



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



### Mesure du benzène Guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant

Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE,  
Laura CHIAPPINI

Décembre 2009

**INERIS**  
maîtriser le risque |  
pour un développement durable

 Ecole d'ingénieurs  
Centre de Recherche  
**Mines  
de Douai**





## PREAMBULE

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

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement. Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'Energie et du Climat du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France, coordonné au plan technique par l'ADEME, en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

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



Ce guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant a été élaboré dans le cadre du GT « Surveillance du benzène » réunissant les AASQA et organismes suivants :

A. FROMAGE-MARIETTE	AIR LR
N. MARQUIS	AIRLOR
C. TORDJMAN, D. ROBIN	AIRMARAIX
H. MARFAING, J. GAUDUIN, C. DEBERT	AIRPARIF
X. VILLETARD	ARPAM
Y. SANDER	ASPA
D. DOLISY, D. DURANT	ATMO LORRAINE NORD
T. DELAUNAY, J. DELEURENCE, I. COQUELLE	ATMO NPC
A. CORNILLE, J. GUYOT, B. ROCQ	ATMO PICARDIE
A. YAHYAOUÏ, O. PETRIQUE	LIG'AIR
M. MEYBECQ, P.Y. ROBIC	ORAMIP
R. STROEBEL	ADEME
N HERBELOT	Ministère en charge de l'environnement
E. CHAMBON	LCSQA
N. LOCOGE, H. PLAISANCE, C. BADOL	LCSQA-EMD
E. LEOZ-GARZIANDA, L. CHIAPPINI	LCSQA-INERIS
T. MACE, J. LACHENAL, B. LALERE	LCSQA-LNE



# **MESURE DU BENZENE**

**Guide technique de recommandations  
concernant la mesure du benzène  
dans l'air ambiant**

**Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE,  
Décembre 2009**



## Surveillance du Benzène

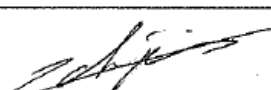

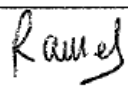
Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

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

2009

L. CHIAPPINI

Ce document comporte 24 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur Unité CIME	Responsable Unité CIME	Responsable LCSQA - INERIS
Visa			







# SOMMAIRE

1.	INTRODUCTION .....	9
2.	L'utilisation des analyseurs automatiques de BTEX .....	9
2.1	Définition de la place des analyseurs automatiques (Réponse à quel(s) objectif(s)) .....	9
2.2	Choix de mélanges gazeux étalons adaptés à la gamme de mesure.....	10
2.3	Harmonisation des pratiques en termes de fréquence d'étalonnage .....	10
2.4	Harmonisation des pratiques en termes de vérification du zéro.....	10
2.5	Harmonisation des pratiques en termes de contrôle des analyseurs et de validation des données .....	11
3.	L'utilisation du tube rempli de carbopack X et d'un pompage actif.....	11
3.1	Définition de la place de tube d'adsorbants en échantillonnage actif (Réponse à quel(s) objectif(s)).....	11
3.2	Durée d'échantillonnage devant tenir compte du volume de claquage sécurisé .....	12
3.3	Sens d'échantillonnage et de thermodésorption .....	12
3.4	Conservation des cartouches avant exposition .....	12
3.5	Conditionnement des tubes avant prélèvement.....	12
3.6	Valeurs de blanc .....	13
3.7	Conservation des cartouches après exposition.....	14
3.8	Choix du débit d'échantillonnage à appliquer .....	14
3.9	Normalisation des débits d'échantillonnage .....	14
3.10	Expression de la concentration standardisée .....	15
3.11	Références.....	15
4.	L'utilisation du tube passif radial (Radiello Code 145 – adsorbant Carbograph 4).....	16
4.1	Définition de la place du tube à diffusion dans la surveillance du benzène (Réponse à quel(s) objectif(s)).....	16
4.2	Durée d'exposition devant tenir compte de l'incertitude souhaitée sur la mesure .....	16
4.3	Conservation des cartouches avant exposition .....	17
4.4	Valeurs de blanc .....	17
4.5	Conservation des cartouches après exposition.....	17
4.6	Utilisation et pratiques de nettoyage des membranes poreuses .....	18
4.7	Choix des débits d'échantillonnages à appliquer .....	18
4.8	Normalisation de la concentration.....	19
4.9	Références.....	20
5.	L'utilisation du tube passif axial (Perkin Elmer) (adsorbants Carbopack B, Carbopack X) .....	20
5.1	Définition de la place du tube à diffusion dans la surveillance du benzène (Réponse à quel(s) objectif(s)).....	20
5.2	Durée d'exposition devant tenir compte de l'incertitude souhaitée sur la mesure .....	21
5.3	Conservation des cartouches après exposition.....	21
5.4	Choix des débits d'échantillonnage à appliquer .....	21
5.5	Normalisation de la concentration.....	22
5.6	Références.....	22
	ANNEXE.....	25



## 1. INTRODUCTION

Ce guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant présente un certain nombre de recommandations techniques portant sur l'ensemble des méthodes de mesures utilisées en France (échantillonnage actif sur site puis analyse au laboratoire, utilisation des analyseurs automatiques de BTEX, échantillonnage passif sur site suivi d'une analyse au laboratoire) pour assurer la surveillance du benzène selon les exigences de la directive 2008/50/CE. Ces recommandations techniques s'appuient en partie sur les normes 14 662.

Ce guide technique s'organise en quatre parties :

- La première partie traite de l'utilisation des analyseurs automatiques de BTEX,
- La deuxième est consacrée à l'utilisation des tubes pompés remplis de Carbopack X
- La troisième porte sur l'utilisation des tubes à diffusion passive radiaux (notamment Radiello code 145)
- La quatrième traite de l'utilisation des tubes à diffusion passive axiaux (notamment Perkin Elmer).

En annexe de ce guide est intégré un document reprenant les exigences à avoir vis-à-vis du laboratoire en charge des analyses des AASQA lors de l'utilisation de l'échantillonnage actif sur site par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse pour assurer la surveillance du benzène dans l'air ambiant.

## 2. L'UTILISATION DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES DE BTEX

Dans le but d'harmoniser les pratiques concernant l'utilisation des analyseurs automatiques, un certain nombre de points techniques a été avalisé par le GT « Surveillance du Benzène ».

### 2.1 Définition de la place des analyseurs automatiques (Réponse à quel(s) objectif(s))

A ce jour, aucun calcul concernant l'incertitude de mesure des analyseurs automatiques de BTEX n'a été conduit conformément à la norme 14 662-3. En effet, les résultats des essais permettant d'estimer certaines composantes de l'incertitude ne sont pas disponibles pour la totalité des analyseurs en fonctionnement en France (ex : interférence de l'ozone, dépendance à la tension d'alimentation...)

Cependant en considérant que cette méthode d'échantillonnage correspond bien à l'exigence de la directive qui impose que « *La méthode de référence pour la mesure du benzène, actuellement en cours de normalisation au CEN, sera l'aspiration de l'échantillon sur une cartouche absorbante, suivie d'une détermination par*

*chromatographie en phase gazeuse...* », les analyseurs automatiques peuvent être utilisés pour mesurer le benzène sur des points de mesure fixe en tant que méthode de référence (prioritairement lorsque les concentrations sont supérieures à  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Les objectifs de qualité pour les mesures fixes sont définis à l'annexe VI de la directive 2008/50/CE (et à l'annexe I du projet de directive intégrée).

On pourra se reporter utilement au rapport LCSQA 2007 pour connaître les performances des différents analyseurs en place sur le territoire national.

## **2.2 Choix de mélanges gazeux étalons adaptés à la gamme de mesure**

Il est décidé par l'ensemble des membres du GT de permettre à l'AASQA de choisir entre deux concentrations de gaz étalon pour les analyseurs placés en site urbain ou trafic : [benzène] = 5ppb ( $16,25\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ou 10ppb ( $32,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pour les sites les plus chargés.

Le point d'échelle conseillé est maintenu à 20ppb ( $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pour les analyseurs placés en site industriel.

Néanmoins, il conviendrait, dans la mesure du possible, de ne pas produire de concentrations au-delà du point d'échelle

## **2.3 Harmonisation des pratiques en termes de fréquence d'étalonnage**

Pour ce qui est de la fréquence d'étalonnage, il convient de se référer aux exigences de la norme 14 662-3, qui indique au niveau des exigences relatives au contrôle de la qualité en routine :

- « contrôle de point d'échelle : au moins toutes les 2 semaines à différents moments de la journée afin d'éviter le risque d'introduire des erreurs systématiques. »
- « Limite d'action : écart  $> \pm 5\%$  de la valeur de point d'échelle »
- « Il est recommandé d'enregistrer les résultats sur une carte de contrôle »
- « Etalonnage du dispositif de surveillance : en fonction de la stabilité à long terme, au moins une fois par an » et si l'écart du point de contrôle est supérieur à 5%.

## **2.4 Harmonisation des pratiques en termes de vérification du zéro**

Selon les exigences de la norme 14 662-3, qui indique au niveau des exigences relatives au contrôle de la qualité en routine :

- « contrôle du zéro : au moins tous les six mois »
- « Limite d'action : écart  $> 0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$  »

- Il paraît important de vérifier également ce point zéro suite à une pointe de pollution particulièrement élevée ou suite à une panne lors de la remise en fonctionnement de l'analyseur

## **2.5 Harmonisation des pratiques en termes de contrôle des analyseurs et de validation des données**

En ce qui concerne la validation des données, les membres du GT considèrent qu'il convient de se reporter au guide ADEME « Validation des données », 2002.

En complément, il est recommandé qu'un contrôle des temps de rétention soit inclus dans la validation des données. En effet, les analyseurs BTEX sont très différents des analyseurs « conventionnels » en particulier dans le sens où il est tout à fait possible que la réponse en termes d'analyse du mélange gazeux étalon soit acceptable (écart par rapport à la teneur du point d'échelle  $\leq \pm 5\%$ ) mais que l'identification du pic soit fautive.

Dans ce cas, la teneur annoncée par l'analyseur est fautive. Ce phénomène n'est pas possible pour les autres analyseurs compte tenu du fait qu'il ne s'agit pas d'une analyse chromatographique avec un certain nombre de pics chromatographiques intégrés parmi lesquels il convient d'attribuer un pic au polluant visé.

Par conséquent, il convient de s'assurer, au-delà du respect du guide de validation des données, que l'identification des pics est correcte. Ainsi, de manière périodique, il est fortement recommandé de contrôler visuellement les chromatogrammes d'air ambiant pour voir, d'une part, si l'identification est correcte et, d'autre part, si n'apparaît pas de pics susceptibles d'interférer dans l'identification des pics (par exemple si la fenêtre des Temps de Rétention est trop grande).

## **3. L'UTILISATION DU TUBE REMPLI DE CARBOPACK X ET D'UN POMPAGE ACTIF**

Dans le but d'harmoniser les pratiques concernant l'utilisation des tubes pompés (ou préleveurs automatiques), un certain nombre de points techniques a été évalué par le GT « Surveillance du Benzène ».

### **3.1 Définition de la place de tube d'adsorbants en échantillonnage actif (Réponse à quel(s) objectif(s))**

Cette méthode d'échantillonnage correspond bien à l'exigence de la directive qui impose que « La méthode de référence pour la mesure du benzène, actuellement en cours de normalisation au CEN, sera l'aspiration de l'échantillon sur une cartouche adsorbante, suivie d'une détermination par chromatographie en phase gazeuse.... ».

En complément, un calcul d'incertitude a été conduit dans le cadre du GT « incertitudes » sur la base des travaux du LCSQA. Il est présenté dans le « guide pratique d'utilisation de l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant – Partie 6 » à partir des résultats d'optimisation et d'évaluation conduits par le LCSQA (rapport LCSQA, 2006 et 2007). Ce calcul a permis de montrer que l'incertitude sur les mesurages de benzène réalisés sur site

par pompage suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse respecte les objectifs de qualité pour les mesures fixes tels que définis à l'annexe VI de la directive 2008/50/CE (et à l'annexe I du projet de directive intégrée).

Par conséquent, cette méthode peut être utilisée pour réaliser la mesure fixe du benzène (prioritairement lorsque les concentrations sont supérieures à  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

### **3.2 Durée d'échantillonnage devant tenir compte du volume de claquage sécurisé**

Compte tenu des travaux conduits concernant la détermination du volume de claquage d'une cartouche remplie de 500 mg de Carbopack X, il a été montré que ce volume est de l'ordre de 175 L (déterminé à un débit de 10 mL/min). Par conséquent, le volume d'échantillonnage maximal est de l'ordre de 120 L (cf. Rapport LCSQA 2006, Rapport LCSQA 2007).

Il est donc recommandé de réaliser des échantillonnages d'une durée de 7 jours à un débit de 10 mL/min (soit 100 L d'air échantillonné).

### **3.3 Sens d'échantillonnage et de thermodésorption**

Compte tenu des travaux conduits sur site (cf. CR de la réunion du GT « Surveillance du benzène » du 23/10/07, Rapport LCSQA 2008), il apparaît indispensable de repérer le sens d'échantillonnage de l'air dans le tube. **La thermodésorption sera effectuée dans le sens contraire du sens d'échantillonnage.**

### **3.4 Conservation des cartouches avant exposition**

Des essais ont été menés dans le cadre des travaux LCSQA 2008 et ont permis de donner des recommandations en termes de conditions de conservation des cartouches avant exposition.

Il est recommandé de conserver les tubes après conditionnement à température ambiante avec des bouchons Swagelok à chacune des extrémités. Compte tenu des résultats obtenus, il convient dans la mesure du possible de ne pas dépasser une durée de stockage des cartouches de 30 jours après leur conditionnement.

### **3.5 Conditionnement des tubes avant prélèvement**

Avant toute utilisation, il convient de conditionner les tubes par désorption à une température égale ou légèrement supérieure à la température de désorption qui sera utilisée pour l'analyse. Compte tenu des essais menés, un tel conditionnement doit être effectué pendant plusieurs heures sous un flux de gaz exempt de COV (hélium ou air zéro) à un débit d'au moins  $30\text{ mL min}^{-1}$ , en particulier dans le cas de l'emploi de Carbopack X. Le flux d'hélium doit circuler en direction opposée à celle utilisée



pour le prélèvement. Il est impératif de vérifier le bon conditionnement (à minima un tube vérifié par lot de tubes conditionnés simultanément) en conduisant une thermodesorption et une analyse identique à celles d'un tube échantillonné (les conditions de conditionnement seront optimisées en fonction des résultats obtenus lors de cette vérification).

### 3.6 Valeurs de blanc

Les essais menés sur les blancs (cf. rapport LCSQA 2006) ont montré que la masse en benzène était de l'ordre de 1,55 ng (pour un conditionnement à 400°C). **Il est choisi d'accepter une valeur limite de 2 ng de benzène résiduelle sur les tubes conditionnés en laboratoire et analysés immédiatement.** Cette valeur est conforme aux caractéristiques de performances indiquée en annexe H de la norme 14 662-1 (Note : il est précisé concernant le niveau des blancs « *les niveaux à blanc peuvent varier selon les laboratoires et les différents tubes de sorbants* »)

Selon que les préleveurs réalisent des prélèvements alternativement sur deux tubes en simultané ou sont équipés de plusieurs voies permettant de laisser un (ou deux) tube(s) en attente pendant le prélèvement de 7 jours sur un (ou deux) autre(s) tube(s), la procédure recommandée pour la réalisation des blancs est différente :

- préleveurs réalisant des prélèvements alternativement sur deux tubes en simultané : par souci d'harmonisation des pratiques, on choisit de définir le blanc comme une cartouche non exposée (gardée avec les bouchons aux 2 extrémités) et placée sur site durant la période de prélèvement. Il est recommandé de placer quelques blancs par série (même lot de tubes conditionnés) de manière à être en mesure d'en estimer une moyenne. Le blanc est ensuite analysé en même temps que les cartouches exposées.
- préleveurs équipés de plusieurs voies permettant de laisser un (ou deux) tube(s) en attente pendant le prélèvement de 7 jours sur un (ou deux) autre(s) tube(s) : dans ce cas, il est recommandé de réaliser un blanc en positionnant un tube sur chacune des voies du préleveur pendant la durée d'attente (typiquement 7 jours) et de l'analyser ensuite. Il s'agira dans ce cas du « blanc préleveur »

Si la moyenne des blancs de la série ou si les « blancs préleveur » sont inférieurs à **10 ng** (valeur seuil correspondante à **0,10 µg/m<sup>3</sup>** pour un tube échantillonné pendant 7 jours soit 2 % de la masse échantillonnée pour une concentration de 5 µg/m<sup>3</sup> et une durée de prélèvement de 7 jours), les valeurs des tubes exposés peuvent être considérées comme « acceptables ».

Si la moyenne des blancs de la série est supérieure à **10ng** ; il s'agira de rechercher les causes de l'anomalie et il conviendra de prendre la mesure appropriée.

Dans tous les cas, il est convenu de ne pas soustraire le blanc aux valeurs des tubes exposés.

### 3.7 Conservation des cartouches après exposition

Des essais ont été menés dans le cadre des travaux LCSQA 2008 et ont permis de donner des recommandations en termes de conditions de conservation des cartouches après exposition.

Il est recommandé de conserver les tubes après conditionnement à température ambiante avec des bouchons Swagelok à chacune des extrémités. Compte tenu des résultats des essais, les tubes peuvent être conservés, après échantillonnage, pendant une durée maximale de 90 jours.

### 3.8 Choix du débit d'échantillonnage à appliquer

D'après des travaux LCSQA 2006 conduits concernant la détermination du volume de claquage d'une cartouche remplie de 500mg de Carbo-pack X, il est donc recommandé d'appliquer un débit d'échantillonnage de 10 mL/min. A l'heure actuelle, l'ensemble des préleveurs automatiques disponibles en France sont équipés de dispositifs de régulation massique du débit (rapport LCSQA surveillance du benzène 2006). Plusieurs approches peuvent être adoptées pour évaluer le volume prélevé (cf guide pratique d'utilisation de l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant – Partie 6 » et norme 14 662-1).

**Compte tenu du peu de recul disponible à l'heure actuelle sur ce type d'outils, il est recommandé de mesurer les débits d'échantillonnage en début et en fin de chaque période d'échantillonnage.** A cet effet, il conviendra de disposer d'un débitmètre permettant une mesure précise de ce débit et approprié pour cette gamme de débit (de 10mL/min). A partir du retour d'expérience des AASQA et d'une série suffisamment longue de mesures du débit d'échantillonnage, il pourra être ultérieurement envisagé d'alléger la procédure à mettre en place pour calculer le volume d'air échantillonné.

### 3.9 Normalisation des débits d'échantillonnage

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en benzène doit être ramenée aux conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K). Comme les dispositifs utilisés pour effectuer les prélèvements sont équipés de régulateurs de débit massique (RDM), il est nécessaire de convertir les débits d'échantillonnage mesurés au début ou à la fin de la période de prélèvement aux conditions standard par les formules suivantes :

$$\varphi_{start,std} = \varphi_{start} \times \frac{P_{start}}{101,3} \times \frac{293}{T_{start}} \quad \text{et} \quad \varphi_{end,std} = \varphi_{end} \times \frac{P_{end}}{101,3} \times \frac{293}{T_{end}}$$

Avec :

$\varphi_{start, std}$  et  $\varphi_{end, std}$  : les débits d'échantillonnage mesurés respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement ramenés dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) (ml/min),

$\varphi_{start}$  et  $\varphi_{end}$  : le débit d'échantillonnage mesuré respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site (ml/min),

$P_{start}$  et  $P_{end}$  : la pression réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement (kPa),

$T_{start}$  et  $T_{end}$  : la température réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement (K).

### 3.10 Expression de la concentration standardisée

La concentration en benzène ramenée aux conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K) est calculée en appliquant la relation suivante :

$$C_{std} = \frac{m_{benzène} \times 10^6}{\left( \frac{\varphi_{start, std} + \varphi_{end, std}}{2} \right) \times t}$$

$C_{std}$  : concentration en benzène exprimée dans les conditions standard ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$m_{benzène}$  : masse de benzène échantillonnée sur le tube d'adsorbant (en  $\mu\text{g}$ ),

t : durée de prélèvement (en min),

$\varphi_{start, std}$  et  $\varphi_{end, std}$  : : les débits d'échantillonnage mesurés respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement ramenés dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) (ml/min).

### 3.11 Références

Surveillance du benzène. Badol C., Locoge N., Leoz E., Plaisance H. **Rapport d'activités LCSQA**, 2006.

Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14 662 -1. Badol C., Locoge N., Chiappini L., Plaisance H. **Rapport d'activités LCSQA**, 2007.

Norme **NF EN 14662-1** - Novembre 2005. Qualité de l'air ambiant; Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène; Partie 1 : Prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Surveillance du benzène par échantillonnage actif : réalisation d'une campagne de terrain en été 2007, Locoge N. avec la collaboration technique de Léonardis T., **Rapport d'activités LCSQA**, 2008.

Surveillance du benzène 3/5 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14662-1, Locoge N. Plaisance H. et Chiappini L. **Rapport d'activités LCSQA**, 2008.

Guide pratique d'utilisation pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant. Partie 6 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par la méthode de prélèvement par pompage suivie d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse.

#### **4. L'UTILISATION DU TUBE PASSIF RADIAL (RADIELLO CODE 145 – ADSORBANT CARBOGRAPH 4)**

Dans le but d'harmoniser les pratiques concernant l'utilisation du tube passif Radiello code 145, un certain nombre de points techniques a été avalisé par le GT « Benzène ». Ces choix s'appuient sur les résultats d'évaluation de ce tube Radiello publiés dans les rapports LCSQA-EMD (2002, 2003 et 2004), la thèse de A. Pennequin-Cardinal (2005) et les deux articles associés (Pennequin-Cardinal et al., 2005a et b), ainsi que sur les pratiques des AASQA recensées dans l'enquête nationale sur la surveillance du Benzène (rapport LCSQA-EMD, 2005). Le détail de ces points est donné ci-dessous.

##### **4.1 Définition de la place du tube à diffusion dans la surveillance du benzène (Réponse à quel(s) objectif(s))**

En considérant les performances du tube Radiello et les exigences de la directive européenne 2008/50/CE (2000), le tube passif Radiello code 145 peut être utilisé :

- en tant que moyen d'estimation objective, quand la concentration en benzène est inférieure à  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en adoptant des durées d'exposition de 7 et de 14 jours. Dans cette gamme de concentration, le tube Radiello peut être le seul moyen d'estimation mis en œuvre.
- en tant que méthode indicative, quand la concentration en benzène est supérieure à  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , en adoptant une durée d'exposition de 7 jours. Dans cette gamme de concentration, cette méthode est utilisée en complément d'une méthode de référence.

Lorsque la concentration est supérieure à  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , le tube Radiello n'est pas adapté pour une mesure quantitative. Dans ce cas, il convient de privilégier des méthodes mieux adaptées, telles que l'échantillonnage actifs ou l'utilisation de tubes passifs Radiello à désorption chimique (code 130).

##### **4.2 Durée d'exposition devant tenir compte de l'incertitude souhaitée sur la mesure**

Pour une estimation objective de la concentration en benzène (Incetitude de mesure  $\leq 100 \%$ ), des durées de prélèvement de 7 jours et de 14 jours sont acceptées.

Pour l'estimation de la concentration en benzène en considérant le tube Radiello comme une méthode indicative (Incertitude de mesure  $\leq 30\%$ ), seule une durée de prélèvement de 7 jours est admise.

### **4.3 Conservation des cartouches avant exposition**

La cartouche d'adsorbant (code 145) préalablement conditionnée est à conserver à température ambiante dans son tube à essai en verre hermétiquement fermé par un bouchon en plastique. La durée de conservation de la cartouche sera au maximum de trois mois.

### **4.4 Valeurs de blanc**

Les essais menés sur les blancs (cf. rapport LCSQA-EMD 2003) ont montré que la masse en benzène était de l'ordre de 5 ng (pour un conditionnement à 290°C) et qu'elle correspondait à une quantité résiduelle présente sur la cartouche et non extraite par le conditionnement). Par souci d'harmonisation des pratiques, on choisit de définir le blanc comme une cartouche non exposée (gardée dans son tube à essai hermétiquement fermé) et placée sur site durant la période de prélèvement. Il est recommandé de placer quelques blancs par série (même lot de tubes conditionnés) de manière à être en mesure d'en estimer une moyenne. Le blanc est ensuite analysé en même temps que les cartouches exposées.

Dans le cas où la moyenne des blancs de la série est inférieure à 25 ng (valeur seuil « pratique » définie par consensus par les membres du GT « surveillance du benzène » et sur la base des résultats d'une simulation réalisée par le LNE sur l'impact de différentes valeurs du blanc sur l'augmentation de l'incertitude globale), les valeurs des tubes exposés peuvent être considérées comme des mesures indicatives. Cette valeur seuil « acceptable » pour la moyenne des blancs correspond, en effet, à 1,8 % de la masse échantillonnée par un tube Radiello exposé pendant 7 jours à une concentration en benzène de 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Dans les cas où la moyenne des blancs de la série est supérieure à 25 ng, les valeurs des tubes exposés seront considérées en tant que données d'estimation objective. Il s'agira également de rechercher les causes de l'anomalie et il conviendra de prendre les mesures appropriées.

Il est également convenu de ne pas soustraire la valeur moyenne des blancs aux valeurs des tubes exposés.

### **4.5 Conservation des cartouches après exposition**

Après l'exposition, la cartouche d'adsorbant (code 145) est replacée dans son tube à essai fermé hermétiquement. Il est recommandé, dans la mesure du possible, de conserver cette cartouche d'adsorbant à 4°C. Une durée de conservation de 4 semaines a été testée et validée dans ces conditions (cf. conclusions du rapport LCSQA-EMD 2003).

#### 4.6 Utilisation et pratiques de nettoyage des membranes poreuses

Peu d'éléments sont à ce jour connus concernant l'influence de la réutilisation d'une membrane poreuse ou de son nettoyage sur la mesure du tube Radiello. Des premiers essais sur site réalisés par l'ARPAM, ESPOL et l'ASPA ont montré que le tube Radiello sous-estimait la concentration lorsqu'il était doté d'une membrane poreuse usagée. A défaut de nouveaux éléments sur le sujet, les pratiques en vigueur dans les AASQAs, à savoir le nettoyage (selon des procédures internes) et la réutilisation des membranes ou la réutilisation de 1 à 6 fois (selon les protocoles) sans nettoyage ou l'usage unique, sont acceptées.

Néanmoins, lorsque les concentrations obtenues à l'aide des tubes Radiello seront utilisées afin d'établir une moyenne annuelle en complément des sites fixes pour atteindre le nombre de points de mesure minimum d'une ZAS (imposé par les directives), il est recommandé de changer la membrane à chaque prélèvement.

#### 4.7 Choix des débits d'échantillonnages à appliquer

L'analyse de la cartouche (code 145) permet de déterminer la masse de benzène échantillonnée au cours de la durée d'exposition du tube. La concentration en benzène dans les conditions d'exposition du tube est déterminée à partir de l'équation générale, dérivée de la 1<sup>ère</sup> loi de Fick, qui s'applique à tout type d'échantillonneur passif :

$$C = \frac{m_{\text{éch}} \times 10^3}{D_{\text{éch}} \times t}$$

$m_{\text{éch}}$  : masse de composé échantillonnée sur la cartouche exposée (ng),

$C$  : concentration du composé  $i$  dans l'air pendant l'exposition ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ),

$D_{\text{éch}}$  : débit d'échantillonnage du capteur passif pour le benzène ( $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ),

$t$  : durée du prélèvement (min).

Concernant le débit d'échantillonnage, le GT a choisi de retenir pour les expositions de 7 jours, le débit d'échantillonnage modélisé établi sur la base d'essais en chambre d'exposition (cf. rapports LCSQA-EMD 2002 et 2003). Ce débit d'échantillonnage modélisé est à appliquer dans une gamme de concentrations en benzène allant jusqu'à  $10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . L'application de cette équation permet de tenir compte des effets des paramètres environnementaux sur le débit d'échantillonnage. L'objectif est de limiter au maximum l'effet des facteurs d'influence pour satisfaire à l'objectif de qualité d'une méthode indicative (Incertitude inférieure à 30 %).

Pour les expositions de 14 jours, le GT a retenu un débit d'échantillonnage constant égal à  $24,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . Cette valeur correspond au débit trouvé en chambre d'exposition lors des essais menés en 2002 et 2003 par l'EMD dans les conditions suivantes :  $C_{\text{benzène}}$  de  $2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{HR}=50 \text{ \%}$  et Vitesse du vent =  $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . (cf. Thèse de Pennequin-Cardinal, 2005). Le tube est utilisé ici en tant que méthode d'estimation objective. L'estimation de la concentration en benzène avec l'application de cette valeur constante pour le débit d'échantillonnage satisfait à l'objectif de qualité d'une méthode d'estimation objective (Incertitude inférieure à 100 %).

**Tableau 1 : Débits de prélèvement des tubes Radiello déterminés pour des durées d'exposition de 7 et 14 jours**

	Durée d'exposition de 7 jours	Durée d'exposition de 14 jours
Niveau d'estimation	Méthode indicative (incert. max = 30 %)	Méthode d'estimation objective (incert. max = 100 %)
Débit d'échantillonnage	$D_{éch} = 31,4 - 0,18 \times T$	$D_{éch} = 24,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Domaine d'application	$C < 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$C < 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$

$D_{éch}$  : débit d'échantillonnage en  $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $T$  : température en  $^{\circ}\text{C}$ ,  
 $C$  : concentration mesurée du composé en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Pour les concentrations supérieures à  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , le tube Radiello n'est pas adapté pour une mesure quantitative.

#### 4.8 Normalisation de la concentration

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en benzène doit être ramenée aux conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et  $20^{\circ}\text{C}$  (293 K).

Pour normaliser la concentration, l'équation suivante doit être appliquée:

$$C_{P,T} = C \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{\bar{T}}{293}$$

$C_{P,T}$  : la concentration en benzène ramenée aux conditions standard de température et de pression ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),

$\overline{P_{atm}}$  : la pression atmosphérique moyenne lors du prélèvement (kPa),

$\bar{T}$  : la température moyenne lors du prélèvement (K).

Compte tenu du peu d'influence du terme correspondant à la pression  $\left(\frac{101,3}{P_{atm}}\right)$  sur la valeur de  $C_{P,T}$  et de la difficulté de se procurer des données de pression, il est également admis de pratiquer uniquement la standardisation vis-à-vis de la température :

$$C_{P,T} = C \times \frac{\bar{T}}{293}$$

## 4.9 Références

Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX. Plaisance H., A. Pennequin, N. Locoge avec la collaboration technique de T. Léonardis. **Rapport d'activités LCSQA n°3**, 2002.

Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant. Plaisance H., A. Pennequin-Cardinal, N. Locoge avec la collaboration technique de T. Léonardis. **Rapport d'activités LCSQA-EMD n°11**, 2003.

Programme d'évaluation sur site du tube Radiello pour la mesure des BTEX. Plaisance H., A. Pennequin-Cardinal, N. Locoge avec la collaboration technique de T. Léonardis. **Rapport d'activités LCSQA-EMD n°7**, 2004.

Surveillance du benzène et des COV. Locoge N., H. Plaisance, J.C. Galloo avec la collaboration technique de T. Léonardis, I. Fronval et L. Depelchin. **Rapport d'activités LCSQA-EMD**, 2005.

European Council Directive 2000/69/EC relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air. **Official Journal of the European Communities L163**: 12-21, 2000.

Echantillonnage passif des COV dans l'air intérieur. Cardinal-Pennequin A. **Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille**, 2005.

Dependence on sampling rates of Radiello diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner and J.C. Galloo. **Talanta**, **65**: 1233-1240, 2005a.

Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner and J.C. Galloo. **Atmospheric Environment**, **39**: 2535-2544, 2005b.

## 5. L'UTILISATION DU TUBE PASSIF AXIAL (PERKIN ELMER) (ADSORBANTS CARBOPACK B, CARBOPACK X)

En ce qui concerne l'utilisation des tubes Perkin Elmer, les recommandations sont similaires à celles données pour les tubes Radiello code 145 à l'exception des points concernant les valeurs du blanc et les débits de prélèvement. Ces points techniques sont les suivants :

### 5.1 Définition de la place du tube à diffusion dans la surveillance du benzène (Réponse à quel(s) objectif(s))

En considérant les performances des tubes Perkin et les exigences de la directive européenne 2008/50/CE (2000), ces tubes passifs peuvent être utilisés en tant que moyen d'estimation objective, quand la concentration en benzène est inférieure à  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en adoptant des durées d'exposition de 7 et de 14 jours.



Quand la concentration en benzène est supérieure à  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , les tubes Perkin Elmer peuvent être utilisés en tant que méthode indicative en adoptant des durées d'exposition de 7 et de 14 jours.

Notons que le tube passif Perkin Elmer peut être utilisé dans des conditions de concentrations élevées ; de 2 à  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  (voire au-delà), en privilégiant l'adsorbant CPB. Son utilisation est en revanche limitée par les niveaux de concentration en benzène dans l'atmosphère du fait de leur faible débit de prélèvement. Il convient de s'assurer que la masse prélevée soit au moins dix fois plus importante que les niveaux de blanc des tubes. De manière générale, des mesures de benzène pendant 7 jours par tubes passifs Perkin Elmer ne sont pas recommandées dans des atmosphères présentant des concentrations inférieures à  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ . L'ensemble des travaux menés pour déterminer l'incertitude de mesure du benzène sur tubes Perkin Elmer est présenté dans le guide pratique pour « l'estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par tube à diffusion suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse » (FD X43-070-3) et le rapport LCSQA 2009 (rapport LCSQA : Guides d'incertitude partie 1 LNE Nov 2009).

## **5.2 Durée d'exposition devant tenir compte de l'incertitude souhaitée sur la mesure**

Pour l'estimation de la concentration en benzène en considérant le prélèvement sur tube Perkin Elmer comme une méthode indicative (Incertitude de mesure  $\leq 30 \%$ ), des durées de 7 et 14 jours sont acceptées (rapport LCSQA : Guides d'incertitude partie 1 LNE Nov 2009).

Pour une estimation objective de la concentration en benzène (incertitude de mesure  $\leq 100 \%$ ), des durées de prélèvement de 7 jours et de 14 jours sont acceptées.

## **5.3 Conservation des cartouches après exposition**

Après l'exposition, le tube est refermé à l'aide des ses bouchons filetés et est replacé dans un récipient lui même fermé hermétiquement. Il est recommandé, dans la mesure du possible, de conserver les tubes à  $4^\circ\text{C}$ . Une durée de conservation de 4 semaines a été testée et validée dans ces conditions (cf. conclusions du rapport LCSQA-INERIS 2005).

## **5.4 Choix des débits d'échantillonnage à appliquer**

Les débits diffèrent selon la nature de l'adsorbant utilisé (Carbopack X ou B). En ce qui concerne le Carbopack X, une étude du NPL (Martin et al, 2003) a permis de déterminer les débits de prélèvement des BTEX. Pour le Carbopack B, sont disponibles les débits indiqués dans la norme NF EN 14662-4 ainsi que ceux résultant d'une étude menée par l'INERIS dans le cadre du LCSQA (Zdanevitch et

al., 2003). Les différents débits de prélèvement à 7 et 14 jours pour les tubes Perkin Elmer sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 1 : Débits de prélèvement des tubes Perkin Elmer donnés dans la littérature pour des durées d'exposition de 7 et 14 jours. <sup>1</sup> La valeur du débit dans la publication de Martin et al. 2003 est donné en ng ppm<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> et est égale à 1,99.**

	Carbopack X (Martin et al. 2003) ml min <sup>-1</sup>	Carbopack B ISO ml min <sup>-1</sup>	Carbopack B INERIS ml min <sup>-1</sup>
7 jours	0.6 <sup>1</sup>	0.67	0.63
14 jours	0.6 <sup>1</sup>	0.63	0.55

## 5.5 Normalisation de la concentration

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en benzène doit être ramenée aux conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K).

Pour normaliser la concentration, l'équation suivante doit être appliquée:

$$C_{P,T} = C \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{\bar{T}}{293}$$

$C_{P,T}$  : la concentration en benzène ramenée aux conditions standard de température et de pression ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),

$\overline{P_{atm}}$  : la pression atmosphérique moyenne lors du prélèvement (kPa),

$\bar{T}$  : la température moyenne lors du prélèvement (K).

Compte tenu du peu d'influence du terme correspondant à la pression  $\left(\frac{101,3}{P_{atm}}\right)$  sur la valeur de  $C_{P,T}$  et de la difficulté de se procurer des données de pression, il est également admis de pratiquer uniquement la standardisation vis-à-vis de la température.

## 5.6 Références

**NF EN 14662-4** ; Novembre 2005 ; Qualité de l'air ambiant ; Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène ; Partie 4 : le prélèvement par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Mesure des BTX par prélèvements sur tubes, Leoz - Garziandia E.; Guillard D.; Legris A.; Brouard B.; Fagault Y.; **LCSQA Convention 05000051** ; Novembre 2005.

Studies using the sorbent Carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers, Martin NA, Marlow DJ, Henderson MH, Goody BA, Quincey PG, **Atmospheric Environment**, 37, p. 871-879, 2003.

Mesure des BTEX par tubes passifs : étude sur site et mesures en chambre d'exposition; Zdanevitch I.; Frezier A.; François N.; **LCSQA Convention 115/2003**, Décembre 2003.

Guide pratique d'utilisation pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant. Partie 3 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par la méthode manuelle du tube à diffusion suivie d'une désorption thermique en laboratoire.

Guide pratique pour « l'estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par tube à diffusion suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse » (FD X43-070-3).

Rédaction de guides pratiques de calcul d'incertitude et formation des AASQA, MACE T., RAVENTOS C., MATHE F., **Rapport LCSQA** Novembre 2009.



**A N N E X E**

**EXIGENCES VIS A VIS DE LA SURVEILLANCE  
DU BENZENE DANS L'AIR AMBIANT**



## EXIGENCES VIS A VIS DE LA SURVEILLANCE DU BENZENE DANS L'AIR AMBIANT

La mesure du benzène dans l'air ambiant via l'utilisation d'un échantillonnage actif sur site par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse repose sur trois éléments essentiels :

- Le « *guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant* » fournit un certain nombre de recommandations techniques concernant en particulier la méthode d'échantillonnage pour la surveillance du benzène dans l'air ambiant par les AASQA en synthétisant l'ensemble des procédures de prélèvement préconisées au niveau français (LCSQA)
- Le « *guide pratique d'utilisation pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 6 : Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par pompage suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse* » qui reprend en partie les préconisations concernant le prélèvement mais dans lequel sont jointes également des recommandations concernant les critères de performances de la méthode d'analyse.
- La norme 14662-1 2005 : « méthode normalisée pour le mesurage des concentrations en benzène. Partie 1 : échantillonnage par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une méthode chromatographique en phase gazeuse »

Ces documents se conçoivent comme le Référentiel Français en termes d'exigences de qualité des données obtenues sur l'ensemble du territoire pour le prélèvement et l'analyse du benzène dans l'air ambiant réglementé sur la norme EN 14662-1. Ils préconisent des critères de qualité en termes de prélèvement et d'analyse qui doivent être pris en compte respectivement par les AASQA en charge du prélèvement et par les laboratoires d'analyses effectuant des prestations pour les AASQA.

**Voici le détail des exigences à avoir vis-à-vis du laboratoire en charge de vos analyses en benzène:**

- 1- Le laboratoire prestataire **se doit d'utiliser la norme EN 14662-1** pour effectuer la mesure du benzène réglementé.
- 2- Le laboratoire prestataire **peut s'appuyer sur les rapports rédigés par le LCSQA** pour l'analyse des tubes échantillonnés pour la détermination du benzène dans l'air ambiant. Le laboratoire d'analyse doit **impérativement réaliser la désorption dans le sens contraire du sens d'échantillonnage.**
- 3- **Conservation des tubes :** Il est recommandé de conserver les tubes après conditionnement à température ambiante avec des bouchons Swagelok à chacune des extrémités pendant une durée maximale de 90 jours.

4- Le laboratoire obtient **impérativement** des **paramètres de performances de la méthode analytique en adéquation avec les exigences minimales** : efficacité de désorption sur matériaux de référence certifiés (MRC), incertitude sur la masse de benzène dans les étalons, écart de linéarité de la fonction d'étalonnage, dérive de la réponse entre deux étalonnages, répétabilité de l'analyse, sélectivité, masse du benzène dans le blanc.

Un soin particulier doit être porté à la méthode analytique employée et en particulier aux paramètres de thermodésorption des tubes. Des conditions opératoires sont recommandées en annexe D de la norme NF EN 14662-1. Il est cependant conseillé de tester et optimiser les paramètres « clef » de la thermodésorption que sont la température, le temps, le débit et les valeurs de inlet et outlet split en :

- dopant par exemple plusieurs tubes avec des solutions étalon et en les analysant deux fois pour s'assurer que la teneur de benzène sur la deuxième analyse est inférieure au niveau minimal de blanc acceptable.
- analysant périodiquement des matériaux de références (disponibles au NPL ou au VSL).

5- **Avant d'entreprendre le prélèvement**, l'AASQA doit s'assurer que **les tubes permettant l'échantillonnage ont été correctement conditionnés** par le laboratoire d'analyse. Le laboratoire d'analyse doit vérifier le bon conditionnement (à minima un tube vérifié par lot de tubes conditionnés simultanément) en conduisant une thermodésorption et une analyse identiques à celles d'un tube échantillonné. **La masse de benzène résiduelle sur les tubes conditionnés doit être inférieure à la valeur limite de 2 ng.**

6- Lors du rendu des valeurs des masses de benzène des échantillons, le laboratoire doit **impérativement fournir** :

- **les incertitudes de mesure** associées aux masses de benzène des échantillons en appliquant le mode de calcul du guide des incertitudes du LCSQA (partie 6).
- **les valeurs des tubes blancs terrain**. Si les valeurs des blancs de la série ou si les « blancs préleveurs »<sup>1</sup> **sont inférieures ou égales à 10ng**, les valeurs des **tubes exposés** peuvent être considérées comme « **acceptables** ». Si les valeurs des blancs terrains sont supérieures à 10ng, le laboratoire doit impérativement **prévenir l'AASQA rapidement** afin de rechercher les causes de l'anomalie et il conviendra de prendre la mesure appropriée.

7- Si ce laboratoire a participé à l'un des exercices d'inter-comparaisons organisés par le LCSQA depuis 2006, **il doit pouvoir fournir ses résultats aux AASQA qui les lui demandent.**

---

<sup>1</sup>Guide de recommandations technique concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant, Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE, Laura CHIAPPINI, Décembre 2009