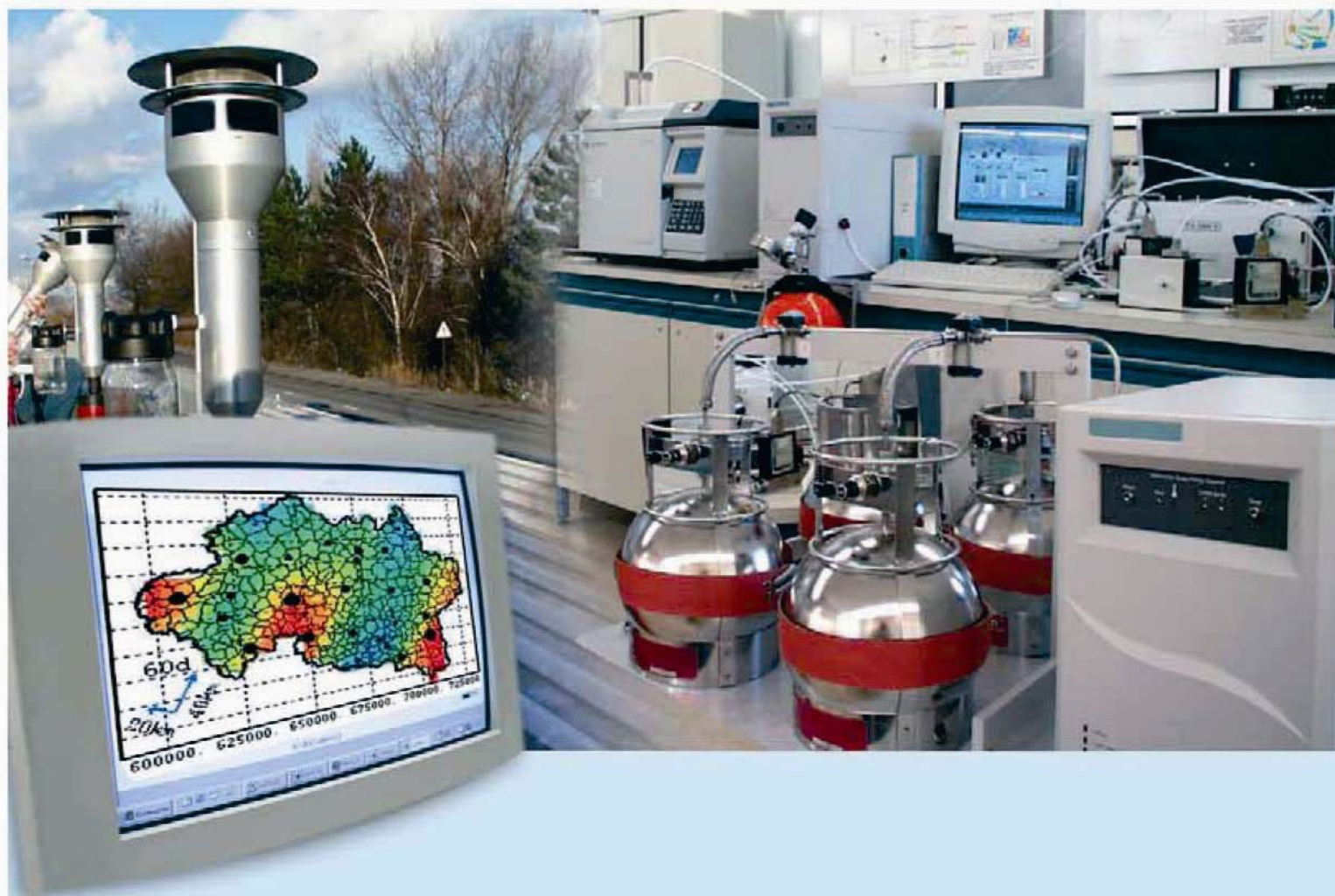




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance du benzène 2/2 : la méthode de référence (échantillonnage actif)

Nadine LOCOGE, Laura CHIAPPINI
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS
et Sébastien Fable

Novembre 2009
Version finale

INERIS
maîtriser le risque |
pour un développement durable

 Ecole d'Ingénieurs
Centre de Recherche
**Mines
de Douai**
LILLE EURORÉGION



PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction 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 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.

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**Surveillance du benzène 2/2 :
la méthode de référence
(échantillonnage actif)**

Convention : 0001190

**Nadine LOCOGE
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS
Novembre 2009**



Surveillance du Benzène


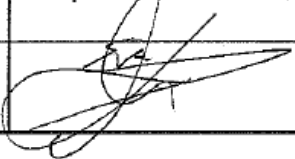
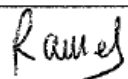
Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

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

2009

S. FABLE, L. CHIAPPINI

Ce document comporte 55 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

RESUME	9
1. INTRODUCTION	13
2. MESURE DU BENZENE EN PRESENCE DE TAUX D'HUMIDITE ET DE TEMPERATURE ELEVES	14
2.1. Contexte et objectif	14
2.2. Matériel et méthode.....	14
2.3. Résultats préliminaires obtenus lors de la réception technique des préleveurs à l'Ecole des Mines de Douai.....	17
2.3.1. Résultats obtenus en termes de débits	17
2.3.2. Résultats obtenus en termes de concentrations.....	18
2.3.2.1. Résultats obtenus pour le benzène	18
2.3.2.2. Résultats obtenus pour le toluène	23
2.3.2.3. Résultats obtenus pour l'éthylbenzène et les xylènes	23
2.4. Résultats obtenus lors de la campagne de terrain sur le site de Madinair	24
2.4.1. Résultats obtenus en termes de débits	26
2.4.2. Résultats obtenus en termes de concentrations.....	29
2.4.2.1. Résultats obtenus pour le benzène	29
2.4.2.2. Résultats obtenus pour le toluène	29
2.4.2.3. Résultats obtenus pour l'éthyl benzène et les xylènes	32
2.4.3. Conclusion concernant les essais menés sur le site de Madinair	34
3. VOLUME DE PERÇAGE DU BENZENE POUR DES CARTOUCHES REMPLIES DE 500 MG DE CARBOGRAPH 4 AVEC MISE EN PLACE D'UNE MEMBRANE NAFION	35
3.1. Contexte et objectif.....	35
3.2. Matériel et méthode.....	36
3.3. Evaluation du volume de claquage du benzène à T = 30°C et RH = 80 %	36
4. EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE DU TOLUENE, DE L'ETHYLBENZENE ET DES XYLENES PAR ECHANTILLONNAGE ACTIF SUR DES TUBES REMPLIS DE CARBOPACK X	39
4.1. Introduction	39
4.2. Incertitudes de mesure des concentrations en TEX.....	39
4.2.1. Incertitude de mesure des concentrations en benzène	41
4.2.2. Incertitude de mesure des concentrations en toluène	43
4.2.3. Incertitude de mesure des concentrations en éthylbenzène.....	45
4.2.4. Incertitude de mesure des concentrations en o-xylène	47
4.2.5. Incertitude de mesure des concentrations en m+p xylènes	49
5. MISSIONS DIVERSES.....	50
5.1. Evolution du guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant.....	50
5.2. Assistance aux AASQA	51
5.3. Préparations de pièges de préconcentration.....	52
6. CONCLUSION.....	52
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	55
ANNEXE 1	59
ANNEXE 2	65

RESUME

Etude suivie par Nadine LOCOGE
locoge@ensm-douai.fr, Tel : 03 27 71 26 19

Surveillance du benzène 2/2 : la méthode de référence (échantillonnage actif, application de la norme 14 662-1)

La directive 2008/50/CE impose le prélèvement actif comme mesure de référence pour la surveillance du benzène. L'objectif global de l'étude en 2009 portant sur « la surveillance du benzène » a été de poursuivre les actions initiées il y a quelques années et destinées à améliorer les techniques de mesure du benzène existantes, à les adapter aux besoins des AASQA, et à examiner leur conformité aux exigences de la directive. Par conséquent, les principales actions pour 2009 portent sur :

- La méthode active (méthode de référence) : avec des travaux dédiés à l'évaluation de l'efficacité de l'emploi d'une membrane Nafion en amont des préleveurs actifs de BTEX pour pallier les difficultés analytiques, à l'accompagnement des AASQA lors de l'équipement et de la mise en œuvre de préleveurs actifs et à la poursuite des essais pour améliorer l'analyse des Toluène, Ethylbenzène et Xylènes (TEX).
- La méthode passive (méthode indicative) : avec des essais complémentaires en chambre d'exposition en conditions extrêmes hautes et basses pour déterminer l'incertitude relative à l'influence des effets environnementaux sur les débits des tubes Perkin Elmer, l'organisation d'un exercice d'intercomparaison benzène/toluène sur des tubes Carbograph 4.
- La participation à la Commission de Suivi "benzène, HAP, métaux" avec en particulier les actions relatives à la surveillance du benzène.

Compte tenu de la diversité des actions conduites pour mener à bien cette étude, il a été jugé préférable de scinder les rapports selon les thèmes abordés. Ce rapport 2/2 est dédié à l'ensemble des actions réalisées concernant la surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif. Le rapport 1/2 est quant à lui dédié à l'échantillonnage passif et en particulier à un exercice d'intercomparaison benzène/toluène sur des tubes Carbograph 4 (tubes Radiello)

Une première action a consisté à tester la méthode d'échantillonnage actif du benzène sur des cartouches de Carbopack X (500mg) sur des sites présentant des conditions environnementales conjuguant fortes humidité et température et d'évaluer l'efficacité de l'emploi d'une membrane Nafion en amont des préleveurs pour pallier les difficultés analytiques parfois rencontrées dans ces conditions environnementales d'échantillonnage (présence de fortes concentrations en eau sur l'échantillon). Une campagne de terrain de mesure des BTEX en partenariat avec le réseau MADININAIR a été organisée.

Lors de la réception technique des deux préleveurs sur le site de Douai, les résultats obtenus en termes de concentrations pour le benzène et le toluène avec les deux préleveurs (équipé ou non de membrane Nafion) en parallèle au cours de cinq semaines d'observation ont mis en évidence des écarts du niveau de l'incertitude associée et donc que l'utilisation de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'a pas d'influence significative sur la mesure de ces composés dans les conditions environnementales rencontrées sur le site de Douai. Par contre la dispersion importante des résultats obtenus pour les composés aromatiques à 8 atomes de carbone (éthyl benzène et xylènes) montrent que le Carbopack X ne semble pas un adsorbant adapté pour permettre l'évaluation des teneurs en ces composés sur des durées intégrées de plusieurs jours. Cette observation justifie l'intérêt des travaux menés sur les mises au point analytiques pour la mesure des TEX ainsi que la détermination de l'incertitude liée à cette mesure.

Lors des essais conduits sur le site de MADININAIR, les résultats obtenus de concentration en toluène sont tout à fait comparables à ce qui a été observé sur le site de

Douai, à savoir que la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'a pas d'influence sur la mesure du toluène. Par contre, **la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène** avec une différence systématique entre les concentrations en benzène mesurées avec ou sans membrane Nafion. Une des hypothèses possibles permettant d'expliquer cette différence serait un phénomène de claquage du benzène. Cependant un certain nombre d'autres résultats (mesures du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes, allures chromatographiques) ne permettent pas de complètement écarter d'autres hypothèses (contamination, fuite). Par conséquent, **ces résultats demandent cependant à être consolidés par des essais complémentaires à la fois sur le terrain** (poursuite des échantillonnages pendant environ quatre semaines) **et au laboratoire** (vérification du circuit fluide, échantillonnage d'une atmosphère simulée avec une humidité relative de 80% et une température de 30°C en parallèle avec les deux préleveurs).

Une seconde action a porté sur l'étude de la faisabilité d'une méthode alternative couplant l'utilisation d'une membrane Nafion et d'un tube rempli de 500mg de Carbograph 4 pour la surveillance du benzène par échantillonnage actif sur des durées supérieures à 7 jours. L'intérêt de pouvoir mettre en place une telle méthode de mesure est que les COV tels que le toluène et les xylènes, piégés sur le Carbograph 4, sont plus facilement thermodésorbés qu'avec le Carbopack X.

Une bonne cohérence entre les résultats des différents essais conduits sur des tubes remplis de 500mg de Carbograph 4 a été obtenue avec un volume moyen de claquage de 6 jours et 14 heures. Lors de l'essai conduit sans membrane Nafion, un volume de claquage de 2 jours et 16 heures a été obtenu. Ainsi, il apparaît, que de manière comparable à ce qui a été obtenu avec le Carbopack X, la mise en place d'une membrane Nafion entraîne une augmentation du volume de claquage significative lors de l'échantillonnage sur Carbograph 4.

Cependant, la norme 14 662-1 indique que le volume de prélèvement sécurisé ne doit pas dépasser 70% du volume de claquage évalué. **Ainsi, l'obtention d'un volume de claquage inférieur à 10 jours ne permet pas d'envisager la surveillance du benzène via un échantillonnage actif pendant une durée d'échantillonnage de 7 jours à un débit de 10mL/min sur un tube rempli de 500mg de Carbograph 4 même avec ajout d'une membrane Nafion avant l'échantillonnage de l'air sur le tube.**

Une troisième action a consisté à compléter les résultats obtenus en 2008 sur le benzène en évaluant l'incertitude associée à la mesure des TEX sur le même schéma que ce qui a été fait pour le benzène en suivant les recommandations de la norme NF EN 14662-3 2005 et le guide d'estimation de l'incertitude du benzène. Ce travail a été mené en tenant compte des mises au point analytiques réalisées en 2008 pour améliorer l'analyse des TEX (rapport LCSQA 2008-2).

Il apparaît que l'incertitude de mesure du benzène reste inchangée (10% pour une teneur de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$), inférieure aux 25 % exigés par la Directive. Sur les quatre autres composés, deux présentent des valeurs d'incertitude inférieures aux exigences de la Directive pour une mesure de référence pour le benzène (Toluène : incertitude de 15% pour une teneur de $15\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ethylbenzène : incertitude de 15% pour une teneur de $2,5\mu\text{g}/\text{m}^3$) alors que les xylènes (ortho-xylène : incertitude de 28% pour une teneur de $2,1\mu\text{g}/\text{m}^3$, méta+para-xylène : incertitude de 27% pour une teneur $8,7\mu\text{g}/\text{m}^3$) présentent une incertitude supérieure à la valeur de 25 % exigée pour une mesure fixe mais inférieure à la valeur de 30% exigée pour une mesure indicative pour le benzène.

Ainsi, après avoir optimisé les paramètres de thermodésorption pour l'analyse des TEX en 2008, l'année 2009 a permis d'évaluer l'incertitude de mesure de ces derniers, à des valeurs comprises entre 14 et 28 %.

Il est important de noter que la norme et la Directive européenne définissent des critères en termes d'incertitude pour le benzène uniquement. Il est possible d'utiliser la méthode définie pour le benzène pour les TEX sachant que le benzène et le toluène respectent ces exigences et que les autres (Ethylbenzène o, m et p-xylènes) ne les respectent pas mais leur concentration peut être calculée assortie de son incertitude à présent déterminée.

D'autres actions faisant partie des missions diverses de LCSQA ont été menées.

En premier lieu, un guide technique présentant un certain nombre de recommandations techniques portant sur l'ensemble des méthodes de mesures utilisées en France pour assurer la surveillance du benzène selon les exigences de la directive 2008/50/CE a été finalisé. Un document rassemblant l'ensemble des exigences que les AASQA doivent avoir envers les laboratoires en charge de leurs analyses de benzène (afin de s'assurer du respect des critères de qualité établis dans la directive concernée) a été joint en annexe du guide technique.

D'autre part, un état des lieux des préleveurs existants dans les AASQA ainsi que des problèmes techniques rencontrés lors de leur mise en œuvre sur le terrain a été réalisé via un questionnaire envoyé aux différentes AASQA. Suite aux réponses à ce questionnaire, l'organisation d'une journée d'échanges entre les utilisateurs de préleveurs et un fabricant des préleveurs a été actée. Son objectif sera de recenser les préleveurs en activité dans les AASQA qu'ils soient commerciaux ou développés en interne, d'identifier les difficultés techniques liées à l'emploi de ces préleveurs, de définir les attentes en rapport à ces difficultés et aux voies d'amélioration techniques des préleveurs existants.

En dernier lieu, 32 pièges de préconcentration ont été préparés et expédiés dans les AASQA qui disposent d'analyseurs de COV Perkin Elmer afin de procéder aux changements périodiques de ces pièges.

1. INTRODUCTION

La directive 2008/50/CE précise que la méthode de référence pour l'échantillonnage et l'analyse du benzène : « sera l'aspiration de l'échantillon sur un tube adsorbant, suivie d'une détermination par chromatographie en phase gazeuse ». En support à cette Directive, les normes CEN 14 662 concernant la mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant ont été élaborées. Les normes 14 662-1, -2 et -3 sont dédiées à l'échantillonnage actif, respectivement adsorption sur un tube et thermodesorption, adsorption sur un tube et désorption chimique, et analyseurs automatiques de BTEX. Les normes 14 662 -4 et -5 sont dédiées à l'échantillonnage passif. Seules les méthodes faisant intervenir l'échantillonnage actif sont considérées comme méthodes de référence.

En 2005 et 2006, l'étape de prélèvement sur tube a été définie et notamment l'adsorbant (Carbopack X), sa quantité (500 mg), le débit d'échantillonnage (10 mL min^{-1}). La méthode ainsi développée permet d'assurer l'échantillonnage du benzène sur une durée de 7 jours en suivant les prescriptions de la norme 14 662-1.

En 2007, les travaux de l'EMD et de l'INERIS ont porté sur l'évaluation des performances de la méthode de référence par pompage sur tube, à la fois en atmosphère simulée et réelle, et sur la détermination de l'incertitude liée à l'étape de prélèvement et d'analyse.

En 2008, une campagne de mesures du benzène sur le site industriel de l'Hôpital-Mairie de l'association Atmo Lorraine-Nord présentant des niveaux de concentration élevés en benzène a été menée avec mise en place en parallèle de 2 analyseurs automatiques de BTEX (Chromatotec), de 2 préleveurs TERA, de 2 préleveurs UMEG pendant au minimum 2 périodes de 4 semaines en automne-hiver puis au printemps-été. Cette campagne de mesure comprend au total 15 séries de mesures d'une durée de 7 jours (8 en été et 7 en hiver). Les résultats obtenus via la méthode par prélèvement actif montrent un bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques. Le principal défaut de cette méthode est la dérive du débit d'aspiration (mesuré en début et en fin d'échantillonnage) qui a dépassé la limite de 5% recommandée dans la norme NF EN 14662-1 dans 1 cas sur 6. L'incertitude intra-méthode de la méthode est moyenne ($w_{bs} = 11,3\%$) en comparaison avec celle des deux autres méthodes (pour échantillonnage actif : $w_{bs} = 5,4\%$ et pour analyseur automatique : $w_{bs} = 4,3\%$).

Par ailleurs, le volume de perçage de cartouches remplies de 500 mg de Carbopack X a été évalué avec mise en place d'une membrane Nafion. L'objectif est d'éliminer l'humidité contenue dans le volume d'air prélevé préalablement à l'échantillonnage : ceci pourrait d'une part permettre de pallier les difficultés analytiques rencontrées lors de l'analyse de certains échantillons (extinction de la flamme du FID) et d'autre part d'examiner la possibilité de rallongement de la durée de prélèvement de 7 à 14 jours. Les résultats obtenus ont mis en évidence une augmentation significative du volume de claquage avec l'ajout d'une membrane Nafion avant l'échantillonnage de l'air sur le tube. Ainsi, il est envisageable de pouvoir adopter une durée d'échantillonnage de 14 jours à un débit de 10 mL/min correspondant à un volume d'échantillonnage de 200L sur des tubes remplis de 500mg de Carbopack X pour assurer la surveillance du benzène (ce volume d'échantillonnage resterait largement inférieur à 70% du volume de claquage évalué).

En 2009, les principales actions ont été les suivantes :

- Mesure de benzène sur le terrain en présence de taux d'humidité et de température élevés (action EMD),
- Test d'une méthode alternative couplant l'utilisation d'une membrane Nafion et du Carbograh 4 (adsorbant utilisé pour les échantillonneurs passifs Radiello code 145) (action EMD),
- Evaluation de l'incertitude associée à la mesure du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes suite à l'échantillonnage de l'air sur des cartouches remplies de 450mg de Carbopack X (action INERIS),

2. MESURE DU BENZENE EN PRESENCE DE TAUX D'HUMIDITE ET DE TEMPERATURE ELEVES

2.1. Contexte et objectif

Suite aux résultats obtenus antérieurement lors de l'échantillonnage actif de mélanges gazeux étalon fortement chargés en humidité (impossibilité d'analyse des cartouches échantillonnées) (N.Locoge et al., rapport LCSQA 2007), il paraît important de vérifier dans quelle mesure la méthode d'échantillonnage actif du benzène sur des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X est possible sur des sites présentant des conditions environnementales conjuguant fortes humidité et température.

Par conséquent, une campagne de terrain de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR a été organisée. Lors de cette campagne de terrain deux préleveurs identiques (SY-PAC-TERA Environnement) mais équipés différemment : l'un équipé d'une membrane Nafion et l'autre sans membrane Nafion ont été installés en parallèle afin d'évaluer l'utilité de la mise en place d'une membrane sur les préleveurs fonctionnant sur des sites comparables en termes de conditions environnementales.

2.2. Matériel et méthode

Deux préleveurs de la société TERA Environnement ont été installés sur site : l'un équipé d'une membrane Nafion et l'autre sans membrane Nafion (cf figure 2.1). Ces deux préleveurs permettent d'assurer l'échantillonnage automatique de l'air ambiant selon le programme de prélèvement défini par l'utilisateur.

Un volume mesuré d'un échantillon d'air est aspiré à un débit contrôlé de 10mL/min au travers d'un tube en acier inoxydable (de diamètre interne = 5 mm et de longueur = 89mm), contenant 500mg de Carbopack X de granulométrie 40-60mesh. La durée de prélèvement est de 7 jours pour un volume d'environ 100L. Les molécules de COV (et en particulier de benzène) sont retenues par adsorption sur le Carbopack X. La ligne d'échantillonnage comprend le tube d'adsorbant relié en série à un régulateur de débit massique (RDM) et une pompe. Deux préleveurs automatiques (SyPAC avec membrane Nafion et SyPAC sans membrane Nafion) intégrant cette ligne d'échantillonnage ont été installés sur le site test et utilisés pour réaliser les prélèvements actifs sur tube à adsorbant.



Figure 2.1 : les deux préleveurs TERA Environnement installés sur le site de l'Ecole des Mines de Douai

Avant le prélèvement, les tubes d'adsorbant sont conditionnés selon la procédure proposée dans le rapport LCSQA 2007 (N.LOCOGE et al., rapport LCSQA 2007). Elle consiste en un balayage du tube d'adsorption par de l'air zéro sec à un débit de l'ordre de 20mL/min et à une température de 300°C. La durée du conditionnement est d'au moins 24 heures. Des analyses de tubes ainsi conditionnés ont montré des quantités résiduelles de benzène en moyenne de 2ng.

Les tubes à adsorption sont fermés avec des bouchons Swagelok à chacune des extrémités et conservés à température ambiante. Des essais réalisés par le LCSQA (N.LOCOGE et al., rapport LCSQA 2007) (N.LOCOGE et al., rapport LCSQA 2008-2) montrent que les tubes de Carbopack X peuvent se conserver sur des durées de 3 mois avant et après le prélèvement.

Le débit d'échantillonnage est mesuré au début et à la fin de chaque période de prélèvement à l'aide d'un débitmètre à piston de graphite raccordé à l'étalon national.

La quantité de benzène piégée sur la cartouche est thermodésorbée à l'aide d'une unité Turbomatrix Perkin Elmer, puis quantifiée en chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions opératoires utilisées pour le dosage du benzène sont regroupées dans le tableau 2.1.

Compte tenu des travaux antérieurs conduits sur site (environnement extérieur), il apparaît nécessaire de repérer le sens d'échantillonnage de l'air dans le tube. La thermodésorption sera effectuée dans le sens contraire du sens d'échantillonnage.

Tableau 2.1 : Conditions pour l'analyse du benzène sur le tube rempli de 500mg de Carbopack X.

Turbomatrix	Type de tube	500 mg de Carbopack X dans un tube à désorption Perkin Elmer
	Piège de préconcentration	80 mg de Carbopack B (60/80 mesh)
	Vanne A	Température : 220°C
	Etape 1 : test de fuite	Pression en tête de colonne : 30,5 psi
	Etape 2 : purge	Durée : 1 min
	Etape 3 : désorption primaire	Durée : 15 min Débit de désorption : 35 mL/min Débit d'inlet split = 0 mL/min Température de désorption : 400°C Température du piège : 10°C
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 15 min Débit d'outlet split : 10 mL/min Température du piège : 350°C Vitesse de chauffage du piège : 40°C/s
Ligne de transfert		Température : 250°C
Chromato-graphe en phase gazeuse	Colonne capillaire silice fondue	Type : CP-Sil 5 CB Dimensions : 60 m x 0,25 mm x 1 µm
	Programmation en température de la colonne	35 °C (10 min) 5 °C/min jusqu'à 140 °C 15 °C/min jusqu'à 250 °C 250 °C (10 min)
	Gaz vecteur : He	Débit colonne : 1,7 mL/min
	Détecteur FID	
	Débit H ₂ (mL/min)	35
	Débit air (mL/min)	350
	Température (°C)	250

L'étalonnage a été réalisé en analysant des cartouches préalablement conditionnées chargées avec des masses connues de benzène. Le mode de chargement des cartouches est celui du dopage par voie gazeuse d'un mélange étalon comprimé en bouteille dont la concentration en benzène est certifiée par le LNE. On adopte ici la même méthode d'étalonnage que celle utilisée pour l'analyse des cartouches Radiello.

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 le dispositif utilisé pour effectuer le prélèvement est équipé d'un régulateur de débit massique (RDM), les débits d'échantillonnage mesurés au début ou à la fin de la période de prélèvement ont été convertis aux conditions standard par l'application des relations 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),

φ_{start} et φ_{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).

La concentration en benzène est exprimée dans les conditions standard de 101,3 kPa et 20°C (293 K) 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 μg),

t: durée de prélèvement (en min),

2.3. Résultats préliminaires obtenus lors de la réception technique des préleveurs à l'Ecole des Mines de Douai

Avant d'envisager une installation des préleveurs directement sur le site de l'AASQA Madinair, il a été jugé préférable de réaliser une réception technique complète des deux préleveurs à l'Ecole des Mines de Douai. Cette réception technique a consisté à vérifier à la fois la stabilité du débit d'échantillonnage des deux préleveurs pendant des durées identiques à celles utilisées pour la surveillance du benzène (soit 7 jours) et à s'assurer également de la cohérence des teneurs mesurées à l'aide des deux préleveurs en benzène en particulier.

En termes de conditions environnementales, la température moyenne sur 7 jours a varié entre 8 et 15°C et l'humidité relative moyenne sur 7 jours a été comprise entre 65 et 85%.

2.3.1. Résultats obtenus en termes de débits

Comme spécifié dans le guide technique de recommandations concernant la surveillance du benzène (Guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant, 2009), les débits d'échantillonnage ont été mesurés au début et à la fin de chaque prélèvement pour chacune des voies d'échantillonnage (2 voies sur le préleveur équipé d'une membrane Nafion et 2 voies sur le préleveur sans membrane Nafion). Le volume qu'il est ensuite possible de calculer à partir du débit moyen d'échantillonnage mesuré et de la durée d'échantillonnage a ensuite été comparé au volume d'échantillonnage évalué par le préleveur SYPAC qui réalise une mesure régulière du débit d'échantillonnage (70 points de mesure au cours des 7 jours d'échantillonnage).

Les tableaux 2.2 et 2.3 présentent les résultats obtenus en termes de débits en début et fin de période d'échantillonnage et la comparaison des volumes calculés à partir des mesures manuelles de débits et récupérées via les fichiers édités par les préleveurs SYPAC à la fin de l'échantillonnage.

Il apparaît au travers de l'analyse des résultats obtenus qu'au cours des 20 prélèvements réalisés, pour un seul échantillonnage (mené sur le Sypac non équipé de membrane Nafion en voie B la semaine du 7 au 14/09/09) la dérive entre le début et la fin de l'échantillonnage excède la limite de 5% recommandée dans la norme NF EN 14662-1. Il est également à noter que pour les deux premiers essais menés sur le préleveur Sypac non équipé d'une membrane Nafion en voie B pour les semaines du 7 au 14 et du 14 au 21/09/09, des écarts entre le volume mesuré manuellement et le volume récupéré par le préleveur excèdent 5% avec des écarts respectifs de 23% et de 13%. Sans intervention particulière à compter du 21/09/09, les écarts se sont réduits à des valeurs inférieures à 5% pour les trois semaines suivantes (4,2%, 1,4% et 0,8%).

L'ensemble des prélèvements ont été analysés et, comme recommandé dans le « guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant », les concentrations des différents composés visés ont été calculées en utilisant les volumes calculés à partir de la moyenne des débits mesurés manuellement au début et à la fin de la période d'échantillonnage et de la période d'échantillonnage.

2.3.2. Résultats obtenus en termes de concentrations

2.3.2.1. Résultats obtenus pour le benzène

La figure 2.2 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage. Le tableau 2.4 résume l'ensemble des teneurs et des écarts observés pour le benzène au cours des cinq semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Douai.

En premier lieu, il convient de noter que les concentrations mesurées en benzène sont faibles puisqu'elles ne dépassent pas $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours de cinq semaines d'observation. Néanmoins, malgré ces faibles valeurs mesurées, les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur ne dépassent pas 37% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et 23% pour le préleveur SANS membrane Nafion. Ceci indique donc que, même pour de faibles valeurs en benzène, lors de deux prélèvements réalisés en parallèle, les écarts restent inférieurs à l'incertitude maximale tolérée sur la mesure du benzène qui est 25% et peuvent dans la majorité des cas s'expliquer par l'incertitude qu'il convient d'associer à la teneur en benzène (incertitude évaluée à environ 10% pour une teneur de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour ce qui est des écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs, ils ne dépassent pas 22% et aucun écart systématique entre les teneurs évaluées par l'un ou l'autre des préleveurs n'apparaît. Ce dernier point indique que la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'affecte aucunement la mesure du benzène dans les conditions environnementales rencontrées sur le site de Douai et peut donc être tout à fait poursuivie.

Tableau 2.2 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement et des volumes calculés à partir débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion sur le site de l'Ecole des Mines de Douai (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv SYPAC Nafion voie A (mL/min)	Débit fin prlv SYPAC Nafion voie A (mL/min)	Débit "mesuré" moyen SYPAC Nafion Voie A (mL/min)	écart relatif entre débit mesuré au début et à la fin du prlv Sypac Nafion Voie A (%)	volume total "calculé" à partir des mesures manuelles SYPAC Nafion Voie A (L)	Volume indiqué par le SYPAC Nafion Voie A (L)	écart relatif entre volume calculé à partir des mesures et par SYPAC Nafion Voie A (%)
7 AU 14 SEPT 2009	11,61	11,58	11,60	0,3	116,88	121,66	-4,0
15 AU 21SEPT 2009	11,54	11,83	11,69	-2,5	112,18	111,22	0,9
21 AU 28 SEPT 2009	11,9	11,94	11,92	-0,3	120,15	121,66	-1,2
30 SEPT au 7 OCT 2009	11,95	12,11	12,03	-1,3	121,26	121,65	-0,3
7 au 14 OCT 2009	12,45	12,283	12,37	1,4	123,91	121,08	2,3

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv SYPAC Nafion voie B (mL/min)	Débit fin prlv SYPAC Nafion voie B (mL/min)	Débit "mesuré" moyen SYPAC Nafion Voie B (mL/min)	écart relatif entre débit mesuré au début et à la fin du prlv Sypac Nafion Voie B (%)	volume total "calculé" à partir des mesures manuelles SYPAC Nafion Voie B (L)	Volume indiqué par le SYPAC Nafion Voie B (L)	écart relatif entre volume calculé à partir des mesures et par SYPAC Nafion Voie B (%)
7 AU 14 SEPT 2009	11,63	11,61	11,62	0,2%	117,13	122,21	-4,2%
15 AU 21SEPT 2009	11,61	11,90	11,76	-2,5%	112,85	111,72	1,0%
21 AU 28 SEPT 2009	12,08	11,88	11,98	1,7%	120,76	122,21	-1,2%
30 SEPT au 7 OCT 2009	12,002	12,07	12,04	-0,6%	121,32	122,20	-0,7%
7 au 14 OCT 2009	12,51	12,394	12,45	0,9%	124,77	121,50	2,7%

Tableau 2.3 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement et des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur SYPAC (SANS membrane Nafion) sur le site de l'Ecole des Mines de Douai (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv SYPAC voie A (mL/min)	Débit fin prlv SYPAC voie A (mL/min)	Débit "mesuré" moyen SYPAC Voie A (mL/min)	écart relatif entre débit mesuré au début et à la fin du prlv Sypac Voie A (%)	volume total "calculé" à partir des mesures manuelles SYPAC Voie A (L)	Volume indiqué par le SYPAC Voie A (L)	écart relatif entre volume calculé à partir des mesures et par SYPAC Voie A (%)
7 AU 14 SEPT 2009	11,93	11,85	11,89	0,7%	119,85	120,40	-0,5%
15 AU 21SEPT 2009	11,84	11,98	11,91	-1,2%	114,34	110,00	3,9%
21 AU 28 SEPT 2009	8,79	8,69	8,74	1,1%	88,10	86,36	2,0%
30 SEPT au 7 OCT 2009	9,72	9,41	9,57	3,2%	96,42	93,04	3,6%
7 au 14 OCT 2009	9,28	9,454	9,37	-1,9%	93,86	90,38	3,8%

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv SYPAC voie B (mL/min)	Débit fin prlv SYPAC voie B (mL/min)	Débit "mesuré" moyen SYPAC Voie B (mL/min)	écart relatif entre débit mesuré au début et à la fin du prlv Sypac Voie B (%)	volume total "calculé" à partir des mesures manuelles SYPAC Voie B (L)	Volume indiqué par le SYPAC Voie B (L)	écart relatif entre volume calculé à partir des mesures et par SYPAC Voie B (%)
7 AU 14 SEPT 2009	10,34	8,59	9,47	18,5%	95,41	120,12	-22,9%
15 AU 21SEPT 2009	10,00	10,01	10,01	-0,1%	96,05	109,75	-13,3%
21 AU 28 SEPT 2009	11,48	11,36	11,42	1,1%	115,11	120,11	-4,2%
30 SEPT au 7 OCT 2009	11,78	11,75	11,77	0,3%	118,59	120,25	-1,4%
7 au 14 OCT 2009	12,01	12,03	12,02	-0,2%	120,44	119,53	0,8%

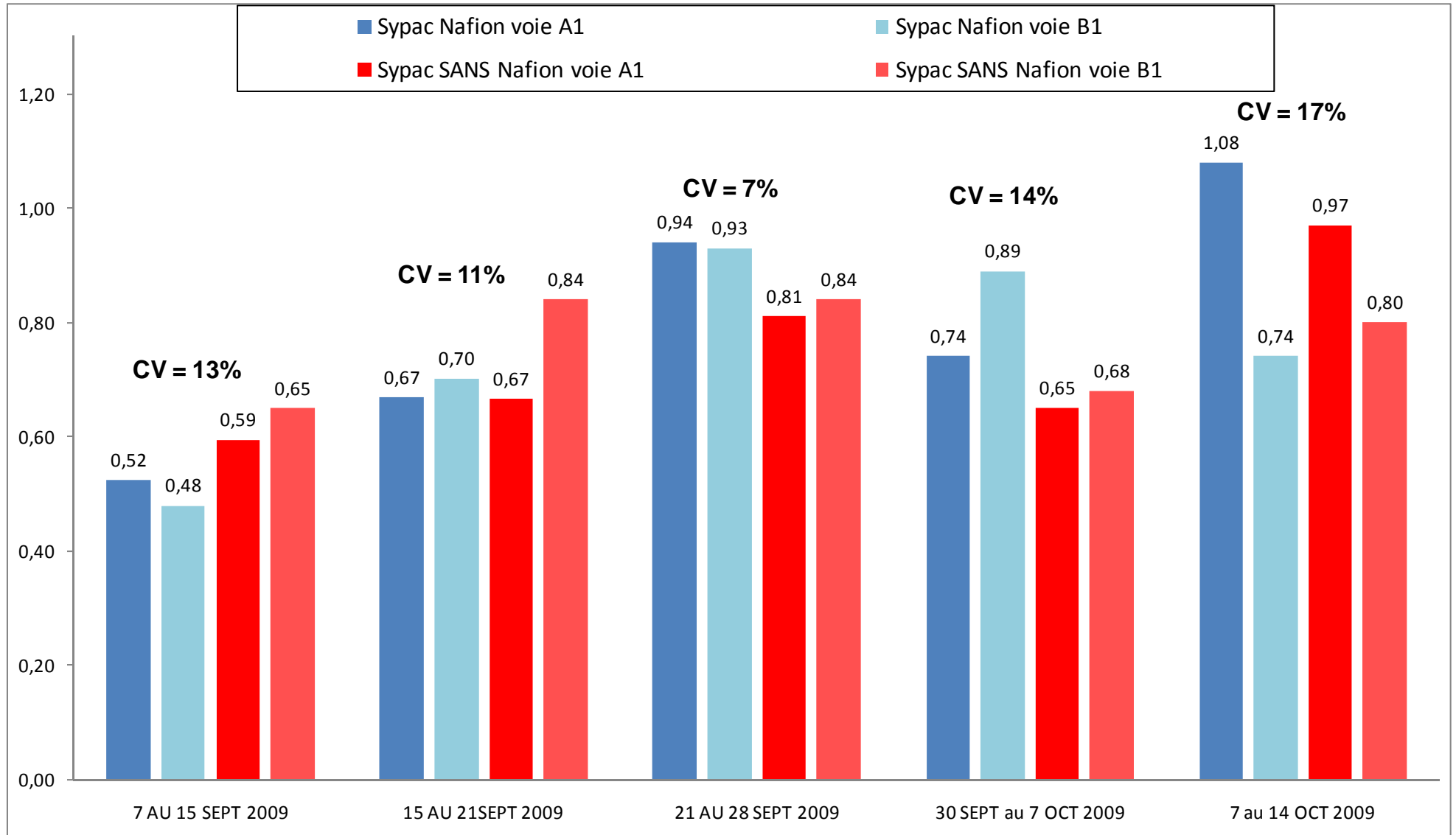


Figure 2.2 : comparaison des teneurs en benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur le site de l'Ecole des Mines de Douai

Tableau 2.4 : comparaison des teneurs en BENZENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Résultats des Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion sur le site de l'Ecole des Mines de Douai (Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage	SYPAC Nafion voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion (%)	SYPAC voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif entre les 2 voies du SYPAC (%)	écart relatif entre les teneurs mesurées par les deux Sypac (%)
7 AU 15 SEPT 2009	0,52	0,48	0,50	8,9	0,59	0,65	0,62	-8,8	-22
15 AU 21 SEPT 2009	0,67	0,70	0,69	-4,8	0,67	0,84	0,75	-23,0	-9
21 AU 28 SEPT 2009	0,94	0,93	0,94	1,1	0,81	0,84	0,83	-3,6	13
30 SEPT au 7 OCT 2009	0,74	0,89	0,82	-18,4	0,65	0,68	0,67	-4,5	20
7 au 14 OCT 2009	1,08	0,74	0,91	37,4	0,97	0,8	0,89	19,2	3

Tableau 2.5 : comparaison des teneurs en TOLUENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Résultats des Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion sur le site de l'Ecole des Mines de Douai (Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage	SYPAC Nafion voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion (%)	SYPAC voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC (%)	écart relatif entre [toluène] _{moy} mesurées par les deux Sypac (%)
7 AU 15 SEPT 2009	2,21	2,26	2,24	-2,3	2,04	2,62	2,33	-25,0	-4
15 AU 21 SEPT 2009	2,68	2,77	2,73	-3,2	2,42	2,89	2,66	-17,7	3
21 AU 28 SEPT 2009	4,47	4,45	4,46	0,4	4,34	4,46	4,40	-2,7	1
30 SEPT au 7 OCT 2009	2,21	2,13	2,17	3,7	1,84	1,93	1,89	-4,8	14
7 au 14 OCT 2009	2,57	2,56	2,57	0,4	2,36	2,28	2,32	3,4	10

2.3.2.2. Résultats obtenus pour le toluène

De manière comparable à ce qui a été fait pour le benzène, le tableau 2.5 présente la comparaison des teneurs évaluées pour le toluène au cours de cinq semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Douai.

Les concentrations mesurées en toluène varient en moyenne sur 7 jours entre 1,8 et 4,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours de cinq semaines d'observation. Les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur ne dépassent pas 4% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et 25% pour le préleveur SANS membrane Nafion. Ceci indique donc que les écarts restent inférieurs à l'incertitude maximale tolérée sur la mesure du benzène qui est 25%. Pour ce qui est des écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs ils ne dépassent pas 15% pour le toluène. Ce dernier point indique que, comme pour le benzène, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'affecte aucunement la mesure du toluène dans les conditions environnementales rencontrées sur le site de Douai et peut donc être tout à fait poursuivie.

2.3.2.3. Résultats obtenus pour l'éthylbenzène et les xylènes

De manière comparable à ce qui a été fait pour le benzène et le toluène, les tableaux 2.6 et 2.7 rassemblent l'ensemble des teneurs et des écarts observés pour l'éthyl benzène et le para+méta-xylènes au cours des cinq semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Douai.

Pour le para+méta-xylènes, les teneurs varient en moyenne sur 7 jours entre 0,51 et 3,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ selon le tube d'échantillonnage au cours de cinq semaines d'observation. Les concentrations mesurées présentent une dispersion sensiblement plus importante que ce qui a été observé pour le benzène et le toluène. En effet, les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur atteignent 42% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion (écart observé pour des teneurs cependant relativement « fortes » en para+méta-xylènes : entre 1,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 2,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et 73% pour le préleveur SANS membrane Nafion (écart observé pour des teneurs faibles en para+méta-xylènes : entre 1,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 0,51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour ce qui est des écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs (en moyenne), ils restent tout à fait limités pour certaines périodes d'observation (semaine du 21 au 28 septembre, écart limité à 7%) tandis qu'ils peuvent atteindre jusque 85% pour d'autres périodes d'observation (semaine du 15 au 21 septembre). Une partie de la dispersion observée peut être expliquée à partir de l'incertitude qu'il convient d'associer à la mesure du para+méta-xylènes avec l'utilisation de tubes remplis de Carbo-pack X et qui a été évaluée à 28% (incertitude qui peut être pour une part très grande – de l'ordre de 90% – imputée à l'efficacité de désorption médiocre de ces composés lors de l'utilisation de Carbo-pack X : cf § 4.2.5). Cependant il semble que lors de l'échantillonnage d'air ambiant sur une durée de 7 jours les écarts observés excèdent de manière sensible l'incertitude qui peut être évaluée à l'aide des essais menés sur une atmosphère étalon.

Pour l'éthylbenzène, les teneurs sont particulièrement faibles puisqu'elles varient en moyenne sur 7 jours entre 0,32 et 1,81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ selon le tube d'échantillonnage au cours des cinq semaines d'observation. Les concentrations

mesurées présentent une dispersion très importante. En effet, les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle sur les deux voies d'un même préleveur atteignent 97% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion (écart observé pour des teneurs en éthylbenzène de 0,63 et 1,81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et 54% pour le préleveur SANS membrane Nafion (écart observé pour des teneurs faibles en éthylbenzène de 0,42 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 0,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour ce qui est des écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs (en moyenne), ils varient entre 20 et 95% avec des teneurs mesurées lors de l'échantillonnage via le préleveur avec membrane Nafion systématiquement plus élevées que les teneurs mesurées lors de l'échantillonnage via le préleveur sans membrane Nafion.

Pour l'ortho-xylène les résultats obtenus – non présentés ici – sont tout à fait comparables à ceux obtenus pour l'éthylbenzène.

Compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus pour les composés aromatiques à 8 atomes de carbone (éthylbenzène et xylènes), il semble que le Carbopack X ne soit pas un adsorbant adapté pour permettre l'évaluation des teneurs en ces composés sur des durées intégrées de plusieurs jours.

2.4. Résultats obtenus lors de la campagne de terrain sur le site de Madinair

Suite à la validation du fonctionnement des deux préleveurs tant en termes de stabilité des débits d'échantillonnage qu'en termes de cohérence des teneurs évaluées pour le benzène et le toluène à l'Ecole des Mines de Douai, les deux préleveurs ont été installés sur un site de Madinair.

Le site qui a été choisi pour cette installation est la station « Bishop » située au sud de Fort de France. C'est une station, appartenant à l'unité urbaine, elle est située dans une zone de forte densité démographique et de circulation.

Les conditions météorologiques moyennes lors des premières semaines de mise en place des préleveurs sur le site d'étude ont bien été en accord avec ce qui était attendu (cf tableau 2.8) à savoir taux d'humidité et températures élevés. En effet, en moyenne sur 7 jours (durée d'échantillonnage sur les tubes d'adsorbant), la température minimale a été de 26,1°C et l'humidité relative minimale de 70%.

Tableau 2.8 : Conditions environnementales lors de quatre premières semaines d'étude sur le site de MADINAIR

Date d'échantillonnage	Température moyenne (°C)	RH moyen (%)
Du 26/11 au 03/12/2009	26,9	70,3
Du 03/12 au 10/12/2009	26,2	75,2
Du 10/12 au 17/12/2009	26,1	73,3
Du 17/12 au 24/12/2009	26,2	73,5

Tableau 2.6 : comparaison des teneurs en ETHYL BENZENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Résultats des Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion sur le site de l'EMD (Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [éthyl benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [éthyl benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[éthyl benzène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [éthyl benzène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [éthyl benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [éthyl benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[éthyl benzène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [éthyl benzène] entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre [éthyl benzène] _{moy} mesurées par les deux Sypac
7 AU 15 SEPT 2009	0,49	0,43	0,46	13,0%	0,32	0,43	0,38	-29,3%	20%
15 AU 21 SEPT 2009	0,85	0,79	0,82	7,3%	0,42	0,24	0,33	54,5%	85%
21 AU 28 SEPT 2009	1,16	1,18	1,17	-1,7%	0,92	0,95	0,94	-3,2%	22%
30 SEPT au 7 OCT 2009	0,63	1,81	1,22	-96,7%	0,4	0,47	0,44	-16,1%	95%
7 au 14 OCT 2009	0,71	0,89	0,80	-22,5%	0,46	0,43	0,45	6,7%	57%

Tableau 2.7 : comparaison des teneurs en PARA+META-XYLENES mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Résultats des Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion sur le site de l'EMD (Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [P+M-Xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[P+M-Xylènes] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[P+M-Xylènes] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre [P+M-xylènes] _{moy} mesurées par les deux Sypac
7 AU 15 SEPT 2009	1,33	1,15	1,24	14,5%	0,95	1,26	1,11	-28,1%	12%
15 AU 21 SEPT 2009	1,93	2,06	2,00	-6,5%	1,10	0,51	0,81	73,3%	85%
21 AU 28 SEPT 2009	3,11	3,02	3,07	2,9%	2,81	2,90	2,86	-3,2%	7%
30 SEPT au 7 OCT 2009	1,72	2,62	2,17	-41,5%	1,18	1,20	1,19	-1,7%	58%
7 au 14 OCT 2009	2,09	1,93	2,01	8,0%	1,41	1,01	1,21	33,1%	50%

2.4.1. Résultats obtenus en termes de débits

De manière comparable à ce qui avait été fait antérieurement lors de la réception technique sur le site de Douai et comme spécifié dans le guide technique de recommandations concernant la surveillance du benzène, les débits d'échantillonnage ont été mesurés au début et à la fin du prélèvement pour chacune des voies d'échantillonnage (2 voies sur le préleveur équipé d'une membrane Nafion et 2 voies sur le préleveur sans membrane Nafion). Le volume qu'il est possible de calculer à partir du débit moyen d'échantillonnage mesuré et de la durée d'échantillonnage a ensuite été comparé au volume d'échantillonnage évalué par le préleveur SYPAC qui réalise une mesure régulière du débit d'échantillonnage (70 points de mesure au cours des 7 jours d'échantillonnage).

Les tableaux 2.9 et 2.10 présentent les résultats obtenus en termes de débits en début et fin de période d'échantillonnage et la comparaison des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement et évalués via les fichiers édités par les préleveurs SYPAC à la fin de l'échantillonnage.

Il apparaît au travers de l'analyse des résultats obtenus qu'au cours des 16 prélèvements réalisés, pour tous les échantillonnages, la dérive entre le début et la fin de l'échantillonnage est inférieure à la limite de 5% recommandée dans la norme NF EN 14662-1. Il est également à noter que pour trois des voies d'échantillonnage utilisées (les voies A et B sur le SYPAC équipé d'une membrane Nafion et la voie B du SYPAC SANS membrane Nafion) les écarts entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur n'excèdent pas 3%. Par contre pour la voie A du SYPAC SANS membrane Nafion, il semble qu'un biais systématique de l'ordre de 7 à 8% soit observé entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur. Il semble donc que lors du transport entre l'Ecole des Mines de Douai et le site de Madinair, un décalage de l'étalonnage du régulateur de débit massique soit survenu. Il est donc impératif lors de la mise en place de ce type de préleveur de vérifier le débit d'échantillonnage afin de bien s'assurer de la cohérence entre débit mesuré par le préleveur et le débit mesuré avec un débitmètre raccordé à l'étalon primaire national. Dans la suite de l'exploitation des données, ce sont les valeurs des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement à l'aide d'un débitmètre extérieur au préleveur qui seront pris en compte.

Tableau 2.9 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement et des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion sur le site de MADININAIR (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlvt (mL/min) SYPAC Nafion voie A	Débit fin prlvt (mL/min) SYPAC Nafion voie A	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Nafion Voie A	écart relatif entre début et fin prlvt Sypac Nafion Voie A	volume total moyen "calculé" SYPAC Nafion (L)	Volume indiqué par le SYPAC Nafion Voie A (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
26 NOV au 3 DEC 2009	11,34	11,78	11,56	-3,8%	116,50	116,27	0,2%
3 AU 10 DEC 2009	11,69	11,72	11,70	-0,3%	117,98	116,27	1,5%
10 au 17 DEC 2009	11,77	11,75	11,76	0,2%	118,55	116,27	1,9%
17 AU 24 DEC 2009	11,79	11,73	11,76	0,5%	118,55	116,27	1,9%

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlvt (mL/min) SYPAC Nafion voie B	Débit fin prlvt (mL/min) SYPAC Nafion voie B	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Nafion Voie B	écart relatif entre début et fin prlvt Sypac Nafion Voie B	volume total moyen "calculé" SYPAC Nafion (L)	Volume indiqué par le SYPAC Nafion Voie B (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
26 NOV au 3 DEC 2009	11,47	11,73	11,60	-2,3%	116,92	116,84	0,1%
3 AU 10 DEC 2009	11,65	11,67	11,66	-0,2%	117,57	116,69	0,7%
10 au 17 DEC 2009	11,70	11,78	11,74	-0,7%	118,33	116,70	1,4%
17 AU 24 DEC 2009	11,78	11,75	11,77	0,2%	118,62	116,70	1,6%

Tableau 2.10 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement et des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion sur le site de MADININAIR (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlvt (mL/min) SYPAC voie A	Débit fin prlvt (mL/min) SYPAC voie A	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Voie A	écart relatif entre début et fin prlvt SYPAC Voie A	volume total moyen "calculé" SYPAC Nafion (L)	Volume indiqué par le SYPAC Voie A (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
26 NOV au 3 DEC 2009	10,51	10,69	10,60	-1,7%	106,82	114,21	-6,7%
3 AU 10 DEC 2009	10,48	10,44	10,46	0,4%	105,42	114,28	-8,1%
10 au 17 DEC 2009	10,46	10,37	10,41	0,9%	104,98	114,29	-8,5%
17 AU 24 DEC 2009	10,59	10,35	10,47	2,2%	105,52	114,29	-8,0%

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlvt (mL/min) SYPAC voie B	Débit fin prlvt (mL/min) SYPAC voie B	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Voie B	écart relatif entre début et fin prlvt SYPAC Voie B	volume total moyen "calculé" SYPAC (L)	Volume indiqué par le SYPAC Voie B (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
26 NOV au 3 DEC 2009	11,06	11,10	11,08	-0,3%	111,71	114,78	-2,7%
3 AU 10 DEC 2009	11,10	11,12	11,11	-0,2%	111,98	114,71	-2,4%
10 au 17 DEC 2009	11,09	11,20	11,15	-1,0%	112,37	114,72	-2,1%
17 AU 24 DEC 2009	11,07	11,17	11,12	-0,9%	112,07	114,72	-2,3%

2.4.2. Résultats obtenus en termes de concentrations

2.4.2.1. Résultats obtenus pour le benzène

La figure 2.3 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage pour le benzène. Le tableau 2.11 résume l'ensemble des teneurs et des écarts observés au cours des quatre premières semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madininair.

En premier lieu, il convient de noter que les concentrations mesurées en benzène sont sensiblement plus fortes que celles mesurées sur le site de Douai puisqu'elles sont en moyenne de $2,35\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours de quatre premières semaines d'observation.

Concernant les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur, ils ne dépassent pas 13% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et atteignent 29% pour le préleveur SANS membrane Nafion. Ceci indique donc que lors de deux prélèvements réalisés en parallèle, les écarts restent inférieurs à l'incertitude maximale tolérée sur la mesure du benzène qui est 25% et peuvent être expliqués en grande partie par l'incertitude qu'il convient d'associer à la teneur en benzène (évaluée à 10% pour une teneur de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Pour ce qui est des écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs, les résultats sont tout à fait différents de ce qui a été observé lors de la réception technique des préleveurs sur le site de Douai. En effet, ces écarts sont très importants puisqu'ils peuvent atteindre 69% (et sont au minimum de 34%) et de manière systématique les teneurs en benzène évaluées via le préleveur avec membrane Nafion sont plus importantes que les teneurs évaluées via le préleveur non équipé d'une membrane Nafion. Il semble donc, pour les quatre échantillonnages réalisés sur le site de Madininair, que la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène.

2.4.2.2. Résultats obtenus pour le toluène

De manière comparable à ce qui été fait pour le benzène, le tableau 2.11 présente la comparaison des teneurs évaluées pour le toluène au cours des quatre premières semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madininair.

Les concentrations mesurées en toluène varient en moyenne sur 7 jours entre $4,7$ et $7,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours des quatre semaines d'observation. Les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur ne dépassent pas 3% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et atteignent 20% pour le préleveur SANS membrane Nafion. Ceci indique donc que les écarts restent inférieurs à l'incertitude maximale tolérée sur la mesure du benzène qui est 25% et peuvent s'expliquer par l'incertitude qu'il convient d'associer à la mesure du toluène (évaluée à 14% pour une teneur de $15\mu\text{g}/\text{m}^3$).

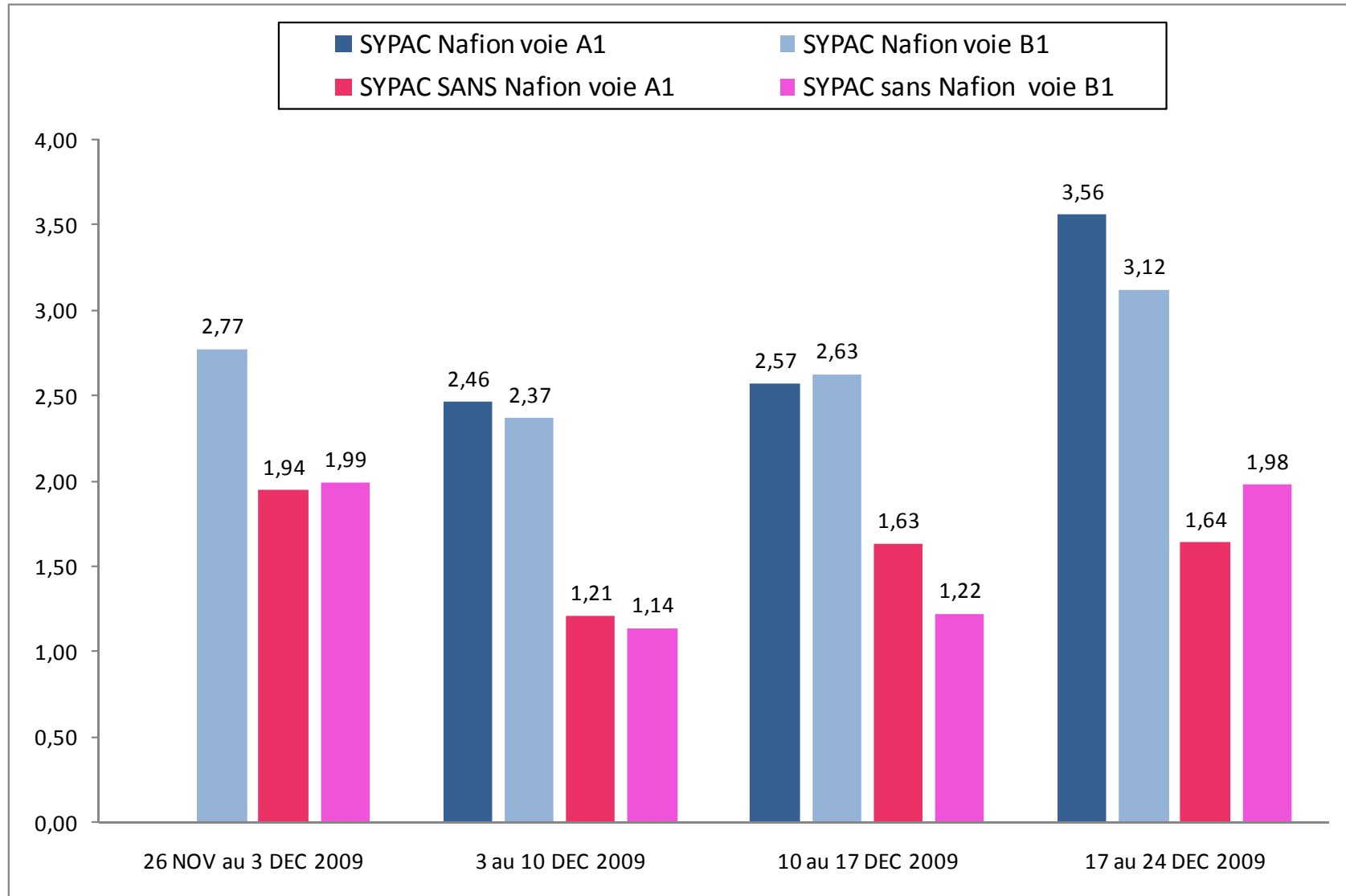


Figure 2.3 : comparaison des teneurs en benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur le site de MADININAIR

Tableau 2.10 : comparaison des teneurs en BENZENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) sur le site de MADININAI

Préleveur/ Voie d'échantillonnage	SYPAC Nafion voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre les teneurs mesurées par les deux Sypac
26 NOV au 3 DEC 2009		2,77	2,77	nd	1,94	1,99	1,97	-2,3%	34%
3 au 10 DEC 2009	2,46	2,37	2,41	3,9%	1,21	1,14	1,17	6,0%	69%
10 au 17 DEC 2009	2,57	2,63	2,60	-2,2%	1,63	1,22	1,43	28,6%	58%
17 au 24 DEC 2009	3,56	3,12	3,34	13,2%	1,64	1,98	1,81	-18,7%	60%

Tableau 2.11 : comparaison des teneurs en TOLUENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) sur le site de MADININAI

Préleveur/ Voie d'échantillonnage	SYPAC Nafion voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre les teneurs mesurées par les deux Sypac
26 NOV au 3 DEC 2009		7,23	7,23	nd	6,71	5,46	6,09	20,5%	17%
3 au 10 DEC 2009	5,52	5,41	5,47	2,0%	5,02	4,73	4,88	6,0%	11%
10 au 17 DEC 2009	5,54	5,58	5,56	-0,6%	4,67	4,98	4,82	-6,5%	14%
17 au 24 DEC 2009	6,97	6,76	6,86	3,1%	6,37	7,02	6,69	-9,7%	3%

Pour ce qui est des écarts entre les teneurs moyennes évaluées par chacun des préleveurs, à la différence de ce qui a été observé pour le benzène, les résultats obtenus pour le toluène sont tout à fait cohérents avec ce qui a été observé lors de la réception technique des préleveurs sur le site de Douai. En effet, les écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs ne dépassent pas 17% pour le toluène même si les teneurs en toluène évaluées via le préleveur avec membrane Nafion sont de manières systématiques plus importantes que les teneurs évaluées via le préleveur non équipé d'une membrane Nafion. Néanmoins ces résultats seront consolidés avec la poursuite des échantillonnages.

2.4.2.3. Résultats obtenus pour l'éthyl benzène et les xylènes

De manière comparable à ce qui a été fait pour le benzène et le toluène, les tableaux 2.12 et 2.13 rassemblent l'ensemble des teneurs et des écarts observés pour l'éthyl benzène et les xylènes au cours des quatre premières semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madinair.

Pour le para+méta-xylènes, les teneurs varient entre en moyenne sur 7 jours entre 1,73 et 3,92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ selon le tube d'échantillonnage au cours des quatre semaines d'observation. Les concentrations mesurées présentent une dispersion sensiblement plus importante que celle observée pour le benzène et le toluène et comparable à celle observée sur le site de l'EMD lors de la réception technique. En effet, les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur atteignent 27% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion (écart observé pour des teneurs cependant relativement « fortes » en para+méta-xylènes : entre 3,92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 2,99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et montent à 59% pour le préleveur SANS membrane Nafion (écart observé entre 3,30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 1,80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour ce qui est des écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs (en moyenne), ils varient entre 22 et 42%. Une partie de la dispersion observée peut être expliquée à partir de l'incertitude qu'il convient d'associer à la mesure du para+méta-xylènes avec l'utilisation de tubes remplis de Carbopack X et qui a été évaluée à 28% pour une teneur en para+méta-xylènes de 8,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (incertitude qui peut être pour une part très grande – de l'ordre de 90% – imputée à l'efficacité de désorption médiocre de ces composés lors de l'utilisation de Carbopack X : cf § 4.2.5). Cependant, de manière comparable à ce qui a été observé sur le site de Douai, il semble que lors de l'échantillonnage d'air ambiant sur une durée de 7 jours les écarts observés excèdent de manière sensible l'incertitude qui peut être évaluée à l'aide des essais menés sur une atmosphère étalon.

Tableau 2.12 : comparaison des teneurs en PARA+META-XYLE NES mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) sur le site de MADININAIR

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [P+M-Xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[P+M- Xylènes] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[P+M- Xylènes] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre [P+M-xylènes] _{moy} mesurées par les deux Sypac
26 NOV au 3 DEC 2009		3,64	3,64	nd	3,30	1,80	2,55	59,0%	35%
3 au 10 DEC 2009	3,66	3,61	3,63	1,3%	3,01	2,83	2,92	6,0%	22%
10 au 17 DEC 2009	3,92	2,99	3,46	26,8%	1,73	2,79	2,26	-46,9%	42%
17 au 24 DEC 2009	2,80	2,31	2,55	19,0%	3,59	3,01	3,30	17,7%	-26%

Tableau 2.13 : comparaison des teneurs en ETHYL BENZENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) sur le site de MADININAIR

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [Ethyl Benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [Ethyl Benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[Ethyl Benzène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [Ethyl Benzène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [Ethyl Benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [Ethyl Benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[Ethyl Benzène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [Ethyl Benzène] entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre [Ethyl Benzène] _{moy} mesurées par les deux Sypac
26 NOV au 3 DEC 2009		1,70	1,70	nd	0,97	0,58	0,78	50,0%	74%
3 au 10 DEC 2009	1,29	1,27	1,28	2,0%	0,89	0,84	0,87	6,0%	38%
10 au 17 DEC 2009	1,41	1,48	1,45	-4,4%	0,57	0,84	0,70	-38,2%	69%
17 au 24 DEC 2009	1,05	0,90	0,98	16,0%	1,09	0,96	1,03	12,7%	-5%

Pour l'éthylbenzène, comme pour le site de Douai, les teneurs sont particulièrement faibles puisqu'elles varient en moyenne sur 7 jours entre 0,58 et 1,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ selon le tube d'échantillonnage au cours des quatre semaines d'observation. Les concentrations mesurées présentent une dispersion assez variable selon la semaine d'observation. En effet, les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur varient entre 2% et 16% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et entre 6% et 50% pour le préleveur SANS membrane Nafion. Pour ce qui est des écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs (en moyenne), ils varient entre 5 et 74% avec, pour trois des quatre semaines d'observation, des teneurs mesurées lors de l'échantillonnage via le préleveur avec membrane Nafion plus élevées que les teneurs mesurées lors de l'échantillonnage via le préleveur sans membrane Nafion.

Pour l'ortho-xylène les résultats obtenus – non présentés ici – sont tout à fait comparables à ceux obtenus pour l'éthylbenzène.

De manière tout à fait comparable à ce qui a été observé sur le site de Douai lors de la réception technique, compte tenu de l'ensemble des résultats obtenus pour les composés aromatiques à 8 atomes de carbone, il semble que le Carbo-pack X ne soit pas un adsorbant adapté pour permettre l'évaluation des teneurs en ces composés sur des durées intégrées de plusieurs jours.

2.4.3. Conclusion concernant les essais menés sur le site de Madinair

Pour les quatre échantillonnages réalisés sur le site de Madinair, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène avec des teneurs évaluées via le préleveur avec utilisation de la membrane Nafion supérieures aux teneurs évaluées via le préleveur sans membrane Nafion. Une des hypothèses possibles pour expliquer cette différence serait un phénomène de claquage du benzène qui serait effectif lorsque l'échantillonnage a lieu sur le préleveur non équipé de membrane Nafion et l'ajout de la membrane Nafion entraînerait la disparition de ce phénomène et donc une rétention totale du benzène.

Pour le toluène, les écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs ne dépassent pas 17% même si les teneurs en toluène évaluées via le préleveur avec membrane Nafion sont de manière systématiques plus importantes que les teneurs évaluées via le préleveur non équipé d'une membrane Nafion. Il apparaît donc qu'aucun phénomène de claquage significatif ne soit effectif même sur le préleveur non équipé d'une membrane Nafion (ce qui est en accord avec la masse molaire plus importante du toluène comparativement au benzène).

Pour les composés aromatiques à 8 atomes de carbone (éthylbenzène et xylènes), pour trois des quatre semaines d'observation, les teneurs mesurées lors de l'échantillonnage via le préleveur avec membrane Nafion sont plus élevées que les teneurs mesurées lors de l'échantillonnage via le préleveur sans membrane Nafion. Dans le cas de ces composés (de masses molaires supérieures au toluène) l'hypothèse d'un éventuel phénomène de claquage lorsque l'échantillonnage a lieu sur le préleveur non équipé de membrane Nafion est à exclure.

Par ailleurs l'observation précise du chromatogramme obtenu pour les échantillons prélevés sur le dispositif équipé d'une membrane Nafion fait apparaître quelques pics chromatographiques non observables sur les échantillons prélevés sur le dispositif sans membrane Nafion. Cette observation pose donc la question d'une éventuelle contamination et/ou fuite apparue sur le préleveur équipé d'une membrane Nafion lors de son transport et pouvant expliquer les écarts observés pour un certain nombre de composés.

En dernier lieu, il convient de noter que sur le préleveur équipé d'une membrane Nafion les écarts entre les teneurs mesurées sur les deux voies en parallèle sont généralement plus faibles que les écarts entre les teneurs mesurées sur les deux voies en parallèle sur le préleveur non équipé d'une membrane Nafion.

Compte tenu de l'ensemble de ces éléments, il paraît donc judicieux de consolider ces résultats terrain par la poursuite des échantillonnages pendant environ quatre semaines supplémentaires. Il est ensuite prévu de vérifier le circuit fluide complet des deux préleveurs à l'Ecole des Mines de Douai afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une éventuelle fuite et/ou sur les préleveurs. En dernier lieu, l'échantillonnage d'une matrice gazeuse étalon avec une humidité relative de 80% et une température de 30°C est envisageable afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'un phénomène de claquage du benzène qui serait effectif lorsque l'échantillonnage a lieu sur le préleveur non équipé de membrane Nafion, phénomène qui disparaîtrait lorsque l'échantillonnage aurait lieu via une membrane Nafion.

3. VOLUME DE PERÇAGE DU BENZENE POUR DES CARTOUCHES REMPLIES DE 500 MG DE CARBOGRAPH 4 AVEC MISE EN PLACE D'UNE MEMBRANE NAFION

3.1. Contexte et objectif

Des essais ont été conduits au cours de 2006 et 2007 avec pour objectif d'évaluer l'efficacité de prélèvement et par conséquent les volumes de claquage de différents tubes remplis d'une quantité fixée de Carbo-pack X (adsorbant thermodésorbable possédant une surface spécifique relativement importante de 250m²/g). Avec ce type de tubes, le volume de claquage évalué par échantillonnage en continu à un débit de 10mL/min d'une atmosphère étalon à une concentration en benzène de 100µg/m³, une humidité relative de 80% et une température de 30°C (avec présence de toluène, éthylbenzène et xylènes) a mis en évidence un volume de claquage de 175 L correspondant à une durée d'échantillonnage de 12 jours à un débit de 10mL/min. Par conséquent, ce résultat a permis de recommander l'utilisation de tubes remplis de 500mg de Carbo-pack X pour assurer la surveillance du benzène en adoptant une durée d'échantillonnage de 7 jours à un débit de 10mL/min correspondant à un volume d'échantillonnage de 100 L (inférieur à 70% du volume de claquage évalué, exigence de la norme 14 662-1).

Un essai d'évaluation du volume de perçage a également été conduit avec des tubes remplis de 500mg de Carbo-graph 4. Il a permis de mettre en évidence un phénomène de perçage au bout d'environ 4 jours à un débit d'échantillonnage de 10mL/min. Par conséquent, ce résultat a entraîné l'impossibilité d'assurer la

surveillance du benzène avec ce type de tube et a entraîné la nécessité de développer la mesure du benzène sur Carbopack X.

Au cours de l'année 2008, le volume de perçage du dispositif d'échantillonnage actif (via un tube rempli de 500mg de Carbopack X) doté d'une membrane Nafion a été évalué. L'objectif est d'éliminer l'humidité contenue dans le volume d'air prélevé préalablement à l'échantillonnage : ceci pourrait d'une part permettre de pallier les difficultés analytiques rencontrées lors de l'analyse de certains échantillons (extinction de la flamme du FID) et d'autre part d'examiner la possibilité de rallongement de la durée de prélèvement de 7 à 14 jours. Les résultats obtenus ont mis en évidence une augmentation significative du volume de claquage avec l'ajout d'une membrane Nafion avant l'échantillonnage de l'air sur le tube. Ainsi, il est envisageable de pouvoir adopter une durée d'échantillonnage de 14 jours à un débit de 10mL/min correspondant à un volume d'échantillonnage de 200L sur des tubes remplis de 500mg de Carbopack X pour assurer la surveillance du benzène (ce volume d'échantillonnage resterait largement inférieur à 70% du volume de claquage évalué).

Cependant, compte tenu des caractéristiques physiques du Carbopack X, il s'est avéré que les COV tels que le toluène et les xylènes, piégés sur le Carbopack X sont plus difficilement thermodésorbés qu'avec le Carbograph 4. Il peut donc être intéressant de tester le couplage Carbograph 4/Membrane Nafion en évaluant le volume de perçage du benzène dans des conditions de température et d'humidité (30°C et RH = 80%) recommandées par la norme 14 662-1 et éventuellement la répétabilité de désorption des BTEX sur ce type de tubes si une augmentation significative du volume de perçage du benzène lors de la mise en place de la membrane Nafion est observée.

3.2. Matériel et méthode

Le principe de l'évaluation du volume de claquage est donc tout à fait comparable à celui utilisé au cours des essais préalablement menés (C.BADOL et al., rapport LCSQA 2006) avec toujours un échantillonnage continu pendant la durée de l'essai d'une atmosphère étalon dans les conditions suivantes :

- Concentration en benzène : 100µg/m³
- Humidité relative de l'air : 80%
- Température de l'air : 30°C
- Présence dans le mélange gazeux étalon du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes

Afin de détecter la présence de benzène en sortie du tube d'échantillonnage, un analyseur automatique VOC71M Environnement SA est placé à la sortie du système de prélèvement.

3.3. Evaluation du volume de claquage du benzène à T = 30°C et RH = 80 %

Les essais d'évaluation du volume de perçage doivent être conduits au minimum à deux reprises afin d'évaluer la reproductibilité du résultat obtenu. La figure 3.1 présente les résultats de trois essais conduits avec utilisation de la membrane Nafion et d'un essai sans membrane Nafion pour évaluer dans les mêmes conditions du mélange gazeux échantillonné, l'influence de la membrane Nafion.

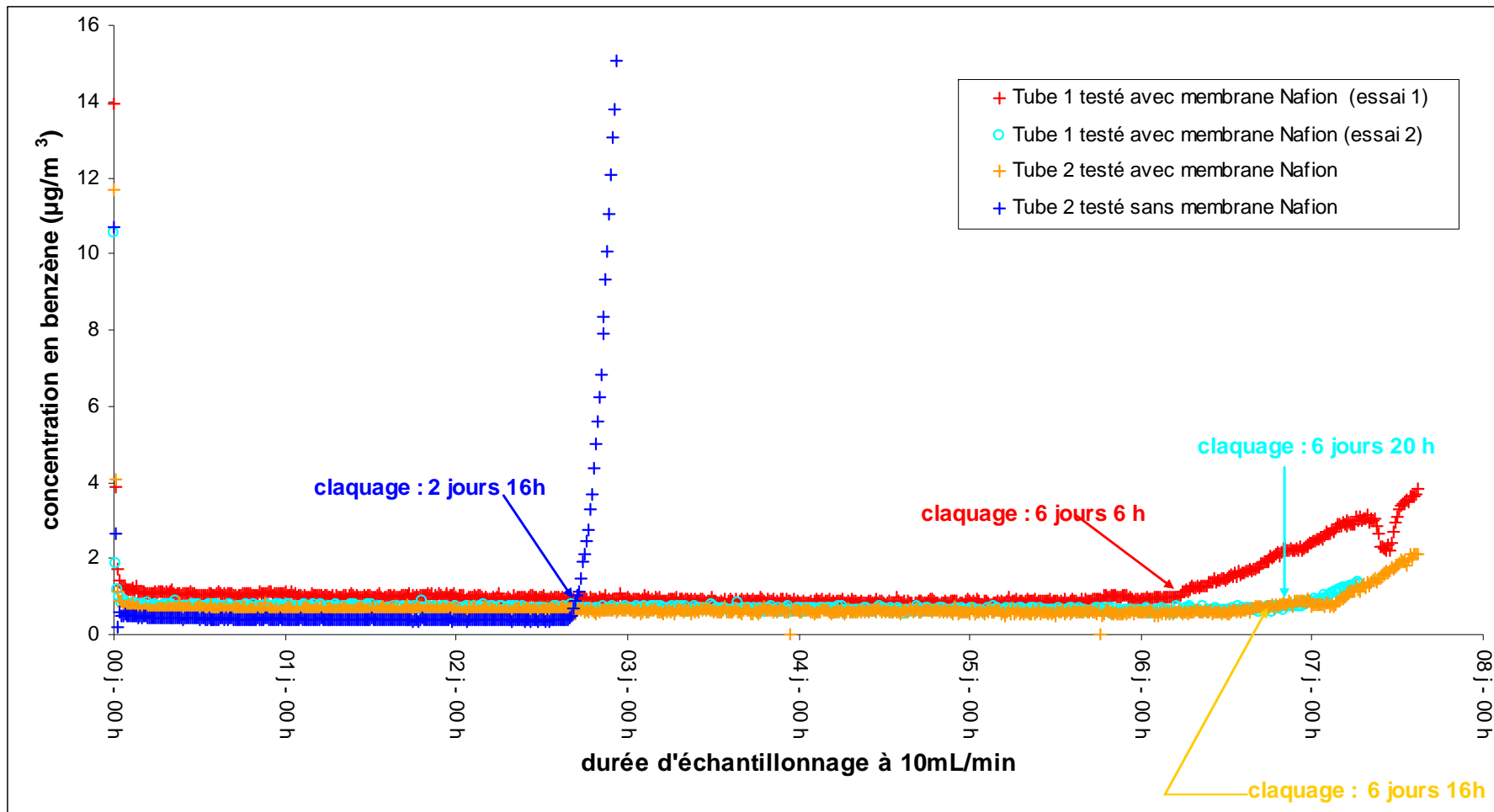


Figure 3.1 : Evaluation du volume de claquage à 10mL/min avec un tube rempli de 500mg de CarboGraph 4

Les résultats sont les suivants :

- Tube 1 : le premier essai a permis d'obtenir un volume de claquage de 6 jours et 6 heures
- Tube 1 : un second essai a été conduit sur le même tube et a permis d'obtenir un volume de claquage de 6 jours et 20 heures
- Tube 2 : un second tube a été préparé et a permis d'évaluer le volume de claquage à 6 jours et 16 heures.

Il apparaît ainsi une bonne cohérence entre les résultats des différents essais conduits avec un volume moyen de claquage de 6 jours et 14 heures. Lors de l'essai conduit sans mise en place de la membrane Nafion, un volume de claquage de 2 jours et 16 heures a été obtenu. Ainsi, il apparaît que de manière comparable à ce qui a été obtenu avec le Carbopack X, l'utilisation d'une membrane Nafion entraîne une augmentation du volume de claquage significative lors de l'échantillonnage sur Carbograph 4.

Cependant, la norme 14 662-1 indique que le volume de prélèvement sécurisé ne doit pas dépasser 70% du volume de claquage évalué. Ainsi, l'obtention d'un volume de claquage inférieur à 10 jours ne permet pas d'envisager la surveillance du benzène via un échantillonnage actif pendant une durée d'échantillonnage de 7 jours à un débit de 10mL/min sur un tube rempli de 500mg de Carbograph 4 même avec ajout d'une membrane Nafion avant l'échantillonnage de l'air sur le tube.

4. EVALUATION DE L'INCERTITUDE DE MESURE DU TOLUENE, DE L'ETHYLBENZENE ET DES XYLENES PAR ECHANTILLONNAGE ACTIF SUR DES TUBES REMPLIS DE CARBOPACK X

4.1. Introduction

Des mises au point analytiques réalisées en 2008 par l'INERIS pour améliorer les résultats obtenus lors de l'analyse de cartouches remplies de 450 mg de Carbopack X, pour les toluène, éthylbenzène et xylènes (TEX) avaient conclu à l'influence de certains paramètres, en particulier le débit de désorption et à une amélioration de la désorption des TEX sans pour autant affecter l'efficacité de désorption du benzène. De par la modification de ces paramètres, l'amélioration des résultats de mesure des TEX, en comparaison avec une méthode de mesure en continue, sur le terrain a également été observée (rapports LCSQA 2008-1 et 2008-2). En effet, l'optimisation des paramètres de thermodésorption avait permis d'observer une nette diminution de la dispersion des résultats pour les TEX

L'objectif des travaux 2009 est de compléter ces premiers résultats en évaluant l'incertitude associée à la mesure des TEX ainsi que cela a été fait pour le benzène (rapport LCSQA 2007 – surveillance du benzène) en suivant les recommandations de la norme NF EN 14662-3 2005 et le guide d'estimation de l'incertitude du benzène (Norme FD X 43-070-5 2008).

4.2. Incertitudes de mesure des concentrations en TEX

L'incertitude de mesure des concentrations en TEX comprend l'incertitude sur la masse ainsi que celle sur le volume prélevé.

En ce qui concerne cette dernière, elle a été déterminée pour le benzène dans le Rapport LCSQA 2007 et peut être supposée équivalente pour les TEX.

En ce qui concerne l'évaluation de l'incertitude sur la masse de TEX, des tubes remplis de 450 mg de Carbopack X ont été dopés par voie liquide avec des solutions étalon contenant un mélange de BTEX, thermodésorbés et analysés par chromatographie gazeuse et détection par ionisation de flamme (FID). Ont ainsi été déterminées :

- L'incertitude type relative de **linéarité**
- L'incertitude type relative de **répétabilité**
- L'incertitude type relative due aux **étalons**
- L'incertitude type relative due à la **dérive entre deux étalonnages**

Pour la détermination de l'efficacité de désorption, des matériaux de référence ont été préparés par le Dutch Metrology Institute, VSL. Deux lots de 6 tubes avec les spécificités suivantes ont donc été analysés.

- L'incertitude type relative liée à l'**efficacité de désorption**

Le calcul d'incertitude ayant été détaillé dans le Rapport LCSQA 2007 et le guide d'estimation de l'incertitude pour la mesure du benzène (Norme FD X 43-070-5 2008), les tableaux résumés des valeurs de chaque paramètre sont donnés dans le corps de ce rapport (Tableau , Tableau 4.7, Tableau 4.10, Tableau , Tableau). Seul le détail pour l'efficacité de désorption, paramètre clé influant sur l'incertitude de mesure des TEX est détaillé.

Tableau 4.1 : Masses et incertitudes associées dopées sur les tubes de référence certifiés par le VSL.

	ng/tube	
	Batch A	Batch B
benzene	509 ±15	505 ± 15
toluene	1530 ± 50	1520 ± 50
ethylbenzene	256 ± 8	254 ± 8
m+p xylene	1017 ± 30	1009 ± 30
o-xylene	257 ± 8	255 ± 8

Ainsi, pour chaque composé, deux valeurs d'incertitude liée à l'efficacité de désorption sont disponibles. La moyenne des deux valeurs est intégrée dans le calcul global d'incertitude (notons que pour chacun des composés, les deux valeurs sont similaires).

Remarque sur l'incertitude type relative de **linéarité** : Ainsi que cela a pu être observé au cours des travaux de détermination de l'incertitude de mesure du benzène, l'écart à la linéarité est d'autant plus important que les masses sont faibles. Pour le benzène, il a ainsi été décidé de prendre l'écart à la linéarité correspondant à la valeur limite soit $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ correspondant à environ 500 ng prélevés sur tube. Pour les TEX, les concentrations choisies sont les concentrations calculées en fonction des rapports TEX/B communément mesurés dans l'atmosphère ($\sim 15 \mu\text{g.m}^{-3}$ de toluène, $2.5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'éthylbenzène, $8.5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les m+p xylènes, $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'o-xylène).

Conditions d'analyse

Les conditions de thermodésorption optimisées au cours des essais 2008 (Rapport LCSQA 2008-2).

Tableau 4.2 : Conditions de désorption employée pour l'analyse des tubes dopés et des matériaux de référence

Paramètres	Paramètres conseillés par la norme NF EN 14662-1 pour le CPX	
	Paramètres optimisé	
Température	400 °C	400 °C
Débit de désorption	Débit minimal 30 – 50 mL.min ⁻¹	50 mL.min ⁻¹
Temps de désorption	5 - 15 min	25 min

4.2.1. Incertitude de mesure des concentrations en benzène

Efficacité de désorption (D)

Tableau 4.3 : Masses de benzène (ng) mesurées sur les tubes de référence et efficacité de désorption D (%).

	Batch A	Batch B
Valeur cible	509	505
	539	537
	536	525
Masse mesurée sur les tubes (ng)	526	532
	527	522
	527	532
	533	530
Moyenne (ng)	531	530
écart-type (ng)	5	5.
CV %	1.00	1.03
D %	104.36	104.89

L'efficacité de désorption se détermine de la façon suivante :

$$D = \frac{m_D}{m_{CRM}} ;$$

avec m_D : la masse moyenne des échantillons analysés

m_{MRC} : la masse du matériau de référence certifié.

Les valeurs déterminées ici sont supérieures à l'exigence minimale de la norme, fixée à 98 %.

Incetitude-type relative sur l'efficacité de désorption (D)

Le détail du calcul ainsi que les formules sont donnés en annexe 1 et aboutissent à une valeur de 3 %. Notons que cette valeur est égale aux exigences de la norme.

Incertitude sur la masse de benzène mesurée

Tableau 4.4 : Calcul de l'incertitude sur la masse de benzène mesurée (* mreg : masse déduite de la courbe d'étalonnage)

Grandeur d'entrée	Contribution	Valeur de Xi	unité de Xi	Donnée source pour calcul de u(xi) %	u(xi)/xi	(u(xi)/xi) ²	Contribution %
Linéarité m reg*	masse modélisée	551	ng	2	2,00E-02	4,00E-04	18,65
X répéta	répétabilité méthode d'analyse			2,78	2,78E-02	7,72E-04	36,00
X dérive	Dérive analytique			0,62	6,21E-03	3,86E-05	1,80
Xétalon	Etalonnage liquide			3,2	5,81E-03	3,37E-05	1,57
X désorption				3	3,00E-02	9,00E-04	41,97
Sélectivité				ND			
					somme	2,14E-03	
					incertitude-type relative	0,05	
					incertitude-type (ng)	25,52	
					u(k=2) ng	51,03	
					u(k=2) %	9,26	

Incertitude globale sur la concentration en benzène mesurée

En tenant compte de l'incertitude sur le volume prélevé au cours d'un échantillonnage de 7 jours à 10 ml min⁻¹, incertitude évaluée à environ 10 % lors des travaux du LCSQA de 2007, il est possible de déterminer l'incertitude de mesure des concentrations en benzène telle que donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.5 : Incertitude de mesure des concentrations en benzène (%)

<u>Incertitude sur la concentration en benzène</u>	
Volume prélevé	0.1 m ³
Incertitude sur le volume	10 %
Masse mesurée	0.55 µg
Incertitude sur la masse	9 %
Concentration	5.5 µg.m ⁻³
Incertitude sur la concentration	10 %

Il est ainsi possible de constater que les mises au point de la méthode d'analyse réalisées afin d'améliorer les résultats de mesure des TEX, n'altèrent pas l'analyse du benzène dont l'incertitude de mesure reste du même ordre de grandeur que lors des évaluations précédentes (rapport LCSQA 2007).

4.2.2. Incertitude de mesure des concentrations en toluène

Efficacité de désorption (D)

Tableau4.6 : Masses de toluène (ng) mesurées sur les tubes de référence et efficacité de désorption D (%).

	Batch A	Batch B
Valeur cible	1530	1520
	1522	1522
	1520	1520
Masse mesurée sur les tubes (ng)	1500	1500
	1516	1516
	1522	1522
	1532	1532
Moyenne (ng)	1519	1519
écart-type (ng)	10	10
CV %	0.7	0.7
D %	99.25	99.91

Les valeurs déterminées ici sont supérieures à l'exigence minimale de la norme, fixée à 98 %.

Incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption (D)

Le détail du calcul ainsi que les formules sont donnés en annexe 1 et aboutissent à une valeur de 5.5 %. Notons que cette valeur est supérieure aux exigences de la norme de 3 % pour le benzène.

Incertitude sur la masse de toluène mesurée

Tableau 4.7 : Calcul de l'incertitude sur la masse de toluène mesurée (* mreg : masse déduite de la courbe d'étalonnage)

Grandeur d'entrée	Contribution	Valeur de Xi	Unité de Xi	Donnée source pour calcul de u(xi) %	u(xi)/xi	(u(xi)/xi) ²	Contribution %
Linéarité m reg*	masse reg	1520	ng	2,00	1,83E-02	3,34E-04	7
X répéta	Répétabilité méthode d'analyse			2,78	2,40E-02	5,75E-04	12
X dérive	Dérive analytique			0,62	6,21E-03	3,86E-05	1
X étalon	Etalonnage liquide			3,20	3,20E-02	1,02E-03	20
X désorption				3,00	5,50E-02	3,03E-03	61
Sélectivité				ND			
					Somme	5,00E-03	
					incertitude-type relative	0,07	
					incertitude-type (ng)	108,85	
					u(k=2) ng	217,70	
					u(k=2) %	14,14	

Incertitude globale sur la concentration en toluène mesurée

En tenant compte de l'incertitude sur le volume prélevé au cours d'un échantillonnage de 7 jours à 10 ml min⁻¹, incertitude évaluée à environ 10 % lors des travaux du LCSQA de 2007, il est possible de déterminer l'incertitude de mesure des concentrations en toluène telle que donnée dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4.8 : Incertitude de mesure des concentrations en toluène (%)

<u>Incertitude sur la concentration en toluène</u>	
Volume prélevé	0.1 m3
Incertitude sur le volume	10%
Masse mesurée	1.52 µg
Incertitude sur la masse	14%
Concentration	15.2 µg m-3
Incertitude sur la concentration	15%

Cette valeur est inférieure aux 25 % exigés par la Directive Européenne 2008/50/CE pour la mesure de référence du benzène.

4.2.3. Incertitude de mesure des concentrations en éthylbenzène

Efficacité de désorption (D)

Tableau 4.9 : Masses d'éthylbenzène (ng) mesurées sur les tubes de référence et efficacité de désorption D (%).

	Batch A	Batch B
Valeur cible	256	254
	264	244
	235	243
Masse mesurée sur les tubes (ng)	242	228
	231	251
	256	236
	242	248
Moyenne (ng)	245	241
écart-type (ng)	13	8
CV %	5.14	3.40
D %	95.70	95.08

Les valeurs déterminées ici sont inférieures à l'exigence minimale de la norme, fixée à 98 % pour le benzène.

Incertainde-type relative sur l'efficacité de désorption (D)

Le détail du calcul ainsi que les formules sont donnés en annexe 1 et aboutissent à une valeur de 5 %. Notons que cette valeur est supérieure aux exigences de la norme de 3 % définie pour le benzène.

Incertitude sur la masse d'éthylbenzène mesurée

Tableau 4.10 : Calcul de l'incertitude sur la masse d'éthylbenzène mesurée (* mreg : masse déduite d la courbe d'étalonnage)

Grandeur d'entrée	Contribution	Valeur de Xi	Unité de Xi	Donnée source pour calcul de u(xi) %	u(xi)/xi	(u(xi)/xi) ²	Contribution %
m reg* Linéarité	masse reg	245.00	ng	2,26	2,26E-02	5,12E-04	10,69
X répéta	répétabilité méthode d'analyse			2,67	2,67E-02	7,14E-04	14,92
X dérive	Dérive analytique			0,62	6,21E-03	3,86E-05	0,81
Xétalon	Etalonnage liquide			3,20	3,20E-02	1,02E-03	21,38
X désorption				5,00	5,00E-02	2,50E-03	52,21
Sélectivité				ND			
					somme incertitude-type relative	4,79E-03	0,07
					incertitude-type (ng)		16,95
					u(k=2) ng		33,91
					u(k=2) %		13,84

Incertitude globale sur la concentration en éthylbenzène mesurée

Tableau 4.11 : Incertitude de mesure des concentrations en éthylbenzène (%)

<u>Incertitude sur la concentration en éthylbenzène</u>	
Volume prélevé	0.1 m ³
Incertitude sur le volume	10%
Masse mesurée	0.245
Incertitude sur la masse	14%
Concentration	2.45 µg m ⁻³
Incertitude sur la concentration	15%

Cette valeur est inférieure aux 25 % exigés par la Directive pour la mesure de référence du benzène.

4.2.4. Incertitude de mesure des concentrations en o-xylène

Efficacité de désorption (D)

Tableau 4.12 : Masses de o-xylène (ng) mesurées sur les tubes de référence et efficacité de désorption D (%).

	Batch A	Batch B
Valeur cible	257	255
	235	200
	185	197
Masse mesurée sur les tubes (ng)	207	193
	193	221
	237	212
	214	198
Moyenne (ng)	212	204
écart-type (ng)	21	11
CV %	10.09	5.30
D %	82.43	79.84

Les valeurs déterminées ici sont inférieures à l'exigence minimale de la norme, fixée à 98 %.

Incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption (D)

Le détail du calcul ainsi que les formules sont donnés en annexe 1 et aboutissent à une valeur de 13 %. Notons que cette valeur est supérieure aux exigences de la norme de 3 % définie pour le benzène.

Incertitude sur la masse d'o-xylène mesurée**Tableau 4.13 : Calcul de l'incertitude sur la masse de o-xylène mesurée (* mreg : masse déduite d la courbe d'étalonnage)**

Grandeur d'entrée	Contribution	Valeur de Xi	Unité de Xi	Donnée source pour calcul de u(xi) %	u(xi)/xi	(u(xi)/xi) ²	Contribution %
m reg* Linéarité	masse reg	210	ng	2,05	2,05E-02	4,19E-04	2,21
X répéta	répétabilité méthode d'analyse			2,33	2,33E-02	5,44E-04	2,87
X dérive	Dérive analytique			0,62	6,21E-03	3,86E-05	0,20
Xétalon	Etalonnage liquide			3,20	3,20E-02	1,02E-03	5,41
X désorption Sélectivité				13,00	1,30E-01	1,69E-02	89,30
					somme	1,89E-02	
					incertitude-type relative	0,14	
					incertitude-type (ng)	28,89	
					u(k=2) ng	57,78	
					u(k=2) %	27,51	

Incertitude globale sur la concentration en o-xylène mesurée**Tableau 4.14 : Incertitude de mesure des concentrations en o-xylène (%)**

Incertitude sur la concentration en o-xylène	
Volume prélevé	0.1 m ³
Incertitude sur le volume	10 %
Masse mesurée	0.21 µg
Incertitude sur la masse	27,5 %
Concentration	2.1 µg m ⁻³
Incertitude sur la concentration	28 %

Cette valeur est supérieure aux 25 % exigés par la Directive européenne pour la mesure de référence du benzène et inférieure aux 30 % exigés pour une mesure indicative.

4.2.5. Incertitude de mesure des concentrations en m+p xylènes

Efficacité de désorption (D)

Tableau 4.15 : Masses de m+p-xylène (ng) mesurées sur les tubes de référence et efficacité de désorption D (%).

	Batch A	Batch B
Valeur cible	1017	1009
	923	827
	872	821
Masse mesurée sur les tubes (ng)	864	818
	800	896
	933	897
	875	928
Moyenne (ng)	878	865
écart-type (ng)	48	48
CV %	5.44	5.55
D %	86.31	85.68

Les valeurs déterminées ici sont inférieures à l'exigence minimale de la norme, fixée à 98 % pour le benzène.

Incertaince-type relative sur l'efficacité de désorption (D)

Le détail du calcul ainsi que les formules sont donnés en annexe 1 et aboutissent à une valeur de 11 %. Notons que cette valeur est supérieure aux exigences de la norme de 3 % pour le benzène.

Incertitude sur la masse de m+p-xylène mesurée**Tableau 4.16 : Calcul de l'incertitude sur la masse de m+p-xylène mesurée (* m_{reg} : masse déduite d la courbe d'étalonnage)**

Grandeur d'entrée	Contribution	Valeur de Xi	Unité de Xi	Donnée source pour calcul de u(xi) %	u(xi)/xi	(u(xi)/xi) ²	Contribution %
m _{reg} * Linéarité	masse reg	877	ng	5,53	6,E-02	3,E-03	18
X répéta	répétabilité méthode d'analyse			2,33	2,E-02	5,E-04	3
X dérive	Dérive analytique			0,62	6,E-03	4,E-05	0
Xétalon	Etalonnage liquide			3	3,E-02	1,E-03	6
X désorption Sélectivité				11	1,E-01	1,E-02	72
					Somme	1,68E-02	
					incertitude-type relative	0,13	
					incertitude-type (ng)	114	
					u(k=2) ng	227	
					u(k=2) %	26	

Incertitude globale sur la concentration en m+p-xylène mesurée**Tableau 4.17 : Incertitude de mesure des concentrations en m+p xylènes (%)**

<u>Incertitude sur la concentration en m+p xylènes</u>	
Volume prélevé	0.1 m ³
Incertitude sur le volume	10 %
Masse mesurée	0.877 µg
Incertitude sur la masse	26 %
Concentration	8.7 µg m ⁻³
Incertitude sur la concentration	27 %

Cette valeur est supérieure aux 25 % exigés par la Directive européenne pour la mesure de référence du benzène et proche des 30 % exigés pour une mesure indicative.

5. MISSIONS DIVERSES**5.1. Evolution du guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant**

Suite à la commission de Suivi « Benzène/HAP/Métaux Lourds » du 19/10/2009, il a été jugé souhaitable de finaliser un guide technique pour la mesure

du benzène dans l'air ambiant, issu de la scission du projet du guide pour la mesure du benzène en une partie « technique » et une partie « stratégique ».

Ce guide technique 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.

Comme demandé également lors de la commission de suivi « Benzène/HAP/Métaux Lourds » du 19/10/2009, a également été joint en annexe de ce guide technique de recommandations un document rassemblant l'ensemble des exigences que les AASQA doivent avoir envers les laboratoires en charge de leurs analyses de benzène, afin de s'assurer du respect des critères de qualité établis dans la directive concernée. Ce document a fait l'objet d'une note transmise à l'ensemble des AASQA.

5.2. Assistance aux AASQA

Conformément aux exigences de la directive européenne intégrée, imposant la méthode par prélèvement actif comme méthode de référence pour la surveillance du benzène en air ambiant, certaines AASQA réalisent des prélèvements de benzène à l'aide de préleveurs depuis déjà quelques années, d'autres pourraient commencer à s'équiper au cours de l'année 2009.

L'un des objectifs des travaux LCSQA « Surveillance du benzène » est d'accompagner les AASQA dans leur démarche d'équipement en préleveurs, d'établir un bilan du matériel disponible sur le marché et/ou déjà utilisé dans les réseaux de mesure et des difficultés techniques liées à l'emploi de ce matériel afin d'y remédier.

Or, des retours d'expérience ont fait état de dysfonctionnements de certains préleveurs ainsi que de difficultés à maîtriser les débits de prélèvement.

Dans ce contexte, il a donc semblé indispensable de faire l'état des lieux des préleveurs existants dans les AASQA (commerciaux, développés ou en cours de développement en AASQA...) ainsi que des problèmes techniques rencontrés lors de leur mise en œuvre sur le terrain.

Pour ce faire, un questionnaire a été envoyé au mois de novembre 2009 à l'ensemble des AASQA afin de valider l'organisation d'une « journée utilisateur » avec les fabricants des préleveurs pour :

- **Recenser les préleveurs** en activité dans les réseaux de mesure, qu'ils soient commerciaux ou développés
- **Identifier les difficultés techniques** liées à l'emploi de ces récepteurs
- **Définir les attentes** en rapport à ces difficultés et aux **voies d'amélioration techniques** des préleveurs existants.

Sur l'ensemble des AASQA ayant répondu à l'enquête (50% des AASQA y ont répondu), 70% était intéressé par une journée d'échanges entre utilisateurs et constructeurs et 100% des utilisateurs de préleveurs ont rencontré, au cours de leur mise en œuvre sur les terrains, des dysfonctionnements et difficultés techniques.

Cette journée a été organisée le 2 mars 2010 et a réuni une trentaine de participants dont des représentants de l'EMD, de l'INERIS, de la société TERA Environnement et de 18 AASQA. Après une brève introduction de la journée et de ses objectifs, les points suivants ont été abordés :

- contexte réglementaire, guide de recommandations
- état des lieux sur le matériel disponible (JTA)
- retours sur l'enquête (état des lieux dans les AASQA)
- retours sur les campagnes de mesure LCSQA 2007-2009)
- Evolution et amélioration du matériel TERA Environnement
- Tour de table – REX des AASQA – Echanges techniques

Une des conclusions majeures de cette journée est la nécessité de suivre les préconisations du guide de recommandations mais également d'utiliser les préleveurs conformément à ce pourquoi ils ont été développés et d'effectuer les opérations de maintenance indispensables à leur bon fonctionnement.

L'ensemble des présentations ainsi que le compte rendu de cette journée sont disponibles sur le site du LCSQA à l'adresse :

<http://www.lcsqa.org/polluants/accueil/c6h6/journee-echanges-benzene-du-02-03-10>

5.3. Préparations de pièges de préconcentration

Plusieurs AASQA disposent d'analyseurs de COV Perkin Elmer et doivent de manière périodique changer les pièges de préconcentration de ces analyseurs. Au cours de l'année 2009, 32 pièges de préconcentration ont ainsi été préparés.

6. CONCLUSION

L'utilisation de la méthode d'échantillonnage actif du benzène sur des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X sur des sites présentant des conditions environnementales conjuguant fortes humidité et température est-elle possible ?

Une action a permis d'évaluer l'efficacité de l'emploi d'une membrane Nafion en amont des préleveurs pour pallier les difficultés analytiques parfois rencontrées dans ces conditions environnementales d'échantillonnage (présence de fortes concentrations en eau sur l'échantillon). Une campagne de terrain de mesure des BTEX en partenariat avec le réseau MADININAIR a été organisée.

Lors de la réception technique des deux préleveurs sur le site de Douai, les résultats obtenus en termes de concentrations pour le benzène et le toluène avec les deux préleveurs (équipé ou non de membrane Nafion) en parallèle au cours de cinq semaines d'observation ont mis en évidence des écarts du niveau de l'incertitude associée et donc que l'utilisation de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'a pas d'influence significative sur la mesure de ces composés dans les conditions environnementales rencontrées sur le site de Douai. Par contre la dispersion importante des résultats obtenus pour les composés aromatiques à 8 atomes de carbone (éthyl benzène et xylènes) montrent que le Carbopack X ne semble pas un adsorbant adapté pour permettre l'évaluation des teneurs en ces composés sur des durées intégrées de plusieurs jours. Cette observation justifie

l'intérêt des travaux menés sur les mises au point analytiques pour la mesure des TEX ainsi que la détermination de l'incertitude liée à cette mesure.

Lors des essais conduits sur le site de MADININAIR, les résultats obtenus de concentrations en toluène sont tout à fait comparables à ce qui a été observé sur le site de Douai, à savoir que la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'a pas d'influence sur la mesure du toluène. Par contre, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène avec une différence systématique entre les concentrations en benzène mesurées avec ou sans membrane Nafion. Une des hypothèses possibles permettant d'expliquer cette différence serait un phénomène de claquage du benzène. Cependant un certain nombre d'autres résultats (mesures du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes, allures chromatographiques) ne permettent pas de complètement écarter d'autres hypothèses (contamination, fuite). Par conséquent, ces résultats demandent cependant à être consolidés par des essais complémentaires à la fois sur le terrain (poursuite des échantillonnages pendant environ quatre semaines) et au laboratoire (vérification du circuit fluide, échantillonnage d'une atmosphère simulée avec une humidité relative de 80% et une température de 30°C en parallèle avec les deux préleveurs).

Une méthode alternative couplant l'utilisation d'une membrane Nafion et un tube rempli de 500mg de Carbograph 4 pour la surveillance du benzène par échantillonnage actif sur des durées supérieures à 7 jours est-elle envisageable ?

L'intérêt de pouvoir mettre en place une telle méthode de mesure est que les COV tels que le toluène et les xylènes, piégés sur le Carbograph 4, sont plus facilement thermodésorbés qu'avec le Carbopack X.

Une bonne cohérence entre les résultats des différents essais conduits sur des tubes remplis de 500mg de Carbograph 4 a été obtenue avec un volume moyen de claquage de 6 jours et 14 heures. Lors de l'essai conduit sans membrane Nafion, un volume de claquage de 2 jours et 16 heures a été obtenu. Ainsi, il apparaît, que de manière comparable à ce qui a été obtenu avec le Carbopack X, la mise en place d'une membrane Nafion entraîne une augmentation du volume de claquage significative lors de l'échantillonnage sur Carbograph 4.

Cependant, la norme 14 662-1 indique que le volume de prélèvement sécurisé ne doit pas dépasser 70% du volume de claquage évalué. Ainsi, l'obtention d'un volume de claquage inférieur à 10 jours ne permet pas d'envisager la surveillance du benzène via un échantillonnage actif pendant une durée d'échantillonnage de 7 jours à un débit de 10mL/min sur un tube rempli de 500mg de Carbograph 4 même avec ajout d'une membrane Nafion avant l'échantillonnage de l'air sur le tube.

Quelle incertitude peut-on associer à la mesure du toluène, de l'éthyl benzène et des xylènes lors de l'échantillonnage actif (à 10mL/min) de ces composés sur des cartouches remplies de Carbopack X ?

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus pour l'efficacité de désorption, l'incertitude type relative de désorption de calcul ainsi que la valeur de l'incertitude de mesure de la concentration de chaque composé.

Résumé des valeurs d'efficacité de désorption (%), d'incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption (%) et d'incertitude globale sur la mesure des concentrations en toluène, éthylbenzène, o-xylène, m+p-xylène (%)

	Efficacité de désorption (%)	Incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption (%)	Incertitude sur la concentration (%)
Benzène	104	3	10
Toluène	99.5	5.5	15
Ethylbenzène	95	5	15
o xylène	81	13	28
m+p-xylène	86	11	27

Il est tout d'abord possible de noter que l'incertitude de mesure du benzène reste inchangée, inférieure aux 25 % exigés par la Directive pour une mesure de référence pour le benzène.

Sur les quatre autres composés, deux présentent des valeurs d'incertitude inférieures aux exigences de la Directive pour une mesure de référence pour le benzène (Toluène : incertitude de 15% pour une teneur de 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ethylbenzène : incertitude de 15% pour une teneur de 2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) alors que les xylènes (ortho-xylène : incertitude de 28% pour une teneur de 2,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, méta+para-xylène : incertitude de 27% pour une teneur 8,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) présentent une incertitude supérieure à la valeur de 25 % exigée pour une mesure fixe mais inférieure à la valeur de 30% exigée pour une mesure indicative pour le benzène.

Ainsi, après avoir optimisé les paramètres de thermodésorption pour l'analyse des TEX en 2008, l'année 2009 a permis d'évaluer l'incertitude de mesure de ces derniers, à des valeurs comprises entre 14 et 28 %.

Il est important de noter que la norme et la Directive européenne définissent des critères en termes d'incertitude pour le benzène uniquement. Il est possible d'utiliser la méthode définie pour le benzène pour les TEX sachant que le benzène et le toluène respectent ces exigences et que les autres (Ethylbenzène o, m et p-xylènes) ne les respectent pas mais leur concentration peut être calculée assortie de son incertitude à présent déterminée.

D'autres actions faisant partie des missions diverses de LCSQA ont été menées :

- finalisation d'un guide technique présentant un certain nombre de recommandations techniques portant sur l'ensemble des méthodes de mesures utilisées en France pour assurer la surveillance du benzène selon les exigences de la directive 2008/50/CE,
- enquête visant à réaliser un état des lieux des préleveurs existants dans les AASQA ainsi que des problèmes techniques rencontrés lors de leur mise en œuvre sur le terrain (qui a conduit à l'organisation d'une journée d'échanges entre les utilisateurs de préleveurs et un fabricant),
- préparation de 32 pièges de préconcentration pour les AASQA équipés d'analyseurs de COV Perkin Elmer.

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Normes

NF EN 14662-3 Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène partie 3: prélèvement par pompage automatique avec analyse en phase gazeuse sur site - Décembre 2005

NF EN 14662-3 (2005) NF EN 14662-3 (Décembre 2005) : Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 3 : prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site.

FD X 43-070-5 (2008) Qualité de l'air, Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant, Partie 5: Estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par pompage suivis d'une thermodésorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse.

Rapports LCSQA

C. Badol, N. Locoge, E. Leoz et H. Plaisance, Surveillance du benzène. Etude LCSQA-EMD-INERIS, 2006 - disponible sur :

<http://www.lcsqa.org/system/files/Rbenzene2006.pdf>

N. Locoge, C. Badol et L. Chiappini, Mesure du benzène 1/3 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14662-1. Etude LCSQA-EMD-INERIS, 2007 - disponible sur :

<http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-benzene>

L. Chiappini et A. Caurant, Rapport 2008-1. Surveillance du benzène 2/5 : Exercice d'intercomparaison sur cartouches de Carbopack X. Etude LCSQA- INERIS-LNE, 2008 - disponible sur :

<http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/surveillance-du-benzene-2>

N. Locoge, H. Plaisance et L. Chiappini, Rapport 2008-2. Surveillance du benzène 3/5 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14662-1. Etude LCSQA-EMD-INERIS, 2008 - disponible sur :

<http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/surveillance-du-benzene-2>

N. Locoge, H. Plaisance et L. Chiappini, Mesure du benzène : guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant, 2009

ANNEXES

ANNEXE 1**THEME 4 : METROLOGIE DU BENZENE – HAP - METAUX****SURVEILLANCE DU BENZENE**

Responsable de l'étude : EMD

en collaboration avec : INERIS et LNE

Objectif

L'objectif de ces travaux est de poursuivre les actions initiées il y a quelques années et destinées à améliorer les techniques de mesure du benzène existantes, à les adapter aux besoins des AASQA, et à examiner leur conformité aux exigences de la directive.

Méthode active

- Evaluer l'efficacité de l'emploi d'une membrane Nafion en amont des préleveurs actifs de BTEX pour palier les difficultés analytiques (extinction de la flamme du FID, obturation du piège...) liées à la présence de fortes concentrations en eau dans les DOM (action EMD)
- Accompagner les AASQA lors de l'équipement et la mise en œuvre de préleveurs actifs. Cette action sera complétée par un bilan sur l'existant en fin d'année dans les AASQA (action INERIS)
- Poursuivre les essais pour améliorer l'analyse des Toluène, Ethylbenzène et Xylène (TEX).

Pour ce faire, deux actions sont envisageables :

évaluer les incertitudes de mesure des TEX sur Carbopack X en se basant sur les données disponibles (action INERIS – LNE)

évaluer le volume de claquage sur un tube rempli de Carbograph 4 avec préleveur équipé d'une membrane Nafion (action EMD).

Méthode passive

- Compléter les essais en chambre d'exposition réalisés en 2007 par des essais supplémentaires en conditions extrêmes hautes et basses pour déterminer l'incertitude relative à l'influence des effets environnementaux sur les débits des tubes Perkin Elmer (action INERIS)
- Organiser un exercice d'intercomparaison benzène/toluène sur des tubes Carbograph 4 (tubes Radiello) (action LNE avec la participation de l'EMD et de l'INERIS)
- Participation à la nouvelle Commission de Suivi "benzène, HAP, métaux" avec en particulier l'animation de la partie relative au benzène assurée par l'EMD et le secrétariat de cette même partie par l'INERIS.

Contexte et travaux antérieurs

Depuis plusieurs années des travaux ont été menés dans le cadre de la surveillance du benzène aussi bien par l'EMD que par l'INERIS. Ces travaux ont porté de manière générale sur :

- Participation en 2005 au premier exercice d'intercomparaison européen concernant les analyseurs automatiques de BTEX.

- Réalisation d'un programme complet d'évaluation (en chambre d'exposition et sur site) du tube Radiello (Code 145) pour la mesure des BTEX. Les résultats ont conduit à l'établissement d'équations pour le calcul des débits d'échantillonnage qui tiennent compte des effets des facteurs environnementaux, à l'estimation de l'ensemble des paramètres de la méthode relatif au calcul d'incertitude pour la mesure du benzène et à la comparaison des mesures avec celles d'un analyseur de COV Perkin Elmer placé en parallèle sur 3 sites urbains.
- Réalisation d'études d'intercomparaison en chambre d'exposition et sur site de différents systèmes de prélèvement par tubes, actifs et passifs (tubes passifs Perkin Elmer avec Carbopack B, Tubes passifs Radiello avec Carbograph 4, Tubes actifs (système NPL) avec Carbopack X, Tubes actifs (système UMEG) avec Carbopack X).
- Réalisation d'essais en laboratoire nécessaires au calcul d'incertitude pour la mesure du benzène à l'aide du tube à diffusion Perkin Elmer.
- Animation du GT "Surveillance du benzène" en cours depuis 2005 avec notamment réalisation d'une enquête en vue d'établir un bilan concernant la surveillance du benzène dans les AASQA et la rédaction d'un guide concernant la mesure du benzène (en cours de finalisation).

En 2006 et 2007, les travaux ont porté sur la mise au point et l'évaluation des performances de la méthode d'échantillonnage actif sur des tubes remplis de Carbopack X, en suivant les prescriptions de la norme 14 662-1. En premier lieu, il a été nécessaire de réaliser plusieurs essais afin d'évaluer le volume de perçage et sa reproductibilité d'un échantillonnage à l'autre. Une masse optimale d'absorbant (500 mg de Carbopack X) à introduire dans le tube a été définie de manière à permettre d'augmenter au maximum la durée de prélèvement, l'objectif étant d'obtenir une durée minimale de prélèvement de 7 jours. Différents paramètres de la partie analytique de la méthode (efficacité de désorption, masse de benzène dans le blanc, écart à la linéarité, répétabilité analytique...) ainsi que leur incertitudes-type associée ont ensuite été évalués. D'autres paramètres plus spécifiques à l'échantillonnage (pour différents préleveurs) ont également été renseignés en particulier l'incertitude-type sur le débit de prélèvement. Cette détermination a été réalisée à la suite d'une étude d'intercomparaison sur le terrain (site trafic d'Auteuil, AIRPARIF) de différents systèmes de prélèvement actif. L'ensemble de ces essais a permis de calculer l'incertitude globale de la mesure du benzène à l'aide de différents préleveurs.

En 2008, les actions suivantes ont été réalisées :

- étude du volume de perçage du dispositif d'échantillonnage actif équipé d'une membrane Nafion. Etude de l'influence du sens de thermodésorption sur des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X (action EMD)
- mesures du benzène sur site industriel avec mise en place en parallèle de 2 analyseurs automatiques de BTEX (Chromatotec), de 2 préleveurs TERA, de 2 préleveurs UMEG et de 6 tubes Radiello code 145 pendant au minimum 2 périodes de 4 semaines en automne-hiver puis au printemps-été (action EMD). L'INERIS a, au cours de cette campagne, exposé des tubes passifs Perkin Elmer de deux types, les uns remplis de Carbopack X, les autres de Carbograph 4, pour évaluer les performances de ces tube sur le terrain et leur comportement face à de fortes variations de concentration en benzène.
- réalisation de développements analytiques pour améliorer les résultats obtenus lors de l'analyse de BTEX prélevés sur Carbopack X, pour les toluène, éthylbenzène et xylènes (TEX) (action INERIS).

- réalisation d'un exercice d'intercomparaison pour tester les capacités des laboratoires à l'analyse des prélèvements actifs réalisés sur cartouches de Carbopack X. Cette campagne s'est déroulée en trois étapes : une première organisée entre les différents membres du LCSQA afin de vérifier la faisabilité de l'exercice, une seconde mettant en jeu l'ensemble de laboratoires réalisant actuellement des analyses. Les tubes ont été dopés par voie gazeuse à partir d'une bouteille étalon certifiée par le LNE (action LNE). Enfin une troisième a consisté en une campagne de terrain (action INERIS).

Travaux proposés pour 2009

La méthode de référence (échantillonnage actif)

Mesure de benzène en présence de taux d'humidité et de température élevés

Suite aux résultats obtenus antérieurement lors de l'échantillonnage actif de mélanges gazeux étalon fortement chargés en humidité (impossibilité d'analyse des cartouches échantillonnées), il paraît important de vérifier dans quelle mesure la méthode d'échantillonnage actif du benzène sur des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X est possible dans des sites présentant des conditions environnementales conjuguant fortes humidité et température.

L'EMD se propose de réaliser une campagne de terrain de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR avec deux préleveurs différents : l'un équipé d'une membrane Nafion et l'autre sans afin d'évaluer l'utilité de la mise en place d'une membrane sur les préleveurs fonctionnant sur des sites comparables en termes de conditions environnementales.

- **Précision de la mesure du toluène et des xylènes et évaluation de l'incertitude**

Certaines AASQA utilisent le rapport Benzène/Toluène (et éventuellement Benzène/Xylènes) pour valider leurs données (et éventuellement identifier les sources). La méthode de référence par échantillonnage actif à l'aide de Carbopack X a été évaluée pour la mesure du benzène.

Les premiers résultats obtenus (essentiellement au travers des essais menés sur des matrices gazeuses étalon) pour le toluène et les xylènes laissent à penser qu'elle pose des problèmes pour la mesure précise du toluène et des xylènes (manque de répétabilité, difficultés de thermodésorption totale de ces composés). Deux solutions seront étudiées :

- Détermination de l'incertitude sur la mesure en toluène et xylènes à l'aide du Carbopack X. Compte tenu des mises au point analytiques réalisées en 2008 par l'INERIS pour améliorer les résultats obtenus lors de l'analyse de cartouches remplies de 500mg de Carbopack X, pour les toluène, éthylbenzène et xylènes (TEX), et des campagnes de terrain menées pour l'intercomparaison, un jeu de données devrait être disponible pour initier l'évaluation de l'incertitude à associer à la mesure du toluène et des xylènes. Des essais complémentaires devraient être menés en 2009 comme par exemple la comparaison de l'analyse de tubes CPX dopés avec des injections on-line de gaz étalon ou l'analyse de matériaux de référence pour déterminer l'efficacité de désorption selon la norme 14 662-1 (action INERIS - LNE).
- Test d'une méthode alternative couplant l'utilisation d'une membrane Nafion et du Carbograph 4 (adsorbant utilisé pour les échantillonneurs passifs Radiello code 145). Les COV tels que le toluène et les xylènes, piégés sur le Carbograph 4 sont plus facilement thermodésorbés qu'avec le Carbopack X. Par ailleurs, des travaux préliminaires menés en 2008 par l'EMD ont montré que l'utilisation d'une membrane

Nafion permet d'augmenter le volume de perçage du benzène donc la durée de prélèvement. L'EMD se propose donc de tester le couplage Carbograph 4/Membrane Nafion en évaluant le volume de perçage du benzène dans des conditions de température et d'humidité (30°C et RH = 80%) recommandées par la norme 14 662-1 et la répétabilité de désorption des BTEX (action EMD)

- **Assistance aux AASQA**

Les AASQA devraient, au cours de l'année 2009, conformément aux exigences de la directive européenne intégrée, commencer à s'équiper en préleveurs actifs pour la mesure du benzène. L'INERIS se propose d'accompagner les AASQA lors de l'équipement et la mise en œuvre de préleveurs actifs en les conseillant en application du guide de recommandations : procédure de mesure de débit, d'installation des tubes de prélèvement, précautions analytiques....

Cette action sera complétée par un bilan sur l'existant en fin d'année dans les AASQA.

La méthode indicative (échantillonnage passif)

- **Evaluation complémentaire des tubes passifs Perkin Elmer**

Pour approfondir les essais réalisés en 2007 pour l'évaluation des tubes Perkin Elmer dans la chambre d'exposition de l'INERIS, une nouvelle série d'expériences réalisées en conditions extrêmes hautes et basses, respectivement à 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en benzène, 10°C, 20 % d'humidité et 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en benzène, 30°C, 80 % d'humidité, est proposée.

Ces essais ont pour but de déterminer l'influence des paramètres environnementaux sur le débit de prélèvement des tubes passifs Perkin Elmer (action INERIS).

- **Intercomparaison tubes passifs**

Un exercice d'intercomparaison sera organisé pour tester les capacités des laboratoires à l'analyse du benzène et du toluène dans des prélèvements passifs réalisés sur tubes de Carbograph 4.

Cette campagne se déroulera en deux étapes. Une première organisée entre les différents membres du LCSQA permettra de vérifier la faisabilité de l'exercice : des tubes de carbograph 4 seront dopés en benzène et en toluène par voie gazeuse à partir de bouteilles étalons certifiées par le LNE et seront ensuite analysés par le LNE, l'EMD et l'INERIS (action LNE).

Une seconde mettra en jeu l'ensemble des laboratoires d'analyse réalisant actuellement des analyses. Des tubes de carbograph 4 seront à nouveau dopés en benzène et en toluène par voie gazeuse à partir de bouteilles étalons certifiées par le LNE et seront ensuite analysés par le LCSQA et des laboratoires d'analyse (action LNE).

La mesure des COV précurseurs de l'ozone

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

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude	Surveillance du benzène		
Personne responsable de l'étude	Nadine LOCOGE (EMD) Laura CHIAPPINI (INERIS)		
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA			
Heures d'ingénieur	EMD : 400	INERIS : 500	LNE : 150
Heures de technicien	EMD : 600	INERIS : 700	LNE : 740
Document de sortie attendu	Rapport + guide de recommandations finalisé pour la mesure du benzène		
Lien avec le tableau de suivi CPT	2) La métrologie		
Lien avec un groupe de travail	CS Benzène, HAP, Métaux		
Matériel à acquérir pour l'étude	EMD : préleveur avec membrane Nafion, débitmètre INERIS : Analyseur en continu et consommables LNE : GC/FID et désorbeur thermique		

ANNEXE 2

Détermination de l'incertitude du paramètre de désorption

D'après la norme 14 662-1, l'incertitude due à une désorption incomplète pour la concentration de benzène est calculée à partir des contributions de :

- l'incertitude de la concentration du MRC (Matériel de Référence Certifié),
- écart-type de la récupération moyenne,
- masse moyenne récupérée.

Et suivant l'équation suivante :

$$\frac{u^2(D)}{D^2} = \frac{u^2(m_{MRC}) + \frac{s^2(m_D)}{n}}{m_{MRC}^2}$$

avec $s(m_D)$ l'écart-type des résultats des mesurages répétés de la masse déterminée, et n le nombre de mesurages répétés sur le MRC.

Cependant, quelques modifications de cette formule ont été faites en lien avec le GT « incertitudes », en effet l'équation G.16 est devenue :

$$\frac{u^2(D)}{D^2} = \frac{u^2(m_{MRC}) + s^2(m_D) + \frac{|m_{MRC} - m_D|^2}{(\sqrt{3})^2}}{m_{MRC}^2}$$

A noter :

- Dans la norme européenne NF EN 14662-1 : 2005, la variance des masses déterminées pour le matériau de référence certifié ($s^2(m_D)$) est divisée par le nombre de mesures (n). Cependant, les valeurs n'étant pas indépendantes, cette variance n'a pas à être divisée par n dans le présent document.
- Par rapport à la norme européenne NF EN 14662-1 : 2005, une incertitude liée à l'écart entre la masse certifiée et celle mesurée pour le matériau de référence (3^{ème} terme du numérateur) a été rajoutée pour tenir compte d'un éventuel biais sur la mesure (justesse de la méthode d'analyse).

Notons également que, d'après la norme 14662-1, ce paramètre doit remplir les exigences minimales mais n'intervient pas dans le calcul de l'incertitude globale.

Cependant, afin d'être en accord avec ce qui est fait dans la norme 14662-4 sur l'échantillonnage passif, il a été décidé lors de la réunion du GT « Surveillance du benzène » (25/06/07) d'intégrer ce paramètre dans le calcul de l'incertitude globale.

Compte tenu des éléments chiffrés indiqués précédemment, il vient l'intégration de ce paramètre dans le calcul de l'incertitude globale, non prévue dans la norme 14 662-1 :

Détermination de l'incertitude du paramètre de désorption pour le toluène (pour les données du Batch A)

Efficacité de désorption

Concentration en ng

	Mi0789	Mi1067	Mi0413	Mi04131	Mi0789				erreur	incertitude	
	71	60	18	7	95	Mi078978	Moyenne	ecart type	Valeur cible	valeur cible	associée
toluene	1543	1517	1529	1509	1637	1508	1541	49	1530	153	77
							CV	3			

$$Wd = \frac{u(D)}{D} = \sqrt{\frac{u^2(u_{crm}) + S^2(m_D) + \frac{|m_{crm} - m_D|^2}{3}}{m_{crm}^2}}$$

u(mcrm) incertitude type du matériau de référence

S(md) écart type des masses de toluène mesurées pour le matériau certifié

mcmr masse du matériau de référence

md masse de toluène mesurée pour le matériau de référence certifié

u²(ucrm) 5852.2

S²(md) 2408.5

$\frac{|m_{crm} - m_D|^2}{3}$

37.72

mcmr² 234090

Wd 0.06
soit 5.95

Détermination de l'incertitude du paramètre de désorption pour l'éthylbenzène (Batch A)

Efficacité de désorption

	Concentration en ng						Moyenne	écart type	Valeur cible	erreur valeur cible	incertitude associée
	Mi07897 1	Mi10676 0	Mi0413 18	Mi04131 7	Mi07899 5	Mi07897 8					
toluene	264	235	242	231	256	242	245	13	256	8	4

$$Wd = \frac{u(D)}{D} = \sqrt{\frac{u^2(u_{crm}) + S^2(m_D) + \frac{|m_{crm} - m_D|^2}{3}}{m_{crm}^2}}$$

u(mcrm) incertitude type du matériau de référence

S(md) écart type des masses de d'éthylbenzène mesurées pour le matériau certifié

mcmr masse du matériau de référence

md masse d'éthylbenzène mesurée pour le matériau de référence certifié

u²(ucrm) 16.00

S²(md) 158.52

$$\frac{|m_{crm} - m_D|^2}{3}$$

40.37

mcmr² 65536.0

0

Wd 0.06

soit 5.73

Détermination de l'incertitude du paramètre de désorption pour le o-xylène (Batch A)

Efficacité de désorption

	Concentration en ng						Moyenn e	ecart type	Valeur cible	erreur valeur cible	incerti tude associ ée
	Mi07897 1	Mi10676 0	Mi04131 8	Mi04131 7	Mi078995 237	Mi07897 8					
o-xylene	235	185	207	193	237	214	212 CV	21 10	257	8	4

$$Wd = \frac{u(D)}{D} = \sqrt{\frac{u^2(u_{crm}) + S^2(m_D) + \frac{|m_{crm} - m_D|^2}{3}}{m_{crm}^2}}$$

u(mcrm) incertitude type du matériau de référence

S(md) écart type des masses de o-xylène mesurées pour le matériau certifié

mcmr masse du matériau de référence

md masse de o-xylène mesurée pour le matériau de référence certifié

u²(ucrm) 16
456.941

S²(md) 1

$$\frac{|m_{crm} - m_D|^2}{3}$$

679.347
7

mcmr² 66049

Wd 0.13208
3

soit 13.2083
2

Détermination de l'incertitude du paramètre de désorption pour le m+p-xylène (Batch A)

Efficacité de désorption

	Concentration en ng								Valeur cible	erreur valeur cible	incertitude associée
	Mi07897	Mi1067	Mi041318	Mi041317	Mi078995	Mi078978	Moyenne	ecart type			
m-xylene	1	60	864	800	933	875	878	48	1017	30	15
	923	872					CV	5			

$$Wd = \frac{u(D)}{D} = \sqrt{\frac{u^2(u_{crm}) + S^2(m_D) + \frac{|m_{crm} - m_D|^2}{3}}{m_{crm}^2}}$$

u(mcrm) incertitude type du matériau de référence

S(md) écart type des masses de m+p xylène mesurées pour le matériau certifié

mcmr masse du matériau de référence

md masse de toluène mesurée pour le matériau de référence certifié

u²(ucrm) 225

2278.65

S²(md) 85

$$\frac{|m_{crm} - m_D|^2}{3}$$

6457.11

54

mcmr² 1034289

0.09307

Wd 9

9.30790

soit 21