4	-1,5
propane	5,36	5,58	5,47	4,0	5,63	5,86	5,99	5,82	3,1	6,6
propène	5,29	5,42	5,36	2,5	5,28	5,44	5,52	5,41	2,2	1,1
acétylène	5,30	5,24	5,27	-1,2	4,12	4,28	5,03	4,48	10,9	-15
isobutane	5,39	5,72	5,55	6,0	4,77	4,91	5,02	4,90	2,5	-12
n-butane	5,51	5,77	5,64	4,6	4,73	4,87	4,37	4,66	5,5	-17
trans-but-2-ène	5,48	5,53	5,50	0,9	4,65	4,79	4,86	4,77	2,3	-13
but-1-ène	5,80	6,04	5,92	4,1	4,81	4,95	5,08	4,95	2,8	-16
cis-but-2-ène	6,06	6,19	6,12	2,2	4,98	5,17	5,31	5,16	3,2	-16
isopentane	4,03	4,10	4,07	1,6	3,36	3,46	3,56	3,46	2,9	-15
n-pentane	4,21	4,27	4,24	1,4	3,56	3,65	3,72	3,64	2,3	-14
1,3-butadiène	5,37	5,63	5,50	4,8	4,74	4,89	5,06	4,90	3,3	-11
trans-pent-2-ène	4,44	4,43	4,43	-0,3	3,62	3,67	3,75	3,68	1,9	-17
1-pentène	3,73	4,07	3,90	8,9	3,30	3,37	3,40	3,36	1,4	-14
cis-pent-2-ène	4,38	4,34	4,36	-0,9	3,41	3,49	3,54	3,48	1,8	-20
isoprène	4,05	3,92	3,98	-3,5	2,91	2,87	3,12	2,97	4,6	-26
2-méthylpentane	4,42	4,44	4,43	0,6	4,21	4,35	4,28	4,28	1,6	-3,4
3-méthylpentane	4,52	4,50	4,51	-0,6	4,26	4,41	4,33	4,33	1,8	-3,9
hex-1-ène	4,49	4,48	4,48	-0,3	4,32	4,51	4,42	4,42	2,1	-1,5
n-hexane	4,32	4,30	4,31	-0,6	4,21	4,32	4,26	4,26	1,4	-1,1
benzène	4,45	4,43	4,44	-0,5	4,36	4,47	4,41	4,41	1,3	-0,6
isooctane	4,55	4,52	4,54	-0,7	4,64	4,78	4,71	4,71	1,4	3,7
n-heptane	4,51	4,47	4,49	-0,8	4,76	4,92	4,84	4,84	1,7	7,8
toluène	4,18	4,21	4,20	0,7	4,48	4,66	4,57	4,57	1,9	8,8
n-octane	4,38	4,37	4,38	-0,4	4,84	5,05	4,95	4,95	2,1	13
éthylbenzène	4,08	4,11	4,10	0,8	4,50	4,71	4,60	4,60	2,2	12
m,p-xylène	4,06	4,10	4,08	1,0	4,56	4,80	4,68	4,68	2,6	15
o-xylène	3,78	3,81	3,79	1,0	4,24	4,46	4,35	4,35	2,5	15
n-nonane	0,79	0,80	0,80	0,5	0,88	0,92	0,90	0,90	2,4	13
1,3,5-triméthylbenzène	0,74	0,75	0,75	1,8	0,81	0,87	0,84	0,84	3,6	13
1,2,4-triméthylbenzène	0,69	0,73	0,71	4,9	0,77	0,83	0,80	0,80	3,8	12
1,2,3-triméthylbenzène	0,70	0,73	0,71	4,7	0,78	0,84	0,81	0,82	3,6	15

ANNEXE IV

**RESULTATS DE LA CIRCULATION DE CANISTERS
« AIR AMBIANT fortes concentrations »**

ANNEXE III : Tableau AIII-1 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations » pour le participant B

Composé	CANISTER ECO 38005 envoyé à B - Analyse à l'EMD			écart (fin-début)/ moyenne	canister TOCAN 1055 - Analyse B				écart relatif B-EMD
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 21/01/04 dec03,058	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 13/02/04 fev04,073	Concentration EMD moyenne (début-fin)		inj.1 05/02/04	inj. 2 05/02/04	inj. 3 05/02/04	moyenne des 3 analyses 05/02/04	
	ppbv	ppbv	ppbv	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%
éthane	6,23	6,08	6,16	-2,5	6,99	6,98	6,72	6,90	2,2
éthylène	12,48	14,75	13,62	16,7	14,03	14,01	13,80	13,95	0,9
propane	5,73	5,73	5,73	0,0	5,72	5,70	5,55	5,66	1,6
propène	3,01	2,96	2,98	-1,8	2,78	2,76	2,72	2,75	1,1
acétylène	12,81	12,43	12,62	-3,0	10,57	10,53	10,39	10,50	0,9
isobutane	3,78	3,54	3,66	-6,4	3,35	3,39	3,40	3,38	0,8
n-butane	9,74	9,72	9,73	-0,3	7,80	8,02	8,09	7,97	1,9
trans-but-2-ène	0,75	0,73	0,74	-2,3	0,45	0,44	0,46	0,45	2,1
but-1-ène	0,66	0,66	0,66	0,3	0,41	0,41	0,41	0,41	0,8
cis-but-2-ène	0,62	0,60	0,61	-3,2	0,42	0,42	0,41	0,42	1,3
isopentane	8,61	8,49	8,55	-1,5	7,05	7,24	7,25	7,18	1,6
n-pentane	1,89	1,90	1,90	0,6	1,54	1,57	1,57	1,56	1,0
1,3-butadiène	0,50	0,47	0,49	-4,7	0,64	0,65	0,64	0,65	0,9
trans-pent-2-ène	1,12	1,10	1,11	-1,8	0,78	0,78	0,77	0,78	1,0
1-pentène	0,20	0,22	0,21	10,7	0,18	0,18	0,17	0,18	1,8
cis-pent-2-ène	0,45	0,43	0,44	-6,1	0,28	0,29	0,28	0,28	2,4
isoprène	0,23	0,23	0,23	-1,1	0,14	0,13	0,13	0,13	2,9
hex-1-ène	0,19	0,21	0,20	6,4	0,08	0,09	0,09	0,08	7,8
n-hexane	0,41	0,44	0,42	7,1	0,36	0,36	0,37	0,36	1,6
benzène	2,48	2,50	2,49	0,6	2,18	2,23	2,13	2,18	2,3
isooctane	0,45	0,45	0,45	-0,6	0,37	0,36	0,39	0,37	3,8
n-heptane	0,68	0,68	0,68	-0,3	0,60	0,60	0,59	0,60	1,0
toluène	13,28	13,17	13,22	-0,8	12,85	13,01	12,92	12,92	0,6
n-octane	0,21	0,19	0,20	-12,1	0,14	0,15	0,16	0,15	4,0
éthylbenzène	1,50	1,55	1,52	3,0	1,52	1,53	1,51	1,52	0,9
m,p-xylène	4,52	4,67	4,60	3,2	4,81	4,85	4,72	4,79	1,3
o-xylène	1,67	1,71	1,69	2,8	1,74	1,76	1,76	1,75	0,7
1,3,5-triméthylbenzène	0,39	0,39	0,39	0,0	0,31	0,38	0,37	0,36	10,8
1,2,4-triméthylbenzène	1,13	1,21	1,17	6,7	1,08	1,08	1,11	1,09	1,5
1,2,3-triméthylbenzène	0,27	0,29	0,28	8,9	0,25	0,24	0,25	0,25	1,9

ANNEXE III : Tableau AIII-2 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations » pour le participant C

Composé	CANISTER TO CAN 1052 envoyé à C - Analyse à l'EMD		canister TO CAN 1052 - Analyse C					écart relatif C-EMD %	
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 21/01/04	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 24/02/04	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart (fin-début)/moyenne	inj.1	inj. 2	inj. 3		moyenne des 3 analyses
	ppbv	ppbv	ppbv	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%
éthane	6,22	6,15	6,19	-1,2	7,46	7,60	7,41	7,49	1,3
éthylène	nr	13,02	13,02	-	14,55	14,52	14,47	14,51	0,3
propane	5,75	5,75	5,75	0,0	6,02	6,10	6,03	6,05	0,7
propène	3,02	3,00	3,01	-0,7	3,11	3,11	3,13	3,12	0,4
acétylène	12,85	12,53	12,69	-2,5	10,71	10,74	10,60	10,68	0,7
isobutane	3,81	3,60	3,71	-5,6	4,10	4,07	3,98	4,05	1,5
n-butane	9,84	9,75	9,80	-0,9	10,18	10,17	10,03	10,13	0,8
trans-but-2-ène	0,76	0,75	0,75	-1,3	0,84	0,83	0,82	0,83	1,2
but-1-ène	0,68	0,66	0,67	-3,7	0,67	0,67	0,65	0,66	1,7
cis-but-2-ène	0,63	0,63	0,63	0,3	0,62	0,67	0,64	0,64	3,9
isopentane	8,60	8,66	8,63	0,7	8,77	8,75	8,60	8,71	1,1
n-pentane	1,90	1,94	1,92	1,8	1,98	1,97	1,95	1,97	0,8
1,3-butadiène	0,51	0,56	0,54	9,2	0,54	0,53	0,51	0,53	2,9
trans-pent-2-ène	1,12	1,11	1,12	-1,5	1,22	1,21	1,19	1,21	1,3
1-pentène	0,22	0,21	0,22	-8,8	0,24	0,24	0,25	0,24	2,4
cis-pent-2-ène	0,46	0,42	0,44	-8,6	0,50	0,50	0,49	0,50	1,2
isoprène	0,23	0,23	0,23	1,1	0,21	0,19	0,19	0,20	5,9
hex-1-ène	0,18	0,21	0,20	15,0	0,19	0,19	0,17	0,18	6,3
n-hexane	0,40	0,43	0,42	8,5	0,55	0,55	0,54	0,55	1,1
benzène	2,53	2,55	2,54	1,0	2,69	2,69	2,67	2,68	0,4
isooctane	0,46	0,46	0,46	0,1	0,49	0,46	0,47	0,47	3,2
n-heptane	0,67	0,67	0,67	0,5	0,92	0,86	0,87	0,88	3,6
toluène	13,04	13,31	13,17	2,1	14,66	14,78	14,68	14,71	0,4
n-octane	0,20	0,23	0,21	14,3	0,23	0,21	0,22	0,22	4,5
éthylbenzène	1,48	1,55	1,51	4,2	1,57	1,68	1,67	1,64	3,7
m,p-xylène	4,43	4,59	4,51	3,5	4,65	5,02	4,97	4,88	4,1
o-xylène	1,66	1,70	1,68	2,5	1,81	1,88	1,99	1,89	4,8
1,3,5-triméthylbenzène	0,39	0,40	0,40	1,3	0,50	0,51	0,48	0,50	3,1
1,2,4-triméthylbenzène	1,05	1,15	1,10	8,4	0,99	1,03	1,02	1,01	2,1
1,2,3-triméthylbenzène	0,25	0,27	0,26	7,4	0,22	0,22	0,22	0,22	0,0

ANNEXE III : Tableau AIII-3 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations » pour le participant D1 (avant changement du piège)

Composé	CANISTER TO CAN 1052 envoyé à D1 - Analyse à l'EMD		canister TO CAN 1052 - Analyse D1		écart relatif D1-EMD %						
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 21/01/04 ppbV	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 24/02/04 ppbV	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV	écart (fin-début)/moyenne %		injection	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses %			
éthane	6,22	6,15	6,19	-1,2	nc	7,22	7,21	7,14	7,19	0,6	16
éthylène	nr	13,02	13,02	-	nc	13,49	13,70	13,66	13,62	0,8	4,6
propane	5,75	5,75	5,75	0,0	nc	6,01	5,89	6,01	5,97	1,1	3,9
propène	3,02	3,00	3,01	-0,7	nc	2,86	2,82	2,84	2,84	0,6	-5,8
acétylène	12,85	12,53	12,69	-2,5	nc	10,10	10,27	10,18	10,18	0,8	-20
isobutane	3,81	3,60	3,71	-5,6	nc	4,00	4,07	3,98	4,02	1,2	8,5
n-butane	9,84	9,75	9,80	-0,9	nc	9,63	9,76	9,68	9,69	0,7	-1,1
trans-but-2-ène	0,76	0,75	0,75	-1,3	nc	0,71	0,74	0,73	0,73	1,8	-3,3
but-1-ène	0,68	0,66	0,67	-3,7	nc	0,59	0,59	0,67	0,61	7,3	-8,2
cis-but-2-ène	0,63	0,63	0,63	0,3	nc	0,59	0,62	0,55	0,58	6,6	-6,7
isopentane	8,60	8,66	8,63	0,7	nc	9,34	9,40	9,28	9,34	0,6	8,3
n-pentane	1,90	1,94	1,92	1,8	nc	2,03	2,03	2,00	2,02	0,9	5,2
1,3-butadiène	0,51	0,56	0,54	9,2	nc	0,66	0,69	0,66	0,67	2,6	25
trans-pent-2-ène	1,12	1,11	1,12	-1,5	nc	1,16	1,15	1,11	1,14	2,3	1,8
1-pentène	0,22	0,21	0,22	-8,8	nc	0,26	0,26	0,25	0,26	1,4	20
cis-pent-2-ène	0,46	0,42	0,44	-8,6	nc	0,42	0,42	0,38	0,41	5,8	-7,4
isoprène	0,23	0,23	0,23	1,1	nc	0,17	0,17	0,17	0,17	1,2	-27
hex-1-ène	0,18	0,21	0,20	15,0	nc	0,18	0,17	0,20	0,18	6,3	-7,8
n-hexane	0,40	0,43	0,42	8,5	nc	0,54	0,55	0,53	0,54	1,8	31
benzène	2,53	2,55	2,54	1,0	nc	2,78	2,81	2,78	2,79	0,5	9,8
isooctane	0,46	0,46	0,46	0,1	nc	0,46	0,47	0,47	0,47	1,3	1,9
n-heptane	0,67	0,67	0,67	0,5	nc	0,82	0,84	0,84	0,83	0,9	24
toluène	13,04	13,31	13,17	2,1	nc	14,10	14,35	14,22	14,22	0,9	8,0
n-octane	0,20	0,23	0,21	14,3	nc	0,25	0,24	0,22	0,23	6,5	10,7
éthylbenzène	1,48	1,55	1,51	4,2	nc	1,57	1,56	1,63	1,59	2,4	4,7
m,p-xylène	4,43	4,59	4,51	3,5	nc	4,80	4,93	5,04	4,92	2,4	9,0
o-xylène	1,66	1,70	1,68	2,5	nc	1,71	1,85	1,90	1,82	5,4	8,5
1,3,5-triméthylbenzène	0,39	0,40	0,40	1,3	nc	0,42	0,46	0,43	0,43	4,9	10
1,2,4-triméthylbenzène	1,05	1,15	1,10	8,4	nc	1,03	1,16	1,11	1,10	5,8	-0,2
1,2,3-triméthylbenzène	0,25	0,27	0,26	7,4	nc	0,26	0,30	0,28	0,28	7,0	6,4

ANNEXE III : Tableau AIII-4 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations » pour le participant D2 (après changement du piège)

Composé	CANISTER TO CAN 1052 envoyé à D2 - Analyse à l'EMD			écart (fin-début)/ moyenne	canister TO CAN 1052 - Analyse D2				écart relatif D2-EMD %				
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 21/01/04	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 24/02/04	Concentration EMD moyenne (début-fin)		inj.1	inj. 2	inj. 3	moyenne des 3 analyses		CV des 3 analyses			
	ppbV	ppbV	ppbV	%	nc	ppb	ppb	ppb	nc	ppb	ppb	ppb	%
éthane	6,22	6,15	6,19	-1,2		6,78	6,90	6,49		6,72	6,72	6,72	3,1
éthylène	nr	13,02	13,02	-		13,04	13,30	13,02		13,12	13,12	13,12	1,2
propane	5,75	5,75	5,75	0,0		5,72	5,68	5,31		5,57	5,57	5,57	4,0
propène	3,02	3,00	3,01	-0,7		2,76	2,73	2,66		2,72	2,72	2,72	1,7
acétylène	12,85	12,53	12,69	-2,5		9,38	9,37	9,25		9,33	9,33	9,33	0,8
isobutane	3,81	3,60	3,71	-5,6		3,91	3,94	3,97		3,94	3,94	3,94	0,7
n-butane	9,84	9,75	9,80	-0,9		8,98	9,17	9,14		9,10	9,10	9,10	1,1
trans-but-2-ène	0,76	0,75	0,75	-1,3		0,70	0,71	0,70		0,70	0,70	0,70	0,6
but-1-ène	0,68	0,66	0,67	-3,7		0,62	0,57	0,55		0,58	0,58	0,58	6,4
cis-but-2-ène	0,63	0,63	0,63	0,3		0,58	0,50	0,54		0,54	0,54	0,54	7,3
isopentane	8,60	8,66	8,63	0,7		8,65	8,80	8,71		8,72	8,72	8,72	0,9
n-pentane	1,90	1,94	1,92	1,8		2,00	1,95	1,92		1,96	1,96	1,96	2,0
1,3-butadiène	0,51	0,56	0,54	9,2		0,77	0,78	0,77		0,78	0,78	0,78	0,9
trans-pent-2-ène	1,12	1,11	1,12	-1,5		0,97	0,94	0,91		0,94	0,94	0,94	3,2
1-pentène	0,22	0,21	0,22	-8,8		0,20	0,18	0,17		0,18	0,18	0,18	7,3
cis-pent-2-ène	0,46	0,42	0,44	-8,6		0,35	0,35	0,36		0,35	0,35	0,35	2,3
isoprène	0,23	0,23	0,23	1,1		0,15	0,16	0,15		0,15	0,15	0,15	2,6
hex-1-ène	0,18	0,21	0,20	15,0		0,21	0,20	0,20		0,20	0,20	0,20	3,7
n-hexane	0,40	0,43	0,42	8,5		0,54	0,56	0,54		0,55	0,55	0,55	2,2
benzène	2,53	2,55	2,54	1,0		2,64	2,70	2,69		2,67	2,67	2,67	1,1
isooctane	0,46	0,46	0,46	0,1		0,43	0,45	0,45		0,44	0,44	0,44	2,7
n-heptane	0,67	0,67	0,67	0,5		0,77	0,81	0,80		0,79	0,79	0,79	2,6
toluène	13,04	13,31	13,17	2,1		13,53	13,85	13,70		13,69	13,69	13,69	1,2
n-octane	0,20	0,23	0,21	14,3		0,25	0,23	0,24		0,24	0,24	0,24	2,5
éthylbenzène	1,48	1,55	1,51	4,2		1,54	1,53	1,57		1,55	1,55	1,55	1,2
m,p-xylène	4,43	4,59	4,51	3,5		4,74	4,85	4,87		4,82	4,82	4,82	1,4
o-xylène	1,66	1,70	1,68	2,5		1,76	1,74	1,81		1,77	1,77	1,77	2,2
1,3,5-triméthylbenzène	0,39	0,40	0,40	1,3		0,42	0,42	0,42		0,42	0,42	0,42	2,0
1,2,4-triméthylbenzène	1,05	1,15	1,10	8,4		1,07	1,14	1,13		1,11	1,11	1,11	3,5
1,2,3-triméthylbenzène	0,25	0,27	0,26	7,4		0,24	0,25	0,25		0,25	0,25	0,25	3,8

ANNEXE III : Tableau AIII-5 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations » pour le participant E1 (identification automatique des pics chromatographiques aux composés visés)

Composé	CANISTER SILCOCAN 1162 envoyé à E1 - Analyse à l'EMD			canister SILCOCAN 1162 - Analyse E1			écart relatif E1-EMD %		
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 21/01/04	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 02/05/04	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart (fin-début)/moyenne	inj. 1	inj. 2		inj. 3	moyenne des 3 analyses
	ppbv	ppbv	ppbv	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%
éthane	6,46	6,07	6,26	-6,2	5,67	6,01	6,60	6,10	7,8
éthylène	12,87	12,89	12,88	0,1	11,91	12,97	12,18	12,35	4,5
propane	5,99	5,79	5,89	-3,4	5,68	6,39	4,92	5,66	13,0
propène	3,12	3,00	3,06	-4,0	2,65	2,52	2,66	2,61	3,1
acétylène	12,67	11,47	12,07	-9,9	8,90	8,76	8,70	8,78	1,2
isobutane	3,89	3,75	3,82	-3,5	3,94	3,93	3,82	3,89	1,7
n-butane	10,06	9,58	9,82	-4,9	9,75	9,62	9,61	9,66	0,8
trans-but-2-ène	0,73	0,74	0,74	1,2	0,71	0,71	0,66	0,69	4,4
but-1-ène	0,64	0,66	0,65	3,7	0,59	0,58	0,57	0,58	1,3
cis-but-2-ène	0,64	0,59	0,62	-9,1	0,53	0,53	0,52	0,53	1,8
isopentane	8,90	8,54	8,72	-4,1	0,33	0,36	0,35	0,35	3,9
n-pentane	1,95	1,88	1,91	-3,8	0,00	2,17	0,00	0,72	172,6
1,3-butadiène	0,52	0,40	0,46	-25,7	0,56	0,60	0,53	0,56	6,4
trans-pent-2-ène	1,15	1,07	1,11	-7,2	0,86	0,95	0,87	0,89	5,8
1-pentène	0,20	0,20	0,20	-0,5	0,13	0,12	0,10	0,12	15,1
cis-pent-2-ène	0,46	0,42	0,44	-9,1	0,26	0,28	0,27	0,27	3,7
isoprène	0,23	0,22	0,23	-6,3	0,16	0,17	0,17	0,17	3,4
hex-1-ène	0,19	0,21	0,20	10,1	0,00	0,00	0,00	-	-
n-hexane	0,43	0,43	0,43	-0,3	0,05	0,37	0,35	0,25	71,0
benzène	2,56	2,49	2,52	-2,8	2,34	2,32	0,17	1,61	77,4
isooctane	0,48	0,47	0,47	-1,8	0,32	0,32	0,31	0,32	0,7
n-heptane	0,71	0,68	0,69	-4,3	0,46	0,46	0,61	0,51	16,4
toluène	13,57	13,36	13,46	-1,6	13,18	13,08	12,98	13,08	0,8
n-octane	0,22	0,23	0,23	3,0	0,16	0,16	0,16	0,16	1,2
éthylbenzène	1,54	1,53	1,54	-0,5	1,49	1,49	1,48	1,49	0,5
m,p-xylène	4,64	4,60	4,62	-0,8	4,48	4,39	4,39	4,42	1,2
o-xylène	1,71	1,71	1,71	0,1	1,59	1,56	1,55	1,57	1,2
1,3,5-triméthylbenzène	0,40	0,43	0,42	5,2	0,32	0,33	0,34	0,33	2,0
1,2,4-triméthylbenzène	1,15	1,18	1,17	2,5	1,09	1,10	1,10	1,09	0,6
1,2,3-triméthylbenzène	0,28	0,29	0,29	5,3	0,26	0,26	0,26	0,26	0,7

ANNEXE III : Tableau AIII-6 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations » pour le participant E2
(vérification manuelle de l'identification des pics chromatographiques aux composés visés)

Composé	CANISTER SILCOCAN 1162 envoyé à E2 - Analyse à l'EMD		canister SILCOCAN 1162 - Analyse E2				écart relatif E2-EMD %			
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 21/01/04	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 02/05/04	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbv	écart (fin-début)/moyenne %	inj.1 07/04/04 ppb	inj. 2 07/04/04 ppb		inj. 3 07/04/04 ppb	moyenne des 3 analyses 07/04/04 ppb	CV des 3 analyses %
éthane	6,46	6,07	6,26	-6,2	6,21	6,50	6,67	6,46	3,6	3,2
éthylène	12,87	12,89	12,88	0,1	13,57	13,58	12,77	13,31	3,5	3,3
propane	5,99	5,79	5,89	-3,4	5,68	6,39	4,92	5,66	13,0	-3,9
propène	3,12	3,00	3,06	-4,0	2,65	2,51	2,57	2,58	2,8	-15,7
acétylène	12,67	11,47	12,07	-9,9	8,77	8,76	8,40	8,64	2,4	-28,4
isobutane	3,89	3,75	3,82	-3,5	3,94	3,86	3,82	3,87	1,6	1,3
n-butane	10,06	9,58	9,82	-4,9	9,75	9,63	9,61	9,66	0,8	-1,6
trans-but-2-ène	0,73	0,74	0,74	1,2	0,71	0,71	0,66	0,69	4,1	-6,5
but-1-ène	0,64	0,66	0,65	3,7	0,59	0,58	0,56	0,58	2,3	-11,6
cis-but-2-ène	0,64	0,59	0,62	-9,1	0,52	0,52	0,52	0,52	0,7	-15,7
isopentane	8,90	8,54	8,72	-4,1	8,74	8,97	8,91	8,87	1,4	1,8
n-pentane	1,95	1,88	1,91	-3,8	1,92	2,17	1,82	1,97	8,9	3,0
1,3-butadiène	0,52	0,40	0,46	-25,7	0,56	0,56	0,53	0,55	3,9	19,5
trans-pent-2-ène	1,15	1,07	1,11	-7,2	0,86	0,95	0,87	0,89	5,8	-19,8
1-pentène	0,20	0,20	0,20	-0,5	0,12	0,12	0,10	0,11	11,9	-45,4
cis-pent-2-ène	0,46	0,42	0,44	-9,1	0,24	0,28	0,27	0,26	8,1	-41,2
isoprène	0,23	0,22	0,23	-6,3	0,16	0,11	0,16	0,14	18,7	-36,3
hex-1-ène	0,19	0,21	0,20	10,1	0,14	0,24	0,24	0,21	26,5	3,2
n-hexane	0,43	0,43	0,43	-0,3	0,49	0,70	0,67	0,62	18,1	45,8
benzène	2,56	2,49	2,52	-2,8	2,45	2,43	2,47	2,45	0,9	-2,8
isooctane	0,48	0,47	0,47	-1,8	0,41	0,40	0,40	0,40	1,4	-14,8
n-heptane	0,71	0,68	0,69	-4,3	0,68	0,67	0,67	0,67	0,7	-2,8
toluène	13,57	13,36	13,46	-1,6	13,46	13,36	13,25	13,35	0,8	-0,8
n-octane	0,22	0,23	0,23	3,0	0,19	0,18	0,30	0,22	27,9	-0,8
éthylbenzène	1,54	1,53	1,54	-0,5	1,56	1,58	1,61	1,58	1,5	2,9
m,p-xylène	4,64	4,60	4,62	-0,8	4,62	4,44	4,55	4,54	1,9	-1,7
o-xylène	1,71	1,71	1,71	0,1	1,67	1,67	1,57	1,64	3,5	-4,5
1,3,5-triméthylbenzène	0,40	0,43	0,42	5,2	0,39	0,42	0,54	0,45	17,6	9,1
1,2,4-triméthylbenzène	1,15	1,18	1,17	2,5	1,12	1,15	1,26	1,18	6,5	0,8
1,2,3-triméthylbenzène	0,28	0,29	0,29	5,3	0,29	0,32	0,30	0,30	4,7	5,6

ANNEXE III : Tableau AIII-7 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations » pour le participant F

Composé	CANISTER TOCAN 1055 envoyé à F - Analyse à l'EMD				canister TOCAN 1055 - Analyse F					écart relatif
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/01/04 ppbV	Concentration EMD fin (au retour) analysé le ??/09/10/04 ppbV	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV	écart (fin-début)/moyenne %	inj. 1 02/02/04 ppb	inj. 2 02/02/04 ppb	inj. 3 02/02/04 ppb	moyenne des 3 analyses ou teneur validée 02/02/04 ppb	CV des 3 analyses %	
éthane	6,07	6,02	6,04	-0,8	-	-	-	-	-	-
éthylène	16,15	12,53	14,34	-25,2	-	-	-	-	-	-
propane	5,83	5,69	5,76	-2,5	-	-	-	-	-	-
propène	3,04	2,91	2,98	-4,2	-	-	-	-	-	-
acétylène	12,87	12,41	12,64	-3,7	-	-	-	-	-	-
isobutane	3,80	3,55	3,68	-6,6	-	-	-	-	-	-
n-butane	9,85	9,68	9,77	-1,6	-	-	-	-	-	-
trans-but-2-ène	0,75	0,72	0,74	-3,6	-	-	-	-	-	-
but-1-ène	0,67	0,66	0,66	-1,8	-	-	-	-	-	-
cis-but-2-ène	0,61	0,60	0,60	-1,5	-	-	-	-	-	-
isopentane	8,61	8,43	8,52	-2,1	-	-	-	-	-	-
n-pentane	1,90	1,87	1,89	-1,7	-	-	-	-	-	-
1,3-butadiène	0,48	0,49	0,48	1,1	-	-	-	-	-	-
trans-pent-2-ène	1,11	1,08	1,10	-2,8	-	-	-	-	-	-
1-pentène	0,20	0,22	0,21	11,7	-	-	-	-	-	-
cis-pent-2-ène	0,44	0,41	0,43	-7,1	-	-	-	-	-	-
isoprène	0,23	0,23	0,23	2,6	-	-	-	-	-	-
hex-1-ène	0,20	0,22	0,21	7,3	-	-	-	-	-	-
n-hexane	0,43	0,43	0,43	0,8	-	-	-	-	-	-
benzène	2,47	2,51	2,49	1,3	3,4	3,0	2,9	3,1	8,5	24,5
isooctane	0,46	0,45	0,46	-1,2	-	-	-	-	-	-
n-heptane	0,69	0,67	0,68	-2,8	-	-	-	-	-	-
toluène	13,27	13,26	13,26	-0,1	13,3	12,7	12,1	12,7	3,3	-4,3
n-octane	0,22	0,20	0,21	-7,7	-	-	-	-	-	-
éthylbenzène	1,50	1,55	1,53	3,8	1,6	1,5	1,5	1,53	3,8	0,5
m,p-xylène	4,53	4,67	4,60	3,0	4,1	4,0	3,9	4,0	2,5	-13,0
o-xylène	1,68	1,69	1,69	0,4	1,7	1,7	1,6	1,7	3,5	-1,3
1,3,5-triméthylbenzène	0,39	0,38	0,38	-3,3	-	-	-	-	-	-
1,2,4-triméthylbenzène	1,13	1,24	1,19	9,3	-	-	-	-	-	-
1,2,3-triméthylbenzène	0,27	0,30	0,29	11,4	-	-	-	-	-	-

ANNEXE III : Tableau AIII-8 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations » pour le participant G

Composé	CANISTER INERIS 3 envoyé à G - Analyse à l'EMD				écart (fin-début)/ moyenne	canister INERIS 3 - Analyse G					écart relatif G-EMD
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 23/01/04	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 24/02/04	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart		inj. 1	inj. 2	inj. 3	inj. 4	moyenne des 4 analyses	
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%
éthane	6,09	6,21	6,15	2,0	6,35	6,12	6,10	6,13	6,18	1,8	0,5
éthylène	13,65	13,15	13,40	-3,7	12,67	12,25	12,19	12,31	12,35	1,8	-7,8
propane	5,74	5,78	5,76	0,8	5,93	5,85	5,82	5,76	5,84	1,2	1,4
propène	3,05	2,99	3,02	-1,9	-	-	-	-	-	-	-
acétylène	12,83	13,00	12,91	1,3	13,62	13,12	13,18	13,24	13,29	1,7	2,9
isobutane	3,80	3,54	3,67	-7,2	3,96	3,81	3,81	3,84	3,86	1,9	5,1
n-butane	9,84	9,96	9,90	1,3	9,62	9,20	9,29	9,41	9,38	2,0	-5,2
trans-but-2-ène	0,76	0,75	0,76	-1,2	0,80	0,75	0,75	0,82	0,78	4,4	3,0
but-1-ène	0,67	0,67	0,67	0,7	0,64	0,61	0,62	0,61	0,62	2,1	-7,7
cis-but-2-ène	0,62	0,62	0,62	-0,3	0,62	0,56	0,57	0,61	0,59	4,9	-4,5
isopentane	8,63	8,73	8,68	1,1	9,11	8,77	8,81	8,93	8,91	1,7	2,6
n-pentane	1,89	1,95	1,92	3,1	1,96	1,88	1,90	1,94	1,92	1,9	0,3
1,3-butadiène	0,48	0,49	0,48	0,2	0,69	0,58	0,64	0,65	0,64	7,3	32
trans-pent-2-ène	1,11	1,11	1,11	-0,1	1,24	1,16	1,10	1,17	1,17	4,8	4,8
1-pentène	0,20	0,22	0,21	9,6	1,69	1,74	1,79	1,86	1,77	4,1	729
cis-pent-2-ène	0,44	0,42	0,43	-3,5	2,60	2,49	2,49	2,51	2,52	2,1	489
isoprène	0,24	0,23	0,23	-2,6	0,38	0,19	0,18	0,27	0,26	37,6	9,5
hex-1-ène	0,20	0,21	0,20	6,5	0,11	0,10	0,11	0,10	0,11	6,8	-48
n-hexane	0,41	0,44	0,42	7,3	-	0,57	0,77	0,78	0,71	16,3	68
benzène	2,47	2,53	2,50	2,5	-	2,77	2,64	2,62	2,68	3,0	7,2
isooctane	0,46	0,47	0,47	1,3	-	0,38	0,38	0,39	0,38	1,4	-18
n-heptane	0,71	0,70	0,70	-1,6	-	0,73	0,70	0,67	0,70	3,7	-0,8
toluène	13,23	13,47	13,35	1,8	-	14,26	14,08	14,19	14,18	0,6	6,2
n-octane	0,24	0,20	0,22	-14,4	-	0,22	0,22	0,22	0,22	0,3	-1,6
éthylbenzène	1,49	1,55	1,52	3,7	-	1,82	1,71	1,71	1,75	3,5	15
m,p-xylène	4,51	4,61	4,56	2,2	-	5,29	5,29	5,27	5,29	0,3	16
o-xylène	1,65	1,70	1,67	3,0	-	1,96	1,88	1,87	1,90	2,4	14
1,3,5-triméthylbenzène	0,38	0,40	0,39	3,3	-	0,66	0,62	0,61	0,63	3,6	61
1,2,4-triméthylbenzène	1,13	1,16	1,15	2,7	-	1,89	1,84	1,87	1,87	1,3	62
1,2,3-triméthylbenzène	0,28	0,27	0,27	-3,4	-	0,13	0,13	0,14	0,13	2,9	-51

ANNEXE III : Tableau AIII-9 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations » pour le participant H

Composé	CANISTER INERIS 2 envoyé à H - Analyse à l'EMD				écart (fin-début)/ moyenne	canister INERIS 2 - Analyse H				écart relatif H-EMD				
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 21/01/04	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 13/02/04	Concentration EMD moyenne (début-fin)	Concentration EMD moyenne (début-fin)		inj.1	inj. 2	inj. 3	moyenne des 3 analyses		CV des 3 analyses			
	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	%	nc	nc	nc	ppb	%	ppb	%		
éthane	6,26	6,45	6,36	6,36	3,0	nc	nc	nc	6,70	6,33	6,49	6,50	2,9	2,3
éthylène	12,37	12,05	12,21	12,21	-2,6				12,92	12,22	12,26	12,47	3,2	2,1
propane	5,70	5,65	5,67	5,67	-0,9				6,45	6,19	6,30	6,31	2,1	11,2
propène	3,00	2,91	2,95	2,95	-3,2				3,09	3,04	3,10	3,07	0,9	4,1
acétylène	12,89	11,55	12,22	12,22	-11,0				10,16	9,92	9,84	9,98	1,6	-18,3
isobutane	3,74	3,66	3,70	3,70	-2,1				4,28	4,12	4,16	4,19	2,0	13,2
n-butane	9,72	10,24	9,98	9,98	5,3				10,56	10,08	10,14	10,26	2,5	2,8
trans-but-2-ène	0,75	0,75	0,75	0,75	0,0				1,02	0,68	0,67	0,68	1,6	3,7
but-1-ène	0,66	0,68	0,67	0,67	3,1				0,69	0,68	0,67	0,68		0,4
cis-but-2-ène	0,62	0,63	0,63	0,63	2,1				0,69	0,68	0,67	0,67		-9,0
isopentane	8,56	8,78	8,67	8,67	2,5				9,38	9,07	9,15	9,20	1,8	6,1
n-pentane	1,89	1,95	1,92	1,92	3,4				2,13	2,05	2,07	2,09	1,9	8,6
1,3-butadiène	0,50	0,52	0,51	0,51	3,4				0,61	0,58	0,59	0,59	2,5	16,3
trans-pent-2-ène	1,12	1,13	1,13	1,13	1,3				1,15	1,09	1,09	1,11	3,0	-1,7
1-pentène	0,23	0,22	0,22	0,22	-5,4				0,19	0,19	0,18	0,19	1,7	-16,4
cis-pent-2-ène	0,45	0,45	0,45	0,45	-0,5				0,42	0,41	0,40	0,41	1,7	-8,7
isoprène	0,23	0,24	0,23	0,23	3,4				0,16	0,15	0,15	0,15	2,0	-33,8
hex-1-ène	0,18	0,20	0,19	0,19	12,8				0,18	0,20	0,21	0,20	7,2	3,1
n-hexane	0,41	0,44	0,43	0,43	6,3				0,58	0,58	0,58	0,58	0,2	35,7
benzène	2,49	2,54	2,51	2,51	2,1				2,64	2,61	2,60	2,62	0,9	4,2
isooctane	0,46	0,46	0,46	0,46	1,0				0,44	0,44	0,42	0,43	2,1	-6,0
n-heptane	0,69	0,71	0,70	0,70	1,9				0,75	0,74	0,73	0,74	1,3	5,9
toluène	13,26	13,47	13,36	13,36	1,5				14,35	14,09	13,99	14,14	1,3	5,8
n-octane	0,22	0,20	0,21	0,21	-7,4				0,20	0,21	0,21	0,21	4,9	-2,1
éthylbenzène	1,50	1,55	1,52	1,52	3,0				1,62	1,61	1,60	1,61	0,8	5,5
m,p-xylène	4,55	4,62	4,59	4,59	1,7				4,77	4,74	4,74	4,75	0,4	3,6
o-xylène	1,66	1,73	1,70	1,70	4,2				1,76	1,75	1,77	1,76	0,5	3,8
1,3,5-triméthylbenzène	0,39	0,41	0,40	0,40	4,9				0,36	0,35	0,34	0,35	2,5	-14,3
1,2,4-triméthylbenzène	1,12	1,15	1,14	1,14	2,8				0,95	0,94	0,94	0,95	0,7	-16,9
1,2,3-triméthylbenzène	0,26	0,28	0,27	0,27	5,0				0,24	0,22	0,23	0,23	2,7	-15,4

ANNEXE V

**RESULTATS DE LA CIRCULATION DE CANISTERS
« AIR AMBIANT faibles concentrations »**

ANNEXE IV : Tableau AIV-1 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT faibles concentrations » pour le participant B

Composé	CANISTER GRASEBY 3100 envoyé à B - Analyse à l'EMD				écart (fin-début)/moyenne	canister GRASEBY 3100 - Analyse B					écart relatif B-EMD
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/01/04 dec03.067	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 13/02/04 fev04.069	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart		injection1 05/02/2004	injection 2 05/02/2004	injection3 05/02/2004	moyenne des 3 analyses 05/02/2004	CV des 3 analyses	
	ppbv	ppbv	ppbv	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%	
éthane	3,65	3,71	3,68	1,6	4,29	3,90	3,68	3,96	7,7	7,4	
éthylène	2,43	2,47	2,45	1,9	2,46	2,40	2,37	2,41	1,9	-1,7	
propane	1,80	1,80	1,80	-0,2	1,64	1,62	1,61	1,63	1,0	-9,7	
propène	0,48	0,45	0,47	-6,7	0,38	0,38	0,37	0,37	1,4	-19,7	
acétylène	1,74	1,77	1,75	2,2	1,52	1,46	1,49	1,49	2,2	-15	
isobutane	0,58	0,58	0,58	-0,2	0,49	0,46	0,48	0,48	3,3	-17,2	
n-butane	1,14	1,16	1,15	1,2	0,91	0,89	0,90	0,90	1,4	-21	
trans-but-2-ène	0,04	0,04	0,04	2,2	0,02	0,02	0,02	0,02	4,3	-52,4	
but-1-ène	0,06	0,06	0,06	-1,4	0,05	0,04	0,04	0,04	10,4	-29,9	
cis-but-2-ène	0,03	0,04	0,03	13,2	0,02	0,02	0,02	0,02	17,9	-47,6	
isopentane	0,67	0,70	0,69	4,9	0,54	0,51	0,54	0,53	2,8	-23	
n-pentane	0,27	0,31	0,29	13,3	0,23	0,22	0,22	0,22	2,9	-23	
1,3-butadiène	0,05	0,06	0,05	25,5	0,09	0,09	0,08	0,08	1,3	55,9	
trans-pent-2-ène	0,05	0,05	0,05	3,1	0,03	0,03	0,03	0,03	6,3	-46	
1-pentène	0,02	0,02	0,02	29,6	0,01	0,01	0,01	0,01	4,7	-39	
cis-pent-2-ène	0,02	0,02	0,02	8,7	0,01	0,01	0,01	0,01	15,9	-51	
isoprène	0,03	0,02	0,03	-24,7	0,01	0,01	0,01	0,01	13,4	-54	
hex-1-ène	0,02	0,02	0,02	11,8	0,01	0,01	0,01	0,01	16,9	-62,1	
n-hexane	0,09	0,09	0,09	-5,6	0,06	0,06	0,06	0,06	2,9	-29,5	
benzène	0,46	0,47	0,47	2,1	0,37	0,36	0,38	0,37	2,1	-20,9	
isooctane	0,04	0,03	0,04	-15,9	0,02	0,02	0,02	0,02	9,5	-39,6	
n-heptane	0,07	0,08	0,07	10,7	0,05	0,05	0,04	0,05	8,4	-33,9	
toluène	0,82	0,85	0,84	4,0	0,79	0,73	0,74	0,75	4,4	-9,9	
n-octane	0,03	0,03	0,03	-24,5	0,02	0,02	0,02	0,02	7,0	-28,8	
éthylbenzène	0,15	0,16	0,15	6,4	0,13	0,13	0,13	0,13	1,2	-14,1	
m,p-xylène	0,42	0,45	0,43	6,5	0,42	0,40	0,42	0,41	2,4	-4,4	
o-xylène	0,16	0,16	0,16	5,7	0,14	0,14	0,14	0,14	1,4	-12,4	
1,3,5-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	-6,4	0,02	0,02	0,02	0,02	3,2	-38,2	
1,2,4-triméthylbenzène	0,09	0,11	0,10	19,8	0,08	0,07	0,08	0,08	1,9	-27,2	
1,2,3-triméthylbenzène	0,03	0,04	0,03	31,8	0,03	0,03	0,03	0,03	5,6	-22,7	

ANNEXE IV : Tableau AIV-2 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT faibles concentrations » pour le participant C

Composé	CANISTER TO CAN 1044 envoyé à C - Analyse à l'EMD		Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV	écart (fin-début)/ moyenne %	canister TO CAN 1044 - Analyse C					CV des 3 analyses nc	écart relatif C-EMD %
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/01/04 ppbV	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 24/02/04 ppbV			injection1 nc ppb	injection 2 nc ppb	injection3 nc ppb	moyenne des 3 analyses nc ppb			
éthane	3,62	3,67	3,65	1,5	4,51	4,67	4,69	4,62	4,62	2,1	27
éthylène	2,45	2,48	2,47	1,4	2,69	2,92	2,91	2,84	2,84	4,6	15
propane	1,77	1,78	1,78	0,8	1,76	1,72	1,77	1,75	1,75	1,5	-1,5
propène	0,47	0,46	0,47	-2,7	0,52	0,49	0,57	0,53	0,53	7,7	13
acétylène	1,79	1,73	1,76	-3,5	1,64	1,59	1,63	1,62	1,62	1,6	-8,0
isobutane	0,58	0,55	0,56	-5,8	0,62	0,63	0,62	0,62	0,62	0,9	11
n-butane	1,15	1,15	1,15	-0,5	1,17	1,19	1,21	1,19	1,19	1,7	3,6
trans-but-2-ène	0,04	0,04	0,04	-2,3	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	9,1	70
but-1-ène	0,07	0,07	0,07	6,8	0,08	0,07	0,08	0,08	0,08	7,5	6,7
cis-but-2-ène	0,04	0,03	0,03	-7,8	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	13,3	27
isopentane	0,65	0,67	0,66	3,5	0,72	0,71	0,72	0,72	0,72	0,8	8,0
n-pentane	0,26	0,30	0,28	14,7	0,32	0,32	0,31	0,32	0,32	1,8	13
1,3-butadiène	0,05	0,06	0,05	11,2	0,07	0,06	0,07	0,07	0,07	8,7	27
trans-pent-2-ène	0,05	0,05	0,05	-4,0	0,07	0,07	0,06	0,07	0,07	8,7	25
1-pentène	0,02	0,02	0,02	11,4	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,0	19
cis-pent-2-ène	0,02	0,02	0,02	-17,1	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,0	61
isoprène	0,03	0,03	0,03	9,3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,0	-31
hex-1-ène	0,02	0,02	0,02	1,7	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,0	19
n-hexane	0,08	0,09	0,08	5,8	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,0	30
benzène	0,45	0,52	0,48	14,7	0,52	0,53	0,55	0,53	0,53	2,9	11
isooctane	0,05	0,04	0,04	-31,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,0	19
n-heptane	0,08	0,07	0,08	-9,5	0,09	0,09	0,10	0,09	0,09	6,2	21
toluène	0,81	0,86	0,84	6,3	0,92	0,86	0,88	0,89	0,89	3,4	6,2
n-octane	0,04	0,04	0,04	19,3	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	15,7	-7,9
éthylbenzène	0,14	0,15	0,15	7,8	0,16	0,14	0,15	0,15	0,15	6,7	1,2
m,p-xylène	0,41	0,43	0,42	5,5	0,45	0,43	0,43	0,44	0,44	2,6	3,8
o-xylène	0,17	0,16	0,16	-3,7	0,15	0,15	0,16	0,15	0,15	3,8	-6,8
1,3,5-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	2,7	0,04	0,05	0,04	0,04	0,04	13,3	48
1,2,4-triméthylbenzène	0,09	0,11	0,10	13,9	0,07	0,09	0,08	0,08	0,08	12,5	-20
1,2,3-triméthylbenzène	0,05	0,03	0,04	-39,5	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,0	-24

ANNEXE IV : Tableau AIV-3 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT faibles concentrations » pour le participant D1 (avant changement du piège)

Composé	CANISTER TO CAN 1044 envoyé à D1 - Analyse à l'EMD			canister TO CAN 1044 - Analyse D1				écart relatif D1-EMD %		
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/01/04 ppbV	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 24/02/04 ppbV	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV	écart (fin-début)/moyenne %	injection1 nc ppb	injection 2 nc ppb	injection3 nc ppb		moyenne des 3 analyses nc ppb	CV des 3 analyses nc %
éthane	3,62	3,67	3,65	1,5	4,60	4,36	4,24	4,40	4,2	21
éthylène	2,45	2,48	2,47	1,4	2,63	2,57	2,49	2,56	2,7	4,0
propane	1,77	1,78	1,78	0,8	1,83	1,87	1,79	1,83	2,3	2,9
propène	0,47	0,46	0,47	-2,7	0,47	0,43	0,42	0,44	5,1	-5,8
acétylène	1,79	1,73	1,76	-3,5	1,52	1,44	1,47	1,47	2,7	-16
isobutane	0,58	0,55	0,56	-5,8	0,60	0,60	0,59	0,60	1,0	6,0
n-butane	1,15	1,15	1,15	-0,5	1,10	1,10	1,07	1,09	1,5	-4,9
trans-but-2-ène	0,04	0,04	0,04	-2,3	0,09	0,09	0,08	0,09	6,8	129
but-1-ène	0,07	0,07	0,07	6,8	0,06	0,05	0,06	0,05	8,2	-24
cis-but-2-ène	0,04	0,03	0,03	-7,8	0,04	0,04	0,04	0,04	1,6	4,2
isopentane	0,65	0,67	0,66	3,5	0,72	0,72	0,75	0,73	2,4	10,2
n-pentane	0,26	0,30	0,28	14,7	0,33	0,33	0,33	0,33	0,9	17
1,3-butadiène	0,05	0,06	0,05	11,2	0,08	0,08	0,08	0,08	2,6	48
trans-pent-2-ène	0,05	0,05	0,05	-4,0	0,05	0,06	0,05	0,05	6,1	-2,0
1-pentène	0,02	0,02	0,02	11,4	0,03	0,02	0,02	0,02	19,2	28
cis-pent-2-ène	0,02	0,02	0,02	-17,1	0,02	0,02	0,02	0,02	11,4	-1,7
isoprène	0,03	0,03	0,03	9,3	0,02	0,02	0,02	0,02	7,5	-30
hex-1-ène	0,02	0,02	0,02	1,7	0,03	0,03	0,03	0,03	0,0	79
n-hexane	0,08	0,09	0,08	5,8	0,11	0,11	0,11	0,11	1,9	33
benzène	0,45	0,52	0,48	14,7	0,56	0,59	0,59	0,58	3,3	21
isooctane	0,05	0,04	0,04	-31,5	0,05	0,04	0,05	0,04	8,2	4,6
n-heptane	0,08	0,07	0,08	-9,5	0,09	0,09	0,09	0,09	3,0	14
toluène	0,81	0,86	0,84	6,3	0,87	0,88	0,88	0,88	0,4	4,9
n-octane	0,04	0,04	0,04	19,3	0,04	0,04	0,03	0,04	9,4	-7,1
éthylbenzène	0,14	0,15	0,15	7,8	0,15	0,15	0,16	0,15	3,3	0,8
m,p-xylène	0,41	0,43	0,42	5,5	0,44	0,44	0,47	0,45	4,0	7,1
o-xylène	0,17	0,16	0,16	-3,7	0,18	0,17	0,17	0,17	3,8	4,7
1,3,5-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	2,7	0,04	0,04	0,04	0,04	5,6	27
1,2,4-triméthylbenzène	0,09	0,11	0,10	13,9	0,09	0,09	0,10	0,09	5,5	-6,2
1,2,3-triméthylbenzène	0,05	0,03	0,04	-39,5	0,03	0,03	0,04	0,03	16,8	-26

ANNEXE IV : Tableau AIV-4 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT faibles concentrations » pour le participant D2 (après changement du piège)

Composé	CANISTER TO CAN 1044 envoyé à D2 - Analyse à l'EMD			canister TO CAN 1044 - Analyse D2				écart relatif D2-EMD %		
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/01/04 ppbv	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 24/02/04 ppbv	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbv	écart (fin-début)/ moyenne %	injection1 nc ppb	injection 2 nc ppb	injection3 nc ppb		moyenne des 3 analyses nc ppb	CV des 3 analyses nc %
éthane	3,62	3,67	3,65	1,5	4,26	3,98	4,05	4,09	3,6	12
éthylène	2,45	2,48	2,47	1,4	2,47	2,43	2,39	2,43	1,6	-1,4
propane	1,77	1,78	1,78	0,8	1,64	1,66	1,69	1,66	1,6	-6,4
propène	0,47	0,46	0,47	-2,7	0,42	0,38	0,41	0,40	5,2	-13
acétylène	1,79	1,73	1,76	-3,5	1,37	1,34	1,33	1,35	1,4	-24
isobutane	0,58	0,55	0,56	-5,8	0,57	0,61	0,58	0,58	3,1	3,7
n-butane	1,15	1,15	1,15	-0,5	1,02	1,03	1,02	1,02	0,7	-11
trans-but-2-ène	0,04	0,04	0,04	-2,3	0,08	0,07	0,07	0,08	7,1	101
but-1-ène	0,07	0,07	0,07	6,8	0,06	0,05	0,06	0,05	6,0	-25
cis-but-2-ène	0,04	0,03	0,03	-7,8	0,04	0,04	0,04	0,04	1,5	16
isopentane	0,65	0,67	0,66	3,5	0,70	0,71	0,70	0,70	0,9	5,8
n-pentane	0,26	0,30	0,28	14,7	0,31	0,31	0,32	0,31	2,8	12
1,3-butadiène	0,05	0,06	0,05	11,2	0,10	0,10	0,09	0,10	4,7	86
trans-pent-2-ène	0,05	0,05	0,05	-4,0	0,04	0,04	0,04	0,04	5,7	-31
1-pentène	0,02	0,02	0,02	11,4	0,02	0,02	0,02	0,02	6,3	-5,2
cis-pent-2-ène	0,02	0,02	0,02	-17,1	0,02	0,02	0,02	0,02	3,5	-11
isoprène	0,03	0,03	0,03	9,3	0,02	0,02	0,02	0,02	5,6	-29
hex-1-ène	0,02	0,02	0,02	1,7	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	-	-
n-hexane	0,08	0,09	0,08	5,8	0,11	0,11	0,11	0,11	2,4	32
benzène	0,45	0,52	0,48	14,7	0,54	0,55	0,55	0,55	1,3	14
isooctane	0,05	0,04	0,04	-31,5	0,04	0,04	0,04	0,04	3,1	-12,9
n-heptane	0,08	0,07	0,08	-9,5	0,08	0,08	0,08	0,08	5,7	4
toluène	0,81	0,86	0,84	6,3	0,97	0,95	0,92	0,95	3,0	13,4
n-octane	0,04	0,04	0,04	19,3	0,03	0,03	0,03	0,03	1,8	-21,3
éthylbenzène	0,14	0,15	0,15	7,8	0,15	0,15	0,15	0,15	2,1	0,3
m,p-xylène	0,41	0,43	0,42	5,5	0,43	0,45	0,45	0,44	2,2	5,6
o-xylène	0,17	0,16	0,16	-3,7	0,16	0,16	0,16	0,16	2,7	-2,8
1,3,5-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	2,7	0,04	0,05	0,04	0,04	8,2	45
1,2,4-triméthylbenzène	0,09	0,11	0,10	13,9	0,10	0,11	0,11	0,11	6,6	6,2
1,2,3-triméthylbenzène	0,05	0,03	0,04	-39,5	0,03	0,03	0,03	0,03	3,6	-19

ANNEXE IV : Tableau AIV-5 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT faibles concentrations » pour le participant F

Composé	CANISTER INERIS 8 envoyé à F - Analyse à l'EMD				écart (fin-début)/ moyenne	canister INERIS 8 - Analyse F				écart relatif
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 23/01/04 ppbV	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 13/02/04 ppbV	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV	écart %		inj.1 02/02/04 ppb	inj. 2 02/00/04 ppb	inj. 3 02/02/04 ppb	moyenne des 3 analyses ou teneur validée ppb	
éthane	3,69	3,65	3,67	-1,2	-	-	-	-	-	-
éthylène	2,45	2,39	2,42	-2,4	-	-	-	-	-	-
propane	1,79	1,74	1,76	-3,2	-	-	-	-	-	-
propène	0,48	0,43	0,45	-9,8	-	-	-	-	-	-
acétylène	1,72	1,69	1,71	-2,1	-	-	-	-	-	-
isobutane	0,58	0,55	0,56	-5,8	-	-	-	-	-	-
n-butane	1,15	1,13	1,14	-2,0	-	-	-	-	-	-
trans-but-2-ène	0,04	0,04	0,04	0,3	-	-	-	-	-	-
but-1-ène	0,06	0,07	0,07	6,2	-	-	-	-	-	-
cis-but-2-ène	0,03	0,03	0,03	12,6	-	-	-	-	-	-
isopentane	0,66	0,67	0,66	0,7	-	-	-	-	-	-
n-pentane	0,27	0,30	0,28	11,9	-	-	-	-	-	-
1,3-butadiène	0,05	0,05	0,05	-2,8	-	-	-	-	-	-
trans-pent-2-ène	0,05	0,05	0,05	-1,4	-	-	-	-	-	-
1-pentène	0,01	0,02	0,02	43,9	-	-	-	-	-	-
cis-pent-2-ène	0,02	0,02	0,02	-2,6	-	-	-	-	-	-
isoprène	0,03	0,03	0,03	13,8	-	-	-	-	-	-
hex-1-ène	0,02	0,02	0,02	27,3	-	-	-	-	-	-
n-hexane	0,09	0,09	0,09	4,4	-	-	-	-	-	-
benzène	0,46	0,46	0,46	0,4	1,1	0,9	1,0	1,0	12	118
isooctane	0,04	0,04	0,04	12,0	-	-	-	-	-	-
n-heptane	0,07	0,08	0,08	6,4	-	-	-	-	-	-
toluène	0,81	0,83	0,82	2,5	1,4	0,9	1,0	1,0	7	23
n-octane	0,03	0,03	0,03	-2,0	-	-	-	-	-	-
éthylbenzène	0,15	0,15	0,15	3,7	0,3	0,2	0,3	0,3	19	103
m,p-xylène	0,41	0,43	0,42	5,9	0,8	0,6	0,5	0,5	31	20
o-xylène	0,15	0,16	0,16	9,5	0,3	0,2	0,2	0,2	29	28
1,3,5-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	0,9	-	-	-	-	-	-
1,2,4-triméthylbenzène	0,09	0,10	0,10	13,8	-	-	-	-	-	-
1,2,3-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	9,0	-	-	-	-	-	-

ANNEXE IV : Tableau AIV-6 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT faibles concentrations » pour le participant G

Composé	CANISTER INERIS 4 envoyé à G - Analyse à l'EMD				écart (fin-début)/ moyenne %	canister INERIS 4 - Analyse G						écart relatif G-EMD %
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 21/01/04 ppbV	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 24/02/04 ppbV	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV	injection 1 nc ppb		injection 2 nc ppb	injection 3 nc ppb	injection 4	moyenne des 4 analyses nc ppb	CV des 4 analyses nc %		
éthane	3,65	3,53	3,59	3,69	3,58	3,56	3,69	3,63	1,9	1,1		
éthylène	2,43	2,36	2,40	2,30	2,23	2,31	2,34	2,29	2,0	-4,3		
propane	1,79	1,73	1,76	1,80	1,71	1,66	1,79	1,74	3,9	-1,1		
propène	0,48	0,42	0,45	-	-	-	-	-	#DIV/0!	-		
acétylène	1,70	1,67	1,68	1,89	1,85	1,85	1,94	1,88	2,4	11,7		
isobutane	0,57	0,53	0,55	0,59	0,57	0,55	0,58	0,57	3,0	3,7		
n-butane	1,13	1,10	1,12	1,16	1,13	1,10	1,12	1,13	2,1	0,6		
trans-but-2-ène	0,04	0,04	0,04	0,19	0,18	0,17	0,22	0,19	13,5	430		
but-1-ène	0,06	0,06	0,06	0,07	0,08	0,07	0,08	0,08	8,9	26		
cis-but-2-ène	0,03	0,03	0,03	0,07	0,08	0,06	0,07	0,07	7,8	110		
isopentane	0,66	0,65	0,66	0,74	0,72	0,70	0,75	0,73	3,4	11		
n-pentane	0,26	0,27	0,27	0,32	0,30	0,32	0,31	0,31	2,4	17		
1,3-butadiène	0,05	0,05	0,05	0,10	0,08	0,10	0,16	0,11	28,5	121		
trans-pent-2-ène	0,05	0,05	0,05	0,07	0,12	0,05	0,06	0,07	40,9	41		
1-pentène	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	<0,03	0,11	0,05	83,9	203		
cis-pent-2-ène	0,02	0,02	0,02	<0,03	<0,03	0,03	0,04	0,03	26,6	51		
isoprène	0,03	0,04	0,03	0,07	0,04	0,06	<0,04	0,06	27,1	86		
hex-1-ène	0,01	0,02	0,02	<0,03	<0,03	0,03	<0,03	0,03	-	98		
n-hexane	0,09	0,08	0,09	-	0,18	0,12	0,03	0,11	67,6	29		
benzène	0,46	0,47	0,47	-	0,56	0,52	0,51	0,53	5,1	14		
isooctane	0,04	0,04	0,04	-	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	-	-		
n-heptane	0,07	0,07	0,07	-	0,09	0,08	0,09	0,09	9,7	21		
toluène	0,82	0,83	0,82	-	1,24	1,06	1,02	1,11	10,7	34		
n-octane	0,03	0,03	0,03	-	0,04	0,03	0,08	0,05	53,8	76		
éthylbenzène	0,14	0,15	0,15	-	0,37	0,27	0,34	0,33	15,9	121		
m,p-xylène	0,42	0,43	0,42	-	0,73	0,61	0,70	0,68	9,0	61		
o-xylène	0,15	0,17	0,16	-	0,35	0,27	0,40	0,34	20,2	112		
1,3,5-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	-	0,22	0,14	0,45	0,27	58,3	739		
1,2,4-triméthylbenzène	0,09	0,12	0,10	-	0,34	0,27	0,72	0,44	55,6	322		
1,2,3-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	-	0,06	0,05	0,48	0,20	123,8	531		

ANNEXE IV : Tableau AIV-7 : Résultats des analyses du mélange gazeux « AIR AMBIANT faibles concentrations » pour le participant H

Composé	CANISTER INERIS 1 envoyé à H - Analyse à l'EMD				écart (fin-début)/ moyenne	canister INERIS 1 - Analyse H					écart relatif H-EMD		
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 21/01/04	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 13/02/04	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart		injection1	injection 2	injection3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses			
	ppbV	ppbV	ppbV	%	nc	ppb	nc	ppb	ppb	nc	ppb	%	%
éthane	3,63	3,74	3,68	3,0		3,87		3,75	3,64		3,75	3,0	1,8
éthylène	2,44	2,46	2,45	0,8		2,20		2,20	2,10		2,17	2,7	-11,6
propane	1,78	1,76	1,77	-0,9		1,81		1,74	1,74		1,76	2,3	-0,6
propène	0,48	0,45	0,46	-6,6		0,48		0,48	0,45		0,47	4,0	0,7
acétylène	1,78	1,79	1,78	0,4		1,43		1,33	1,29		1,35	5,2	-24,3
isobutane	0,59	0,57	0,58	-3,3		0,58		0,60	0,59		0,59	1,5	1,9
n-butane	1,15	1,15	1,15	0,3		1,13		1,16	1,14		1,14	1,5	-0,3
trans-but-2-ène	0,04	0,04	0,04	1,7		0,05		0,07	0,05		0,06	21,7	65,7
but-1-ène	0,06	0,07	0,06	11,7		0,07		0,09	0,08		0,08	9,1	27,9
cis-but-2-ène	0,04	0,03	0,03	-21,6		0,03		0,04	0,04		0,04	12,8	20,6
isopentane	0,67	0,67	0,67	-0,3		0,71		0,72	0,72		0,72	1,0	6,8
n-pentane	0,29	0,30	0,29	5,5		0,31		0,31	0,32		0,31	1,4	6,5
1,3-butadiène	0,05	0,06	0,05	5,0		0,07		0,06	0,06		0,06	9,2	19,6
trans-pent-2-ène	0,06	0,06	0,06	1,5		0,04		0,04	0,05		0,05	5,4	-18,1
1-pentène	0,02	0,02	0,02	-20,2		<0,02		<0,02	<0,02		<0,02		-
cis-pent-2-ène	0,02	0,02	0,02	-24,1		0,02		0,02	0,02		0,02	4,8	-13,9
isoprène	0,02	0,03	0,02	38,5		0,01		0,01	0,01		0,01	18,3	-52,8
hex-1-ène	0,02	0,02	0,02	15,6		0,02		0,02	0,03		0,02	-	15,0
n-hexane	0,08	0,09	0,09	3,8		0,10		0,12	0,12		0,11	10,6	31,8
benzène	0,46	0,48	0,47	2,9		0,50		0,53	0,53		0,52	3,8	11,0
isooctane	0,04	0,04	0,04	2,9		0,04		0,04	0,05		0,04	-	21,7
n-heptane	0,07	0,08	0,07	6,9		0,08		0,07	0,07		0,07	7,2	-1,7
toluène	0,81	0,86	0,84	6,0		0,88		0,86	0,82		0,86	3,2	1,9
n-octane	0,03	0,03	0,03	-16,5		0,04		0,03	0,03		0,03	12,1	10,1
éthylbenzène	0,15	0,16	0,15	7,1		0,15		0,15	0,16		0,15	4,5	-0,4
m,p-xylène	0,42	0,44	0,43	5,3		0,40		0,38	0,39		0,39	2,6	-8,4
o-xylène	0,15	0,17	0,16	8,6		0,16		0,15	0,15		0,15	4,7	-3,2
1,3,5-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	-5,3		0,03		0,02	0,03		0,03	28,8	-17,7
1,2,4-triméthylbenzène	0,09	0,09	0,09	0,0		0,04		0,05	0,05		0,05	8,6	-48,1
1,2,3-triméthylbenzène	0,03	0,03	0,03	9,7		0,01		0,01	0,02		0,01	36,0	-56,3



Ecole d'Ingénieurs
Centre de Recherche

Mines de Douai

941, rue Charles Bourseul - BP 838 - 59508 DOUAI Cedex
Tél. 03 27 71 22 22 - Fax 03 27 71 25 25
mél : mines@ensm-douai.fr - <http://www.ensm-douai.fr>

Imprimé à l'Ecole des Mines de Douai - 59500 DOUAI