



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air




Mesure du benzène

**1/3 : Surveillance du benzène par la méthode
d'échantillonnage actif : Application de la norme 14 662-1**

Nadine LOCOGE, Caroline BADOL
Laura Chiappini

Novembre 2007
Version finale

INERIS
maîtriser le risque |
pour un développement durable |

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



PREAMBULE

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

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

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

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Mesure du benzène

**1/3 : Surveillance du benzène par la méthode
d'échantillonnage actif :
Application de la norme 14 662-1**

Convention 000653

**Caroline BADOL, Nadine LOCOGE,
Hervé PLAISANCE**

Avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS



Surveillance du benzène

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif :

Application de la norme 14 662-1

Programme financé par la
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

Décembre 2007

Eva Leoz Garziadia, Georges Ginoux,
Stéphanie Rossignol, Sébastien Fable et Laura Chiappini

Ce document comporte 72 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	L. CHIAPPINI	E. LEOZ-GARZIANDIA	M. RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'AIR Direction des risques chroniques	Unité Qualité de l'AIR Direction des risques chroniques	Responsable LCSQ/VINERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

SOMMAIRE

Résumé	7
1 Introduction	9
2 Prélèvement du benzène par pompage : efficacité de prélèvement et volume de claquage	10
2.1.1 Définition de la norme (Annexe E).....	11
2.1.2 Les méthodes de détermination du volume de claquage	11
2.1.3 Le dispositif expérimental	13
2.1.4 Résultats des essais	14
2.2.1 L'adsorbant.....	18
2.2.2 Efficacité de prélèvement	18
3 Prélèvement du benzène par pompage : Volume, débit et moyen de prélèvement	18
3.2.1 NPL Controlled Flow Air Sampler	20
3.2.2 L'UMEG GPS T15	21
3.2.3 Le Smart Automatic Sampling System (SASS) de TERA Environnement.	22
3.2.4 Le SYPAC de TERA Environnement.....	24
3.2.5 Le modèle utilisé par AIRPARIF.....	24
4 Estimation de l'incertitude sur le mesurage du benzène réalisé sur site par pompage suivi d'une thermodésorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse	26
4.1.1 Incertitude sur mesure du débit	28
4.1.2 Incertitude sur la durée de prélèvement	31
4.1.3 Exigence minimale sur la dérive du débit au cours du prélèvement.....	31
4.1.4 Incertitude totale sur le débit de prélèvement	32
4.2.1 Conditions analytiques optimisées au laboratoire	34
4.2.2 Efficacité de désorption (D): incertitude et exigence de la norme.....	35
4.2.3 Masse de benzène mesurée : m_{meas}	37
4.2.4 Masse de benzène dans le blanc	45
4.2.5 Stabilité de l'analyte.....	46
4.3.1 Calcul de l'incertitude globale pour les différents préleveurs.....	47
4.3.2 Contribution de chaque paramètre dans le calcul d'incertitude	49
5 Essais menés avec les différents préleveurs	50
5.1.1 Description du moyen d'essai.....	50
5.1.2 Essais dans les conditions « normales » ($5 \mu\text{g m}^{-3}$, 20°C , 50 % d'humidité).....	51
5.1.3 Essais dans les conditions extrêmes basses ($1 \mu\text{g m}^{-3}$, 10°C , 20 % d'humidité).....	53
5.1.4 Essais dans les conditions extrêmes hautes ($25 \mu\text{g m}^{-3}$, 30°C , 80 % d'humidité).....	55
5.1.5 Conclusion des essais en chambre d'exposition	55
5.2.1 Campagne des Halles	55
5.2.2 Campagne d'Auteuil	56
ANNEXE I : Etude n° 14 : Mesure du benzène	67
ANNEXE II : Extraits des paragraphes de la norme 14 662-1 cités dans le texte	70

Résumé

La Directive-fille européenne sur le benzène prévoit la mesure de la moyenne annuelle pour laquelle la valeur limite à atteindre en 2010 est de 5 mg m^{-3} par « prélèvement par pompage suivi d'une analyse par chromatographie ». Depuis plusieurs années, des travaux sont menés pour améliorer les techniques de mesure du benzène existantes, actives, passives et automatiques, les adapter aux besoins des AASQA, et examiner leur conformité aux exigences de la directive. La méthode active fait l'objet d'un intérêt particulier depuis que l'annexe VI du projet de Directive « intégrée » stipule que « la méthode de référence pour la mesure du benzène est celle décrite dans la norme 14662 : 2005, parties 1, 2, 3 » en d'autres termes la méthode active.

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}).

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 aux étapes de prélèvement et d'analyse.

L'ensemble de ces travaux a ainsi permis de valider la méthode de mesure du benzène par pompage suivi d'une thermodésorption et analyse par chromatographie et de formuler les conclusions suivantes:

Réalisation du prélèvement

L'ensemble des essais menés en 2006 et 2007 a permis de valider les paramètres définissant la méthode de prélèvement :

- Les tubes utilisés pour l'échantillonnage sont des tubes Perkin Elmer remplis de 500 mg de Carbopack X
- Il est recommandé de réaliser des échantillonnages d'une durée de 7 jours à un débit de 10 mL min^{-1} , ce qui correspond à 100 L d'air échantillonné.
- Le sens d'échantillonnage de l'air dans le tube doit impérativement être repéré, la thermodésorption s'effectuant dans le sens contraire du sens d'échantillonnage.
- Les essais menés sur les blancs (cf. rapport LCSQA 2006) ont montré que la masse de benzène du blanc était de l'ordre de 1,55 ng (pour un conditionnement à 400°C). Il est choisi d'accepter une valeur limite de 2 ng de benzène résiduelle sur les tubes conditionnés en laboratoire et analysés immédiatement (dans l'attente des conclusions des tests de conservation de l'échantillon prévus en 2008).

Incertainde globale

L'incertainde globale sur la mesure de la concentration en benzène dans l'air prélevé est obtenue par combinaison de deux contributions correspondant au volume d'air prélevé ($V_{\text{sam, STP}}$) et à la masse de benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse. La première, liée à l'étape de prélèvement, a été déterminée à partir d'essais sur le terrain mettant en œuvre différents préleveurs sur plusieurs semaines. La seconde, liée à l'étape d'analyse, a été déterminée en testant et évaluant les différents paramètres de la méthode analytique (sélectivité, répétabilité, écart à la linéarité, masse de benzène dans les étalons, dérive entre deux étalonnages.....). A ces deux composantes, il convient d'ajouter l'efficacité de thermodésorption en s'assurant de la conformité par rapport aux exigences de la norme 14 662-1

L'ensemble de ces essais a permis de montrer que chacun des paramètres testés, qu'il soit lié à l'étape de prélèvement ou à l'étape d'analyse, respecte les exigences de la norme. La combinaison de ces paramètres mène à la détermination d'une incertainde globale de l'ordre de 11 %, inférieure aux 25 % exigés par la norme. De manière générale, la part relative liée au volume prélevé sur l'incertainde globale est de l'ordre de 10%.

Evaluation des performances des différents préleveurs en atmosphère simulée et réelle

Pour évaluer les performances des préleveurs disponibles pour la mesure du benzène et valider la méthode de prélèvement et d'analyse, des essais ont été menés dans la chambre d'exposition de l'INERIS et sur le terrain. Ces préleveurs sont au nombre de cinq et comprennent : le CFAS du NPL, les deux préleveurs développés par TERA environnement (le SASS et le SYPAC TERA), l'UMEG GPS T15, et le préleveur utilisé par AIRPARIF.

En 2006, des essais dans les conditions dites « standard » c'est à dire à des concentrations de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ en benzène, 20°C et 50 % d'humidité relative, ont été menés. Ces essais avaient conclu à de bons résultats pour chacun des préleveurs en ce qui concerne la mesure du benzène.

En 2007, des essais dans des conditions dites « extrêmes » ont été menés, pendant 7 et 14 jours, mettant en œuvre les différents préleveurs cités ci-dessus ainsi que des tubes passifs pour lesquels les résultats ne seront pas détaillés ici :

Conditions extrêmes « basses » : $1 \mu\text{g m}^{-3}$, 10°C , 20 % d'humidité relative

Conditions extrêmes « hautes » : $25 \mu\text{g m}^{-3}$, 30°C , 80 % d'humidité relative

Les essais menés sur la chambre d'exposition de l'INERIS permettent de conclure à une efficacité comparable des différents préleveurs mis en œuvre en ce qui concerne la mesure du benzène uniquement. Le développement de la méthode de désorption et d'analyse des tubes contenant du Carbopack X présente également des résultats satisfaisants. Ce n'est en revanche pas le cas pour les autres composés étudiés : toluène, éthylbenzène et xylènes. Ces composés, plus lourds, ne sont peut-être pas correctement désorbés de l'adsorbant Carbopack X dont la capacité de rétention est très élevée.

Les essais menés dans les conditions extrêmes hautes ont également révélé un problème analytique lié à l'étude d'échantillons fortement chargés en eau.

En ce qui concerne les essais menés sur le terrain, un site présentant de fortes concentrations en benzène a été choisi : un site de type trafic, le site d'AIRPARIF situé au bord du périphérique parisien.

Quatre semaines de campagne organisées en quatre séries de prélèvement d'une semaine ont été menées avec les cinq préleveurs présentés ci-dessus.

Les résultats de ces essais sur site corroborent les résultats des essais en chambre d'exposition et montrent à nouveau que l'échantillonnage avec le Carbopack X optimisé au cours de ces travaux permet une mesure dans le cas du benzène répondant aux exigences de la norme 14 662-1.

De plus, les résultats donnés par les différents préleveurs mis en œuvre sont comparables entre eux et avec l'autre méthode de référence (analyseurs automatiques).

De nouveau, il est possible de remarquer que les résultats pour les TEX sont nettement moins bons et se traduisent par une reproductibilité plus faible et une sous-estimation des concentrations.

1 Introduction

1.1 Contexte et objectif

L'annexe VII de la directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 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 ». Suite 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 aux méthodes d'échantillonnage actif, respectivement adsorption sur un tube et thermodésorption, adsorption sur un tube et désorption par solvant suivies d'une analyse en CPG, et analyseurs automatiques de BTEX. Les normes 14 662 -4 et -5 sont dédiées aux méthodes d'échantillonnage passif. Seules les méthodes faisant intervenir l'échantillonnage actif sont considérées comme méthodes de référence.

L'objectif de cette étude est de mettre au point et d'évaluer une méthode d'échantillonnage actif, sur une durée relativement longue (au moins 7 jours) suivie d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse qui respecte les exigences fixées par la norme 14 662-1, notamment en termes d'exigences minimales et d'incertitudes. La méthode validée devra permettre aux AASQA de fournir une valeur moyenne annuelle en benzène. Pour cette raison, notre but sera de développer une méthode avec une durée de prélèvement minimale, de l'ordre d'une à deux semaines.

Certaines parties du rapport (paragraphe 1 à 3) ont été reprises et complétées du rapport LCSQA 2006. Ce choix a été fait afin que ce rapport, qui constituera à terme le rapport final de cette étude se déroulant sur plusieurs années, puisse être suffisant à la compréhension globale de la méthodologie développée et des résultats obtenus sans qu'il soit nécessaire de faire appel aux rapports antérieurs. Les parties 4, 5 constituent l'essentiel des travaux réalisés en 2007.

Dans un souci de clarté, les équations reportées dans ce rapport portent le numéro qu'elles ont dans la norme 14 662-1 (novembre 2005) afin de faciliter les rappels à la norme.

Sont également explicités en ANNEXE II les paragraphes de la norme cités dans le texte.

1.2 Principe

La norme 14 662-1 précise au § 4.1 p 6 : « Un volume mesuré d'échantillon d'air est prélevé à travers un tube à adsorption [EN ISO 16017-1]. Si les sorbants sont choisis de façon appropriée, le benzène est retenu par le sorbant et par conséquent est éliminé du flux d'air. La vapeur prélevée (sur chaque tube) est désorbée par la chaleur et transférée par le gaz vecteur inerte dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une ou plusieurs colonne(s) capillaire(s) et d'un détecteur à ionisation de flamme ou d'un autre détecteur approprié, où elle est analysée. L'analyse est étalonnée par dopage du tube à adsorption à partir de liquide ou de gaz ».

De manière générale, le calcul de la concentration en benzène dans l'air prélevé, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, se fait à l'aide de l'équation suivante (§ 4.8 p. 13 de la norme) :

$$C_m = \frac{m_{sam}}{V_{sam}} \quad (\text{eq 1})$$

où : C_m = est la concentration en benzène dans l'air prélevé en $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
 m_{sam} = est la masse de benzène présent dans l'échantillon réel, en μg ,
 V_{sam} = volume de l'échantillon prélevé, en m^3 .

A noter que dans un souci d'homogénéité par rapport à la norme 14662-4, il a été jugé logique en réunion du GT « Surveillance du benzène » d'intégrer l'efficacité de désorption D dans la formule de calcul de la concentration en benzène qui devient :

$$C = \frac{m_{sam}}{V_{sam}} \text{ avec } m_{sam} = \frac{m_{meas}}{D} \quad (\text{eq.2})$$

avec m_{meas} = masse de benzène mesurée par CPG, en microgramme

Cependant, il convient, pour appliquer cette relation (cf Guide pratique d'utilisation pour l'estimation de l'incertitude concernant les mesures des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 6) de s'assurer du piégeage total du benzène sur le tube d'échantillonnage et de sa restitution totale par thermodésorption.

Ce rapport se propose de présenter l'ensemble des résultats obtenus ainsi que les essais qui leur sont associés.

Par conséquent, ce rapport s'organise de manière à renseigner l'ensemble des paramètres permettant la détermination de la concentration en benzène avec en premier lieu (en partie 2) la détermination. des paramètres permettant de définir la méthode de prélèvement tel l'adsorbant et le volume de claquage est décrite. (chapitre 2)

Dans la partie 3, il s'attache à décrire les différents préleveurs qui ont été utilisés par le LCSQA pour réaliser l'ensemble des essais à la fois en chambre d'exposition et sur site, leurs avantages et inconvénients sont présentés (chapitre 3).

La partie 4 est consacrée à la détermination des incertitudes associées à chacun des paramètres intervenant dans le calcul de la concentration, à savoir le volume échantillonné (débit, dérive du débit) et la masse de benzène mesurée (linéarité, répétabilité analytique, stabilité, masse de benzène dans le blanc, efficacité de thermodésorption). Le respect des exigences de la norme sera vérifié.

La dernière partie quant à elle est consacrée aux résultats des essais menés avec les différents préleveurs en chambre d'exposition et sur site.

2 Prélèvement du benzène par pompage : efficacité de prélèvement et volume de claquage

Compte tenu des éléments de la norme concernant l'efficacité de prélèvement rassemblés en annexe II, il apparaît que la première étape du travail sera de choisir l'adsorbant (masse et nature) qui permettra d'obtenir le volume de claquage le plus grand possible afin d'avoir un volume de prélèvement sécurisé en accord avec nos objectifs d'échantillonnage sur une à deux semaines.

2.1 Partie expérimentale : détermination du volume de claquage

Ce paragraphe débutera par une définition du volume de claquage. Suivra une description du système de prélèvement utilisé pour les tests. Ensuite les résultats des essais seront exposés. Enfin, une vérification de conformité vis-à-vis des exigences minimales et des incertitudes sera effectuée.

2.1.1 Définition de la norme (Annexe E)

Le volume de claquage est défini comme suit dans l'annexe E de la norme : « le volume de claquage d'un système analyte/tube est le volume d'air qui peut passer à travers le tube rempli d'adsorbant, en donnant à la sortie du tube une concentration de l'analyte inférieure ou égale à 5 % de sa concentration dans l'air entrant ».

Le volume de claquage des adsorbants varie avec la température de l'air ambiant, diminuant d'un facteur 2 approximativement pour une élévation de température de 10°C. Il varie également avec le débit. Ce volume de claquage dépend aussi de la nature de l'adsorbant, et de sa quantité dans le tube.

Le volume de claquage est aussi appelé volume de perçage.

Afin de laisser une marge de sécurité appropriée, un volume de prélèvement sécurisé (SSV) est défini de telle sorte qu'il ne dépasse pas 70 % du volume de claquage.

2.1.2 Les méthodes de détermination du volume de claquage

2.1.2.1 La méthode indirecte

Cette méthode est décrite dans l'annexe informative F de la norme 14 662-1. Son principe est le suivant : le tube contenant l'adsorbant est placé dans le four du chromatographe et joue le rôle de colonne, il est connecté aux systèmes d'injection et de détection. Cette méthode a été notamment utilisée par le NPL (Martin et al., 2003) pour déterminer les volumes de claquage du tube d'adsorbant utilisé pour la surveillance du benzène au Royaume-Uni.

La température du four varie de 175°C à 300°C. Des injections de 1µL d'atmosphère étalon sont réalisées. Le système d'acquisition est mis en route simultanément. Le temps t entre l'injection et le pic chromatographique est mesuré. A partir du débit D du gaz vecteur, il est alors possible de calculer le volume de claquage (volume = $D \times t$). L'expérience est renouvelée pour plusieurs températures du four et les résultats sont reportés sur un graphique : $\log(\text{volume (en mL)}) = f(1/T \text{ (en K)})$.

La droite ainsi obtenue est extrapolée jusqu'à des températures ambiantes.

Il est à noter que cette méthode indirecte ne prend pas du tout en compte le taux d'humidité de l'échantillon et extrapole très largement un comportement observé entre 230 et 310°C jusqu'à une température de 20°C.

La Figure 2.1 présente les résultats obtenus par Martin (2003) avec un tube rempli de 300 mg de Carbopack X.

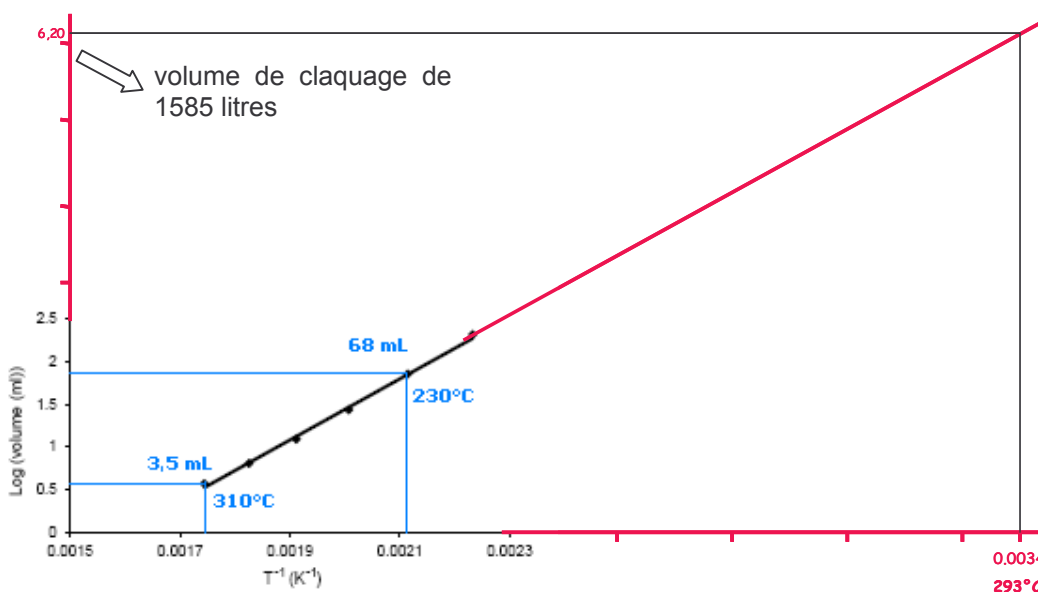


Figure 2-1 : Résultats de détermination de volume de claquage par la méthode indirecte (Martin, 2003)

2.1.2.2 La méthode directe

Elle est basée sur la génération d'une atmosphère étalon dont on fixe la température, l'humidité relative et la concentration en benzène.

Le schéma de principe de cette méthode de détermination du volume de claquage est présenté sur la Figure 2.2.

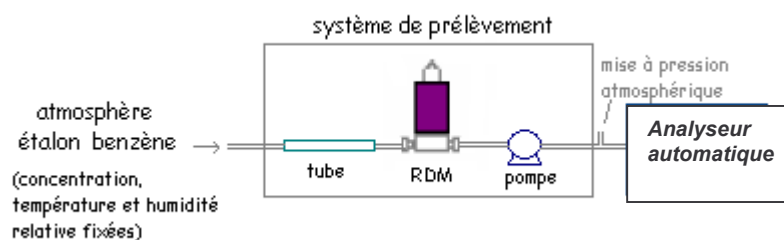


Figure 2-2 : Schéma de principe de la détermination du volume de claquage

Un tube est placé sur le système de prélèvement (nature et quantité de l'adsorbant à définir), le pompage est activé (débit à définir). En entrée de tube, une atmosphère étalon de benzène est générée. En sortie du tube on place un analyseur automatique de benzène qui réalise une mesure de l'air toutes les 30 minutes et permet ainsi d'avoir un suivi en temps réel de la concentration en benzène à la sortie du tube et donc de déterminer le volume de claquage. Celui-ci est atteint lorsque l'analyseur de benzène en sortie de tube mesure une concentration supérieure ou égale à 5 % de la concentration en benzène en entrée de tube.

Les conditions de détermination du volume de claquage sont, dans ce cas, très proches de conditions d'échantillonnage sur le terrain.

Cette méthode, décrite dans l'annexe E de la norme 14 662-1, est celle que nous avons choisie pour effectuer les essais sur les volumes de claquage et la vérification des exigences minimales et des incertitudes de notre système de prélèvement.

Nous allons donc poursuivre en décrivant le dispositif expérimental, le système de prélèvement, et les outils analytiques utilisés dans le cadre de cette étude.

2.1.3 Le dispositif expérimental

2.1.3.1 Le système de prélèvement

Il s'agit d'un système commercialisé par la société Tera Environnement. Ce système comporte deux régulateurs de débit massique (RDM) et une pompe placés à l'intérieur du préleveur. Les deux RDM permettent d'avoir deux rampes d'échantillonnage distinctes, comportant chacune 12 emplacements de tubes et une purge. Les rampes d'échantillonnage sont protégées par un couvercle en plexiglas, un système de diodes permet de visualiser le tube en cours de prélèvement. Les 2 rampes permettent le prélèvement de deux tubes en parallèle. Cet outil dispose d'une interface informatique qui permet une programmation simple et pratique des prélèvements : début, durée et débits. Ce préleveur peut travailler à des débits allant de 10 à 20 mL/min (voir § 3.2.3 et § 3.2.4).

Ce préleveur, développé initialement pour des prélèvements courts (moins d'une heure à quelques heures) a été adapté aux prélèvements de longues durées (plusieurs jours), en modifiant notamment les débits de prélèvement. Dans le cadre de l'utilisation par les AASQA pour la surveillance du benzène, les 12 tubes ne seront pas nécessaires et l'outil pourra être adapté de manière à réduire le coût et l'encombrement.

2.1.3.2 L'outil analytique de détection du benzène

Afin de détecter la présence de benzène en sortie de tube, un thermodésorbeur (Turbo Matrix de Perkin Elmer) couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Perkin Elmer) muni d'un détecteur FID ont été placés à la sortie du système de prélèvement.

2.1.3.3 L'atmosphère étalon

L'atmosphère étalon est créée dans une chambre de dilution grâce à un dispositif de génération/dilution composé de trois voies d'alimentation (gaz étalon, air zéro sec et air zéro humide) dont les débits sont régulés par trois RDM (Régulateur de Débit Massique). Ceci permet de contrôler l'humidité relative de la chambre de dilution ainsi que la concentration en gaz étalon. Cette chambre de dilution est également placée dans une enceinte thermostatée, afin de réguler la température.

Dans le cadre de la détermination du volume de claquage, il convient que la composition de l'atmosphère étalon soit représentative de conditions rencontrées les plus défavorables (annexe E de la norme 14 662-1). La composition de notre atmosphère étalon sera donc :

- concentration en benzène : 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
- humidité relative de l'air : 80 %,
- température de l'air : 30°C,
- présence dans l'étalon du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes.

2.1.3.4 Schéma du dispositif expérimental

Le préleveur est placé en sortie de chambre de dilution. On fait donc traverser un échantillon d'air de la chambre de dilution à travers un tube contenant une quantité connue d'adsorbant (plusieurs centaines de mg). Le système analytique thermodésorbeur/GC/FID est placé en sortie du préleveur afin de repérer le volume de claquage.

La Figure 2.3 présente un schéma du dispositif expérimental décrit dans les paragraphes précédents.

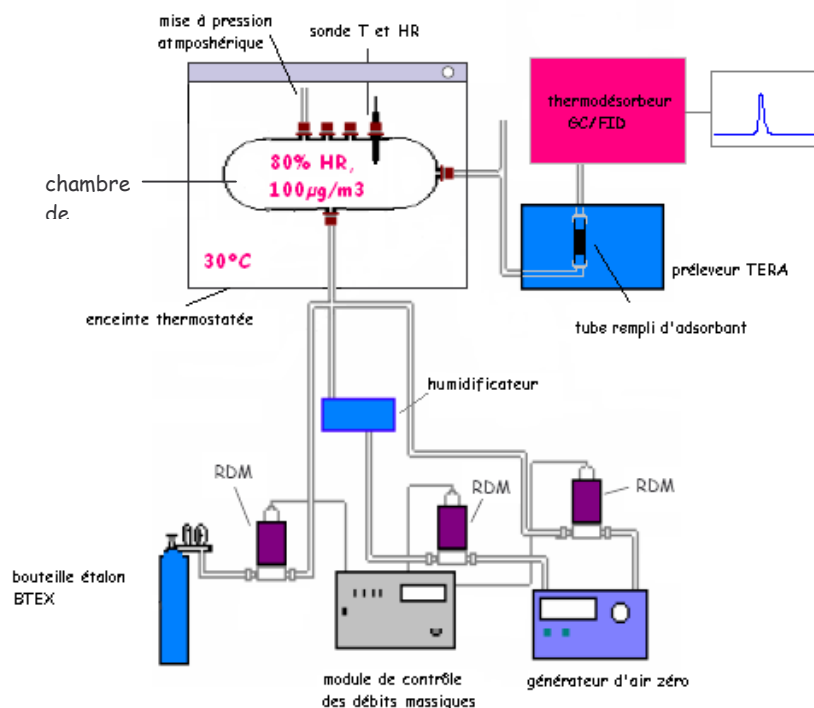


Figure 2-3 : Dispositif expérimental pour la détermination du volume de claquage

2.1.4 Résultats des essais

2.1.4.1 Choix de l'adsorbant

Compte tenu de la bibliographie (Martin, 2003), nous nous sommes orientés vers l'utilisation du Carbpac X comme adsorbant, puisqu'il semble adapté aux prélèvements de longue durée. Une masse de 400 mg de Carbpac X a été introduite dans les tubes. Ensuite, l'expérience du laboratoire en termes de volume de claquage nous a orienté initialement vers un débit constant de prélèvement de 20 mL/min.

2.1.4.2 Conditionnement des tubes

Le conditionnement des tubes est nécessaire pour deux raisons. D'abord, pour désorber thermiquement les quantités résiduelles de COV présents initialement sur le matériau adsorbant contenu dans les tubes, qui se contamine facilement au contact de l'air par diffusion passive. Ensuite, lorsque l'adsorbant est utilisé pour la première fois, le conditionnement sert à activer les sites où ont lieu les phénomènes d'adsorption.

Le conditionnement consiste en un balayage de la cartouche d'adsorbant par de l'air zéro sec à un débit de 10 à 30 mL/min et à une température de 300°C. La durée de conditionnement est d'au moins 24 heures. Des analyses de tubes ainsi conditionnés ont montré des quantités résiduelles de benzène inférieures à 2 ng, ce qui répond aux exigences de la norme.

2.1.4.3 Détermination du volume de claquage

Essai 1 : avec 400 mg de Carbopack X à 20 mL/min.

L'essai 1 a conduit à un volume de claquage de 105,6 L soit 88 heures.

Ce volume est plus faible que ceux reportés dans la littérature pour ce même adsorbant (Martin, 2003). Aucune explication n'a pu être avancée. Cependant, rappelons que nous n'utilisons pas la même méthode de détermination du volume de claquage que le NPL.

Le volume atteint est relativement faible et va donc très fortement limiter la durée d'échantillonnage. En effet, pour une durée d'échantillonnage de 7 jours, il faut un volume de claquage correspondant à 10 jours afin de tenir compte des 70 % pour le volume de prélèvement sécurisé imposé par la norme. Des essais avec un débit de prélèvement de 10 mL/min ont donc été entrepris afin d'augmenter cette durée.

Essai 2 : avec 400 mg de Carbopack X à 10 mL/min

Le même dispositif expérimental que précédemment a été utilisé, seul le débit de prélèvement sur le préleveur TERA a été modifié. La durée de claquage obtenue a été de 220 heures, soit 9 jours et 4 heures. Un prélèvement à 10 mL/min avec 400 mg de Carbopack X ne permet donc pas d'atteindre la durée seuil de 10 jours avant le claquage et donc ne permet pas d'envisager une durée d'échantillonnage de 7 jours, telle que définie dans la norme 14 662-1.

Essais 3, 4 et 5 : avec 500 mg de Carbopack X à 10 mL/min

Comme dans les cas précédents le dispositif expérimental décrit en 1.2.3.4 a été mis en œuvre. Un tube rempli de 500 mg de Carbopack X a été placé dans le préleveur et un débit de consigne de 10 mL/min a été fixé. Dans ces conditions, trois essais ont été conduits, donnant respectivement 12 jours et 7 heures, 12 jours et 1h45, 11 jours et 23h45 ; soit une moyenne de 12 jours et 3 heures. Les résultats sont présentés sur la Figure 2.4.

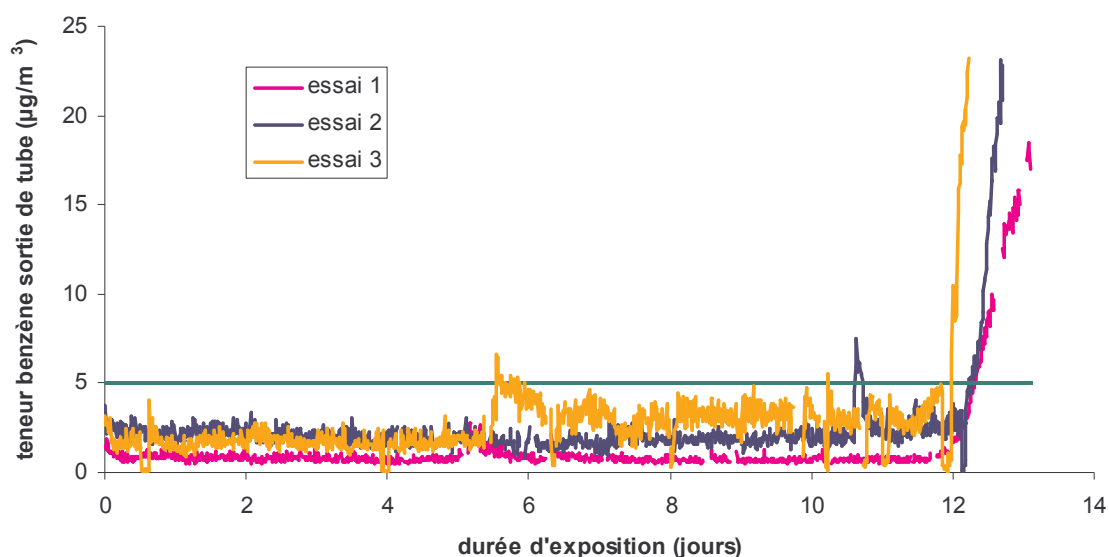


Figure 2-4 : Essais de claquage à 10 mL/min avec un tube de 500 mg de Carboxpack X

Tout d'abord, on peut observer une très bonne cohérence entre les divers essais. Ensuite, un volume de claquage correspondant à 12 jours et 3 heures (174,6 L) permet, d'après la norme, d'obtenir une période d'échantillonnage de 8 jours et 11 heures (70 % du volume de claquage). Par conséquent, les conditions de prélèvement de ces 3 essais permettent d'envisager des prélèvements de 7 jours.

Une première partie des objectifs est remplie puisque nous avons déterminé des conditions de prélèvement, à 10 mL/min avec 500 mg de Carboxpack X. Ces conditions permettent d'atteindre une durée d'échantillonnage de 7 jours.

Cependant, le Carboxpack X est un adsorbant relativement nouveau et n'a jamais été utilisé au laboratoire. Un important travail de développement analytique est donc à entreprendre. Le Carbograph 4 quant à lui est largement utilisé au laboratoire. En effet, les éléments comme l'efficacité de désorption, le stockage des échantillons, la répétabilité de l'analyse, le niveau des blancs, et les incertitudes sont déjà connus pour cet adsorbant. Nous avons donc mené une étude avec du Carbograph 4 afin de s'assurer de la « valeur ajoutée » du Carboxpack X et de justifier ainsi le développement analytique associé au choix du Carboxpack X.

Notons également que la teneur de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ générée dans la chambre de dilution pour évaluer le volume de claquage et indiquée dans l'annexe E de la norme 14 662-1 peut être considérée comme informative et donc non obligatoire. Un autre essai complémentaire a été conduit avec $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ afin de vérifier si un volume de claquage de 20 jours peut être atteint dans le but de permettre des prélèvements de 14 jours (voir § 1.2.4.4).

2.1.4.4 Essais complémentaires

Essai 6 : avec le Carbograph 4

Un essai de volume de claquage dans les mêmes conditions que pour les essais 3, 4 et 5 a été réalisé, en ne changeant que la nature de l'adsorbant.

Ce prélèvement à 10 mL/min avec 500 mg de Carbograph 4 a permis d'atteindre un volume de claquage correspondant à 113 heures de prélèvement (soit 4 jours et 17h).

Ceci est largement inférieur à ce qui a été obtenu avec le Carbopack X et également inférieur à la durée de prélèvement de 7 jours souhaitée. L'emploi du Carbopack X est donc justifié, ainsi que le travail de développement analytique (l'efficacité de désorption, le stockage des échantillons, la répétabilité de l'analyse, le niveau des blancs), et de détermination des incertitudes qui est ensuite mené sur cet adsorbant.

Essai 7 : avec le Carbopack X et une concentration en benzène de 20 µg/m³

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le § 2.1.3.3, la teneur en benzène dans la chambre de dilution a été modifiée et fixée à 20 µg/m³. En effet, la valeur de 100 µg/m³ à laquelle ont été déterminés les volumes de claquage est préconisée par l'annexe E de la norme. Or, cette indication est « informative ». Si l'abaissement de cette concentration permettait d'atteindre une durée d'échantillonnage de 14 jours cela pourrait être intéressant pour la gestion des prélèvements par les AASQA. L'essai a permis d'obtenir une durée de claquage de 15 jours et 12 heures. Ce n'est pas suffisant pour permettre un prélèvement de 14 jours.

2.1.4.5 Conclusion

Le Tableau 2.1 présente un récapitulatif des essais menés pour la détermination du volume de claquage.

Tableau 2-1 : Récapitulatif des essais conduits pour déterminer les conditions de l'étape de prélèvement

	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4	essai 5	essai 6	essai 7
Nature de l'adsorbant	<i>Carbopack X</i>	<i>Carbopack X</i>	<i>Carbopack X</i>	<i>Carbopack X</i>	<i>Carbopack X</i>	<i>Carbograph 4</i>	<i>Carbopack X</i>
Masse d'adsorbant (mg)	400	400	500	500	500	500	500
Concentration benzène (µg/m ³)	100	100	100	100	100	100	20
Humidité relative (%)	80	80	80	80	80	80	80
Température (°C)	30	30	30	30	30	30	30
Débit de prélèvement (mL/min)	20	10	10	10	10	10	10
Durée correspondant au volume de claquage	88 h	9j 4h	12j 7h	12j 1h45	11j 23h45	4j 17h	15j 12h
Durée d'échantillonnage de 7 jours autorisée	non	non	oui	oui	oui	non	oui

Les paramètres de prélèvement qui permettent d'atteindre une durée d'échantillonnage de 7 jours sont : un tube rempli de 500 mg de Carbopack X à un débit de 10 mL/min.

La nature et la quantité d'adsorbant, le débit de prélèvement ont été optimisés afin d'atteindre une durée de prélèvement de 7 jours sur un tube. Nous allons maintenant confronter les performances de l'ensemble des combinaisons préleveur/tube par rapport aux exigences de la norme 14 662-1 pour l'étape « prélèvement de l'échantillon ».

2.2 Vérification de la conformité vis-à-vis des exigences de la norme

2.2.1 L'adsorbant

L'adsorbant choisi est le Carbopack X. Aucune exigence n'apparaît dans la norme concernant la nature de l'adsorbant, pourvu qu'il permette une bonne efficacité de prélèvement. Pour la quantité d'adsorbant dans le tube, la norme exige entre 200 et 1000 mg, donc les tubes de 500 mg conviennent parfaitement. Le dernier point porte sur la distance entre l'extrémité du tube et la grille retenant l'adsorbant. D'après la norme elle doit être d'au moins 14 mm, et les mesures réalisées évaluent cette distance à environ 20 mm.

Toutes les exigences de la norme, relatives aux caractéristiques physiques du tube d'échantillonnage, sont donc satisfaites.

2.2.2 Efficacité de prélèvement

Elle est estimée à 100 % tant que le claquage n'est pas atteint, or dans le cas du tube rempli de 500 mg de Carbopack X, le claquage est atteint vers 12 jours et notre durée d'échantillonnage est fixée à 7 jours. Nous considérerons donc être dans le cas d'une efficacité de prélèvement de 100 %.

3 Prélèvement du benzène par pompage : *Volume, débit et moyen de prélèvement*

3.1 Volume et débit de prélèvement

Selon la norme 14 662-1 (éléments de la norme concernant le volume et le débit de prélèvement rassemblés en annexe II), le volume de prélèvement sécurisé doit être inférieur à 70 % du volume de claquage. Par extension, et pour un débit donné (dans notre cas 10 mL min⁻¹), la durée d'échantillonnage doit être inférieure à 70 % de la durée nécessaire pour atteindre le claquage. Or, suite aux optimisations conduites et aux résultats obtenus (tubes remplis de 500 mg de Carbopack X et débit de prélèvement de 10 mL min⁻¹), les durées nécessaires pour atteindre le claquage sont de plus de 10 jours. Il est par conséquent envisageable de travailler avec une durée d'échantillonnage de 7 jours, ce qui respecte la définition du volume de prélèvement sécurisé donnée dans la norme (§ 5.2.1 de la norme 14 662-1).

Par ailleurs, un prélèvement de 7 jours à 10 mL min^{-1} correspond à un volume de 100 litres environ ce qui est largement supérieur aux 5 litres exigés par la norme.

En ce qui concerne le débit de prélèvement, sa mesure doit être réalisée avec précision, à l'aide d'un débitmètre étalonné de manière à assurer la traçabilité à l'étalon primaire sur la gamme de débits désirée pour permettre le calcul du volume de prélèvement qui intervient directement dans le calcul de la concentration en benzène. L'incertitude de mesure du débitmètre, ainsi que le précise la norme, doit être inférieure à 2 % (§ 4.3.6 de la norme 14 662-1).

Il a été montré précédemment qu'un débit de 10 mL min^{-1} permettait d'atteindre les objectifs sur la durée d'échantillonnage. Cette valeur, comprise entre 5 et 200 mL min^{-1} satisfait aux exigences de la norme (§ 4.3.4 de la norme 14 662-1).

Des dispositifs de prélèvement permettent d'assurer la stabilité d'un tel débit, tout au long de la période de prélèvement. Ces dispositifs sont présentés ci-dessous.

3.2 Les dispositifs de prélèvement

Pour mener à bien ces prélèvements actifs, plusieurs préleveurs sont mis en œuvre par les AASQA ou des sociétés privées. Seront présentés dans ce rapport le mode de fonctionnement des préleveurs testés, leurs avantages et inconvénients ainsi que le mode de contrôle du débit qu'ils délivrent, étape indispensable au contrôle du prélèvement.

Les appareils présentés sont les suivants :

- 1- Le NPL Controlled Flow Air Sampler type QT00E021 du National Physical Laboratory (NPL)
- 2- Le préleveur UMEG GPS T15 du Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW)
- 3- Le Smart Automatic Sampling System (SASS) de TERA Environnement
- 4- Le SYPAC de TERA Environnement

En complément, un préleveur utilisé par AIRPARIF a été évalué.

Chacun de ces préleveurs a fait l'objet de tests sur le terrain et en chambre d'exposition, tests présentés dans la suite de ce rapport au chapitre 5.

3.2.1 NPL Controlled Flow Air Sampler

Description et mode de fonctionnement

Utilisé par les réseaux anglais de surveillance de la qualité de l'air pour la mesure du benzène, ce préleveur se présente sous la forme d'une boîte de dimensions 40*40*20 cm, munie d'une pompe connectée par un tube flexible en PFA (**Figure 3-1**). Le prélèvement s'effectue sur deux tubes, de type Perkin Elmer, en alternance par cycle de huit minutes à un débit de 10 mL min⁻¹. La comparaison des concentrations obtenues sur chacun des tubes permet de valider ou de rejeter le prélèvement.



Figure 3-1 : Photographie de l'appareil de prélèvement Controlled Flow Air Sampler (CFAS) développé par le NPL (gauche) et zoom sur le système de deux tubes fonctionnant en alternance (droite).

Cet appareil est constitué de:

- un régulateur de débit massique (RDM).
- une électrovanne qui permet de basculer d'un tube à l'autre.
- un compteur de temps, situé sur le dessus de l'appareil, qui mesure le temps de prélèvement, effectué sur chaque tube, en heures décimales et non en heures et minutes.
- une unité de contrôle qui gère les différents cycles et signale, à l'aide d'une LED verte clignotante à intervalle régulier (huit secondes), le bon fonctionnement du prélèvement. En cas de problème (coupure de courant, diminution du débit...) elle cesse de clignoter. Chaque cycle de prélèvement commence toujours sur le tube B pour une durée de huit minutes.
- des filtres disposés de façon à éviter l'obstruction des parties sensibles du préleveur.
- une pompe volumétrique située à côté de l'appareil dont le bouton « marche arrêt » a été court-circuité de façon à éviter tout arrêt intempestif (elle s'allume et s'éteint en même temps que le préleveur), aspire à un débit de 2L min⁻¹. Un « by-pass » permet que seul un débit de 10 mL min⁻¹ passe sur les tubes.

Le préleveur étant un appareil anglais, il fonctionne en 240 V. Un adaptateur est donc nécessaire à sa connexion en 220 V.

Un panneau sur le côté permet d'avoir accès à l'intérieur du préleveur, et une serrure est présente de façon à pouvoir le fermer à clef.

Les deux tubes sont situés sur le dessus de l'appareil facilitant ainsi leur installation et connexion avec des embouts Swagelok.

Le coût de cet appareil est de 7000 livres sterling environ soit approximativement 11000 euros.

Avantages

Le prélèvement démarrant dès la mise sous tension de l'appareil, le CFAS est très simple d'utilisation. Ceci rend également possible un redémarrage automatique après une coupure de courant.

De plus, le compteur de temps permet de connaître avec précision la durée effective du prélèvement.

Inconvénients

Aucune interface informatique n'étant disponible, l'appareil n'est pas programmable et la présence de l'opérateur au démarrage et à la fin du prélèvement indispensable.

Pour les mêmes raisons, il n'est pas possible de savoir si tout le prélèvement s'est déroulé correctement. Seul le compteur de temps permet de déterminer si l'appareil a été arrêté sans pour autant savoir quand ni comment cet arrêt a eu lieu.

Contrôle de débit

Le débit de fonctionnement de l'appareil de 2L min^{-1} nécessitant l'emploi d'un « by-pass » pour assurer un prélèvement à 10mL min^{-1} , la mesure de débit se fait en circuit fermé, en connectant le débitmètre entre la sortie du « by-pass » et l'entrée des tubes. La réalisation du contrôle de débit avant et après le prélèvement sans arrêter l'appareil implique de déconnecter le débitmètre et de rétablir les reconnections nécessaires aussi rapidement que possible.

3.2.2 L'UMEG GPS T15

Description et mode de fonctionnement

Contrairement au préleveur NPL, ce préleveur est doté d'une interface informatique. Il est de plus constitué de :

- une pompe, située à l'intérieur du préleveur,
- un écran de contrôle et d'un clavier de commande permettant de lancer une programmation.
- un chargeur de tubes amovibles, contenant jusqu'à quatorze tubes plus un pour la purge,
- un régulateur de débit massique (RDM),
- une électrovanne permettant le passage d'un tube à l'autre,
- un filtre
- un lecteur de disquette et d'un transpondeur pour le transfert des données.

Les dimensions de ce modèle sont de : 44*44*18 cm.

Il se différencie de l'appareil précédent par son mode de prélèvement en continu sur un seul tube. Il n'est pas souhaitable, sur ce modèle, de travailler en alternance sur deux tubes à moins de réaliser une programmation longue et fastidieuse. Il est cependant possible de travailler successivement sur deux ou plusieurs tubes (jusqu'à quatorze) pour minimiser le volume de prélèvement sur chaque tube.

Le coût de ce préleveur, via son distributeur qui est le MLU, est de : 13000 euro auxquels se rajoutent environ 2000 euros pour le chargeur amovible (7700€ + 1100€ en s'adressant directement au LUBW).



Figure 3-2 : Photographie de l'UMEG GPS T15

Avantages

L'UMEG est un appareil simple d'utilisation, dont l'interface informatique, très sobre, est également facile d'utilisation.

La présence d'un lecteur de disquette et d'un transpondeur, ainsi que la possibilité de brancher en direct un écran et un clavier, permettent de réaliser et de transmettre aisément le programme de prélèvement voulu.

L'écran de contrôle permet de visualiser en temps réel l'état d'évolution du prélèvement en cours.

Enfin le fait que la prise d'échantillon soit une prise rapide Swagelock permet l'installation instantanée d'un tuyau flexible pour réaliser le prélèvement à l'endroit voulu.

Inconvénients

En cas de coupure de courant, le prélèvement s'arrête, mais il est normalement possible de récupérer le volume d'échantillonnage.

Du fait de la présence d'un chargeur de tube amovible, la durée de la mise en place des tubes se retrouve rallongée par rapport aux modèles du NPL et d'AIRPARIF.

Une mise à jour, du programme informatique serait souhaitable de façon à l'optimiser et à en éliminer les diverses pannes qui peuvent avoir lieu (difficulté de démarrage, blocage de l'écran de contrôle).

Contrôle de débit

Comme pour l'automate développé par AIRPARIF (§ 3.2.5), la mesure de débit se fait en entrée de l'appareil.

3.2.3 Le Smart Automatic Sampling System (SASS) de TERA Environnement.

Description et mode de fonctionnement

A la faveur de son interface automatique, le S.A.S.S. est le modèle le plus sophistiqué des quatre, il est constitué de :

- deux rampes d'échantillonnage, contenant chacune treize tubes dont un de purge. L'une des deux est munie d'une cellule à effet Peltier permettant de travailler à température constante et contrôlée.
- un capot de protection en plexiglas,
- une pompe, située à l'intérieur de l'appareil.
- deux RDM,

- des électrovannes,
 - une liaison RS232 permettant la communication avec un ordinateur.
 - un afficheur pour suivre le débit de prélèvement.
 - des diodes indicatrices de l'état du prélèvement (en cours, suspendu, terminé...)
- deux entrées d'air pour la prise d'échantillons.

Le S.A.S.S. mesure : 50*30*41cm.

Le système de programmation permet un démarrage du prélèvement aux heures et dates prévues, immédiat dès la remise sous tension. Le coût du S.A.S.S., du fait de ses différentes options (deux rampes d'échantillonnage, cellule à effet Peltier...) est, comparé aux autres modèles, forcément plus important et s'élève à 20000 €.



Figure 3-3 : Photographie du Smart Automatic Sampling System (SASS) de TERA Environnement

Avantages

L'avantage majeur du S.A.S.S. est son logiciel informatique simple, convivial et pratique d'utilisation.

De plus, la présence de deux rampes d'échantillonnage, permettant de travailler avec deux tubes en parallèle, offre une marge de sécurité en cas de problème sur l'un des tubes.

Le suivi en temps réel ainsi que l'enregistrement de tout événement survenu au cours de la prise d'échantillon sont deux atouts pour la vérification du bon déroulement du prélèvement en cours. Ainsi, en cas de coupure de courant, il est possible d'accéder au volume réellement prélevé sur les tubes.

Par ailleurs, les différents modes de démarrage possibles peuvent se révéler intéressants en cas de déplacement sur le terrain.

Inconvénients

L'inconvénient majeur du S.A.S.S. est l'arrêt complet du prélèvement en cas de coupure de courant. L'échantillonnage ne reprend qu'au prochain prélèvement complet possible. Le coût ainsi que l'encombrement comptent également parmi les inconvénients de cet appareil.

Contrôle de débit

La mesure de débit s'effectue en entrée de l'appareil, sur les deux voies d'échantillonnage. Elle peut donc avoir lieu, comme pour les préleveurs UMEG et AIRPARIF, directement avant le prélèvement.

3.2.4 Le SYPAC de TERA Environnement.

Ce préleveur est le résultat d'un redimensionnement du précédent pour une meilleure adaptation à la surveillance du benzène avec les périodes de prélèvement d'une semaine.

Description et mode de fonctionnement

Il s'agit d'un Système de Prélèvement Automatique Compact avec un Accessoire de désorption Thermique ; d'utilisation simple et intuitive.

Il est constitué de :

- 1 rampe d'échantillonnage, contenant 2 voies de 3 tubes d'échantillonnage chacune,
- 1 capot de protection en plexiglas,
- 1 pompe,
- 2 RDM de 20ml (modulable),
- 6 électrovannes,
- 1 liaison RS232 permettant la communication avec un ordinateur,
- des diodes indicatrices de l'état du prélèvement (en cours, suspendu, terminé...),
- 2 entrées d'air pour la prise d'échantillons,
- un module électronique permettant le démarrage du prélèvement aux heures et dates prévues ou immédiatement après la remise sous tension.

Le SYPAC mesure 405x215x225 mm pour un poids inférieur à 5kg.

Ce modèle, est ainsi beaucoup plus compact et transportable que le précédent. Son coût est également réduit puisqu'il s'élève à 6000 euros.

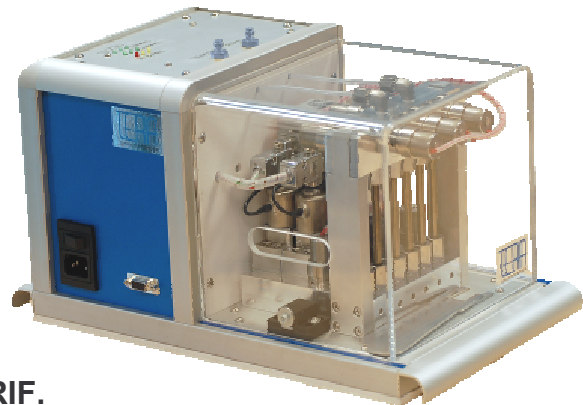


Figure 3-4 : Photographie du modèle SYPAC développé par TERA environnement

3.2.5 Le système utilisé par AIRPARIF.

Description et mode de fonctionnement

Ce préleveur, dont les dimensions sont de 50*40*20 cm, s'inspire du précédent et fonctionne en alternance sur deux tubes avec une pompe située à côté de l'appareil. Le cycle sur chaque tube est de six minutes, cette durée pouvant être modifiée.

Le cycle a été programmé pour se répéter huit cent quarante fois soit une durée de prélèvement d'une semaine. Cette programmation est également variable de façon à allonger ou raccourcir la période de prélèvement.

Cet appareil est constitué de :

- un RDM.
- un afficheur affichant le débit en temps réel.
- une électrovanne permettant le passage d'un tube à l'autre.
- un automate gérant la durée des cycles, le changement de tube, les consignes de débit et l'arrêt automatique au terme des sept jours.
- un interrupteur situé au centre de la face avant de l'appareil pour le lancement (ou l'arrêt) du prélèvement et l'initialisation des compteurs. Le prélèvement terminé, il doit être basculé sur sa position « Off ». Une fois réinitialisé, le prélèvement commence toujours sur le tube 1.

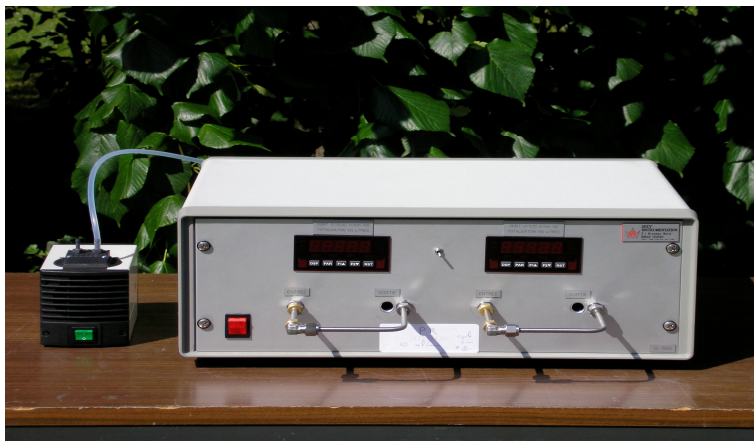


Figure 3-5 : Photographie de l'appareil de prélèvement développé par AIRPARIF

Avantages

De même que le précédent, cet appareil est très simple d'utilisation, de plus, l'arrêt automatique ne contraint pas l'opérateur à être présent pour mettre un terme au prélèvement.

Inconvénients

Le principal inconvénient de cet appareil réside en l'absence de compteur, volumétrique ou temporel, qui donnerait accès avec précision au volume prélevé.

Contrôle de débit

La mesure de débit s'effectue en entrée de l'appareil. Elle peut donc avoir lieu directement avant le prélèvement, impliquant une déconnexion de l'appareil pendant au moins 6 minutes, le temps de réaliser les mesures sur les deux voies de prélèvement.

Développement d'un nouvel automate

Afin de palier les quelques inconvénients de la première version, l'automate et sa programmation ont été révisés.

Dorénavant, un menu déroulant est consultable sur l'automate avec des informations permettant de suivre en cours de prélèvement des paramètres tels le débit, la température, le nombre de cycles à effectuer et à réaliser. Il est également possible d'avoir accès au volume total prélevé, de programmer et visualiser le temps d'un cycle de prélèvement, le temps en cours sur le tube actif et le tube sur lequel le prélèvement s'effectue.

Le coût approximatif du préleveur AIRPARIF a été évalué à 1500 euros, ceci est le coût des pièces détachées, le développement technique et le montage étant assurés par le personnel d'AIRPARIF.

L'ensemble des préleveurs présentés ici ont fait l'objet d'une campagne de prélèvement dont les résultats ont permis de déterminer l'incertitude relative au mesurage du benzène par pompage.

4 Estimation de l'incertitude sur le mesurage du benzène réalisé sur site par pompage suivi d'une thermodésorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse

Le calcul global de l'incertitude sur la concentration en benzène s'appuie sur la norme 14 662-1.

Compte tenu de la relation générale permettant le calcul de la concentration de benzène dans l'air prélevé, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, à l'aide de l'équation suivante (§ 2.2) : $C_m = \frac{m_{\text{sam}}}{V_{\text{sam}}}$, l'incertitude relative composée de la concentration du benzène dans l'air prélevé est obtenue par combinaison de deux contributions correspondant au volume d'air prélevé ($V_{\text{sam, STP}}$) et la masse de benzène adsorbée sur le tube à adsorption après prélèvement (m_{sam}).

$$w_c^2(C_m) = \frac{u_c^2(C_m)}{C_m^2} = \frac{u^2(V_{\text{sam, STP}})}{V_{\text{sam, STP}}^2} + \frac{u^2(m_{\text{sam}})}{(m_{\text{sam}})^2} \quad (\text{G28})$$

Néanmoins, comme cela a été précisé dans le §2.2, dans un souci d'homogénéité par rapport à la norme 14662-4, il a été jugé logique d'intégrer l'efficacité de désorption D dans la formule de calcul de la concentration de benzène qui devient : $C = \frac{m_{\text{sam}}}{V_{\text{sam}}}$ avec

$$m_{\text{sam}} = \frac{m_{\text{meas}}}{D} \quad (\text{eq.2}) \quad \text{et} \quad m_{\text{meas}} = \text{masse de benzène mesurée par CPG}$$

Par conséquent, l'équation précédente devient :

$$w_c^2(C_m) = \frac{u^2(C_m)}{C_m^2} = \frac{u^2(V_{\text{sam, STP}})}{V_{\text{sam, STP}}^2} + \frac{u^2(m_{\text{meas}})}{(m_{\text{meas}})^2} + \frac{u^2(D)}{D^2}$$

La détermination du premier terme, relatif à l'étape de prélèvement, a été réalisée à partir d'essais de terrain mettant en œuvre différents préleveur (la campagne de terrain est décrite au paragraphe 5.2.2). Ces essais ont fourni trois jeux de données correspondant à trois semaines de prélèvement de sept jours menés avec les cinq préleveurs décrits précédemment.

Le paragraphe 4.1 présente le déroulement du calcul d'incertitude relatif à cette étape.

La détermination du deuxième terme, relatif à l'étape d'analyse, a fait l'objet de tests en laboratoire. Le paragraphe 4.2 présente le déroulement du calcul d'incertitude relatif à cette étape ainsi que la détermination du troisième terme représentant l'efficacité de désorption.

Enfin, le paragraphe 4.3 fait la synthèse des termes (incertitude liée à l'étape d'analyse et incertitude liée à l'étape de prélèvement) pour établir l'incertitude globale relative à la mesure de la concentration en benzène ainsi que la part associée à chacun des paramètres dans l'incertitude globale.

4.1 Incertitude sur le volume prélevé

La détermination du volume de claquage garantit un échantillonnage quantitatif. Il s'agit à présent de définir le déroulement d'un prélèvement, plus précisément de déterminer l'ensemble des paramètres à définir, connaître et maîtriser pour permettre au final le calcul du volume prélevé et de son incertitude.

Plusieurs approches peuvent être adoptées pour évaluer le volume prélevé (cf Guide pratique d'utilisation pour l'estimation de l'incertitude, mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 6). Lors des essais de mise en œuvre conduits par le LCSQA, il a été décidé d'évaluer le volume échantillonné au travers de mesures de débit réalisées au début et en fin de prélèvement.

Le volume prélevé s'exprime donc de la manière suivante, en fonction du débit mesuré en début de prélèvement (φ_{start}) et du débit mesuré en fin de prélèvement (φ_{end}).

$$V_{\text{sam}} = \frac{(\varphi_{\text{start}} + \varphi_{\text{end}})}{2} \cdot t, \text{ avec } t \text{ le temps de prélèvement en minutes (eq G2)}$$

Au moins trois mesurages du débit, en début et en fin de prélèvement, doivent être réalisés.

Il convient ensuite de tenir compte de la conversion de ce volume aux conditions normales de température et de pression (STP). Pour les dispositifs de prélèvement à régulation de débit massique, une conversion du volume de l'échantillon aux conditions normales de température et de pression peut être réalisée par conversion directe des débits mesurés en valeurs STP. Notons que l'ensemble des préleveurs utilisés lors de ces tests est équipé d'un dispositif de prélèvement à régulation de débit massique.

La conversion est réalisée à l'aide des équations suivantes :

$$\varphi_{\text{STP}} = \varphi_{\text{meas}} \frac{P}{101,3} \frac{293}{(T + 273)} \quad (\text{eq G7})$$

où :

φ_{STP} = le débit de prélèvement ramené dans les conditions standard (293k et 101,3kPa) ;

φ_{meas} = le débit de prélèvement réel, issu de la mesure ;

P = la pression réelle de l'air durant le mesurage du débit de prélèvement (en kPa) ;

T = la température réelle de l'air pendant le mesurage du débit de prélèvement (en °C).

Donc, le volume d'échantillon converti en valeurs STP s'exprime de la manière suivante :

$$V_{\text{sam,STP}} = \frac{(\varphi_{\text{start,STP}} + \varphi_{\text{end,STP}})}{2} \cdot t \quad (\text{eq G9})$$

Contrairement à un dispositif de prélèvement à régulation de débit volumique, la pression et la température moyenne sur l'ensemble du prélèvement n'interviennent pas, ce qui permet de s'affranchir d'une mesure en continu de ces deux paramètres au cours de l'échantillonnage.

Cette incertitude, ainsi que le montre l'équation G12 donnée dans la norme 14 662-1, comporte trois facteurs principaux :

$$\frac{u^2(V_{\text{sam,STP}})}{V_{\text{sam,STP}}^2} = \frac{u^2(\varphi_{\text{start,STP}}) + u^2(\varphi_{\text{end,STP}})}{(\varphi_{\text{start,STP}} + \varphi_{\text{end,STP}})^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{\Delta^2 \varphi_{\text{STP}}}{12 \left[\frac{(\varphi_{\text{start,STP}} + \varphi_{\text{end,STP}})}{2} \right]^2} \quad (\text{eq G12})$$

Au terme des différentes discussions menées pendant les GT incertitudes, quelques modifications ont été apportées à cette équation.

Les incertitudes-types $u(\varphi_{\text{start,STP}})$ et $u(\varphi_{\text{end,STP}})$ sur les débits d'échantillonnage conduisent à des valeurs qui ne sont généralement pas significativement différentes. Dans ces conditions, l'équation (G12) peut être simplifiée en considérant que l'incertitude-type sur les débits d'échantillonnage $u\varphi_{\text{start,STP}}$ et $u\varphi_{\text{end,STP}}$ peut être prise comme étant égale à la valeur maximale notée $u(\varphi_{\text{max,STP}})$ des incertitudes-types calculées pour les débits d'échantillonnage $u\varphi_{\text{start,STP}}$ et $u\varphi_{\text{end,STP}}$ mesurés au début et à la fin de la période de prélèvement et ramenés dans les conditions standard. L'équation G12 devient alors :

$$\frac{u^2(V_{\text{sam,STP}})}{V_{\text{sam,STP}}^2} = \frac{2 u^2(\varphi_{\text{max,STP}})}{(2 \varphi_{\text{moy,STP}})^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{\Delta^2 \varphi_{\text{STP}}}{12(\varphi_{\text{moy,STP}})^2}$$

Avec

$u(\varphi_{\text{max,STP}})$: l'incertitude-type maximale évaluée sur une série de mesures du débit (en début ou en fin de prélèvement), dans les conditions standard (293K et 101,3K Pa)

$\varphi_{\text{moy,STP}}$: moyenne des débits mesurés, en début et en fin de prélèvement dans les conditions standard ;

$\Delta\varphi_{\text{STP}}$: écart entre des débits mesurés, dans les conditions standard, en début et en fin de la période de prélèvement.

Le premier terme, $\frac{2 u^2(\varphi_{\text{max,STP}})}{(2\varphi_{\text{moy,STP}})^2}$, correspond à l'incertitude de mesure du débit

Le deuxième terme, $\frac{u^2(t)}{t^2}$, correspond à l'incertitude sur la durée du prélèvement

Le troisième terme, $\frac{\Delta^2 \varphi_{\text{STP}}}{12(\varphi_{\text{moy,STP}})^2}$, correspond à l'incertitude sur la dérive du débit entre le début et la fin du prélèvement.

Chacun de ces trois termes va être déterminé, pour chacun des préleveurs étudiés, sur plusieurs semaines de prélèvement.

4.1.1 Incertitude sur mesure du débit

L'incertitude sur la mesure du débit, $\frac{u^2(\varphi_{\text{STP}})}{\varphi_{\text{STP}}^2}$, est donnée par l'expression ci-dessous :

$$\frac{u^2(\varphi_{\text{STP}})}{\varphi_{\text{STP}}^2} = \frac{u_{\text{cal}}^2 + \frac{s_{\text{meas}}^2}{n}}{\varphi^2} + \frac{u^2(P)}{P^2} + \frac{u^2(T)}{T^2}$$

Le terme $\frac{u_{\text{cal}}^2 + \frac{s_{\text{meas}}^2}{n}}{\phi^2}$ correspond au terme d'incertitude lié à la mesure du débit, s_{meas} étant l'écart type sur les différentes mesures de débits effectuées au début et la fin du prélèvement (en l'occurrence 6 avant et 6 après) et u_{cal} l'incertitude liée à l'étalonnage du débitmètre (la norme exigeant que l'étalonnage du débitmètre soit entièrement traçable à l'étalon primaire). Les deux derniers termes correspondent à l'incertitude liée aux mesures de pression et température réalisées, au moment de la mesure du débit, pour la conversion de ce dernier dans les conditions standard.

Incertitude de mesure du débit

L'incertitude relative à la mesure du débit tient compte de la répétabilité de la mesure sur un même appareil, pour six mesures réalisées, et de l'incertitude du débitmètre utilisé pour la mesure (débitmètre étalonné COFRAC dans le cas des mesures réalisées). Cette dernière (u_{cal}), de 0.14 %, est inférieure à la valeur de 2 % exigée par la norme (§4.3.6 de la norme 14 662-1).

Ainsi, l'incertitude sur la mesure du débit, pour chaque préleveur et chaque semaine est donnée dans le tableau suivant.

Tableau 4-1 : Incertitude type $\sqrt{\frac{u_{\text{cal}}^2 + \frac{s_{\text{mesure}}^2}{n}}{\phi^2}}$ relative (en % de la valeur mesurée) à la

mesure du débit pour chaque appareil au cours des trois semaines de prélèvement. Pour chaque préleveur et chaque mesure : c'est la valeur maximale entre le débit de début et le débit de fin qui a été choisie

	Semaine 2	Semaine 3	Semaine 4
AIRPARIF 1	1.39%	2.19%	2.02%
AIRPARIF 2	1.40%	2.19%	2.00%
NPL A	1.39%	2.01%	2.07%
NPL B	1.44%	2.01%	2.06%
SASS TERA 1	1.42%	1.91%	2.19%
SASS TERA 2	1.39%	2.09%	1.96%
SYPAC TERA 1	1.50%	2.19%	2.03%
SYPAC TERA 2	1.50%	2.17%	2.25%
UMEG		1.48%	1.43%

Pour chaque préleveur et chaque semaine, **les valeurs d'incertitude relatives au débit de prélèvement (étalonnage et mesurage) sont inférieures aux 2.5 % exigés par la norme** (§ 5.2.1 de la norme 14 662-1).

Notons qu'aucune donnée n'est disponible pour la 1^{ère} semaine de prélèvement, le débitmètre utilisé pour la mesure des débits (débitmètre raccordé COFRAC) étant tombé en panne au moment de la mesure du débit au début de la semaine de campagne.

Par ailleurs, aucune donnée n'est disponible en ce qui concerne l'appareil UMEG, pour la 2^{ème} semaine de prélèvement, le régulateur de débit massique présentant des dysfonctionnement, a en effet été remplacé.

Incertitude liée à la conversion du débit dans les conditions standards (STP)

Pour déterminer l'incertitude liée à la conversion du débit dans les conditions standards de pression et de température, rentrent en ligne de compte les incertitudes d'étalonnage des appareils de mesure de pression et de température. De manière générale les certificats d'étalonnage des sondes de pression et température utilisées par l'organisme en charge de réaliser les mesures peuvent être utilisées. En ce qui concerne cette étude, les valeurs ont été fournies par Météo France dans le cas de la sonde de mesure de pression et par AIRPARIF dans le cas de la sonde de mesure de température. En effet, les valeurs de température utilisées pour la conversion aux conditions standard sont mesurée directement dans la station par une sonde étalonnée appartenant à AIRPARIF. Les données de pression, quant à elles, sont les données de pression atmosphérique fournies par la station Météo France la plus proche du site d'Auteuil. Il s'avère que la seule prise en compte de l'incertitude d'étalonnage des sondes de mesure ne mène qu'à une incertitude de 0.01 %, valeur ne semblant pas réellement représentative. Par conséquent, en concertation avec les membres du GT « incertitudes », il a été décidé de prendre comme incertitude liée à la mesure de la pression et de la température, **une valeur de 1 %, inférieure aux 4 % exigés par la norme** (§ 5.2.1 de la norme 14 662-1).

A partir des données du Tableau 4-1 et des incertitudes de 1 % pour la conversion dans les conditions standard, l'incertitude maximale (sur les mesures de débit en début et en fin de prélèvement) est déterminée et permet de calculer l'incertitude-type maximale correspondant

au terme $\frac{2 u^2(\varphi_{\max, STP})}{(2\varphi_{\text{moy}, STP})^2}$.

Les valeurs obtenues sur l'ensemble des préleveurs et des trois semaines de campagne sont données dans le tableau 4.2.

Tableau 4-2 : Valeurs de $\frac{2 u^2(\varphi_{\max, STP})}{(2\varphi_{\text{moy}, STP})^2}$ se rapportant aux mesures de débit de début et de fin de prélèvement, pour chaque préleveur au cours des trois semaines de prélèvement et intervenant dans le calcul final de l'incertitude sur la mesure de la concentration en benzène.

	Semaine 2	Semaine 3	Semaine 4
AIRPARIF 1	1,51.10 ⁻⁴	2,90.10 ⁻⁴	3,03.10 ⁻⁴
AIRPARIF 2	1,93.10 ⁻⁴	2,91.10 ⁻⁴	3,09.10 ⁻⁴
NPL A	1,58.10 ⁻⁴	2,52.10 ⁻⁴	3,07.10 ⁻⁴
NPL B	2,12.10 ⁻⁴	2,52.10 ⁻⁴	2,98.10 ⁻⁴
SASS TERA 1	1,91.10 ⁻⁴	2,32.10 ⁻⁴	3,39.10 ⁻⁴
SASS TERA 2	1,58.10 ⁻⁴	2,68.10 ⁻⁴	2,87.10 ⁻⁴
ACROSS TERA 1	1,39.10 ⁻⁴	2,27.10 ⁻⁴	2,64.10 ⁻⁴
ACROSS TERA 2	1,62.10 ⁻⁴	2,86.10 ⁻⁴	3,20.10 ⁻⁴
UMEG		1,59.10 ⁻⁴	2,03.10 ⁻⁴

4.1.2 Incertitude sur la durée de prélèvement

Pour une durée de prélèvement de 7 jours, soit 10080 minutes, l'erreur sur la mesure de la durée de prélèvement a été maximisée à 5 minutes. L'incertitude $u(t)$ correspondante est donc égale à :

$$u(t) = \frac{5}{2\sqrt{3}} = 1.4 \text{ minutes} \quad \text{soit une incertitude relative correspondante égale à}$$

$$\frac{u(t)}{t} = \frac{1.4}{10080} * 100 = 0.014\%$$

Cette valeur de **0,014 % est inférieure aux exigences de la norme imposant une incertitude relative sur le temps de prélèvement de $\pm 0,1$ %** (§ 5.2.1 de la norme 14 662-1),

Ainsi, le paramètre lié à cette incertitude participant à l'incertitude globale sur le volume prélevé est égal à :

$$\frac{u(t)^2}{t^2} = \frac{1.4^2}{10080^2} = 1.9 * 10^{-8}$$

4.1.3 Exigence minimale sur la dérive du débit au cours du prélèvement

Rappelons que le débit des préleveurs doit être mesuré à chaque début et fin de prélèvement. Il est ainsi possible de déterminer la dérive du débit, $\Delta\phi$, tout au long de ce

dernier. On calcule pour ce faire : $\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{|\phi_{\text{début}} - \phi_{\text{fin}}|}{\phi_{\text{début}}}$

Les valeurs obtenues pour chacun des préleveurs et chaque semaine de prélèvements sont répertoriées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4-3 : Dérive du débit exprimée en % du débit initial pour chaque préleveur au cours des trois semaines de prélèvement. Les valeurs en grisé correspondent aux valeurs supérieures au 5 % exigés par la norme.

	Semaine 2	Semaine 3	Semaine 4
AIRPARIF 1	3,46%	0,18%	0,78%
AIRPARIF 2	3,49%	1,86%	2,80%
NPL A	6,58%	2,78%	2,45%
NPL B	3,27%	0,79%	4,28%
SASS TERA 1	1,52%	0,17%	0,63%
SASS TERA 2	3,82%	6,64%	2,14%
SYPAC TERA 1	4,36%	11,03%	13,28%
SYPAC TERA 2	0,95%	0,61%	9,30%
UMEG	Pas de données	3,33%	0,12%

Si l'on excepte quelques données, **la plus grande majorité est inférieure aux exigences de la norme** pour laquelle la variation du débit au cours du prélèvement doit être $\leq 5\%$.

Il est ainsi possible de déterminer le paramètre d'incertitude sur la dérive du débit de prélèvement à retenir pour l'incertitude globale : $\frac{\Delta^2 \phi_{STP}}{12(\phi_{moy,STP})^2}$.

Tableau 4-4 : Valeurs de $\frac{\Delta^2 \phi_{STP}}{12(\phi_{moy,STP})^2}$ se rapportant à la dérive du débit pour chaque préleveur et chaque semaine de prélèvement et intervenant dans le calcul final de l'incertitude sur la mesure de la concentration en benzène.

	Semaine 2	Semaine 3	Semaine 4
AIRPARIF 1	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-7}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$
AIRPARIF 2	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-5}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$
NPL A	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$6,26 \cdot 10^{-5}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$
NPL B	$9,23 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$
SASS TERA 1	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-7}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$
SASS TERA 2	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$3,11 \cdot 10^{-6}$	$5,14 \cdot 10^{-5}$
SY PAC TERA 1	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$9,10 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$
SY PAC TERA 2	$7,63 \cdot 10^{-6}$	$3,11 \cdot 10^{-6}$	$7,93 \cdot 10^{-4}$
UMEG	Pas de données	$8,95 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$

4.1.4 Incertitude totale sur le débit de prélèvement

Ainsi, l'incertitude sur le volume prélevé explicitée précédemment et donnée par l'équation

$$\frac{u^2(V_{sam,STP})}{V_{sam,STP}^2} = \frac{2 u^2(\varphi_{max,STP})}{(2 \varphi_{moy,STP})^2} + \frac{u^2(t)}{t^2} + \frac{\Delta^2 \varphi_{STP}}{12(\varphi_{moy,STP})^2}$$

est répertoriée, pour chaque appareil et chaque semaine de mesure, dans le tableau ci-dessous :

Tableau 4-5 : Valeurs de $\frac{u^2(V_{sam,STP})}{V_{sam,STP}^2}$ se rapportant au volume de prélèvement, pour chaque appareil et chaque semaine.

	Semaine 2	Semaine 3	Semaine 4
AIRPARIF 1	2,55.10 ⁻⁴	2,91.10 ⁻⁴	3,54.10 ⁻⁴
AIRPARIF 2	2,97.10 ⁻⁴	3,19.10 ⁻⁴	3,60.10 ⁻⁴
NPL A	2,61.10 ⁻⁴	3,15.10 ⁻⁴	3,59.10 ⁻⁴
NPL B	3,05.10 ⁻⁴	2,57.10 ⁻⁴	3,50.10 ⁻⁴
SASS TERA 1	2,10.10 ⁻⁴	2,32.10 ⁻⁴	3,90.10 ⁻⁴
SASS TERA 2	2,84.10 ⁻⁴	2,71.10 ⁻⁴	3,38.10 ⁻⁴
SY PAC TERA 1	3,04.10 ⁻⁴	1,14.10 ⁻³	1,95.10 ⁻³
SY PAC TERA 2	1,70.10 ⁻⁴	2,89.10 ⁻⁴	1,11.10 ⁻³
UMEG		2,49.10 ⁻⁴	2,03.10 ⁻⁴

Ainsi, l'incertitude sur le volume prélevé a été déterminée pour cinq préleveurs différents sur trois séries de mesure de 7 jours chacune.

Il est intéressant de noter que les valeurs d'incertitude liées au prélèvement sont comparables d'une voie à l'autre pour un même appareil, d'un appareil à l'autre pour une même semaine et d'une semaine à l'autre pour un même appareil.

4.2 Incertitude sur la masse de benzène échantillonné

Compte tenu de l'équation G28 présentée au §4, le second paramètre permettant de calculer la concentration en benzène porte sur la masse de benzène présent dans l'échantillon et donc sur la masse du benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse.

Néanmoins, comme cela a été précisé précédemment, il a été jugé logique d'intégrer l'efficacité de désorption D dans la formule de calcul de la concentration en benzène qui

devient : $C = \frac{m_{sam}}{V_{sam}}$ avec $m_{sam} = \frac{m_{meas}}{D}$ et m_{meas} = masse de benzène mesurée par CPG

Par conséquent, l'équation précédente devient :

$$w_c^2(C_m) = \frac{u^2(C_m)}{C_m^2} = \frac{u^2(V_{sam,STP})}{V_{sam,STP}^2} + \frac{u^2(m_{meas})}{(m_{meas})^2} + \frac{u^2(D)}{D^2}$$

4.2.1 Conditions analytiques optimisées au laboratoire

Compte tenu du fait que l'ensemble des paramètres qui seront renseignés concerne la partie « analytique » de la méthode, il convient d'abord de préciser les conditions analytiques. L'étape d'analyse de l'échantillon débute avec les conditions habituellement utilisées au laboratoire. Elles sont détaillées dans le Tableau 4.6.

La température de désorption, habituellement fixée à 350°C a été augmentée à 400°C comme le préconise l'annexe D de la norme 14 662-1 dans le cas de l'utilisation du Carbo-pack X. Le débit d'outlet split habituellement à 10 mL/min a été abaissé à 4,5 mL/min à cause de la faible quantité de benzène échantillonnée dans les tubes.

Au cours de l'étape d'analyse de l'échantillon, certains paramètres pourront être modifiés si des difficultés d'analyse se présentent.

Tableau 4-6 : Conditions d'analyse des tubes

Turbomatrix	Piège de préconcentration	80 mg de Carbo-pack 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 Température de désorption : 405°C Température du piège : 10°C
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 10 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
Chromatographe 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 (3 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

4.2.2 Efficacité de désorption (D): incertitude et exigence de la norme

Les exigences de la norme concernant ce paramètre sont rappelées en annexe II.

4.2.2.1 Déroulement des essais et résultats

Pour mener à bien la détermination de ce paramètre, 16 tubes remplis de 500 mg de Carpack X ont été dopés en benzène par le National Measurement Institute (NMI), qui a établi un certificat. Celui-ci indique que les tubes sont chargés avec 512 ng de benzène et que l'incertitude associée U est de ± 10 ng et donc $u = 5$ ng.

Les 16 tubes ont été analysés avec les paramètres d'analyse précisés au tableau ci-dessous.

Les résultats sont présentés sur le Figure 4-1 :

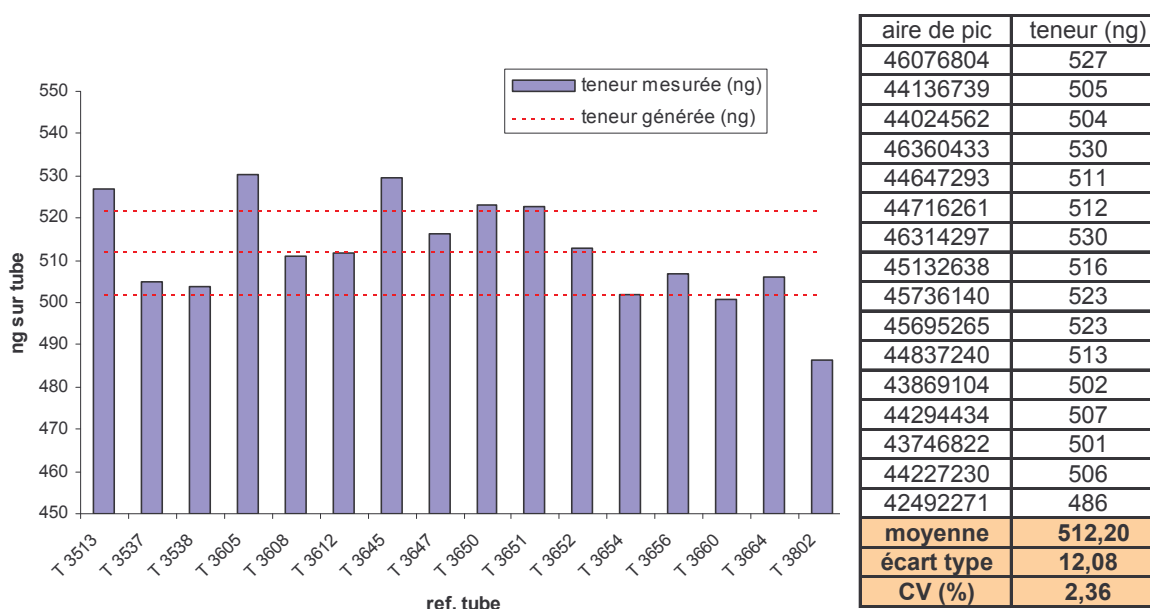


Figure 4-1 : Résultats de la désorption des tubes dopés par le NMI

A noter que dans un premier temps les tubes désorbés dans le sens conventionnel de la désorption (8 tubes à droite sur la figure 4.1) et ceux désorbés dans le sens inverse (8 tubes à gauche sur la figure 4.1) ont été traités distinctivement. Les 8 tubes désorbés dans le sens inverse ont présenté une moyenne de $516,8 \text{ ng} \pm 10,8$, les 8 tubes désorbés dans le sens conventionnel ont présentés une moyenne de $507,6 \text{ ng} \pm 12,1$. Les écarts n'étant pas significativement différents, les résultats des 16 tubes ont été pris en compte.

4.2.2.2 Incertitude et exigences minimales

Exigence minimale sur l'efficacité de désorption

Le paramètre 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.

$D = \frac{512,2}{512} = 1,0004$ soit 100,04 % ce qui est supérieure à l'exigence minimale de la norme, fixée à 98 %.

Exigence minimale sur l'incertitude du paramètre de désorption

D'après la norme 14 662-1, l'incertitude due à une désorption incomplète pour la concentration en 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 :
$$\frac{u^2(D)}{D^2} = \frac{u^2(m_{MRC}) + \frac{s^2(m_D)}{n}}{m_{MRC}^2} \quad (\text{eq G16})$$

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.

Incertitude associé à l'efficacité de désorption

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 :

$$\frac{u^2(D)}{D^2} = \frac{5^2 + 12,08^2 + \frac{|512 \quad 512,2|^2}{(\sqrt{3})^2}}{512^2} = 0,000652, \quad \text{et} \quad \frac{u(D)}{D} = 0,0255 \quad \text{soit} \quad 2,55 \%,$$

L'exigence minimale de la norme sur cette incertitude relative étant de 3 %, elle est respectée.

4.2.3 Masse de benzène mesurée : m_{meas}

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte (efficacité de désorption, masse benzène dans le blanc ...etc) pour évaluer l'incertitude à associer à la masse de benzène mesurée par CPG et l'ensemble de ces paramètres sont renseignés dans ce chapitre.

En reprenant les notations utilisées dans la norme 14662-1, l'expression finale de la variance

relative $\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2}$ sur la masse de benzène mesurée s'exprime sous la forme :

$$\frac{u^2(m_{meas})}{m_{meas}^2} = w_F^2 + w_{Sélectivité}^2 + w_{Anal}^2 + w_{m_{cs}}^2 + w_{Dérive}^2$$

Avec :

$u(m_{meas})$: l'incertitude-type composée sur la masse de benzène adsorbée sur le tube à adsorption après prélèvement.

m_{meas} : la masse de benzène mesurée par chromatographie en phase gazeuse,

w_F : l'incertitude-type relative de linéarité,

$w_{Sélectivité}$: l'incertitude-type relative due à la sélectivité,

w_{Anal} : l'incertitude-type relative de répétabilité analytique,

$w_{m_{cs}}$: l'incertitude-type relative due aux étalons,

$w_{Dérive}$: l'incertitude-type relative due à la dérive du détecteur entre deux étalonnages.

A noter que pour ce qui de la sélectivité, la norme 14 662-1 précise que lorsque les spécifications sont atteintes, c'est à dire lorsque la résolution est supérieure à 1, l'incertitude-type relative due à la sélectivité peut être négligée.

A ces paramètres, il convient d'ajouter un certain nombre d'exigences telles que la limite de détection, la masse de benzène dans le blanc, qui ne seront pas intégrées dans l'évaluation de l'incertitude, mais dont il est important de s'assurer la conformité par rapport aux exigences de la norme 14 622-1.

L'ensemble des exigences de la norme 14 662-1 sont rappelées en annexe II.

4.2.3.1 Limite de détection analytique

Calcul de la limite de détection

Pour déterminer cette limite de détection, le chromatogramme d'un « blanc » (tube conditionné), tel que celui de la Figure 4.2 est utilisé.

La formule suivante est ensuite appliquée : $LD = \frac{5 \times b_f \times m}{h}$

avec b_f : la hauteur du bruit de fond ; h : hauteur du pic ; m : masse que représente le pic ; le 5 traduisant le rapport signal sur bruit d'au moins 5 exigé par la norme.

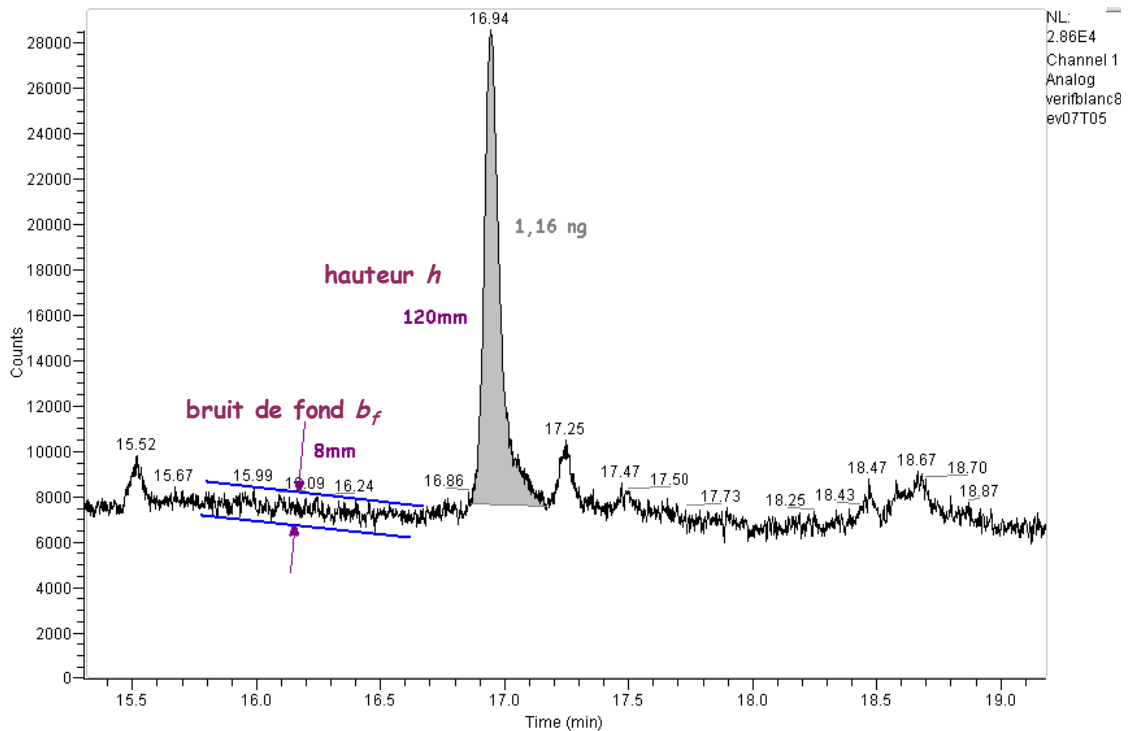


Figure 4-2 : Chromatogramme d'un « blanc »

Exigence minimale de la norme sur la LD

Dans le cas du chromatogramme présenté ici, la limite de détection est :

$$LD = \frac{5 \times 8 \times 1,16}{120} = 0,38 \text{ ng} < 0,5 \text{ ng}$$

Avec un rapport signal sur bruit de 5, on obtient bien une limite de détection inférieure à 0,5 ng donc l'exigence de la norme est respectée.

4.2.3.2 Sélectivité

Séparation chromatographique

D'après la norme, le système utilisé doit être optimisé de façon à réduire le plus possible l'incertitude due à la coélution d'éventuels interférents. La norme présente une liste de 10 interférents typiques (§ G.4.4.5 p.29) au benzène et précise que les essais doivent être réalisés au moyen d'interférents types à des niveaux correspondant à 25 µg/m³.

La Figure 4-3 permet d'apprécier la bonne séparation chromatographique du benzène et des 10 interférents spécifiés par la norme. L'interférént le plus proche du benzène est le tétrachlorométhane. Un calcul du facteur de résolution entre le benzène et le tétrachlorométhane sera donc conduit.

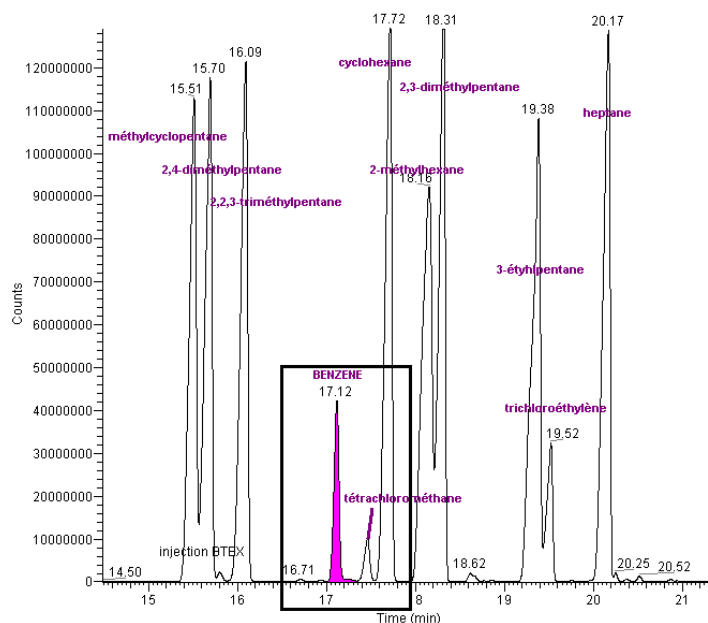


Figure 4-3 : Chromatogramme représentant le benzène et ses 10 interférents

Exigence minimale de la norme sur le facteur de résolution

Dans le cadre des incertitudes, il est précisé dans le § 5.2.1 p.14-15 de la norme que le facteur de résolution doit être supérieur à 1. Le facteur de résolution se calcule de la manière suivante (d'après l'annexe G de la norme) :

$$R = \frac{\Delta t_r}{0,85 (l_{\text{benzène}} + l_{\text{interfèrent}})} \quad (\text{eq G22})$$

avec l : largeur du pic à mi-hauteur,

Pour le tétrachlorométhane :

$$R = \frac{20,4}{8,85 \times (3,84 + 3,84)} = 3,13$$

$R > 1$

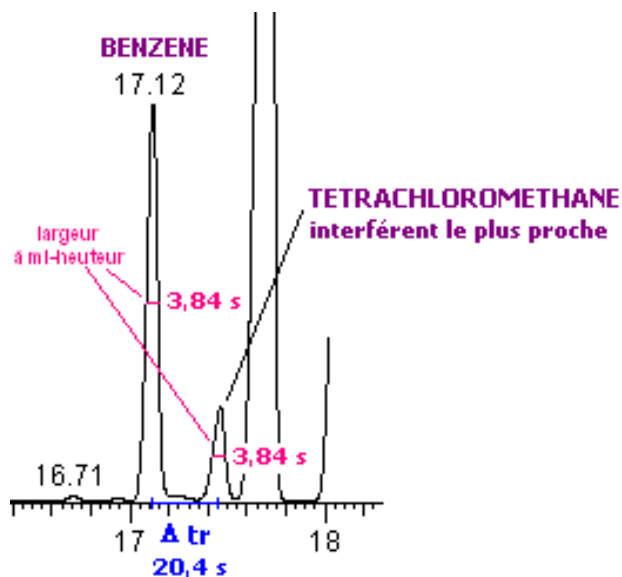


Figure 4-4 : Chromatogramme représentant le benzène et son interférent le plus proche (tétrachlorométhane)

L'exigence de la norme est donc remplie en ce qui concerne la sélectivité.

4.2.3.3 Masse de benzène dans les étalons

L'incertitude sur les masses des étalons servant à l'établissement de la droite d'étalonnage doit être déterminée.

Calcul de la masse de benzène dans un étalon

La masse de benzène dans un étalon servant à doper un tube s'exprime de la manière suivante (Thèse de A, Cardinal-Pennequin, 2005 ; Guide pratique d'utilisation de l'incertitude, mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant, Partie 6) :

$$m_{B \text{ étalon}} = V_{inj} \times \frac{m_{B \text{ pesée}} \times m_A \times \rho_{CH_3OH}}{m_M \times m_F}$$

Avec : $m_{B, \text{étalon}}$, la masse de benzène dans l'étalon (tube dopé) ;
 V_{inj} , le volume de solution injectée dans le tube à doper ;
 $m_{B, \text{pesée}}$, la masse de benzène pesée pour préparer la solution mère ;
 m_A , la masse de solution mère pesée pour préparer la solution fille ;
 ρ_{CH_3OH} , la masse volumique du solvant (méthanol) ;
 m_M , la masse de solution mère ;
 m_F , la masse de solution fille.

Expression de l'incertitude sur cette masse de benzène dans un étalon

L'expression de l'incertitude sur cette masse de benzène dans un étalon s'exprime alors de la manière suivante :

$$u^2(m_{B \text{ étalon}}) = \left(\frac{\partial m_{B \text{ étalon}}}{\partial V_{inj}} \right)^2 \times u_{V_{inj}}^2 + \left(\frac{\partial m_{B \text{ étalon}}}{\partial m_{B \text{ pesée}}} \right)^2 \times u_{m_{B \text{ pesée}}}^2 + \left(\frac{\partial m_{B \text{ étalon}}}{\partial m_A} \right)^2 \times u_{m_A}^2 + \left(\frac{\partial m_{B \text{ étalon}}}{\partial \rho_{CH_3OH}} \right)^2 \times u_{\rho_{CH_3OH}}^2 \\ + \left(\frac{\partial m_{B \text{ étalon}}}{\partial m_M} \right)^2 \times u_{m_M}^2 + \left(\frac{\partial m_{B \text{ étalon}}}{\partial m_F} \right)^2 \times u_{m_F}^2$$

Les valeurs nécessaires au calcul de cette incertitude sont présentées dans le Tableau 5.7.

Exigence minimale de la norme sur l'incertitude sur la masse de benzène dans un étalon

$$\frac{u(m_{B \text{ étalon}})}{m_{B \text{ étalon}}} = 1,42\% \leq 2\%, \text{ pour } m_{B \text{ étalon}} = 1410 \text{ ng,}$$

L'exigence de la norme qui porte sur l'incertitude relative est donc bien respectée.

Paramètre à retenir pour le calcul de l'incertitude globale

$$\frac{u^2(m_{CS})}{m^2_{CS}} = \frac{(20,1 \cdot 10^{-9})^2}{(1410 \cdot 10^{-9})^2} = 2,03 \cdot 10^{-4}$$

Tableau 4-7 Tableau de valeurs pour le calcul de l'incertitude sur la masse de benzène dans les étalons

		Benzène
V _{inj} (mL)	Valeur	10 ⁻³
	Incertitude	1,4.10 ⁻⁵
m _{Bpesée} (g)	Valeur	0,3288
	incertitude	2,1.10 ⁻⁴
m _A (g)	Valeur	0,2019
	incertitude	2,1.10 ⁻⁴
ρ _{CH₃OH} (g/mL)	Valeur	0,791
	incertitude	7,9.10 ⁻⁵
m _M (g)	Valeur	9,0189
	incertitude	2,1.10 ⁻⁴
m _F (g)	Valeur	4.1286
	incertitude	2,1.10 ⁻⁴
m étalon m ^{Bétalon} (g)	Valeur	1410.10 ⁻⁹
	incertitude	20,1.10⁻⁹

4.2.3.4 Ecart de linéarité de la fonction d'étalonnage F

Expression de l'écart de linéarité de la fonction F

La fonction d'étalonnage utilisée est généralement obtenue par la méthode de régression des moindres carrés. Afin d'évaluer le bon ajustement de la régression, les résidus relatifs sont calculés à chaque niveau des étalons, tel que :

$$\delta = \frac{|m_{reg} - m_{CS}|}{m_{CS}} \quad (\text{eq G19})$$

où : m_{reg} est la masse de benzène calculée à partir de l'équation de régression au niveau de l'étalon ;

m_{CS} est la masse de benzène présente dans l'étalon correspondant.

Pour établir cet écart à la fonction d'étalonnage F, nous avons choisi un étalonnage de 7 points réalisé en février 2007 avec un débit outlet split de 10,2 mL/min et un rapport de split de 6,54 (Figure 4.5). Les masses dans les étalons (m_{CS}) et les aires de pics obtenus (A) sont présentés dans le Tableau 4-8, les masses de benzène calculées à partir de l'équation de la droite de régression linéaire (m_{reg}) sont également dans ce tableau, ainsi que les résidus δ calculés à partir de l'équation ci-dessus.

droite d'étalonnage du 6 février 2007

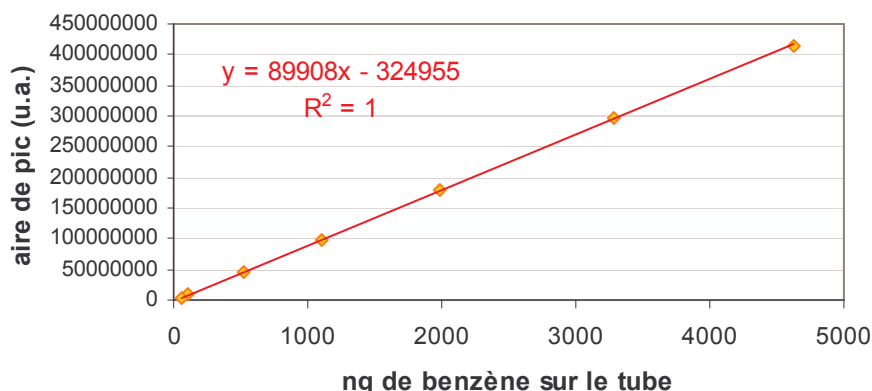


Figure 4-5 : L'étalonnage et la droite de régression linéaire

Tableau 4-8 : Calculs des résidus δ à partir des données de l'étalonnage

m_{CS} ng sur tube	A aire	m_{reg} $y=89908x-324955$	δ	δ (%)
4633	415137033	4621,0	0,00266	0,27%
3284	295975010	3295,6	0,00354	0,35%
1983	179057883	1995,2	0,00623	0,62%
1107	98863063	1103,2	0,00327	0,33%
520	46220601	517,7	0,00403	0,40%
108	8905979	102,7	0,04905	4,90%
55	4549871	54,2	0,01249	1,25%

Exigence minimale de la norme sur l'écart de linéarité

L'exigence de la norme sur cet écart de linéarité de la fonction d'étalonnage F porte sur les résidus δ qui doivent être inférieurs à 2 %. Dans notre cas, comme le montre le Tableau 4.8. le résidu maximal est de 4,9 %. Dans le cas de l'écart de linéarité de la fonction d'étalonnage, notre méthode analytique ne satisfait pas les exigences minimales de la norme, qui ne sont que des valeurs guides et n'invalident pas la méthode.

Paramètre à retenir pour le calcul de l'incertitude globale

Il prend en compte le résidu maximal : δ_{max}

$$w_F = \frac{\delta_{max}}{\sqrt{3}} = \frac{0,0490}{\sqrt{3}} = 0,0283$$

$$w_F^2 = 8,02 \cdot 10^{-4}$$

4.2.3.5 Dérive entre 2 étalonnages

Expression de la dérive d entre 2 étalonnages

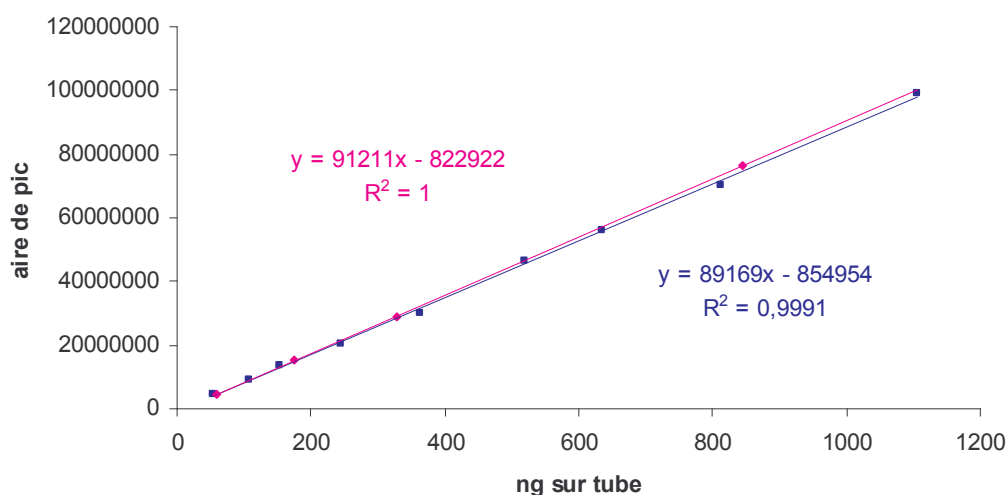
Dans l'intervalle entre 2 étalonnages (réajustement du facteur de réponse), une dérive de la réponse peut apparaître. Pour établir cette dérive, on dispose des données relatives à 2 étalonnages successifs réalisés les 6 et 20 février 2007 (Figure 4-5).

La dérive entre ces 2 étalonnages se calcule de la manière suivante :

$$d = \frac{|r_n - r_{n-1}|}{\left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2}\right)} \quad (\text{déduite de l'éq G21})$$

où : r_n est la réponse du détecteur pour un étalon correspondant à un échantillon à la valeur limite pour la vérification de la réponse n ;

r_{n-1} est la réponse du détecteur pour un étalon correspondant à un échantillon à la valeur limite pour la vérification de la réponse n-1.



■ étalonnage du 06/02/2007 ◆ étalonnage du 20/02/2007

Figure 4-6 : Graphique représentant les 2 étalonnages successifs

Exigence de la norme sur la dérive d entre 2 étalonnages

Cette dérive d doit être inférieure ou égale à $\pm 5\%$.

Avec les 2 droites d'étalonnage présentées sur la Figure 4-6, on calcule r_n et r_{n-1} pour un échantillon de 504 ng (la valeur limite), et on obtient :

$d = 0,0238$, soit 2,38 %

Ce résultat respecte bien les 5 % imposés par la norme.

Paramètre d'incertitude à retenir pour le calcul global

Ce paramètre est calculé avec l'équation suivante :

$$w_d = \frac{|r_n - r_{n-1}|}{\sqrt{3} \left(\frac{r_n + r_{n-1}}{2} \right)} \quad (\text{eq G21})$$

$$w_d^2 = 1,89 \cdot 10^{-4}$$

4.2.3.6 Répétabilité de l'analyse

Expression de l'incertitude relative due à la répétabilité

L'incertitude relative due à la répétabilité de l'analyse s'exprime comme suit :

$$w_{\text{anal}}^2 = \frac{s^2(m_D)}{m_D^2} \quad (\text{eq G17})$$

où : $s(m_D)$ est l'écart-type des résultats de mesurages répétés de la masse déterminée ;
 m_D est la moyenne des mesurages répétés.

Les résultats obtenus pour 10 injections sont présentés au Tableau 4-9.

Tableau 4-9 : Résultats de 10 mesurages d'une masse

Tube	aire de pic	ng sur tube
1	42606684	488
2	43537486	498
3	42747092	489
4	42300109	484
5	42661538	488
6	39913348	457
7	41900412	480
8	42263920	484
9	42778728	490
10	40942998	469
	moyenne	482,74
	écart type $s(m_D)$	11,747

Paramètre à retenir pour le calcul de l'incertitude globale

Ce paramètre se calcule avec l'équation citée au § 4.7.1 et les résultats du Tableau 4.4.

$$w_{\text{anal}}^2 = \frac{s^2(m_D)}{m_D^2} = \frac{11,747^2}{482,74^2} = 5,92 \cdot 10^{-4}$$

Exigence minimale de la norme pour la répétabilité de l'analyse

Cette exigence porte sur l'incertitude de répétabilité w_{anal} :

$w_{\text{anal}} = 0,024$, soit 2,4 % ce qui est inférieur aux 3 % exigés par la norme.

4.2.4 Masse de benzène dans le blanc

Les exigences de la norme 14 662-1 concernant la masse de benzène dans un blanc sont rappelées en annexe II.

Masse de benzène dans un blanc

Comme le montre la figure 4-2 du § 4.2.3.1, la masse de benzène dans le blanc considéré est de 1,16 ng. Pour 6 blancs analysés, les résultats présentés dans le tableau 4,10 ont été obtenus.

Tableau 4-10 : Analyse de « blancs »

aire de pic	teneur (ng sur tube)
147189	1,67
160070	1,81
65020	0,74
102489	1,16
104426	1,18
125019	1,41
moyenne	1,33

Incertitude sur la masse de benzène dans un blanc

L'incertitude est calculée en utilisant la pente de la fonction d'étalonnage extrapolée au niveau de la réponse du blanc, de la façon suivante :

$$u^2(m_{bl}) = \frac{s_{bl}^2}{b_{bl}^2} \quad (\text{eq G25})$$

où : s_{bl} est l'écart-type des analyses répétées de blancs ;
 b_{bl} est la pente de la fonction d'étalonnage extrapolée au niveau de la réponse du blanc.

La pente de la fonction d'étalonnage extrapolée au niveau de la réponse du blanc est : 88389.

L'écart-type des aires de pics pour les 6 analyses : 34352,5.

Donc $u(m_{bl}) = 0,39$ ng.

Exigences minimales de la norme sur la masse de benzène dans les blancs

Exigence sur la masse de benzène dans les blancs

Elle doit être inférieure à 2 ng, et nous avons obtenu une moyenne pour 6 blancs de 1,33 ng, donc l'exigence est satisfaite.

Exigence sur l'incertitude sur la masse de benzène dans les blancs

Elle doit être inférieure à ± 1 ng et notre calcul a montré un résultat de 0,39 ng.

4.2.5 Stabilité de l'analyte

La norme 14 992-1 demande à ce que la stabilité de l'analyte soit vérifiée et l'exigence minimale est : aucune différence significative entre le résultat de l'analyse des échantillons avant et après le stockage.

Tests de conservation de l'échantillon

Lors de la réunion du GT « Surveillance du benzène » le 13 mars 2007, l'ensemble des membres du GT a établi la liste des essais à conduire. Il a été convenu que les essais soient conduits sur des tubes dopés de 504 ng de benzène (7 jours à 10 mL/min à 5 µg/m³) et à température ambiante (effet maximisé par rapport à une conservation à 4°C au réfrigérateur). Pour vérifier la stabilité de l'analyte, les tubes seront analysés 30 jours et 60 jours après.

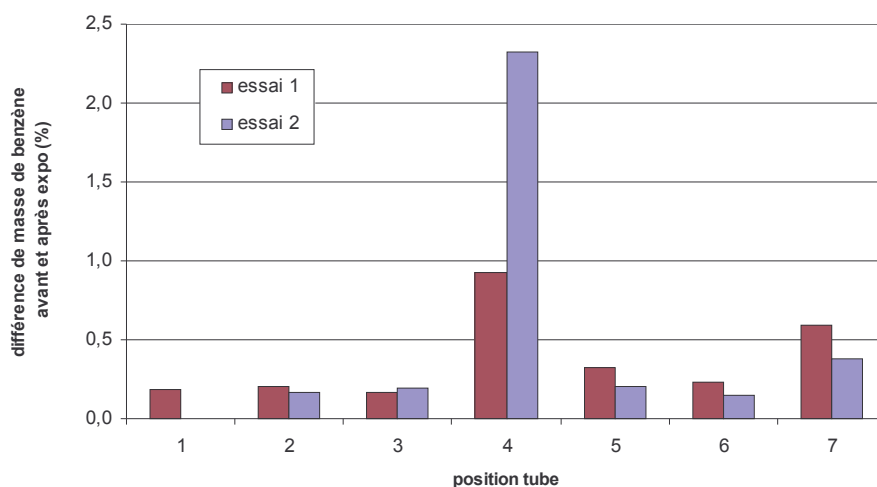
Ces essais compte tenu de leur importance seront conduits au cours de l'année 2008.

Tests de non-contamination des tubes vierges

Lors de la réunion du GT benzène le 13 mars 2007, les membres du GT ont également trouvé intéressant que soient conduits des tests de non-contamination sur des tubes propres (conditionnés) ayant été stockés 3 mois.

De plus, dans la perspective d'utiliser certains préleveurs avec 2 tubes sur 14 jours avec une alternance du prélèvement sur le 2nd tube au bout de 7 jours, il est également indispensable de vérifier qu'il n'y a pas contamination du tube placé sur le préleveur.

Pour cela, des tubes conditionnés et prêts pour le prélèvement ont été placés sur le préleveur sans mise en route de prélèvement. Un des préleveurs possède 12 positions, notre expérience a donc pu se dérouler avec 7 tubes. Pour chaque tube la masse de benzène avant et après les 7 jours sur le préleveur a été déterminée (conditions d'analyse du Tableau 4.6.). La différence entre ces 2 masses a ensuite été exprimée en pourcentage de la masse correspondant à un prélèvement de 7 jours à 10 mL/min à 5 µg/m³ (soit 504 ng). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4.7.



Graphique 4-7 : Test de non-contamination de tubes placés sur le préleveur

Seule la position 4 a montré une contamination non négligeable, probablement due à un problème d'électrovanne. Si cette solution de prélèvement 7 jours/7 jours est retenue, des vérifications de ce type devront être réalisées sur chacun des préleveurs et renouveler avec une fréquence qui reste à déterminer.

Ces tests seront éventuellement à compléter par chacun des organismes en charge du prélèvement.

4.3 Calcul de l'incertitude globale de mesure de la concentration en benzène

4.3.1 Calcul de l'incertitude globale pour les différents préleveurs

Le calcul global de l'incertitude est établi à partir des paramètres déterminés précédemment, à savoir l'incertitude relative à l'étape de prélèvement (paragraphe 4.1) et l'incertitude relative à l'étape d'analyse (paragraphe 4.2). La part associée à chacun des paramètres dans l'incertitude globale est également déterminée.

L'incertitude relative composée de la concentration en benzène dans l'air prélevé est obtenue par combinaison des contributions, comme suit :

$$w_c^2(C_m) = \frac{u_c^2(C_m)}{C_m^2} = \frac{u^2(V_{sam,STP})}{V_{sam,STP}^2} + \frac{u^2(m_{sam})}{(m_{sam})^2} \quad (G28)$$

$$\text{Ou encore } w_c^2(C_m) = \frac{u^2(C_m)}{C_m^2} = \frac{u^2(V_{sam,STP})}{V_{sam,STP}^2} + \frac{u^2(m_{meas})}{(m_{meas})^2} + \frac{u^2(D)}{D^2} \quad (§ 5)$$

Pour chaque préleveur et chaque semaine, l'incertitude sur la mesure de la concentration en benzène a été calculée à partir de la somme des incertitudes sur la masse mesurée par chromatographie en phase gazeuse et sur le volume. Les valeurs prises en compte pour le calcul sont rassemblées dans le Tableau 4-11.

Tableau 4-11 : Paramètre intervenant dans le calcul global

Paramètre de l'incertitude globale		Valeur établie dans le rapport
Désorption	$\frac{u^2(D)}{D^2}$	$6,65 \cdot 10^{-4}$
Etalons	$\frac{u^2(m_{CS})}{(m_{CS})^2}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$
Répétabilité	w_{anal}^2	$5,92 \cdot 10^{-4}$
Ecart linéarité	w_F^2	$8,02 \cdot 10^{-4}$
Dérive étalonnages	w_d^2	$1,89 \cdot 10^{-4}$
Débit	$\frac{2 u^2(\varphi_{max})}{(2 \varphi_{moy})^2}$	Tableau 4-2
Temps	$\frac{u^2(t)}{t^2}$	$1,9 \cdot 10^{-8}$
Dérive débit	$\frac{\Delta^2 \varphi}{12(\varphi_{moy})^2}$	Tableau 4-4

A partir des valeurs données dans le tableau ci-dessus, l'incertitude globale sur la mesure du benzène, par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie, est déterminée pour chacun des cinq préleveurs et chacune des trois semaines de prélèvement.

Tableau 4-12 : Incertitude élargie relative exprimée en % de la concentration en benzène mesurée pour chaque préleveur et chaque semaine de prélèvement.

	Semaine 2	Semaine 3	Semaine 4
AIRPARIF 1	10,40	10,47	10,59
AIRPARIF 2	10,49	10,53	10,61
NPL A	10,42	10,52	10,60
NPL B	10,50	10,41	10,59
SASS TERA 1	10,32	10,36	10,66
SASS TERA 2	10,46	10,44	10,56
ACROSS TERA 1	10,50	11,98	13,27
ACROSS TERA 2	10,24	10,47	11,94
UMEG		10,39	10,30

L'incertitude élargie ($k=2$) comprenant l'étape de prélèvement et l'étape d'analyse estimée à 10,7 % (moyenne de l'ensemble des valeurs données dans le tableau ci-dessus) est donc inférieure aux 25 % exigés par la norme.

4.3.2 Contribution de chaque paramètre dans le calcul d'incertitude

La figure suivante présente la contribution de chaque paramètre dans le calcul global d'incertitude.

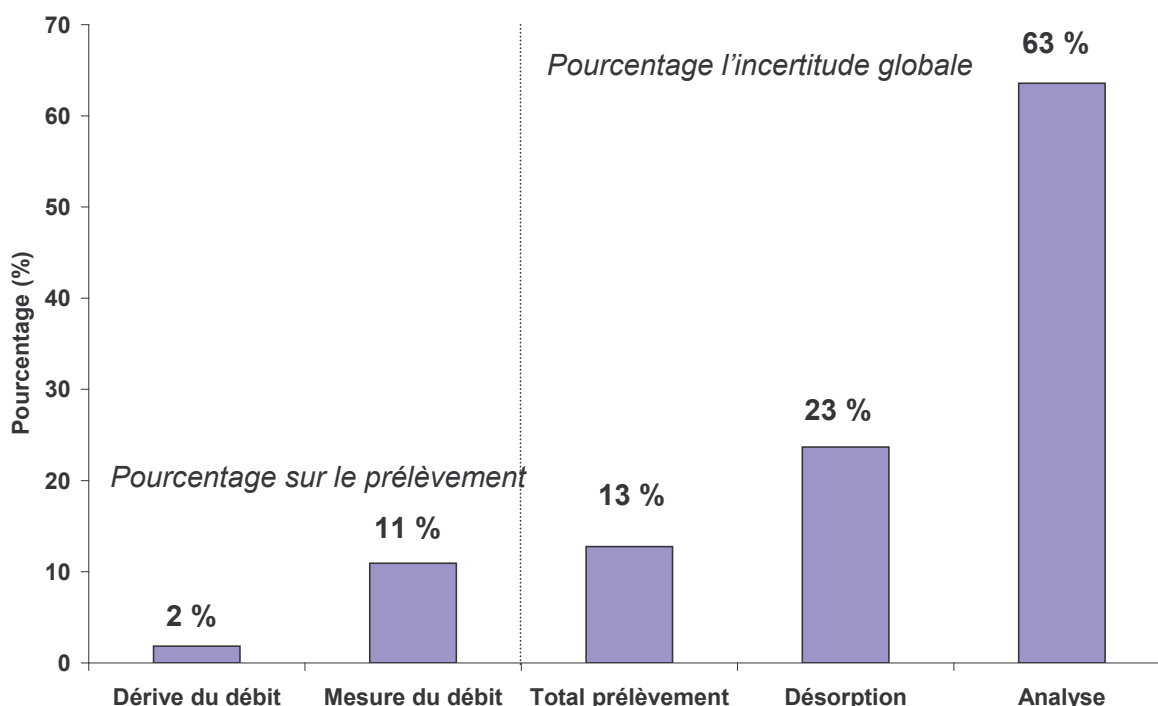


Figure 4-8: Exemple de contribution de chaque paramètre lié au prélèvement et à l'analyse à l'incertitude globale (préleveur NPL, voie A, semaine 4),

Ainsi, la part relative au volume prélevé sur l'incertitude globale de la mesure de la concentration en benzène est, à titre d'exemple, d'environ 13 % dans le cas du prélèvement réalisé semaine 4 sur la voie A du préleveur NPL. De manière générale, la part du prélèvement sur l'incertitude globale est de l'ordre de 10 % pour l'ensemble des préleveurs et sur les trois semaines.

On peut noter que la part relative au prélèvement sur l'incertitude globale est relativement faible. Comparativement, pour les tubes passifs Radiello (pour lesquels une évaluation complète de l'incertitude associée au débit d'échantillonnage a été conduite) la part relative au prélèvement est plus importante et atteint 80 % de l'incertitude totale qui a été évaluée à environ 25%.

Comparaison des résultats pour chaque préleveur

Par comparaison des résultats obtenus pour chacun des cinq préleveurs, chacune des deux voies de quatre préleveurs parmi les cinq et pour chacune des trois semaines de données récoltées, plusieurs observations peuvent être faites :

- D'une manière générale, les valeurs de l'incertitude liées au prélèvement diffèrent peu d'un préleveur à l'autre pour une même semaine (ex : semaine 2, de 6,5 % pour le SYPAC TERA 2 à 11,1 % pour NPL B), d'une semaine à l'autre pour un même préleveur (ex : 9,4 – 10,7 et 12,6 % pour AIRPARIF 1, les semaines 2, 3 et 4) à l'autre pour un même préleveur (ex : 11,3 et 11 % pour NPL voir A et voir B),
- Les valeurs de l'incertitude globale diffèrent peu d'un préleveur à l'autre et sur les trois semaines d'étude (entre 10,2 et 13,3 %).

5 Essais menés avec les différents préleveurs

Dans la suite du document, la notion de répétabilité sera associée à la description des résultats donnés par les deux tubes d'un même préleveur.

5.1 Essais menés en chambre d'exposition

5.1.1 Description du moyen d'essai

Afin d'évaluer les performances des différents préleveurs présentés au chapitre 3.2, des essais ont été menés dans la chambre d'exposition de l'INERIS. Cette chambre se présente sous la forme d'une enceinte en verre Pyrex de 150 L, non étanche mais en légère surpression afin que l'air ambiant de la pièce ne perturbe pas le milieu généré. Elle est reliée à un circuit de production d'air zéro (air sec dont tous les composés autres que les gaz constituants de l'air ont été éliminés) d'un débit maximal de 300 L.h⁻¹, à un circuit de production d'air humide d'un débit maximal de 60 L.h⁻¹, ainsi qu'à deux circuits d'entrée des polluants, l'un d'un débit maximal de 5 mL.min⁻¹ l'autre de 20 mL.min⁻¹.

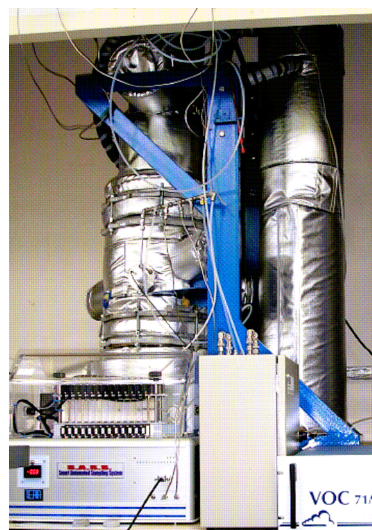


Figure 5-1 : Chambre d'exposition de l'INERIS

Le contrôle du débit de chaque entrée se fait à l'aide de régulateurs de débits massiques (RDM), préalablement étalonnés, dont la consigne peut être réglée entre 0 et 100%.

Ce moyen d'essai permet de recréer et de maîtriser les conditions environnementales telles que la concentration en polluants, la température, l'humidité relative ou la vitesse de vent, dans lesquelles les essais de prélèvements doivent s'effectuer.

Les concentrations en polluants dans la chambre sont générées à partir d'une bouteille certifiée, contenant les polluants dans les proportions souhaitées, et en réglant le débit d'entrée. La température est régulée grâce à un bain thermostaté d'un mélange eau - éthylène glycol (30-70). L'air humide est produit par barbotage d'air zéro sec dans environ 3 L d'eau contenue dans un ballon chauffé à 50°C. La chambre est de plus munie de sondes amovibles permettant le suivi de la pression, de la température et de l'humidité.

5.1.2 Essais dans les conditions « normales » ($5 \mu\text{g m}^{-3}$, 20°C , 50 % d'humidité)

Une première série d'essais a été réalisée en 2006 dans des conditions dites normales c'est à dire pour des concentrations en benzène de $5 \mu\text{g m}^{-3}$, une température de 20°C , une humidité relative de 50 % et une vitesse de vent de 1 m s^{-1} , pendant 7 et 14 jours. Ont été mis en œuvre au cours de cet essai des moyens de prélèvement actifs (4 des préleveurs présentés au chapitre 3 : NPL, AIRPARIF, SASS TERA et UMEG) et passifs (Radiello, tubes Perkin Elmer contenant du carbopack B et du carbopack X). Par souci de clarté, seuls les résultats obtenus par méthode active, comparés aux résultats obtenus par tube passif Radiello, seront présentés dans ce rapport. Notons que ces essais ont déjà fait l'objet d'un rapport LCSQA (Eva Leoz – Garziandia. Comparaison des prélèvements actifs et passifs pour la mesure du benzène dans l'air ambiant, décembre 2006, disponible sur le site www.lcsqa.org).

Le tableau 5.1 présente les résultats obtenus pour chaque composé et chaque type de prélèvement.

Tableau 5-1 : Concentrations en BTEX ($\mu\text{g m}^{-3}$) mesurées au cours des essais de 7 et 14 jours aux conditions dites « standard ». Pour les préleveurs actifs, l'écart type est donné sur les résultats des deux tubes, pour les Radiello, sur les 6 tubes exposés.

Durée	Composés	Concentrations de consigne	AIRPARIF			NPL			SASS TERA			Radiello		
			Moy	\pm	2σ	Moy	\pm	2σ	Moy	\pm	2σ	Moy	\pm	2σ
	benzène	5	4.4	\pm	0.2	5.3	\pm	0.1	4.6	\pm	0.3	4.6	\pm	0.5
	toluène	19.82	13.0	\pm	1.2	14.9	\pm	0.7	17.9	\pm	0.2	19.9	\pm	1.9
7 jours	m+p-xylène	9.51	7.7	\pm	0.4	8.3	\pm	0.4	4.9	\pm	1.4	9.3	\pm	1.3
	o-xylène	2.72	2.0	\pm	0.1	2.2	\pm	0.1	1.3	\pm	0.7	2.2	\pm	1.9
	éthylbenzène	2.72	1.9	\pm	0.1	2.1	\pm	0.1	1.3	\pm	0.6	2.3	\pm	0.3
	benzène	5	5.0	\pm	0.0	5.0	\pm	0.0	5.0	\pm	0.1	4.9	\pm	0.3
	toluène	19.82	16.7	\pm	0.1	16.3	\pm	0.0	17.3	\pm	0.2	19.8	\pm	2.3
14 jours	m+p-xylène	9.51	7.0	\pm	0.1	7.6	\pm	0.0	7.1	\pm	0.1	7.3	\pm	0.8
	o-xylène	2.72	2.1	\pm	0.0	2.1	\pm	0.0	2.1	\pm	0.1	2.6	\pm	0.3
	éthylbenzène	2.72	1.5	\pm	0.0	1.5	\pm	0.0	1.7	\pm	0.0	2.0	\pm	0.2

Ce tableau présente la moyenne des résultats obtenus sur les deux tubes installés sur chaque préleveur et sur les 6 tubes Radiello installés dans la chambre d'exposition ainsi que l'écart type associé pour estimer la dispersion entre les deux tubes d'un même préleveur et les 6 tubes Radiello. Ces résultats montrent une faible dispersion en particulier dans le cas du benzène révélant une bonne répétabilité entre les tubes.

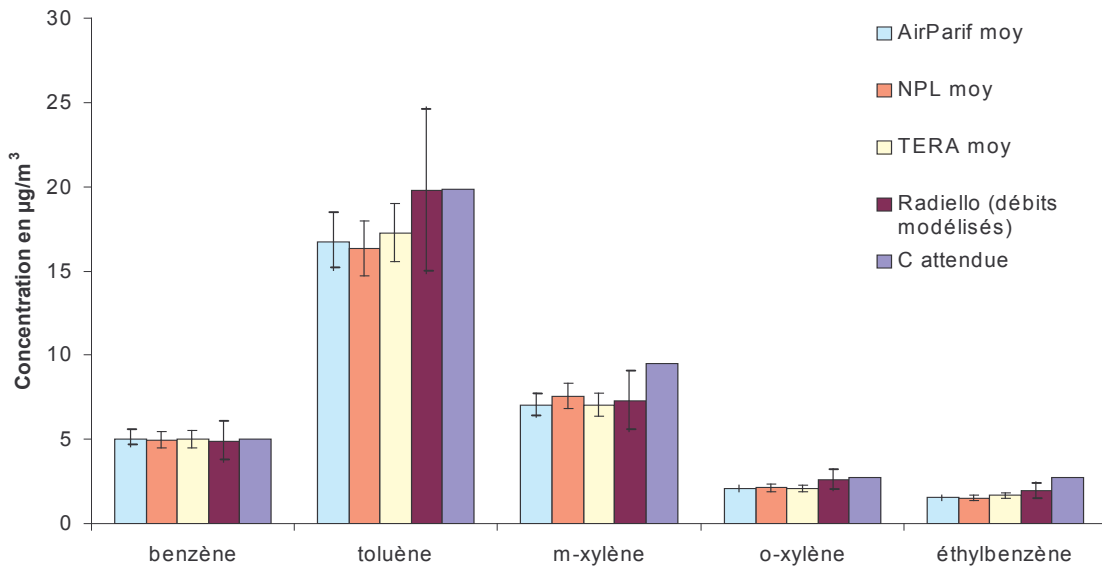


Figure 5-2 : Concentrations mesurées en B/T/E/m+p-X/o-X pour l'essai en chambre d'exposition aux concentrations respectives de 5/25/2,5/10/2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, à 20°C, 50%HR, sur 14 jours. Les barres d'erreurs correspondent à 10 % d'incertitude pour les prélèvements actifs et 25 pour le passif.

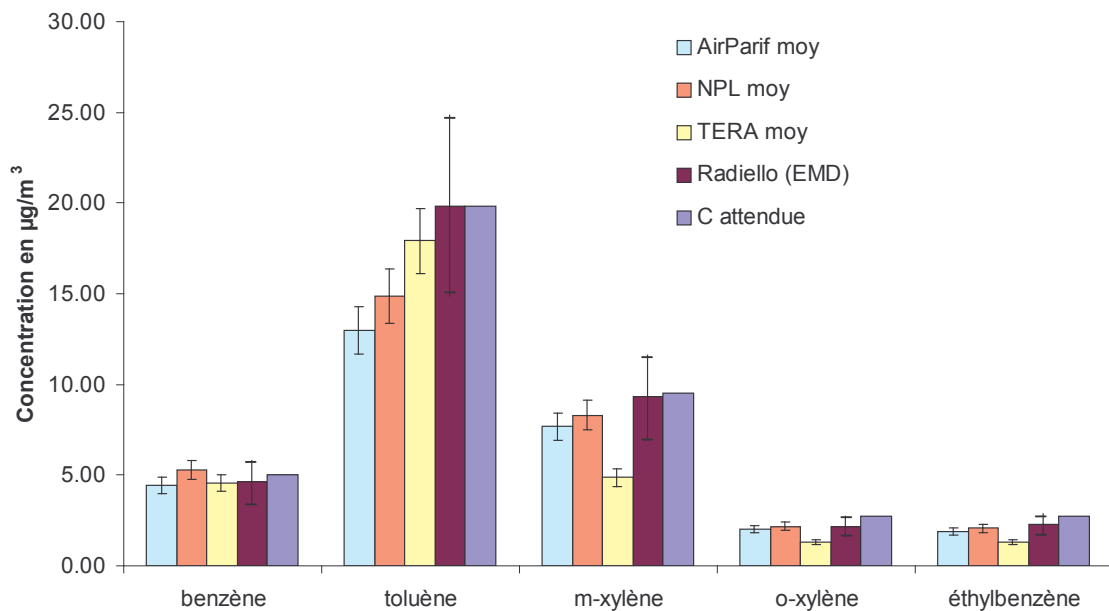


Figure 5-3 : Concentrations mesurées en B/T/E/m+p-X/o-X pour l'essai en chambre d'exposition aux concentrations respectives de 5/25/2,5/10/2,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, à 20°C, 50%HR, sur 7 jours. Les barres d'erreurs correspondent à 10 % d'incertitude pour les prélèvements actifs et 25 pour le passif.

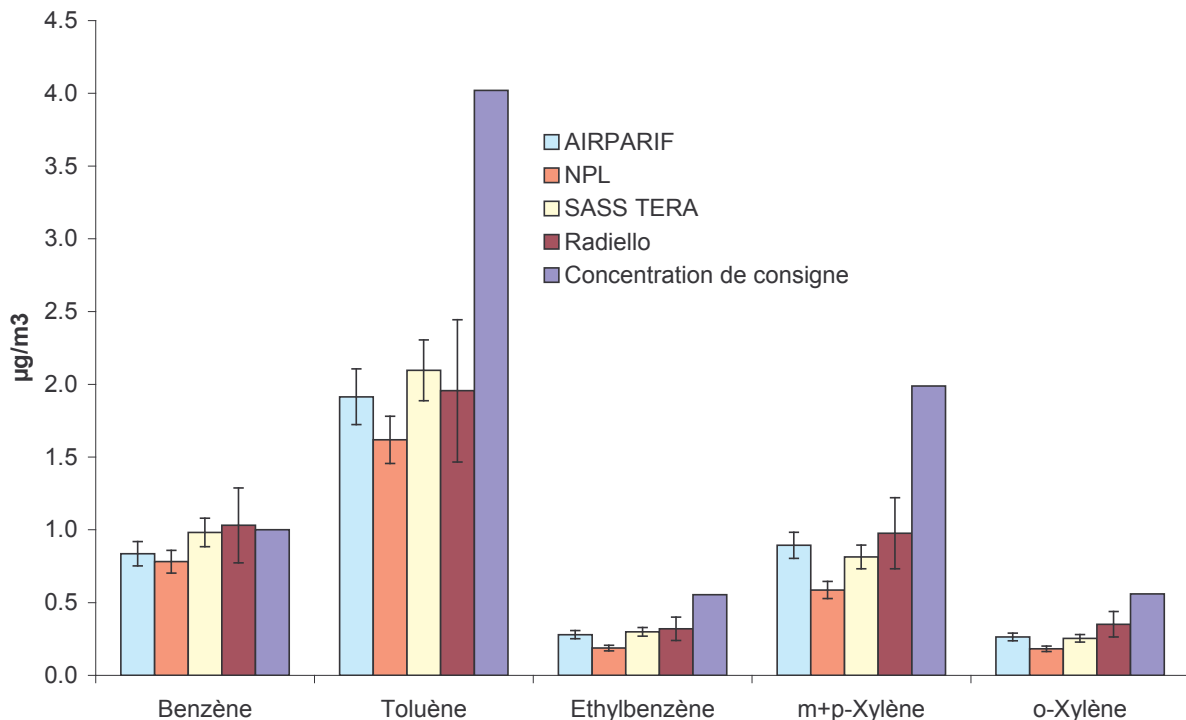
Les figures 5.2 et 5.3 montrent tout d'abord pour le benzène des résultats comparables entre chaque préleveur et un bon accord avec la concentration de consigne, concentration générée dans la chambre d'exposition. Ces résultats sont également comparables aux résultats obtenus par la méthode passive.

Cependant, il est important de noter la sous-estimation des concentrations dans le cas des toluène, xylènes et éthylbenzène obtenues par la méthode active par rapport à la concentration de consigne. Cette sous-estimation pourrait s'expliquer par l'emploi d'une méthode d'analyse bien adaptée à l'étude du benzène mais dont les paramètres gagneraient à être optimisés pour l'étude des autres composés aromatiques.

5.1.3 Essais dans les conditions extrêmes basses ($1 \mu\text{g m}^{-3}$, 10°C , 20 % d'humidité)

Une deuxième série d'essais en chambre d'exposition a été menée dans des conditions dites « extrêmes basses » ($1 \mu\text{g m}^{-3}$, 10°C et 20 % d'humidité).

La figure 5.4 présente les résultats obtenus en conditions extrêmes basses pour un temps d'exposition de 7 jours.

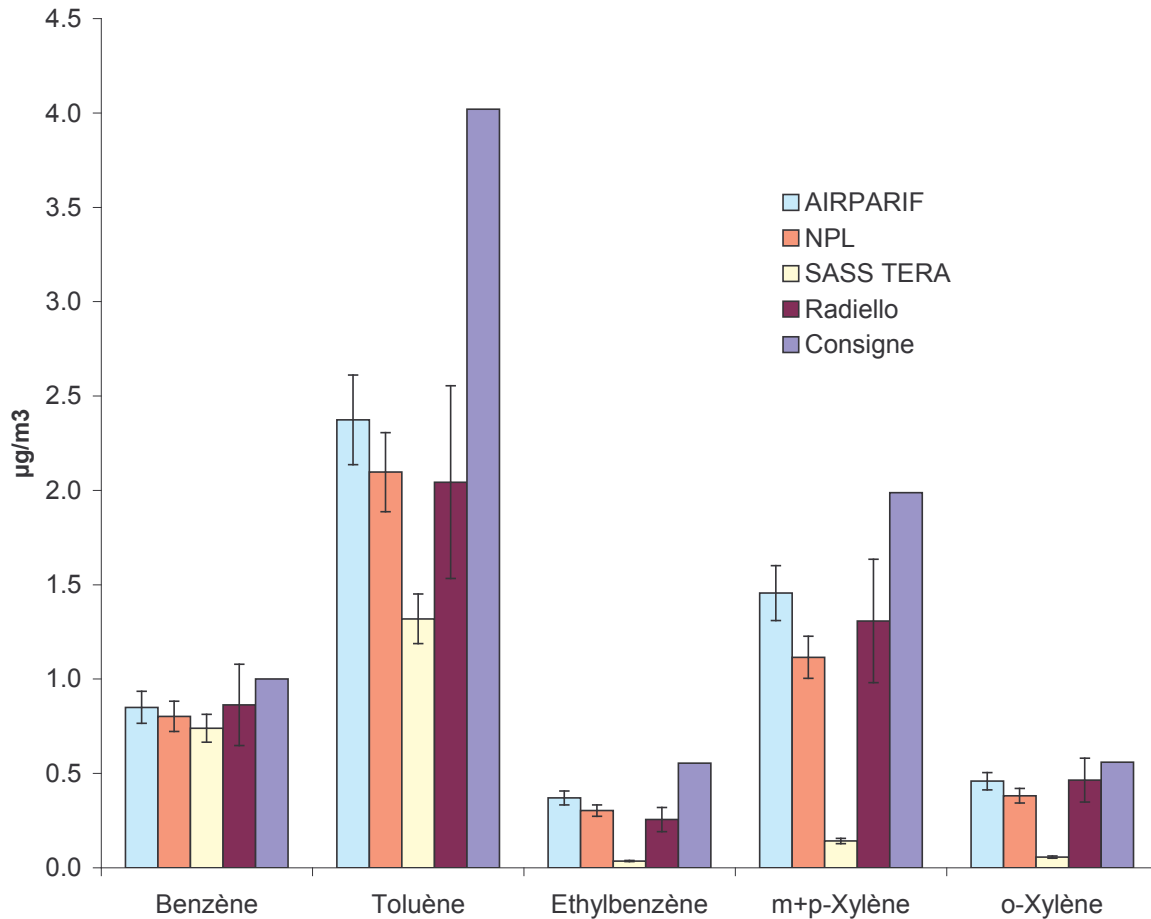


Graphique 5-4 : Concentrations mesurées en B/T/E/m+p-X/o-X pour l'essai en chambre d'exposition aux concentrations respectives de 1/4/0,5/2/0,5 $\mu\text{g m}^{-3}$, à 10°C , 20%HR, sur 7 jours. Les barres d'erreurs correspondent à 10 % d'incertitude pour les prélèvements actifs et 25 pour le passif.

Seul le benzène présente des résultats reproductibles entre chaque préleveur et en bon accord avec la concentration de consigne.

Cependant, il est difficile d'invoquer uniquement un problème analytique pour expliquer les sous-estimation de concentration par rapport à la consigne pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes dans la mesure où même les tubes Radiello sont concernés ce qui n'était pas le cas pour les essais précédents.

La condensation des composés sur les parois de la chambre d'exposition peut également être invoquée compte tenu des faibles températures (10°C). On peut supposer un plus grand impact de ces phénomènes de condensation sur le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes, plus lourds que le benzène. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par des essais en chambre, dans les mêmes conditions de température et en mettant en œuvre une technique d'analyse de la composition du mélange gazeux en continu.



Graphique 5-5 : Concentrations mesurées en B/T/E/m+p-X/o-X pour l'essai en chambre d'exposition aux concentrations respectives de 1/4/0,5/2/0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, à 10°C, 20%HR, sur 14 jours. Les barres d'erreurs correspondent à 10 % d'incertitude pour les prélèvements actifs et 25 pour le passif.

Il est par ailleurs intéressant de noter le bon accord entre les résultats donnés par la méthode passive et ceux donnés par la méthode active sauf pour le préleveur TERA. Ce résultat ne peut pas être expliqué.

Les mêmes remarques que pour l'essai à 7 jours sont valables pour les essais à 14 jours. Ces résultats mettent de nouveau en valeur la sous-estimation des concentrations pour les composés aromatiques autres que le benzène et par là même la nécessité d'optimiser les paramètres de la méthode analytique pour les étudier correctement.

5.1.4 Essais dans les conditions extrêmes hautes (25 µg m⁻³, 30°C, 80 % d'humidité)

Une troisième série d'essais en chambre d'exposition a été menée dans des conditions dites « extrêmes hautes » (25 µg m⁻³ en benzène, 30°C et 80 % d'humidité). Ces essais ont révélé un problème majeur lié à l'étude d'échantillons prélevés dans une atmosphère fortement chargée en eau. L'analyse a été, pour la plupart des tubes, rendue impossible par de trop importantes quantités d'eau désorbées des tubes qui venaient soit obstruer le piège du préconcentrateur soit souffler la flamme du FID. Des campagnes de mesure ont été menées au cours de l'été 2007 dans différentes AASQA pour tenter d'évaluer l'impact de l'effet conjugué de températures et de degrés d'humidité élevés. Les résultats de cette campagne feront l'objet d'un rapport en 2008.

5.1.5 Conclusion des essais en chambre d'exposition

Les essais menés sur la chambre d'exposition de l'INERIS permettent de conclure à une efficacité comparable des différents préleveurs mis en œuvre en ce qui concerne la mesure du benzène uniquement. Le développement de la méthode de désorption et d'analyse des tubes contenant du Carbopack X présente également des résultats satisfaisants. Ce n'est en revanche pas le cas pour les autres composés étudiés, toluène, éthylbenzène et xylènes. Peut-être ces composés, plus lourds, ne sont-ils pas désorbés correctement du nouvel adsorbant dont la capacité de rétention est très élevée ?

Les essais menés dans les conditions extrêmes hautes ont également révélé le problème analytique lié à l'étude d'échantillons fortement chargés en eau.

Pour compléter ces résultats, des campagnes de terrain ont également été menées, sur deux sites de surveillance d'AIRPARIF : le site des Halles du 21 novembre au 12 décembre 2006 et le site d'Auteuil du 21 mai au 11 juin 2007. Les résultats obtenus sur le 1^{er} site ayant déjà fait l'objet d'un précédent rapport (C, Badol et al, Surveillance du benzène, 2006, disponible sur le site [www,lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)).

5.2 Essais menés sur site

5.2.1 Campagne des Halles

5.2.1.1 Description de la campagne de mesure

La campagne de mesure réalisée sur le site de Chatelet-les-Halles, à Paris, s'est déroulée du 21 novembre au 12 décembre 2006, avec une première série de mesures de 7 jours (du 21 novembre au 5 décembre 2006) et une seconde de 14 jours (du 21 novembre au 12 décembre 2006). Des moyens de prélèvement actifs (préleveurs AIRPARIF, NPL, SASS TERA), passifs (Radiello, Perkin Elmer avec Carbopack X et B) et automatique (Perkin Elmer on-line) ont été déployés.

5.2.1.2 Résultats

Les résultats obtenus au cours de cette campagne n'ont pas été satisfaisants. Ils se sont en effet traduits par une mauvaise reproductibilité d'un préleveur à l'autre y compris dans le cas

du benzène et par une sur-estimation d'au moins un facteur deux par rapport aux données du GC on-line de la station.

Plusieurs facteurs pourraient expliquer ces résultats :

- La forte pluviométrie enregistrée au cours de cette campagne a pu se traduire par des teneurs en eau trop importantes susceptibles de perturber l'analyse (§ 5.1.4),
- Les conditions analytiques (température, débit et temps de désorption pas assez élevés)
- L'étalonnage (une comparaison étalonnage gazeux et étalonnage par solution liquide devrait être menée)

Après plusieurs mises au point analytiques et comparaisons avec d'autres laboratoires, une nouvelle campagne de mesure a été menée.

5.2.2 Campagne d'Auteuil

5.2.2.1 Description de la campagne de mesure

Dans le but d'évaluer les performances de différents préleveurs actifs ainsi que la part de l'étape de prélèvement dans l'incertitude sur la masse de benzène mesurée, une campagne de mesure des BTEX a été réalisée. Pour cette campagne, un site présentant de fortes concentrations en benzène avait été pressenti. C'est pourquoi un site de type trafic, le site d'AIRPARIF situé au bord du périphérique parisien, près de la porte d'Auteuil, a été choisi.



Figure 5-6 : Vue de la remorque (à gauche) prêtée par AIRPARIF pour la campagne et de la station de mesure permanente (à droite) du site d'Auteuil

Les quatre semaines de campagne ont été organisées en quatre séries de prélèvements d'une semaine.

5.2.2.2 Modes de prélèvement et d'analyse mis en œuvre

Les cinq préleveurs actifs présentés précédemment ont été déployés au cours de la campagne : le CFAS du NPL, le préleveur d'AIRPARIF, les deux préleveurs développés par TERA environnement, le SASS et le SYPAC TERA, et l'UMEG GPS T15. Sur chaque appareil sont placés deux tubes excepté pour l'UMEG qui ne prélève que sur un seul tube simultanément.

Les cinq appareils sont disposés dans la remorque avec quatre analyseurs automatiques de BTEX et un analyseur Perkin Elmer en continu installés par l'EMD.



Figure 5-7 : Vue de l'intérieur de la remorque prêtée par AIRPARIF pour la campagne

Des tubes Radiello[®] code 145, quatre par semaine, sont également installés sur le toit de la remorque, près de la canne de prélèvement.

L'ensemble des résultats obtenus par tubes actifs et passifs seront comparés aux résultats donnés par l'analyseur automatique Chromatosud[®] de la station.

Les échantillons sont analysés par thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse, par détection à ionisation de flamme (FID) sur Turbomatrix ATD de Perkin Elmer[®]. Les conditions opératoires sont les suivantes :

Dans le cas des tubes Perkin Elmer[®] Carbopack X :

- température et temps de désorption primaire : 400°C, 15 minutes
- débit du gaz de désorption : 35 mL min⁻¹
- température du piège froid (trap) : -30°C
- température et temps de désorption secondaire : 400°C, 15 minutes

Dans le cas des tubes Radiello :

- température et temps de désorption primaire : 350°C, 15 minutes
- débit du gaz de désorption : 35 mL min⁻¹
- température du piège froid (trap) : -30°C
- température et temps de désorption secondaire : 350°C, 15 minutes

L'étalonnage réalisé pour cette étude est un étalonnage externe par dopage de tubes Perkin Elmer (carbopack X) et Radiello avec des solutions étalon initialement liquides.

5.2.2.3 Résultats

Sur les quatre semaines d'étude, seuls les résultats des deux dernières sont exploitables en vue d'une comparaison de la méthode par prélèvement actif avec la méthode d'analyse en continu. En effet, un dysfonctionnement de l'appareil d'analyse (turbo-matrix) a été identifié après acquisition des données des deux premières semaines, dysfonctionnement générant un biais dans les concentrations en BTEX mesurées. Les résultats des deux premières semaines ne seront donc pas présentés ici. Notons par ailleurs que les résultats donnés par

le préleveur UMEG n'ont pas pu être exploités en raison de la présence d'une impureté en de fortes concentrations, interférant avec le benzène.

Dans le Tableau 5-2, les concentrations mesurées pour chaque BTEX et chaque préleveur sont présentées. Les valeurs obtenues pour chacun des deux tubes placés sur un même appareil sont données ainsi que la moyenne des deux tubes associée à l'écart type correspondant pour estimer la répétabilité des mesures des deux tubes d'un même préleveur.

A chaque valeur est associée une incertitude correspondant à 10 % pour le prélèvement actif (déterminée au paragraphe précédent), 25 % pour les Radiello (guide incertitude, calcul EMD) et 15 % pour l'analyseur automatique (estimation EMD).

Tableau 5-2 : Concentrations en BTEX mesurées pour chaque dispositif de mesure au cours de la 3^{ème} semaine de prélèvement. L'incertitude donnée est de 10 % pour les préleveurs actifs, 15% pour l'analyseur en continu, 25% pour les tubes passifs. L'écart type est donné pour les résultats des deux tubes d'un même préleveur

	Benzène ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Toluène ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Ethylbenzène ($\mu\text{g m}^{-3}$)	m+p xylène ($\mu\text{g m}^{-3}$)	o xylène ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Analyseur Station	2.2 +/- 0.3	10.8 +/- 1.6	1.8 +/- 0.3	6.8 +/- 1.0	Pas disponible
UMEG	16.1 +/- 1.9	16.8 +/- 2.0	2.5 +/- 0.3	7.9 +/- 0.9	2.9 +/- 0.3
NPL A	1.9 +/- 0.2	7.5 +/- 0.9	0.8 +/- 0.1	2.5 +/- 0.3	0.8 +/- 0.1
NPL B	1.9 +/- 0.2	7.4 +/- 0.9	0.8 +/- 0.1	2.5 +/- 0.3	0.8 +/- 0.1
moyenne +/- écart type	1.9 +/- 0.0	7.5 +/- 0.1	0.8 +/- 0.0	2.5 +/- 0.0	0.8 +/- 0.0
SYPAC TERA 1	2.3 +/- 0.3	9.9 +/- 1.1	1.7 +/- 0.2	5.5 +/- 0.6	1.9 +/- 0.2
SYPAC TERA 2	2.3 +/- 0.3	9.8 +/- 1.1	1.7 +/- 0.2	5.4 +/- 0.6	1.9 +/- 0.2
moyenne +/- écart type	2.3 +/- 0.0	9.84	1.7 +/- 0.0	5.5 +/- 0.1	1.9 +/- 0.0
SASS TERA 1	2.1 +/- 0.2	8.5 +/- 1.0	1.2 +/- 0.1	3.7 +/- 0.4	1.4 +/- 0.2
SASS TERA 2	2.0 +/- 0.1	6.2 +/- 0.7	0.3 +/- 0.0	0.9 +/- 0.1	0.3 +/- 0.0
moyenne +/- écart type	2.1 +/- 0.1	7.3 +/- 1.6	0.8 +/- 0.6	2.3 +/- 2	0.8 +/- 0.7
AIRPARIF 1	2.1 +/- 0.2	9.1 +/- 1.1	1.6 +/- 0.2	5.0 +/- 0.6	1.6 +/- 0.2
AIRPARIF 2	2.1 +/- 0.2	9.2 +/- 1.1	1.6 +/- 0.2	5.1 +/- 0.6	1.7 +/- 0.2
moyenne +/- écart type	2.1 +/- 0.0	9.2 +/- 0.1	1.6 +/- 0.0	5.1 +/- 0.1	1.7 +/- 0.1
Radiello 1	2.6 +/- 0.7	10.5 +/- 2.5	1.7 +/- 0.4	6.4 +/- 1.2	2.3 +/- 0.4
Radiello 2	2.7 +/- 0.7	10.2 +/- 2.5	1.5 +/- 0.4	5.8 +/- 1.2	2.1 +/- 0.4
Radiello 3	3.0 +/- 0.8	10.0 +/- 2.5	1.6 +/- 0.4	4.8 +/- 1.2	1.8 +/- 0.4
Radiello 4	2.6 +/- 0.7	10.1 +/- 2.5	1.6 +/- 0.4	5.9 +/- 1.2	2.1 +/- 0.4
moyenne +/- écart type	2.7 +/- 0.2	10.2 +/- 0.2	1.6 +/- 0.1	5.7 +/- 0.7	2.1 +/- 0.2

La figure 5.8 et le Tableau 5-3 présentent une comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes de prélèvement ainsi qu'une évaluation de la répétabilité des mesures, pour chaque méthode.

Ainsi peut on remarquer dans le Tableau 5-3 que la dispersion, correspondant au quotient entre l'écart type et la moyenne, est bonne dans le cas du benzène et du toluène (entre 7,6 et 15 %) sur l'ensemble des préleveurs alors que les résultats sont moins bons pour les éthylbenzène et les xylènes (entre 42 et 43 %).

Au contraire, la dispersion est bonne pour tous les BTEX dans le cas du prélèvement par tubes Radiello.

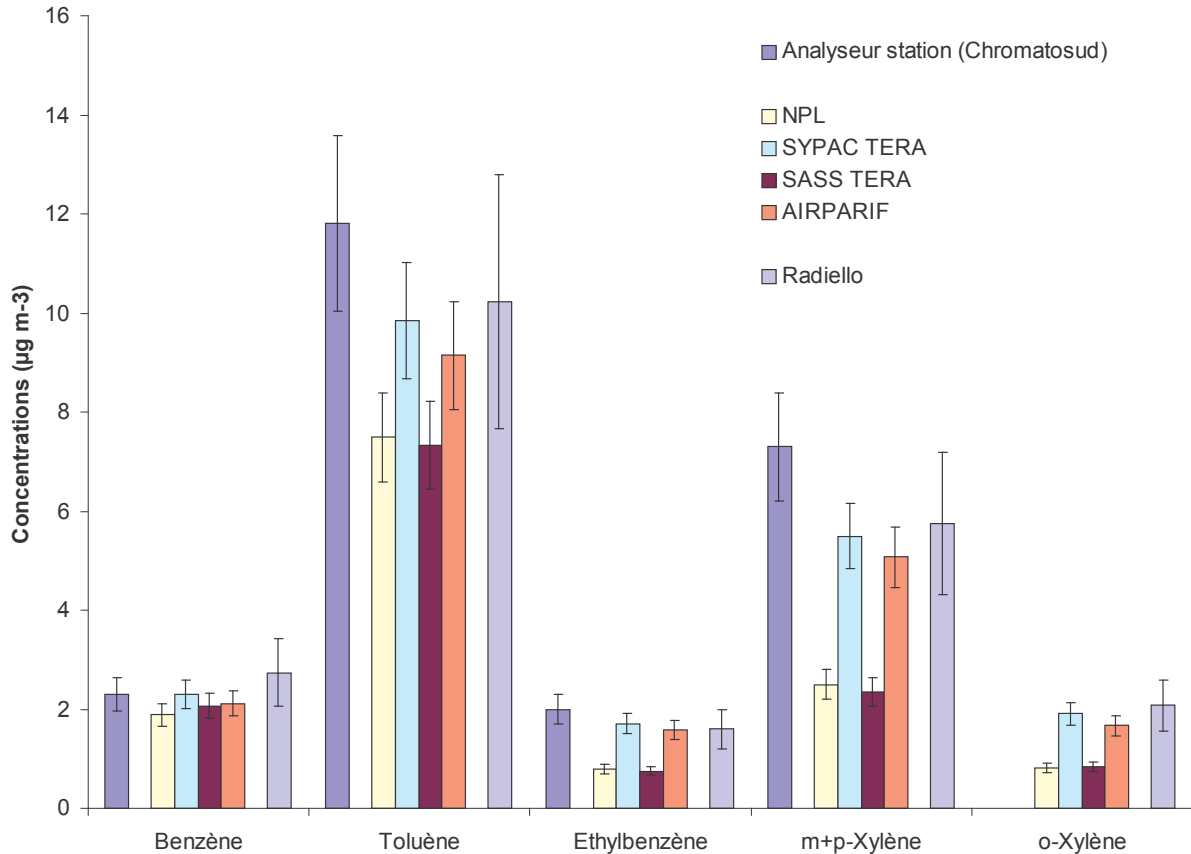


Figure 5-8 : Comparaison des données obtenues par préleveurs actifs, analyseur automatique et tubes Radiello pour la 3^{ème} semaine. Sont données pour les tubes actifs la moyenne des 2 tubes de chaque préleveur et les moyennes des 4 tubes Radiello. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes relatives à chaque méthode, 15 % pour l'analyseur automatique, 12 % pour les préleveurs, 25 % pour les tubes Radiello

Tableau 5-3 : Moyennes et dispersion des résultats obtenus par tubes actifs et tubes Radiello et comparaison avec l'analyseur automatique de la station (semaine 3)

	Benzène	Toluène	Ethyl- benzène	m+p-Xylène	o-Xylène
Moyenne Actifs ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2.1	8.6	1.2	3.9	1.4
Ecart type	0.2	1.3	0.5	1.7	0.6
Dispersion (%)	7.6	15.0	42.4	43.7	43.2
Moyenne Radiello ($\mu\text{g m}^{-3}$)	2.7	10.2	1.6	5.7	2.1
Ecart type	0.2	0.2	0.1	0.7	0.2
Dispersion (%)	6.9	1.9	4.5	11.8	10.6
Ecart actifs/analyseur (%)	6.7	23.5	37.3	55.6	
Ecart Radiello/Actifs (%)	27.1	17.4	25.9	37.9	40.7
Ecart Radiello/Analyseur (%)	20.5	-6.2	-11.7	-18.7	

Cependant, la comparaison des méthodes entre elles montre un moins bon accord entre les tubes Radiello par rapport aux deux méthodes de référence (27 et 20 % d'écart) qu'entre les deux méthodes de référence (6,7 %), du moins dans le cas du benzène.

D'une manière générale, les résultats sont moins bons pour les TEX que pour le benzène comme le montrent les barres d'erreurs se recouvrant parfaitement dans le cas du benzène, contrairement aux autres composés aromatiques (graphique 6.8).

Le même travail a été réalisé pour la 4^{ème} semaine de prélèvement ainsi que le présente le Tableau 5-4.

Tableau 5-4 : Concentrations en BTEX mesurées pour chaque dispositif de mesure au cours de la 4^{ème} semaine de prélèvement.

	Benzène ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Toluène ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Ethylbenzène ($\mu\text{g m}^{-3}$)	m+p xylène ($\mu\text{g m}^{-3}$)	o xylène ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Analyseur Station	2.7 +/- 0.4	13.2 +/- 2.0	2.2 +/- 0.3	8.4 +/- 1.3	Pas disponible
UMEG	pas disponible	pas disponible	pas disponible	pas disponible	pas disponible
NPL A	2.6 +/- 0.3	11.4 +/- 1.3	2.0 +/- 0.2	6.9 +/- 0.8	2.5 +/- 0.3
NPL B	2.5 +/- 0.3	11.3 +/- 1.3	2.0 +/- 0.2	6.8 +/- 0.8	2.4 +/- 0.3
moyenne +/- écart type	2.6 +/- 0.1	11.4 +/- 0.1	2.0 +/- 0.0	6.9 +/- 0.1	2.5 +/- 0.1
SYPAC TERA 1	2.9 +/- 0.4	12.6 +/- 1.5	2.2 +/- 0.3	6.9 +/- 0.8	2.4 +/- 0.3
SYPAC TERA 2	2.9 +/- 0.4	12.5 +/- 1.5	2.1 +/- 0.3	7.0 +/- 0.8	2.5 +/- 0.3
moyenne +/- écart type	2.9 +/- 0.0	12.6 +/- 0.1	2.2 +/- 0.1	7.0 +/- 0.1	2.5 +/- 0.1
SASS TERA 1	2.8 +/- 0.3	10.9 +/- 1.3	1.5 +/- 0.2	4.8 +/- 0.5	1.6 +/- 0.2
SASS TERA 2	2.7 +/- 0.3	10.8 +/- 1.3	1.4 +/- 0.2	4.4 +/- 0.4	1.5 +/- 0.2
AIRPARIF 1	pas disponible	pas disponible	pas disponible	pas disponible	pas disponible
AIRPARIF 2	pas disponible	pas disponible	pas disponible	pas disponible	pas disponible
Radiello 1	2.8 +/- 0.7	11.4 +/- 2.9	1.9 +/- 0.5	7.1 +/- 1.2	2.5 +/- 0.6
Radiello 2	3.1 +/- 0.8	11.3 +/- 2.9	1.8 +/- 0.5	6.7 +/- 1.2	2.4 +/- 0.6
Radiello 3	3.2 +/- 0.8	13.1 +/- 3.3	2.1 +/- 0.5	8.1 +/- 1.2	2.9 +/- 0.6

Comme pour la semaine 3, une comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes de prélèvement ainsi qu'une évaluation de la répétabilité des mesures, pour chaque méthode, sont présentées sur la Figure 5-9. Les mêmes conclusions que pour la semaine précédente peuvent être tirées. Les résultats obtenus pour le benzène peuvent être considérés comme satisfaisants puisqu'ils présentent une bonne cohérence des teneurs mesurées et sont en accord avec les données fournies par l'analyseur en continu de la station de surveillance. Par contre, les résultats sont moins satisfaisants pour les TEX pour lesquels la répétabilité ainsi que l'accord avec la méthode en continu sont moins bons.

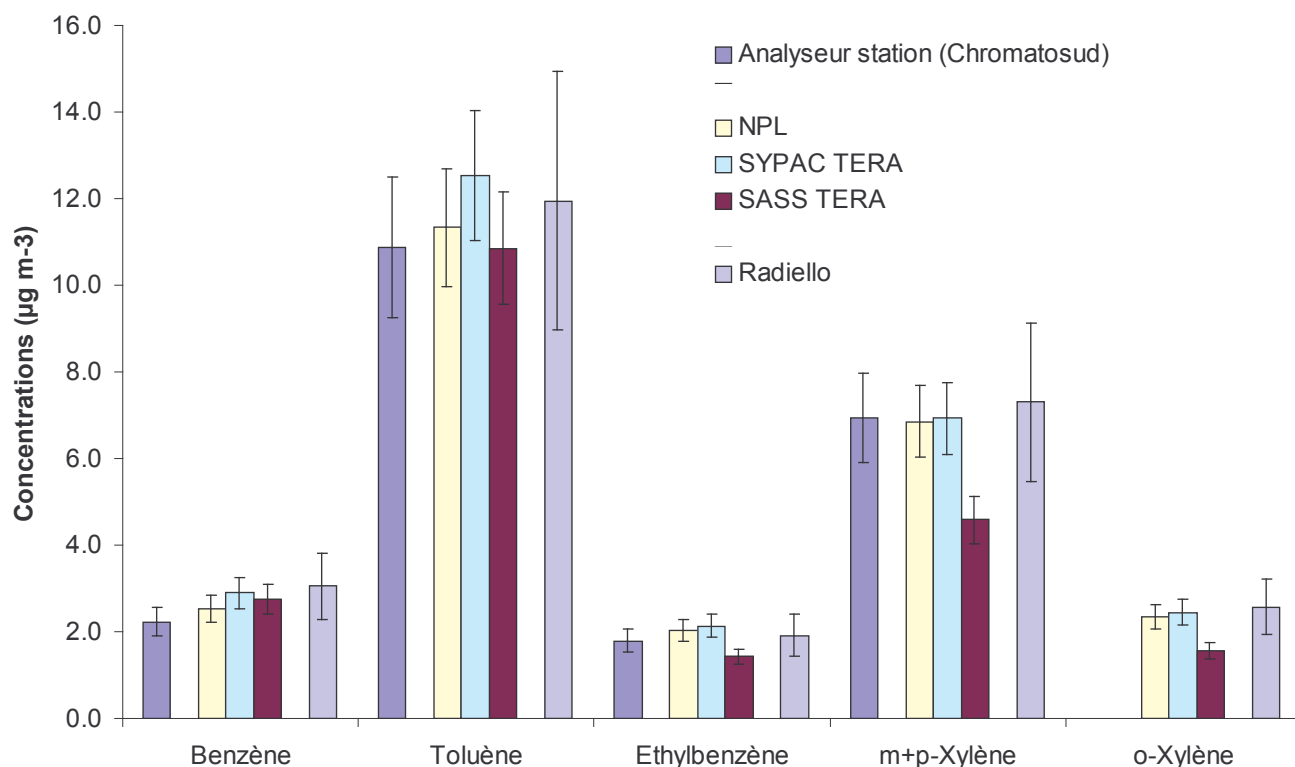


Figure 5-9 : Comparaison des données obtenues par préleveur actif, analyseur automatique et tubes Radiello pour la 4^{ème} semaine. Sont données pour les tubes actifs, les moyennes des 4 tubes Radiello. Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes relatives à chaque méthode, 15 % pour l'analyseur automatiques, 12 % pour les préleveurs, 25 % pour les tubes Radiello

Tableau 5-5 : Moyennes et dispersion des résultats obtenus par tubes actifs et tubes Radiello® et comparaison avec l'analyseur automatique de la station (semaine 4)

	Benzène	Toluène	Ethyl- benzène	m+p- Xylène	o-Xylène
Moyenne Actifs (µg m⁻³)	2.7	11.6	1.9	6.1	2.1
Ecart type	0.2	0.8	0.3	1.2	0.4
Dispersion (%)	6.0	6.7	18.3	19.5	20.5
Moyenne Radiello (µg m⁻³)	3.1	11.9	1.9	7.3	2.6
Ecart type	0.2	1.0	0.2	0.7	0.3
Dispersion (%)	6.5	8.6	9.3	9.5	10.6
Ecart actifs/analyseur (%)	1.0	-13.9	-16.5	-32.5	
Ecart Radiello/Actifs (%)	11.2	3.2	2.7	17.5	19.5
Ecart Radiello/Analyseur (%)	12.2	-10.7	-13.8	-15.2	

Par ailleurs, de même que pour la 3^{ème} semaine, l'accord des tubes Radiello avec les méthodes de référence (écarts de 11,2 et 12,2 % respectivement) est moins bon que l'accord entre les méthodes de référence par pompage et en continu (1 %) mais reste tout à fait cohérent avec les incertitudes qui ont été calculées pour ces différentes techniques de mesure du benzène.

5.2.2.4 Conclusion des essais sur site

Les résultats de ces essais sur site corroborent les résultats des essais en chambre d'exposition et montrent à nouveau que le développement mené avec le Carbopack X est bon dans le cas du benzène.

De plus, les résultats donnés par les différents préleveurs mis en oeuvre sont comparables entre eux et avec l'autre méthode de référence (analyseurs automatiques).

De nouveau, il est possible de remarquer que les résultats pour les TEX sont nettement moins bons et se traduisent par une reproductibilité plus faible et une sous-estimation des concentrations. Une mise au point analytique semble nécessaire pour étudier ces composés de la même manière que le benzène.

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer la nette amélioration des résultats obtenus au cours de cette campagne par rapport à la campagne précédente des Halles après les ajustements analytiques. Cette amélioration met en exergue l'importance d'une bonne démarche qualité et l'impérieuse nécessité, pour chaque laboratoire, d'optimiser et valider ses propres paramètres analytiques. Ainsi, le protocole de base présenté ici ne permet en aucun cas de s'affranchir de la validation de l'ensemble de ces paramètres.

ANNEXES

ANNEXE I : Etude n° 14 : Mesure du benzène

THEME GENERAL : METROLOGIE DU BENZENE ET DES COV PRECURSEURS

Etude n° 14 : Mesure du benzène

Responsable de l'étude : EMD
en collaboration avec : INERIS

Objectif

L'objectif de cette étude est de poursuivre les différentes actions engagées concernant la mesure du benzène dans les AASQA en particulier afin de permettre une mesure du benzène permettant de répondre aux exigences de la directive :

- Evaluer les performances de méthodes d'échantillonnages actif et passif (essais en chambre d'exposition et sur sites)
- Evaluer les performances de terrain des analyseurs automatiques selon la norme CEN 14 662 - 3
- Harmoniser les pratiques en matière de mesure du benzène en France.

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 :

- Tests en laboratoire et sur site urbain de plusieurs analyseurs BTEX (Chrompack, Environnement SA, Airmotec/Chromato-Sud, et Seres). Ces appareils ont été mis en parallèle avec l'analyseur de COV Perkin Elmer,
- Organisation de stages depuis 1998 avec pour objectif de permettre la formation du personnel technique des AASQA l'utilisation des analyseurs BTX,
- Réalisation d'une étude des différentes méthodes de l'étalonnage des analyseurs BTX
- Participation au premier exercice d'intercomparaison européen concernant les analyseurs automatiques de BTEX
- Travaux portant sur la mesure du benzène par échantillonnage passif (de type Radiello) pour la mesure des BTEX aussi bien en chambre d'exposition que sur site,
- Travaux en chambre d'exposition afin de comparer 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)
- Organisation d'un exercice d'intercomparaison pour les BTX (10 laboratoires participants) en chambre d'exposition et sur site, en collaboration avec l'ASPA et le NPL. Des tubes passifs Radiello (thermodésorption et désorption par solvants) et Perkin Elmer ont ainsi été testés

- 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, début de rédaction d'un guide concernant la mesure du benzène
- Au cours de l'année 2006, les travaux ont été poursuivis sur l'échantillonnage passif mais un accent fort a été porté sur la méthode d'échantillonnage actif sur des tubes remplis de Carbo-pack X afin d'évaluer les différents critères de performance à renseigner qui sont précisés dans 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 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.

Travaux proposés pour 2007

Les travaux 2007 qui sont prévus sont dans la continuité des travaux 2006 en particulier dans le domaine de l'échantillonnage actif. Ainsi les actions porteront sur :

1) La méthode de référence (échantillonnage actif ou analyseur)

Echantillonnage actif

- **Poursuite des travaux afin de renseigner les différents paramètres de la méthode d'échantillonnage actif à évaluer** : efficacité de désorption, stabilité de l'échantillon, masse de benzène dans le blanc, écart à la linéarité, répétabilité analytique.... Au final, l'ensemble des essais conduits doit permettre d'estimer les incertitudes-types associés à chacun de ces paramètres de la méthode. D'autres paramètres plus spécifiques du préleveur seront également renseignés en particulier l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage. A terme, l'ensemble des essais réalisés permettra de calculer l'incertitude de la mesure du benzène à l'aide de différents systèmes de prélèvement (action EMD)
- **Poursuite de l'étude d'intercomparaison** en particulier sur site de différents systèmes de prélèvements actifs et passifs et interprétation des résultats obtenus (action INERIS)
- **Complément de l'étude d'intercomparaison en chambre d'exposition** entre différents systèmes de prélèvements actifs avec la conduite d'essais à faible concentration comme demandé en GT "Surveillance du benzène" (essais à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (action INERIS)
- **Complément des essais nécessaires au calcul d'incertitude pour la mesure du benzène** à l'aide d'échantillonneurs automatiques : paramètres spécifiques des différents préleveurs afin d'évaluer l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage (action INERIS)

Analyseurs automatiques

- **Essais sur sites de 5 analyseurs BTEX** aujourd'hui en place dans les différentes AASQA (Environnement SA/FID, Environnement SA/PID, Synspech/FID, Synspech/PID, Chromato-Sud) pour tester le comportement de ces analyseurs au laboratoire selon les exigences minimales de la norme 14 662-3 et sur le terrain. Les résultats permettront également d'alimenter le calcul d'incertitude (action EMD)

2) La méthode indicative (échantillonnage passif)

- **Finalisation des essais nécessaires à la réalisation du calcul d'incertitudes pour les tube passifs** Perkin Elmer (en particulier : essais dans les conditions extrêmes basses) (action INERIS)

3) Les travaux du GT "benzène"

- **Poursuite de l'animation du GT "Surveillance du benzène"** et finalisation du guide portant à la fois sur la stratégie de mesure du benzène mais aussi sur les recommandations concernant les différentes techniques de mesure du benzène

Renseignements synthétiques – étude 14

Titre de l'étude		Mesure du benzène	
Personne responsable de l'étude		Nadine LOCOGE (EMD) Eva LEOZ-GARZIANDIA (INERIS)	
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA			
Heures d'ingénieur	EMD : 800	INERIS : 450	LNE :
Heures de technicien	EMD : 900	INERIS : 700	LNE :
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	GT "Surveillance du benzène"		
Matériel à acquérir pour l'étude	EMD : désorbeur INERIS : préleveur automatique (SASS), onduleurs, désorbeur 1 tube		

ANNEXE II : Extraits des paragraphes de la norme 14 662-1 cités dans le texte

Extraits de la norme 14 662-1 relatifs à l'efficacité de prélèvement et au volume de claquage

§ 4.3.1 p.8 : « Les tubes sont remplis d'un sorbant (...) pour qu'un espace de 14 mm soit laissé à chaque extrémité pour réduire le plus possible les erreurs dues à l'entrée par diffusion lorsque les débits de pompage sont très bas. Les tubes contiennent de 200 à 1000 mg de sorbant (...) ».

p. 16-19 : Les annexes A, B, C et D de la norme apportent des informations afin de choisir l'adsorbant le plus adapté. Elles traitent respectivement des points suivants : volumes de rétention extrapolés et volume de prélèvement sécurisés pour le benzène à 20°C, description des différents types de sorbant, indications concernant la sélection du sorbant, indications concernant l'utilisation de l'adsorbant.

§ 4.6 p.10 « (...) afin de laisser une marge de sécurité appropriée, un volume de prélèvement sécurisé (SSV) est défini de telle sorte qu'il ne dépasse pas 70 % du volume de claquage défini à 5 % de la concentration appliquée ».

§ 4.6 p.10 : « l'efficacité de prélèvement sera de 100 % (c'est-à-dire quantitative) à condition que la capacité de prélèvement de l'adsorbant ne soit pas dépassée. Cette capacité de prélèvement est dépassée dès lors que le volume de claquage est atteint. Des méthodes permettant de déterminer ce volume de claquage sont décrites aux annexes E et F ».

§ 5.2.1 p.14-15 : l'efficacité de prélèvement (E) doit être supérieure ou égale à 99 %.

Extraits de la norme 14 662-1 relatifs au volume et débit de prélèvement

§ 4.1 p 6 : « Un volume mesuré d'échantillon d'air est prélevé à travers un tube à adsorption [EN ISO 16017-1]. Si les sorbants sont choisis de façon appropriée, le benzène est retenu par le sorbant et par conséquent est éliminé du flux d'air. La vapeur prélevée (sur chaque tube) est désorbée par la chaleur et transférée par le gaz vecteur inerte dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une ou plusieurs colonne(s) capillaire(s) et d'un détecteur à ionisation de flamme ou d'un autre détecteur approprié, où elle est analysée. L'analyse est étalonnée par dopage du tube à adsorption à partir de liquide ou de gaz ».

§ 4.3.4 p. 9 « dispositif de prélèvement permettant de maintenir un débit prédéfini compris entre 5 mL/min et 200 mL/min à 5 % près pendant la période de prélèvement requise ».

§ 4.3.6 p. 9 « l'incertitude d'étalonnage du débitmètre doit être inférieure à 2 % ».

§ 4.5 p.10 « l'incertitude du débit mesuré doit être inférieure à 2,5 % ».

§ 4.6 p.10 « (...) afin de laisser une marge de sécurité appropriée, un volume de prélèvement sécurisé (SSV) est défini de telle sorte qu'il ne dépasse pas 70 % du volume de claquage défini à 5 % de la concentration appliquée ».

§ 5.2.1 p.14-15 : l'efficacité de prélèvement (E) doit être supérieure ou égale à 99 %.

§ 5.2.1 p.14-15 : le volume de l'échantillon doit être supérieur ou égal à 5 litres.

§ 5.2.1 p.14-15 : la différence relative du débit avant et après le prélèvement ($\Delta\phi$) doit être inférieure ou égale à ± 5 %.

§ 5.2.1 p.14-15 : l'incertitude relative sur le débit de prélèvement (ϕ) – étalonnage et mesurage – doit être inférieure ou égale à $\pm 2,5$ %.

§ 5.2.1 p.14-15 : l'incertitude relative sur le temps de prélèvement (t) doit être inférieure ou égale à $\pm 0,1$ %.

§ 5.2.1 p.14-15 : l'incertitude relative due à la conversion aux conditions normales de température et de pression doit être inférieure ou égale à ± 4 %.

Extraits de la norme 14 662-1 relatifs à l'efficacité de thermodésorption

§ 4.7.2 p. 11 «... il convient que le débit de gaz à ce stade soit dirigé dans la direction opposée à celle utilisée pendant le prélèvement, c'est-à-dire qu'il convient que l'extrémité marquée du tube soit la plus proche possible de l'entrée de la colonne du chromatographe en phase gazeuse. Il convient que le débit de gaz dans le tube soit généralement de l'ordre de 30 mL/min à 50 mL/min pour une efficacité de désorption optimale ».

§ 4.7.5 p. 13 « pour l'analyse du benzène par désorption thermique, les conditions peuvent être fixées de telle sorte que l'efficacité de désorption atteigne 100 % (...) si l'efficacité de désorption est inférieure à 95 %, modifier les paramètres de désorption en conséquence ».

§ 5.2.1 p.14-15 : « l'efficacité de désorption (D) doit être supérieure ou égale à 98 % à la valeur limite, avec une incertitude relative inférieure ou égale à ± 3 % »,

Extraits de la norme 14 662-1 relatifs à l'analyse

§ 4.3.9 « chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à photo ionisation, d'un détecteur à ionisation de flamme, d'un détecteur à spectrométrie de masse ou d'autres détecteurs appropriés, capables de détecter une injection d'au moins 0,5 ng de benzène avec un rapport signal sur bruit d'au moins 5 à 1 » : voir § 5.2.2

§ 4.3.9 « colonne de chromatographie en phase gazeuse capable de séparer le benzène des autres composants », voir § 5.2.3

§ 4.7.2 p. 11 «... il convient que le débit de gaz à ce stade soit dirigé dans la direction opposée à celle utilisée pendant le prélèvement, c'est-à-dire qu'il convient que l'extrémité marquée du tube soit la plus proche possible de l'entrée de la colonne du chromatographe en phase gazeuse. Il convient que le débit de gaz dans le tube soit généralement de l'ordre de 30 mL/min à 50 mL/min pour une efficacité de désorption optimale ».

§ 4.7.3 p. 12 « il convient de réaliser un étalonnage du chromatographe couvrant toute la gamme en début d'analyse. La vérification d'un point étalon doit être effectuée tous les 10 échantillons. Si la dérive de ces étalons est supérieure ou égale à ± 5 % de la valeur, alors il convient de réaliser un nouvel étalonnage complet », voir § 5.2.6

§ 4.7.5 p. 13 « pour l'analyse du benzène par désorption thermique, les conditions peuvent être fixées de telle sorte que l'efficacité de désorption atteigne 100 % (...) si l'efficacité de désorption est inférieure à 95 %, modifier les paramètres de désorption en conséquence ».

§ 5.2.1 p.14-15 : « l'efficacité de désorption (D) doit être supérieure ou égale à 98 % à la valeur limite, avec une incertitude relative inférieure ou égale à $\pm 3\%$ ».

§ 5.2.1 p.14-15 : « la sélectivité est caractérisée par un facteur de résolution R (calculé à partir de l'interférént le plus proche) qui doit être supérieur ou égal à 1, » voir § 5.2.3

§ 5.2.1 p.14-15 : « l'incertitude relative sur la masse de benzène dans les étalons (m_{CS}) doit être inférieure ou égale à $\pm 2\%$, » voir § 5.2.4

§ 5.2.1 p.14-15 : « l'écart de linéarité de la fonction d'étalonnage (F) doit avoir des résidus relatifs dans la gamme d'étalonnage inférieurs ou égaux à $\pm 3\%$, et inférieurs ou égaux à $\pm 2\%$ à la valeur limite, » voir § 5.2.5

§ 5.2.1 p.14-15 : la dérive de la réponse entre les étalonnages (d) doit être inférieure ou égale à $\pm 5\%$, voir § 5.2.6

§ 5.2.1 p.14-15 : w_{anal} , l'incertitude relative due à la répétabilité de l'analyse, doit être inférieure ou égale à $\pm 3\%$, voir § 5.2.7

§ G.5 p.30 : « La masse de benzène dans un blanc est déterminée par l'analyse, en condition de répétabilité d'une série de blancs. Au moins 6 analyses doivent être réalisées ».

§ 5.2.1 p.14-15 : la masse de benzène dans le blanc doit être inférieure ou égale à ± 2 ng avec une incertitude inférieure ou égale à ± 1 ng.

§ 5.2.1 p.14-15 : l'exigence minimale dans le cas de la stabilité de l'analyte (A) est : « aucune différence significative entre le résultat de l'analyse des échantillons avant et après le stockage »