



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



**THEME METROLOGIE Benzène/HAP/Métaux
ETUDE N° 4/1 - 2011
Surveillance du benzène 2/2 :
la méthode de référence (échantillonnage actif)**

Novembre 2011
Programme 2011

Nadine LOCOGE, Thierry LEONARDIS
(LCSQA – EMD)





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, en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique, supportés financièrement par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (Bureau de la Qualité de l'Air) du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL), 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.



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)**

2011

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

**Nadine LOCOGE
Thierry LEONARDIS**

Convention : 2200460208

Novembre 2011

SOMMAIRE

RESUME	9
1. INTRODUCTION	11
2. MESURE DU BENZENE EN PRESENCE DE TAUX D'HUMIDITE ET DE TEMPERATURE ELEVES	11
2.1. Contexte et objectif	11
2.2. Matériel et méthode	13
2.3. Campagne de terrain estivale sur le site de Madinair	17
2.3.1. Résultats obtenus en termes de débits.....	17
2.3.2. Résultats obtenus en termes de concentrations.....	21
2.4. Campagne de terrain hivernale sur le site de Madinair.....	27
2.4.1. Résultats obtenus en termes de débits.....	28
2.4.2. Résultats obtenus en termes de concentrations.....	33
3. CONCLUSION	46
4. BIBLIOGRAPHIE	47
ANNEXE 1	51

RESUME

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

Etude suivie par Nadine LOCOGE

 nadine.locoge@mines-douai.fr,  03 27 71 26 19

En 2011, les travaux du LCSQA/EMD sur la surveillance du benzène ont consisté en des actions concernant la possibilité de mise en œuvre de cette surveillance dans des zones géographiques couplant températures et taux d'humidité élevés avec la mise en place d'un échantillonnage par prélèvement actif sur 7 jours afin de confirmer les résultats obtenus lors des premiers essais en 2010.

Lors de deux campagnes (une estivale et l'autre hivernale) de onze semaines chacun, des préleveurs actifs avec et sans membrane Nafion ont fonctionné en parallèle avec un analyseur automatique, ces deux techniques permettant la mise en place d'une méthode de référence pour la surveillance du benzène.

En termes de fonctionnement, le préleveur équipé d'une membrane Nafion est tombé en panne au milieu de la deuxième campagne tandis que le préleveur sans membrane Nafion a fonctionné pendant l'ensemble de la durée des deux campagnes.

Lors de la campagne estivale, des difficultés analytiques ont été rencontrées lors de l'analyse des tubes échantillonnés via le préleveur sans utilisation de la membrane Nafion tandis que pour les tubes échantillonnés via le préleveur avec membrane Nafion aucun problème d'analyse n'est apparu. L'explication à cette observation a été apportée lors de la mise en œuvre de la campagne hivernale : les difficultés analytiques rencontrées étaient liées à la présence en quantité importante d'eau dans l'un des tubes échantillonné avec l'utilisation du préleveur, quantité importante d'eau liée à la ligne d'échantillonnage. Une modification de la ligne d'échantillonnage lors de la campagne hivernale a permis l'analyse de l'ensemble des tubes échantillonnés quel que soit le préleveur (avec ou sans membrane) sans aucune difficulté.

Pour les deux campagnes de mesure, **les écarts constatés lors de la mesure du BENZENE avec et sans membrane Nafion sont globalement de l'ordre de $\pm 25\%$ pour des concentrations mesurées faibles (entre 0,7 et 2,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (à une exception près)**. Ainsi, à la différence de ce qui avait été observé lors de la campagne 2010, il apparaît que pour l'ensemble des échantillonnages réalisés sur le site de Madininair, **la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'affecte pas de manière significative la mesure du benzène**.

Si on compare les teneurs mesurées via échantillonnage actif aux teneurs mesurées via analyseur automatique, il s'avère que **les teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont systématiquement inférieures aux teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif** (avec ou sans membrane Nafion).

En dernier lieu, deux préleveur « identiques » (tous deux sans membrane Nafion, l'un appartenant au LCSQA/EMD, l'autre à l'AASQA MADININAIR ont été

mis en parallèle pendant 9 semaines. **Les écarts des teneurs en benzène mesurées par les deux préleveurs restent relativement faibles puisqu'ils varient entre -20% et +6%** au cours de 9 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées. **Ces écarts peuvent être considérés comme faibles au vu des teneurs mesurées qui n'ont pas excédées $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$** et sont tout à fait en cohérence avec l'incertitude qui peut être associée à la mesure du benzène et qui est de 10% à une teneur de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Pour les deux campagnes de mesure, **les écarts constatés lors de la mesure du TOLUENE avec et sans membrane Nafion sont inférieur à $\pm 20\%$ pour des concentrations mesurées plus fortes (entre 3 et $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$)** (à une exception près). Il apparaît que pour l'ensemble des échantillonnages réalisés sur le site de Madininair, **la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'affecte pas de manière significative la mesure du toluène.**

Si on compare les teneurs mesurées via échantillonnage actif aux teneurs mesurées via analyseur automatique, il s'avère que les **teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont assez cohérentes avec les teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif** (avec ou sans membrane Nafion) et aucune tendance systématique n'a été observée mais il est important de rappeler que les concentrations mesurées sont environ 3 fois plus importantes en toluène qu'en benzène.

En dernier lieu, **Les écarts des teneurs en toluène mesurées par les deux préleveurs « identiques » sont particulièrement faibles puisqu'ils varient entre -3% et +5%** au cours de 9 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées (à une exception près).

1. INTRODUCTION

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

Depuis 2005, des essais menés dans le cadre du LCSQA ont permis de définir l'étape de prélèvement sur tube (notamment l'adsorbant : Carbopack X : sa quantité : 500 mg, le débit d'échantillonnage : 10 mL min^{-1}). La méthode ainsi développée permet d'assurer l'échantillonnage du benzène sur une durée de 7 jours en suivant les prescriptions de la norme 14 662-1. L'évaluation des performances de la méthode de référence par pompage sur tube, à la fois en atmosphère simulée et réelle, ont permis la détermination de l'incertitude liée à l'étape de prélèvement et d'analyse (rapport LCSQA 2007).

Les travaux menés sur l'échantillonnage passif ont également permis de déterminer l'incertitude associée à cette technique de mesure et donc d'en définir son champ d'application au regard des objectifs de qualité définis par La directive 2008/50/CE (rapport LCSQA 2008).

En 2011, les travaux ont été poursuivis pour ce qui concerne les travaux du LCSQA/EMD par des actions concernant la possibilité de la mise en œuvre de la surveillance du benzène dans des zones géographiques couplant températures et taux d'humidité élevés avec la mise en œuvre d'un échantillonnage par prélèvement actif sur 7 jours.. Ainsi, il s'est agit de poursuivre la mesure du benzène sur le terrain en présence de taux d'humidité et de température élevés afin de confirmer les résultats obtenus lors des premiers essais en 2010.

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

2.1. Contexte et objectif

Une action a débuté en 2009, visant à tester la méthode d'échantillonnage actif du benzène sur des cartouches de Carbopack X (500mg) sur des sites présentant des conditions environnementales conjuguant fortes humidité et température. L'évaluation porte en particulier sur l'efficacité de l'emploi d'une membrane Nafion en amont des préleveurs pour pallier les difficultés analytiques parfois rencontrées dans ces conditions environnementales d'échantillonnage (présence de fortes concentrations en eau sur l'échantillon). Une campagne de terrain de mesure des BTEX en partenariat avec le réseau MADININAIR a été organisée.

Lors de la réception technique des deux préleveurs sur le site de Douai, les résultats obtenus en termes de concentrations pour le benzène et le toluène

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

Lors des essais conduits sur le site de MADININAIR, les résultats obtenus en termes de concentrations en toluène sont tout à fait comparables à ce qui a été observé sur le site de Douai, à savoir que la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'a pas d'influence sur la mesure du toluène. Par contre, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène avec une différence systématique entre les concentrations en benzène mesurées avec ou sans membrane Nafion. Une des hypothèses possibles permettant d'expliquer cette différence serait un phénomène de claquage du benzène. Cependant un certain nombre d'autres résultats (mesures du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes, allure des pics chromatographiques) ne permettent pas de complètement écarter d'autres hypothèses (contamination, fuite). Par conséquent, ces résultats ont nécessité d'être complétés.

Au cours de l'année 2010, neuf échantillonnages ont été réalisés sur le site de Madininair. La mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène et du para+méta-xylènes avec des teneurs mesurées via le préleveur avec membrane Nafion très sensiblement supérieures aux teneurs mesurées via le préleveur sans membrane Nafion. Afin d'expliquer ces résultats, les préleveurs ont été rapatriés à l'EMD, leurs circuits fluidiques vérifiés, une pompe d'échantillonnage échangée et des essais ont été repris en parallèle sur le site de Douai. Il apparaît, au travers de quatre semaines successives d'échantillonnage d'air ambiant, une relativement bonne cohérence entre les teneurs en benzène, toluène et para+méta-xylènes mesurées via échantillonnage actif que le préleveur permettant soit équipé ou non d'une membrane Nafion et donc que l'utilisation de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'a pas d'influence significative sur la mesure de ces composés dans les conditions environnementales rencontrées sur le site de Douai. Néanmoins, afin d'expliquer les écarts antérieurement mis en évidence sur le site de Madininair, des tests de comparaison des résultats d'échantillonnage actif (avec et sans membrane Nafion) d'une matrice synthétique alliant taux d'humidité et de température élevés ont été conduits. Il est apparu une forte sous-estimation des teneurs mesurées via le préleveur équipé d'une membrane Nafion et ce quel que soit le composé et une bonne cohérence entre teneurs mesurées via le préleveur sans membrane Nafion et analyseur automatique. Une analyse fine du circuit fluidique a permis de mettre en évidence un tube « polymère » transparent dans le préleveur équipé d'une membrane Nafion. Le remplacement de ce tube « polymère » par un tube téflon a donc été réalisé et les essais

conduits ensuite ont mis en évidence une très bonne cohérence entre les teneurs mesurées via les deux préleveurs et à l'aide d'un analyseur automatique.

2.2. Matériel et méthode

Deux préleveurs de la société TERA Environnement ont été installés sur site : l'un équipé d'une membrane Nafion et l'autre sans membrane Nafion (cf figure 2.1) ainsi qu'un analyseur automatique. Les deux préleveurs permettent d'assurer l'échantillonnage automatique de l'air ambiant selon le programme de prélèvement défini par l'utilisateur tandis que l'analyseur automatique permet de fournir une mesure toutes les demi-heures.



Figure 2.1 : les deux préleveurs (TERA Environnement) et l'analyseur automatique (Chromatotec) installés sur le site de MADININAIR

Préleveurs automatiques :

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

intégrant cette ligne d'échantillonnage ont été installés sur le site test et utilisés pour réaliser les prélèvements actifs sur tube à adsorbant.

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

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

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

La quantité de benzène piégée sur la cartouche est thermodésorbée à l'aide d'une unité Turbomatrix Perkin Elmer, puis quantifiée en chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions opératoires utilisées pour le dosage du benzène sont regroupées dans le tableau 2.1. Compte tenu des travaux antérieurs conduits sur site (environnement extérieur), il apparaît nécessaire de repérer le sens d'échantillonnage de l'air dans le tube. La thermodésorption sera effectuée dans le sens contraire du sens d'échantillonnage.

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

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en benzène doit être ramenée aux conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K). Comme le dispositif utilisé pour effectuer le prélèvement est équipé d'un régulateur de débit massique (RDM), les débits d'échantillonnage mesurés au début ou à la fin de la période de prélèvement ont été convertis aux conditions standard par l'application des relations suivantes :

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

Avec :

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

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

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

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

Analyseur automatique :

L'analyseur automatique mis en œuvre est de marque Chromatotec. C'est un analyseur compact assurant la préconcentration, la thermodésorption et l'analyse des BTEX d'un échantillon d'air.

Il assure l'échantillonnage de l'air sur un piège de préconcentration rempli d'un adsorbant (Carbopack B) adapté à la mesure des BTEX qui assure la préconcentration des espèces visés à température ambiante. Ce piège est ensuite chauffé à 380°C et les COV thermodésorbés sont injectés directement dans la colonne chromatographique. Il s'agit d'une colonne apolaire de 30m et de 0,28mm de diamètre qui assure l'élution de l'ensemble des composés visés en moins de 30 minutes.

L'échantillonnage de l'air à un débit d'environ 50mL/min est assuré par une pompe externe à l'analyseur et la régulation du débit est assurée par un orifice critique. Le pas de mesure est de 1/2heure et la durée d'échantillonnage est de 20 minutes.

Les gaz nécessaires au fonctionnement de cet analyseur sont l'hydrogène (gaz vecteur pour assurer l'élution des COV dans la colonne chromatographique et également l'alimentation du FID) et l'air qui alimente le détecteur à ionisation de flamme.

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

Turbomatrix	Type de tube	500 mg de Carbo-pack X dans un tube à désorption Perkin Elmer
	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 : 20 psi
	Etape 2 : purge	Durée : 1 min
	Etape 3 : désorption primaire	Durée : 15 min Débit de désorption : 35 mL/min Débit d'inlet split = 0 mL/min Température de désorption : 400°C Température du piège : 10°C
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 15 min Débit d'outlet split : 10 mL/min Température du piège : 350°C Vitesse de chauffage du piège : 40°C/s
Ligne de transfert		Température : 250°C
Chromato-graphe en phase gazeuse	Colonne capillaire silice fondue	Type : RTX (Restek)
		Dimensions : 105 m x 0,53 mm x 3 µm
	Programmation en température de la colonne	35 °C (10 min) 5 °C/min jusqu'à 140 °C 15 °C/min jusqu'à 250 °C 250 °C (10 min)
	Gaz vecteur : He	Débit colonne : 1,7 mL/min
DéTECTEUR FID	Débit H ₂ (mL/min)	35
	Débit air (mL/min)	350
	Température (°C)	250

La concentration en benzène est exprimée dans les conditions standard de 101,3 kPa et 20°C (293 K) en appliquant la relation suivante :

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

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

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

t : durée de prélèvement (en min),

2.3. Campagne de terrain estivale sur le site de Madininair

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

Les conditions météorologiques moyennes lors des 11 semaines de mise en place des préleveurs et analyseur sur le site d'étude ont bien été en accord avec ce qui était attendu (cf tableau 2.2) à savoir taux d'humidité et températures élevés. En effet, en moyenne sur 7 jours (durée d'échantillonnage sur les tubes d'adsorbant), la température minimale a été de 25,4°C et l'humidité relative minimale de 65% sauf pour la semaine du 5 au 12 mai 2011 pour laquelle la température moyenne a été de 26,4°C mais l'humidité moyenne de 57%.

Tableau 2.2 : Conditions environnementales lors de l'étude sur le site de MADININAIR en période estivale

Date d'échantillonnage	Température moyenne (°C)	RH moyen (%)
Du 29/04 au 05/05/2011	-	-
Du 05/05 au 12/05/2011	26,4	57
Du 12/05 au 19/05/2011	25,4	64
Du 19/05 au 26/05/2011	25,0	66
Du 26/05 au 02/06/2011	25,6	65
Du 02/06 au 09/06/2011	25,5	66
Du 09/06 au 16/06/2011	25,2	66
Du 16/06 au 23/06/2011	25,4	66
Du 23/06 au 30/06/2011	25,9	70
Du 30/06 au 07/07/2011	25,7	70
Du 07/07 au 14/07/2011	25,7	70

2.3.1. Résultats obtenus en termes de débits

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

Les tableaux 2.3 et 2.4 présentent les résultats obtenus en termes de débits en début et fin de période d'échantillonnage et la comparaison des volumes calculés à partir des mesures manuelles de débits et récupérées via les fichiers édités par les préleveurs SYPAC à la fin de l'échantillonnage.

Au cours de la première semaine de fonctionnement, les préleveurs ont été arrêtés manuellement et donc les débits mesurés ne seront pas pris en compte lors de l'analyse des résultats en termes de débit. Il apparaît au travers de l'analyse des résultats obtenus qu'au cours des 40 prélèvements réalisés lors de la campagne estivale que pour 2 échantillonnages la dérive entre le début et la fin de l'échantillonnage est supérieure à la limite de 5% recommandée dans la norme NF EN 14662-1 (avec des valeurs de dérive de débit de 8,0% et 5,3%). Il est également à noter que les écarts entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur sont variables selon les voies des préleveurs et donc selon le RDM considéré. En effet :

- ✓ Pour la voie A du préleveur équipé d'une membrane Nafion, les écarts varient entre -4,3% et 7,2% et donc sont selon les semaines positifs ou négatifs par rapport à la valeur mesurée avec le débitmètre et prise comme référence
- ✓ Pour la voie B du préleveur équipé d'une membrane Nafion les écarts varient entre 3,3% et 7,5% et sont donc, quelle que soit la semaine, toujours positifs par rapport à la valeur mesurée avec le débitmètre et prise comme référence
- ✓ Pour la voie A du préleveur sans membrane Nafion, les écarts varient entre -0,7% et -6,9% et sont donc, quelle que soit la semaine, toujours négatifs par rapport à la valeur mesurée avec le débitmètre et prise comme référence
- ✓ Pour la voie B du préleveur sans membrane Nafion, les écarts varient entre -0,4 et -4,1% et sont donc, quelle que soit la semaine, toujours négatifs par rapport à la valeur mesurée avec le débitmètre et prise comme référence.

Ainsi, il apparaît que pour la voie B du préleveur équipé d'une membrane Nafion, un écart systématique positif est obtenu tandis que pour les voies A et B du préleveur SANS membrane Nafion, un écart systématique négatif est obtenu. Il est donc impératif lors de la mise en place de ce type de préleveur de vérifier le débit d'échantillonnage afin de bien s'assurer de la cohérence entre débit mesuré par le préleveur et le débit mesuré avec un débitmètre raccordé à l'étalon primaire national et ceci met en évidence l'importance d'assurer un raccordement régulier des RDM équipant les dispositifs de prélèvement afin de s'assurer de la justesse des débits régulés.

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

Tableau 2.3 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement et des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion sur le site de MADININAIR, campagne été (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv (mL/min) SYPAC Nafion voie A	Débit fin prlv (mL/min) SYPAC Nafion voie A	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Nafion Voie A	écart relatif entre début et fin prlv Sypac Nafion Voie A	volume total moyen "calculé" SYPAC Nafion (L)	Volume indiqué par le SYPAC Nafion Voie A (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
29 avril au 5 mai 2011	12,15	11,98	12,07	1,4%	84,7	95,4	-11,9%
5 au 12 mai 2011	11,98	12,97	12,47	-8,0%	125,0	116,3	7,2%
12 au 19 mai 2011	12,12	11,78	11,95	2,9%	111,4	116,3	-4,3%
19 au 26 mai 2011	12,09	11,90	12,00	1,6%	120,2	116,1	3,5%
26 mai au 2 juin 2011	12,03	11,88	11,95	1,3%	119,8	116,2	3,0%
2 au 9 juin 2011	11,93	11,91	11,92	0,2%	119,5	116,3	2,7%
9 au 16 juin 2011	11,91	11,69	11,80	1,9%	118,2	115,9	2,0%
16 au 23 juin 2011	11,46	11,71	11,58	-2,2%	116,1	116,3	-0,2%
23 au 30 juin 2011	11,99	11,64	11,82	3,0%	118,4	111,7	5,8%
30 juin au 7 juillet 2011	11,89	11,78	11,83	0,9%	118,6	116,3	1,9%
7 au 14 juillet 2011	12,00	11,79	11,89	1,8%	119,1	116,1	2,6%

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv (mL/min) SYPAC Nafion voie B	Débit fin prlv (mL/min) SYPAC Nafion voie B	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Nafion Voie B	écart relatif entre début et fin prlv Sypac Nafion Voie B	volume total moyen "calculé" SYPAC Nafion (L)	Volume indiqué par le SYPAC Nafion Voie B (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
29 avril au 5 mai 2011	12,33	12,13	12,23	1,6%	85,8	95,8	-11,0%
5 au 12 mai 2011	12,14	12,28	12,21	-1,1%	122,3	116,7	4,7%
12 au 19 mai 2011	12,30	11,92	12,11	3,2%	121,4	116,7	3,9%
19 au 26 mai 2011	12,21	12,07	12,14	1,2%	121,6	116,7	4,2%
26 mai au 2 juin 2011	12,26	12,09	12,17	1,4%	122,0	116,6	4,5%
2 au 9 juin 2011	12,18	12,11	12,15	0,6%	121,7	116,7	4,2%
9 au 16 juin 2011	12,18	11,97	12,08	1,7%	121,0	116,5	3,8%
16 au 23 juin 2011	12,14	11,95	12,04	1,5%	120,7	116,7	3,3%
23 au 30 juin 2011	12,25	11,88	12,07	3,0%	120,9	112,1	7,5%
30 juin au 7 juillet 2011	12,68	12,02	12,35	5,3%	123,8	116,7	5,9%
7 au 14 juillet 2011	12,27	12,07	12,17	1,7%	123,9	116,7	6,0%

Tableau 2.4 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement et des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion sur le site de MADININAIR, campagne été (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv (mL/min) SYPAC voie A	Débit fin prlv (mL/min) SYPAC voie A	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Voie A	écart relatif entre début et fin prlv SYPAC Voie A	volume total moyen "calculé" SYPAC Nafion (L)	Volume indiqué par le SYPAC Voie A (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
29 avril au 5 mai 2011	11,54	11,34	11,44	1,7%	80,3	93,6	-15,3%
5 au 12 mai 2011	11,41	11,21	11,31	1,8%	113,3	114,1	-0,7%
12 au 19 mai 2011	11,07	10,66	10,87	3,8%	108,9	114,1	-4,7%
19 au 26 mai 2011	10,91	10,78	10,84	1,2%	108,7	114,1	-4,9%
26 mai au 2 juin 2011	10,97	10,76	10,86	2,0%	108,9	114,1	-4,7%
2 au 9 juin 2011	10,85	10,78	10,81	0,7%	108,3	114,1	-5,2%
9 au 16 juin 2011	10,75	10,47	10,61	2,7%	106,3	113,9	-6,9%
16 au 23 juin 2011	10,80	10,56	10,68	2,2%	107,0	114,1	-6,5%
23 au 30 juin 2011	10,75	10,52	10,64	2,2%	106,6	109,6	-2,8%
30 juin au 7 juillet 2011	10,80	10,66	10,73	1,3%	107,5	114,1	-6,0%
7 au 14 juillet 2011	11,02	10,67	10,85	3,2%	108,7	114,1	-4,9%

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv (mL/min) SYPAC voie B	Débit fin prlv (mL/min) SYPAC voie B	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Voie B	écart relatif entre début et fin prlv SYPAC Voie B	volume total moyen "calculé" SYPAC (L)	Volume indiqué par le SYPAC Voie B (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
29 avril au 5 mai 2011	11,29	11,14	11,21	1,3%	78,7	93,9	-17,6%
5 au 12 mai 2011	11,20	11,13	11,17	0,7%	111,9	114,6	-2,4%
12 au 19 mai 2011	11,21	10,89	11,05	2,9%	110,7	114,6	-3,4%
19 au 26 mai 2011	11,10	11,09	11,09	0,1%	111,2	114,6	-3,0%
26 mai au 2 juin 2011	11,04	11,09	11,06	-0,5%	110,9	114,5	-3,2%
2 au 9 juin 2011	11,07	11,03	11,05	0,4%	110,8	114,6	-3,4%
9 au 16 juin 2011	11,07	10,80	10,94	2,5%	109,6	114,3	-4,2%
16 au 23 juin 2011	11,10	10,89	10,99	1,9%	110,2	114,6	-3,9%
23 au 30 juin 2011	11,05	10,83	10,94	2,0%	109,6	110,0	-0,4%
30 juin au 7 juillet 2011	11,05	10,92	10,98	1,2%	110,1	114,7	-4,1%
7 au 14 juillet 2011	11,14	10,81	10,98	2,9%	110,0	114,6	-4,1%

2.3.2. Résultats obtenus en termes de concentrations

2.3.2.1. Résultats obtenus pour le benzène

La figure 2.2 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage pour le benzène. Le tableau 2.5 résume l'ensemble des teneurs et des écarts observés au cours des onze semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madininair.

Les concentrations mesurées en benzène comprises entre 0,7 et 1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours des onze semaines d'observation.

Concernant les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur, ils ne dépassent pas 12,5% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et sont difficilement évaluables pour le préleveur SANS membrane Nafion car pour 8 prélèvements sur les 11, un seul tube a pu être analysé, les analyses de l'autre tube du préleveur ayant occasionné lors de l'injection l'arrêt du détecteur FID. Ceci indique donc que pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion, lors de deux prélèvements réalisés en parallèle, les écarts restent inférieurs à l'incertitude maximale tolérée sur la mesure du benzène qui est 25% et peuvent être expliqués en grande partie par l'incertitude qu'il convient d'associer à la teneur en benzène (évaluée à 10% pour une teneur de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour ce qui est du préleveur sans membrane Nafion, une possible explication à l'arrêt du FID occasionné lors de l'injection pourrait être une humidité trop forte présente sur le tube. Ce phénomène n'avait pas été observé lors de la campagne de 2010 et une modification de la ligne d'échantillonnage va être faite afin d'éviter la condensation de l'eau sur les parois du tube d'échantillonnage pouvant à terme entraîner des gouttelettes d'eau à l'intérieur du tube de la voie A1 du préleveur.

Les écarts entre les teneurs en benzène mesurées avec et sans membrane Nafion sont assez importants puisqu'ils peuvent atteindre 41% (et sont compris entre +23% et -41% pour les 11 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées). Cependant, à la différence de ce qui avait été observé lors de la campagne de 2010, les teneurs en benzène évaluées via le préleveur avec membrane Nafion ne sont pas systématiquement plus importantes que les teneurs évaluées via le préleveur non équipé d'une membrane Nafion. L'écart le plus important (41%) est observé lorsque les concentrations les plus faibles ont été mesurées (0,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le préleveur avec membrane Nafion et 1,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le préleveur sans membrane) et cet écart peut tout à fait s'expliquer par une contamination aléatoire du tube d'échantillonnage lors de sa mise en place sur le préleveur pendant 7 jours qui peut raisonnablement expliquer jusque 0,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'écart (Locoge et al., 2010). A la différence de ce qui avait été observé lors de la campagne 2010, il ne semble pas ici que pour l'ensemble des échantillonnages réalisés sur le site de Madininair, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène.

On peut néanmoins constater que les teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont systématiquement inférieures aux teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif (avec ou sans membrane Nafion).

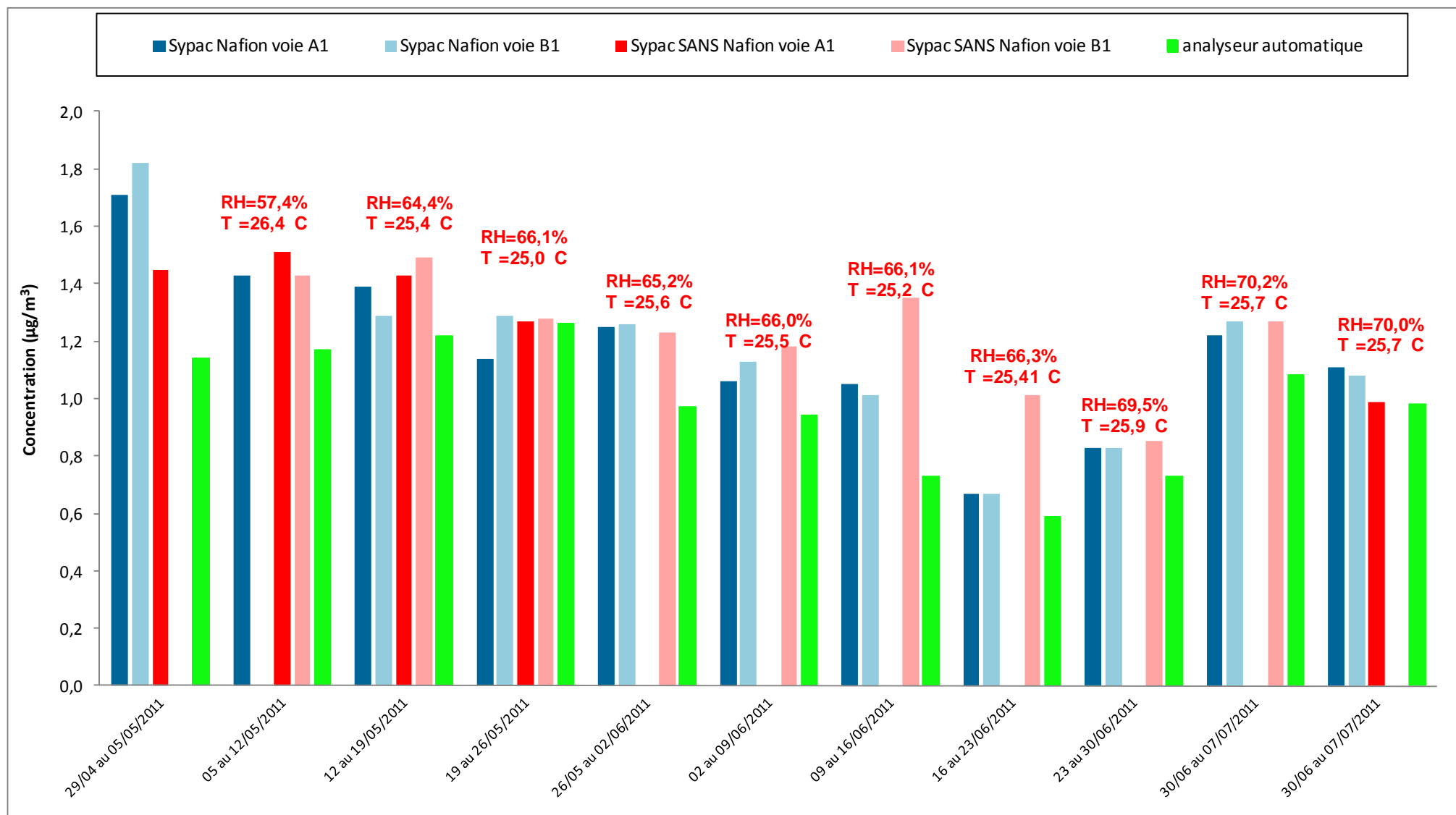


Figure 2.2 : comparaison des teneurs en BENZENE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC et via l'analyseur automatique sur le site de MADININAIR lors de la campagne été

Tableau 2.5 : comparaison des teneurs en BENZENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B), via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) et via analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne été

Préleveur/ Voie d'échantillonnage	Sypac LCSQA/EMD Nafion				Sypac LCSQA/EMD SANS Nafion				écart relatif des [benzène] entre les deux Sypac (%)	[benzène] analyseur automatique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart privt actif/analyseur automatique
	voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies	voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies			
29 avril au 5 mai 2011	1,71	1,82	1,76	-6,5%	1,45	pb. Tube	1,45	/	20%	1,14	43%
5 au 12 mai 2011	1,43	pb. Tube	1,43	/	1,51	1,43	1,47	5,4%	-3%	1,17	20%
12 au 19 mai 2011	1,39	1,29	1,34	7,4%	1,43	1,49	1,46	-3,9%	-8%	1,22	14%
19 au 26 mai 2011	1,14	1,29	1,22	-12,5%	1,27	1,28	1,28	-1,0%	-5%	1,26	-1%
26 mai au 2 juin 2011	1,25	1,26	1,26	-1,0%	pb. Tube	1,23	1,23	/	2%	0,97	25%
2 au 9 juin 2011	1,06	1,13	1,09	-6,6%	arrêt FID	1,18	1,18	/	-7%	0,94	18%
9 au 16 juin 2011	1,05	1,01	1,03	3,3%	arrêt FID	1,35	1,35	/	-27%	0,73	43%
16 au 23 juin 2011	0,67	0,67	0,67	-0,7%	arrêt FID	1,01	1,01	/	-41%	0,59	28%
23 au 30 juin 2011	0,83	0,83	0,83	0,7%	arrêt FID	0,85	0,85	/	-3%	0,73	14%
30 juin au 7 juillet 2011	1,22	1,27	1,25	-4,1%	arrêt FID	1,27	1,27	/	-2%	1,08	15%
7 au 14 juillet 2011	1,11	1,08	1,09	3,1%	0,99	arrêt FID	0,99	/	10%	0,98	8%

2.3.2.2. Résultats obtenus pour le toluène

De manière comparable à ce qui a été fait pour le benzène, la figure 2.3 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage et le tableau 2.6 présente la comparaison des teneurs mesurées pour le toluène au cours des onze semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madinair.

Les concentrations mesurées en toluène varient en moyenne sur 7 jours entre 3 et 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours des onze semaines d'observation.

Concernant les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur, ils ne dépassent pas 20% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et sont difficilement évaluables pour le préleveur SANS membrane Nafion car pour 8 prélèvements sur les 11, un seul tube a pu être analysé, les analyses de l'autre tube du préleveur ayant occasionné lors de l'injection l'arrêt du détecteur FID. Ceci indique donc que pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion, lors de deux prélèvements réalisés en parallèle, les écarts peuvent être expliqués en grande partie par l'incertitude qu'il convient d'associer à la teneur en toluène et évaluée à 14% (Locoge et al. 2008) (Locoge et al. 2009). Pour ce qui est du préleveur sans membrane Nafion, une possible explication à l'arrêt du FID occasionné lors de l'injection pourrait être une humidité trop forte présente sur le tube. Ce phénomène n'avait pas été observé lors de la campagne de 2010 et une modification de la ligne d'échantillonnage va être faite afin d'éviter la condensation de l'eau sur les parois du tube d'échantillonnage pouvant à terme entraîner des gouttelettes d'eau à l'intérieur du tube de la voie A1 du préleveur.

Les écarts entre les teneurs en toluène mesurées avec et sans membrane Nafion restent très limités puisqu'ils sont au maximum de 19% sauf pour un prélèvement pour lequel l'écart atteint 43% (et sont compris entre +19% et -11% pour les 11 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées). L'écart le plus important (43%) est observé lorsque les concentrations sont assez moyennes ($5,44\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le préleveur avec membrane Nafion et $3,52\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le préleveur sans membrane) et cet écart est assez difficilement expliquable. En cohérence avec ce qui avait été observé lors de la campagne 2010, il ne semble pas que, pour l'ensemble des échantillonnages réalisés sur le site de Madinair, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du toluène.

A la différence de ce qui a été mesuré pour le benzène, on peut constater que les teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont assez cohérentes avec les teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif (avec ou sans membrane Nafion) et aucune tendance systématique n'a été observée.

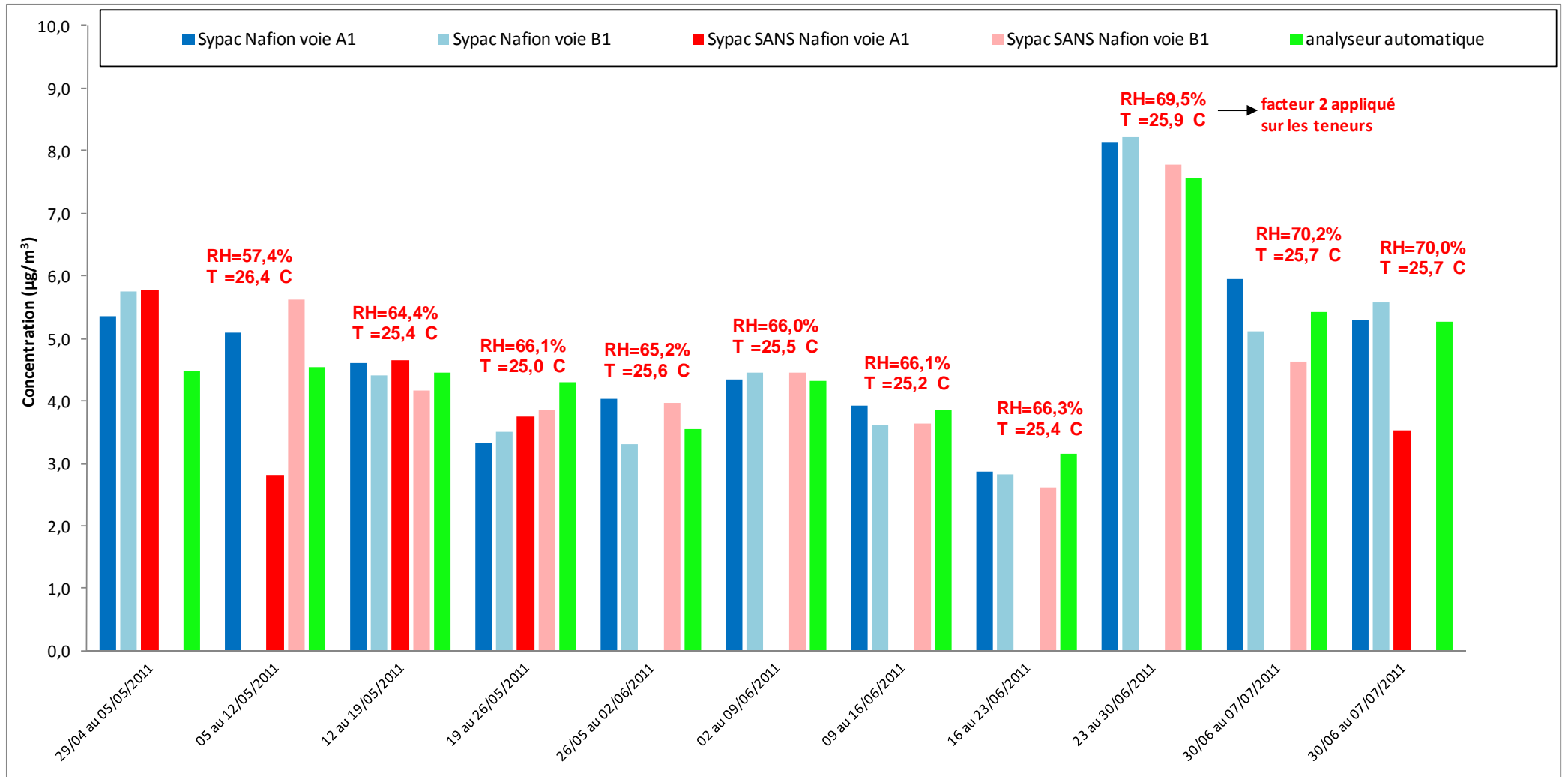


Figure 2.3 : comparaison des teneurs en TOLUENE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC et via l'analyseur automatique sur le site de MADININAIIR lors de la campagne été

Tableau 2.6 : comparaison des teneurs en TOLUENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B), via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) et via analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne été

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Sypac LCSQA/EMD Nafion				Sypac LCSQA/EMD SANS Nafion				écart relatif des [toluène] entre les deux Sypac (%)	[toluène] analyseur automatique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart privt actif/analyseur automatique
	voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies	voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies			
29 avril au 5 mai 2011	5,35	5,75	5,55	-7,2%	5,77	pb. Tube	5,77	/	-4%	4,47	23%
5 au 12 mai 2011	5,09	pb. Tube	5,09	/	2,80	5,62	4,21	-67,2%	19%	4,55	-1%
12 au 19 mai 2011	4,61	4,41	4,51	4,4%	4,66	4,16	4,41	11,5%	2%	4,45	0%
19 au 26 mai 2011	3,32	3,50	3,41	-5,1%	3,76	3,85	3,80	-2,3%	-11%	4,30	-18%
26 mai au 2 juin 2011	4,03	3,30	3,67	20,0%	pb. Tube	3,98	3,98	/	-8%	3,54	6%
2 au 9 juin 2011	4,35	4,45	4,40	-2,4%	arrêt FID	4,46	4,46	/	-1%	4,33	2%
9 au 16 juin 2011	3,92	3,62	3,77	8,1%	arrêt FID	3,63	3,63	/	4%	3,87	-4%
16 au 23 juin 2011	2,86	2,82	2,84	1,3%	arrêt FID	2,60	2,60	/	9%	3,16	-14%
23 au 30 juin 2011	16,24	16,43	16,33	-1,2%	arrêt FID	15,56	15,56	/	5%	7,55	72%
30 juin au 7 juillet 2011	5,95	5,11	5,53	15,1%	arrêt FID	4,63	4,63	/	18%	5,43	-4%
7 au 14 juillet 2011	5,30	5,57	5,44	-5,1%	3,52	arrêt FID	3,52	/	43%	5,27	-9%

2.4. Campagne de terrain hivernale sur le site de Madininair

Le site de mesure pour mener cette campagne hivernale est le même que celui ayant accueilli la campagne estivale c'est-à-dire la station « Bishop » (sud de Fort de France). A noter qu'à partir de la troisième semaine de campagne, Madininair a reçu le préleveur TERA qui avait été commandé et donc ce préleveur a été placé en parallèle avec les deux autres préleveurs. Il est également important de signaler qu'à compter de la semaine 7 le préleveur équipé d'une membrane Nafion est tombé en panne mais cependant la campagne a été poursuivie 5 semaines supplémentaires afin de permettre de tirer des conclusions fiables à partir des mesures en parallèle des deux préleveurs sans membrane Nafion (LCSQA/EMD et MADININAIR) et de l'analyseur automatique. Pour les deux autres préleveurs, sur l'ensemble de la campagne aucun problème de programmation ou de fonctionnement n'a été rencontré.

Les conditions météorologiques moyennes lors des 11 semaines de mise en place des préleveurs et analyseur sur le site d'étude ont bien été en accord avec ce qui était attendu (cf tableau 2. 7) à savoir taux d'humidité et températures élevés. En effet, en moyenne sur 7 jours (durée d'échantillonnage sur les tubes d'adsorbant), la température minimale a été de 24,7°C et l'humidité relative minimale de 58% sauf pour la semaine du 24 novembre au 1^{er} décembre 2011 pour laquelle la température moyenne a été de 23,5°C mais l'humidité moyenne de 51%.

Tableau 2. 7 : Conditions environnementales lors de l'étude sur le site de MADININAIR en période hivernale

Date d'échantillonnage	Température moyenne (°C)	RH moyen (%)
Du 24/11 au 01/12/2011	23,5	51
Du 01/12 au 08/12/2011	24,7	74
Du 08/12 au 15/12/2011	25,0	72
Du 15/12 au 22/12/2011	25,0	63
Du 22/12 au 29/12/2011	25,6	63
Du 29/12/2011 au 05/01/2012	25,4	64
Du 05/01 au 12/01/2012	25,5	61
Du 26/01 au 02/02/2012	25,5	58
Du 02/02 au 09/02/2012	25,3	62
Du 16/02 au 23/02/2012	25,5	59
Du 01/03 au 08/03/2012	24,9	63

2.4.1. Résultats obtenus en termes de débits

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

Les tableaux 2.8, 2.9 et 2.10 présentent les résultats obtenus en termes de débits en début et fin de période d'échantillonnage et la comparaison des volumes calculés à partir des mesures manuelles de débits et récupérées via les fichiers édités par les préleveurs SYPAC à la fin de l'échantillonnage.

Pour la semaine de 1^{er} au 8 décembre, il n'a pas été possible de mesurer le débit à la fin des prélèvements et donc les résultats de la comparaison du volume indiqué par le préleveur avec le volume total moyen qui peut être mesuré à partir des mesures dans ce cas mesuré uniquement en début de prélèvement seront à prendre avec précaution. De manière générale, un seul problème en termes de fonctionnement du logiciel a été rencontré sur le préleveur SYPAC MADININAIR au cours de la semaine du 22 au 29 décembre 2011 sans qu'une explication puisse être apportée.

Il apparaît au travers de l'analyse des résultats obtenus qu'au cours des 46 prélèvements pour lesquels des mesures en début et fin de prélèvements ont été réalisés lors de la campagne hivernale, que pour 1 échantillonnage la dérive entre le début et la fin de l'échantillonnage est supérieure à la limite de 5% recommandée dans la norme NF EN 14662-1 (avec des valeurs de dérive de débit de 7,1%). Il est également à noter que les écarts entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur sont variables selon les voies des préleveurs et donc selon le RDM considéré. En effet :

- ✓ Pour les voies A et B du préleveur SYPAC/EMD équipé d'une membrane Nafion, les écarts varient pour la voie A entre 4,9% et 55% et pour la voie B entre 3,1% et 35%. Ainsi quelle que soit la semaine, les volumes indiqués par le préleveur sont toujours supérieurs aux volumes mesurés avec le débitmètre et pris comme référence. De plus il semblerait que lors de la semaine du 15 au 22 décembre, il y ait eu un problème de prélèvement occasionnant un volume significativement prélevé plus faible. Il conviendra de prendre avec précaution les teneurs évalués à partir de ces prélèvements
- ✓ Pour les voies A et B du préleveur SYPAC/EMD sans membrane Nafion, les écarts varient pour la voie A entre 1,3% et -4,9% et pour la voie B entre -1,3% et -3,8% avec pour 19 des 20 prélèvements des écarts toujours négatifs révélateurs de volumes indiqués par le préleveur toujours supérieurs aux volumes mesurés avec le débitmètre et pris comme

référence. Cependant ces écarts restent toujours inférieurs à 5% indiquant une relativement bonne cohérence entre les indications rapportés par les RDM équipant le préleveur et le débitmètre de référence

- ✓ Pour les voies A et la voie B du préleveur SYPAC/MADININAIR sans membrane Nafion, les écarts varient pour la voie A entre -1,4% et 5,0% et pour la voie B entre -1,1% et 16,4% avec pour 18 des 20 prélèvements des écarts toujours négatifs révélateurs de volumes indiqués par le préleveur sont en grande majorité supérieurs aux volumes mesurés avec le débitmètre et pris comme référence. Cependant ces écarts restent, sauf pour une semaine, inférieurs à 5% indiquant une relativement bonne cohérence entre les indications rapportés par les RDM équipant le préleveur et le débitmètre de référence. Par ailleurs, il apparaît que lors de la semaine du 5 au 12 janvier 2012, un volume plus faible ait été mesuré par le préleveur MADININAIR. Cet écart pourrait être lié à une modification temporaire du débit d'échantillonnage du préleveur (sans doute lié à un problème de pompe car observé sur les deux voies). Ce comportement n'ayant été observé qu'une seule fois, une analyse fine n'a pas été réalisée. Cependant, ce type d'information est particulièrement utile lors du calcul des concentrations et ne peut pas être dispensable sans un relevé régulier à la fois des débits mais aussi des événements ayant eu lieu sur le préleveur lors de la semaine d'échantillonnage.

De manière générale, il apparaît que pour les voies A et B du préleveur SYPAC/EMD sans membrane Nafion, à une exception près, un écart systématique négatif soit obtenu ; de même pour les voies A et B du préleveur SYPAC/MADININAIR sans membrane Nafion, à deux prélèvements près, un écart systématique négatif est également obtenu. Il est donc impératif lors de la mise en place de ce type de préleveur de vérifier le débit d'échantillonnage afin de bien s'assurer de la cohérence entre débit mesuré par le préleveur et le débit mesuré avec un débitmètre raccordé à l'étalon primaire national et ceci met en évidence l'importance d'assurer un raccordement régulier des RDM équipant les dispositifs de prélèvement afin de s'assurer de la justesse des débits régulés.

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

Tableau 2. 8 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement et des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur SYPAC LCSQA/EMD équipé d'une membrane Nafion sur le site de MADININAIR, campagne hiver (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlvt (mL/min) SYPAC Nafion voie A	Débit fin prlvt (mL/min) SYPAC Nafion voie A	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Nafion Voie A	écart relatif entre début et fin prlvt Sypac Nafion Voie A	volume total moyen "calculé" SYPAC Nafion (L)	Volume indiqué par le SYPAC Nafion Voie A (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
24 NOV AU 1 DEC 2011	12,30	12,07	12,18	1,9%	122,1	116,3	4,9%
1 AU 8 DEC 2011	12,25				122,7	116,3	5,4%
8 AU 15 DEC 2011	12,06	11,98	12,02	0,6%	120,8	102,3	16,6%
15 AU 22 DEC 2011	12,02	11,80	11,91	1,8%	119,4	67,8	55,2%
22 AU 29 DEC 2011	12,13	12,15	12,14	-0,1%	121,6	116,3	4,5%
29 DEC 2011 AU 5 JANV 2012	12,28	12,16	12,22	1,0%	122,4	116,3	5,2%
5 AU 12 JANV 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	
26 JANV AU 2 FEV 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	
2 AU 9 FEV 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	
16 AU 23 FEV 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	
1 AU 8 MARS 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlvt (mL/min) SYPAC Nafion voie B	Débit fin prlvt (mL/min) SYPAC Nafion voie B	Débit "mesuré" moyen (mL/min) SYPAC Nafion Voie B	écart relatif entre début et fin prlvt Sypac Nafion Voie B	volume total moyen "calculé" SYPAC Nafion (L)	Volume indiqué par le SYPAC Nafion Voie B (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC"
24 NOV AU 1 DEC 2011	12,27	12,05	12,16	1,7%	121,8	116,8	4,2%
1 AU 8 DEC 2011	12,29				123,2	116,8	5,3%
8 AU 15 DEC 2011	12,11	11,94	12,02	1,4%	120,5	116,8	3,1%
15 AU 22 DEC 2011	12,25	12,01	12,13	1,9%	121,5	85,0	35,4%
22 AU 29 DEC 2011	12,19	12,30	12,25	-0,9%	122,7	116,8	4,9%
29 DEC 2011 AU 5 JANV 2012	12,45	12,15	12,30	2,4%	123,3	116,8	5,3%
5 AU 12 JANV 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	
26 JANV AU 2 FEV 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	
2 AU 9 FEV 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	
16 AU 23 FEV 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	
1 AU 8 MARS 2012	PANNE	PANNE	PANNE		PANNE	PANNE	

**Tableau 2. 9 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement
et des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur
SYPAC LCSQA/EMD SANS membrane Nafion sur le site de MADININAIR, campagne hiver (Résultats des Voies A et B)**

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD voie A (mL/min)	Débit fin prlv SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD voie A (mL/min)	Débit "mesuré" moyen SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD Voie A (mL/min)	écart relatif entre début et fin prlv SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD Voie A	volume total moyen "calculé" SYPAC Sans Nafion LCSQA/EMD (L)	Volume indiqué par le SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD Voie A (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD"
24 NOV AU 1 DEC 2011	11,37	10,85	11,11	4,7%	111,3	114,1	-2,5%
1 AU 8 DEC 2011	10,93				109,5	114,1	-4,1%
8 AU 15 DEC 2011	11,04	10,81	10,92	2,1%	109,5	114,1	-4,2%
15 AU 22 DEC 2011	11,01	10,82	10,91	1,7%	109,4	114,1	-4,3%
22 AU 29 DEC 2011	11,02	11,12	11,07	-0,9%	110,9	114,3	-3,0%
29 DEC 2011 AU 5 JANV 2012	11,15	10,98	11,06	1,5%	110,9	114,1	-2,9%
5 AU 12 JANV 2012	11,22	10,94	11,08	2,5%	111,0	114,3	-2,9%
26 JANV AU 2 FEV 2012	11,13	11,94	11,54	-7,1%	115,6	114,1	1,3%
2 AU 9 FEV 2012	11,12	10,93	11,02	1,7%	110,4	114,1	-3,3%
16 AU 23 FEV 2012	11,04	11,17	11,10	-1,1%	111,3	114,1	-2,6%
1 AU 8 MARS 2012	10,85	10,85	10,85	0,0%	109,3	114,9	-4,9%

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD voie B (mL/min)	Débit fin prlv SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD voie B (mL/min)	Débit "mesuré" moyen SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD Voie B (mL/min)	écart relatif entre début et fin prlv SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD Voie B	volume total moyen "calculé" SYPAC Sans Nafion LCSQA/EMD (L)	Volume indiqué par le SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD Voie B (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC sans Nafion LCSQA/EMD"
24 NOV AU 1 DEC 2011	11,48	11,06	11,27	3,8%	112,9	114,6	-1,4%
1 AU 8 DEC 2011	11,19				112,1	114,6	-2,2%
8 AU 15 DEC 2011	11,25	11,05	11,15	1,7%	111,7	114,6	-2,5%
15 AU 22 DEC 2011	11,41	11,18	11,29	2,1%	113,2	114,7	-1,4%
22 AU 29 DEC 2011	11,22	11,22	11,22	0,0%	112,4	114,7	-2,0%
29 DEC 2011 AU 5 JANV 2012	11,32	11,06	11,19	2,4%	112,1	114,6	-2,2%
5 AU 12 JANV 2012	11,23	11,07	11,15	1,5%	111,7	114,7	-2,6%
26 JANV AU 2 FEV 2012	11,38	11,19	11,28	1,7%	113,1	114,6	-1,3%
2 AU 9 FEV 2012	11,23	11,05	11,14	1,7%	111,6	114,6	-2,6%
16 AU 23 FEV 2012	11,24	11,28	11,26	-0,3%	112,8	114,7	-1,7%
1 AU 8 MARS 2012	10,95	11,06	11,00	-1,0%	110,9	115,2	-3,8%

Tableau 2. 10 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement et des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur SYPAC MADININAIR SANS membrane Nafion sur le site de MADININAIR, campagne hiver (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prtvt SYPAC sans Nafion MADININAIR voie A (mL/min)	Débit fin prtvt SYPAC sans Nafion MADININAIR voie A (mL/min)	Débit "mesuré" moyen SYPAC sans Nafion MADININAIR Voie A (mL/min)	écart relatif entre début et fin prtvt SYPAC sans Nafion MADININAIR Voie A	volume total moyen "calculé" SYPAC Sans Nafion MADININAIR (L)	Volume indiqué par le SYPAC sans Nafion MADININAIR Voie A (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC sans Nafion MADININAIR"
24 NOV AU 1 DEC 2011							
1 AU 8 DEC 2011							
8 AU 15 DEC 2011	11,05	10,85	10,95	1,9%	109,7	111,2	-1,4%
15 AU 22 DEC 2011	11,01	10,85	10,93	1,5%	109,5	112,0	-2,2%
22 AU 29 DEC 2011	11,11	pb. Logiciel			111,3		
29 DEC 2011 AU 5 JANV 2012	11,24	10,89	11,07	3,2%	110,9	112,0	-1,0%
5 AU 12 JANV 2012	11,09	10,96	11,02	1,2%	110,5	105,1	5,0%
26 JANV AU 2 FEV 2012	11,11	10,89	11,00	2,0%	110,2	112,2	-1,7%
2 AU 9 FEV 2012	11,12	10,92	11,02	1,9%	110,4	111,9	-1,4%
16 AU 23 FEV 2012	11,00	10,83	10,91	1,5%	109,3	112,1	-2,5%
1 AU 8 MARS 2012	10,92	10,80	10,86	1,0%	109,5	112,6	-2,8%

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prtvt SYPAC sans Nafion MADININAIR voie B (mL/min)	Débit fin prtvt SYPAC sans Nafion MADININAIR voie B (mL/min)	Débit "mesuré" moyen SYPAC sans Nafion MADININAIR Voie B (mL/min)	écart relatif entre début et fin prtvt SYPAC sans Nafion MADININAIR Voie B	volume total moyen "calculé" SYPAC Sans Nafion MADININAIR (L)	Volume indiqué par le SYPAC sans Nafion MADININAIR Voie B (L)	écart relatif entre débit "calculé" et débit "SYPAC sans Nafion MADININAIR"
24 NOV AU 1 DEC 2011							
1 AU 8 DEC 2011							
8 AU 15 DEC 2011	11,09	10,88	10,99	1,9%	110,1	111,3	-1,1%
15 AU 22 DEC 2011	11,12	10,96	11,04	1,5%	110,6	112,1	-1,3%
22 AU 29 DEC 2011	10,91	pb. Logiciel			109,3		
29 DEC 2011 AU 5 JANV 2012	11,01	10,92	10,97	0,8%	109,9	112,1	-2,0%
5 AU 12 JANV 2012	11,07	10,81	10,94	2,3%	109,6	93,1	16,4%
26 JANV AU 2 FEV 2012	11,13	10,83	10,98	2,7%	110,0	112,2	-1,9%
2 AU 9 FEV 2012	11,16	10,86	11,01	2,7%	110,3	111,9	-1,5%
16 AU 23 FEV 2012	11,02	10,96	10,99	0,5%	110,1	112,1	-1,8%
1 AU 8 MARS 2012	10,95	10,75	10,85	1,8%	109,4	112,6	-2,9%

2.4.2. Résultats obtenus en termes de concentrations

En premier lieu, il convient de rappeler ici que lors de la campagne estivale, des difficultés analytiques ont été rencontrées lors de l'analyse des tubes échantillonnés via le préleveur sans utilisation de la membrane Nafion tandis que pour les tubes échantillonnés via le préleveur avec membrane Nafion, aucun problème d'analyse n'était apparu.

L'explication à cette observation a été apportée lors de la mise en œuvre de la campagne hivernale : les difficultés analytiques rencontrées étaient liées à la présence en quantité importante d'eau dans l'un des tubes échantillonné avec l'utilisation du préleveur, quantité importante d'eau liée à la ligne d'échantillonnage. Une modification de la ligne d'échantillonnage lors de la campagne hivernale a permis l'analyse de l'ensemble des tubes échantillonnés quel que soit le préleveur (avec ou sans membrane) sans aucune difficulté.

2.4.2.1. Résultats obtenus pour le benzène

Ces résultats ont été présentés en deux parties. Dans un premier temps les résultats comparatifs entre le préleveur SYPAC/EMD avec membrane Nafion et le préleveur SYPAC/EMD sans membrane Nafion ont été présentés afin d'évaluer l'influence de la mise en place de la membrane sur la teneur mesurée en benzène. Dans un deuxième temps l'AASQA MADININAIR ayant reçu un préleveur commandé chez TERA Environnement, il a été jugé judicieux de vérifier la cohérence des teneurs mesurés à l'aide de deux préleveurs identiques en termes de conception.

En premier lieu, il est important de noter que les teneurs mesurées en benzène sont particulièrement faibles, entre 0,8 et 2,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours de 11 semaines de mesure, c'est-à-dire à des niveaux de concentration particulièrement bas pour lesquels la mesure du benzène par une mesure de référence telle que l'échantillonnage actif n'est pas demandé selon les exigences de la directive et où une évaluation des teneurs par estimation objective est suffisante.

- **Comparaison entre préleveurs avec et sans membrane Nafion**

La figure 2.4 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage pour le benzène lors de la campagne hivernale. Le tableau 2.11 résume l'ensemble des teneurs et des écarts observés au cours des six semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madininair, le préleveur LCSQA/EMD avec membrane Nafion étant tombé en panne au cours de la septième semaine.

Concernant les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur, ils ne dépassent pas 8% pour le préleveur LCSQA/EMD équipé d'une membrane Nafion mais atteignent 23% pour le préleveur LCSQA/EMD SANS membrane Nafion. Il semblerait donc que la mise en place d'une membrane Nafion lors de l'échantillonnage de l'air permette une meilleure adsorption du benzène et ainsi ait pour conséquence une meilleure répétabilité.

Contrairement à ce qui avait été observés au cours de la campagne estivale, les écarts entre les teneurs en benzène mesurées avec et sans membrane Nafion restent relativement faibles (au regard également des teneurs mesurées faibles) puisqu'ils varient entre -21 et +15% au cours des 6 semaines de mesures en parallèle. A noter que pour la campagne hivernale comme pour la campagne estivale, et contrairement à ce qui avait été observé lors de la campagne de 2010, les teneurs en benzène évaluées via le préleveur avec membrane Nafion ne sont pas systématiquement plus importantes que les teneurs évaluées via le préleveur non équipé d'une membrane Nafion. Ainsi il apparaît, à la différence de ce qui avait été observé lors de la campagne 2010, que pour l'ensemble des échantillonnages réalisés sur le site de Madininair, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'affecte de manière significative la mesure du benzène mais il semble que les mesures en parallèle présentent des écarts plus faibles et donc que la mise en place de la membrane améliore la reproductibilité de la mesure du benzène.

Cependant, on peut constater que les teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont systématiquement inférieures aux teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif (avec ou sans membrane Nafion). Aucune explication à cette observation n'a pu être apportée à ce jour.

- **Comparaison entre deux préleveurs sans membrane Nafion (LCSQA/EMD et MADININAIR)**

Le préleveur de MADININAIR est une version plus récente que le préleveur EMD et l'échantillonnage se fait du bas vers le haut du tube lorsque ce dernier est en position d'échantillonnage sur le préleveur MADININAIR alors que dans le cas du préleveur EMD, l'échantillonnage a lieu du haut vers le bas du tube lorsque ce dernier est en position d'échantillonnage sur le préleveur. Lors de l'analyse des tubes ce changement de configuration n'ayant pas été pris en considération, l'ensemble des tubes échantillonnés via le préleveur EMD a bien été désorbé dans le sens contraire de l'échantillonnage comme cela doit être fait MAIS Pour les tubes échantillonnés via le préleveur MADININAIR un des deux tubes a été désorbé dans le sens inverse de l'échantillonnage et un tube a été désorbé dans le même sens que l'échantillonnage et ce pendant 3 semaines jusqu'à ce qu'une vérification du sens d'échantillonnage soit faite sur le site lors de l'intervention hebdomadaire. Les résultats obtenus confirment bien que des teneurs supérieures en benzène sont mesurées si le tube est thermodésorbé dans le sens de l'échantillonnage, ce qui est cohérent avec ce qui avait été obtenu lors d'une précédente étude LCSQA. Par conséquent les résultats obtenus sur l'un des deux tubes sur le préleveur MADININAIR lors des trois premières semaines d'échantillonnage ne sont pas pris en considération lors de l'interprétation des résultats.

La figure 2.5 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage sur les deux préleveurs sans membrane Nafion pour le benzène lors de la campagne hivernale. Le tableau 2.12 résume l'ensemble des teneurs et des écarts observés au cours des neuf semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madininair.

Concernant les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur, ils sont du même ordre de grandeur pour les deux préleveurs puisqu'ils ne dépassent pas 23% pour le préleveur EMD/LCSQA et 18% pour le préleveur MADININAIR et sont sensiblement supérieurs à ce qui a été obtenu sur le préleveur LCSQA/EMD équipé d'une membrane Nafion.

Les écarts entre les teneurs en benzène mesurées par les deux préleveurs restent relativement faibles puisqu'ils varient entre -20% et +6% au cours de 9 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées. Ces écarts peuvent être considérés comme faibles au vu des teneurs mesurées qui n'ont pas excédées $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ et sont tout à fait en cohérence avec l'incertitude qui peut être associée à la mesure du benzène et qui a été à 10% pour une teneur de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Comme précédemment, on peut néanmoins constater que les teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont systématiquement inférieures aux teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif avec les deux préleveurs.

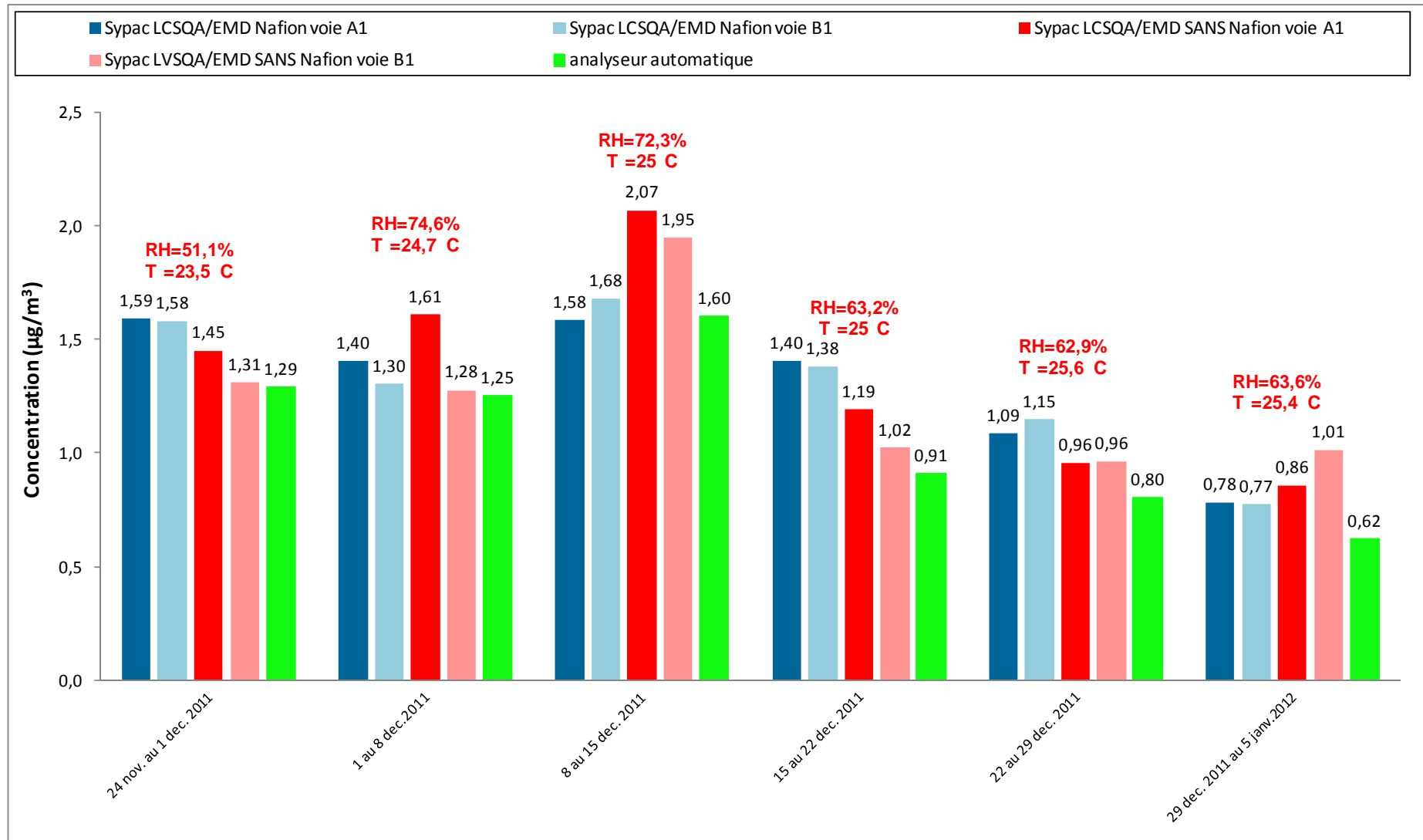


Figure 2.4 : comparaison des teneurs en benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC LCSQA/EMD avec et sans membrane Nafion et via l'analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne hiver

Tableau 2.11 : comparaison des teneurs en BENZENE mesurées via le préleveur SYPAC LCSQA/EMD équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B), via le préleveur LCSQA/EMD SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) et via analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne hiver

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Sypac LCSQA/EMD Nafion				Sypac LCSQA/EMD SANS Nafion				écart relatif des [benzène] entre les deux Sypac (%)	[benzène] analyseur automatique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart prltv actif/ analyseur automatique
	voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies	voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies			
24 Nov. au 1 dec. 2011	1,59	1,58	1,59	0,6%	1,45	1,31	1,38	10,1%	14%	1,29	14%
1 au 8 dec.2011	1,40	1,30	1,35	7,5%	1,61	1,28	1,44	22,9%	-6%	1,25	11%
8 au 15 dec. 2011	1,58	1,68	1,63	-5,8%	2,07	1,95	2,01	6,1%	-21%	1,60	13%
15 au 22 dec. 2011	1,40	1,38	1,39	1,8%	1,19	1,02	1,11	15,3%	23%	0,91	31%
22 au 29 dec. 2011	1,09	1,15	1,12	-5,4%	0,96	0,96	0,96	-0,5%	15%	0,80	26%
29 dec. 2011 au 5 janv.2012	0,78	0,77	0,78	1,0%	0,86	1,01	0,94	-16,7%	-18%	0,62	32%
5 au 12 janv.2012	panne	panne	/	/	1,18	1,25	1,21	-5,7%	/	0,93	26%
26 janv. au 2 fev. 2012	panne	panne	/	/	1,05	0,98	1,01	7,2%	/	0,74	31%
2 au 9 fev. 2012	panne	panne	/	/	0,98	1,13	1,06	-14,4%	/	0,85	22%
16 au 23 fev. 2012	panne	panne	/	/	1,47	1,58	1,52	-7,0%	/	1,13	29%
1 au 8 mars 2012	panne	panne	/	/	0,90	0,80	0,85	11,0%	/	0,68	22%

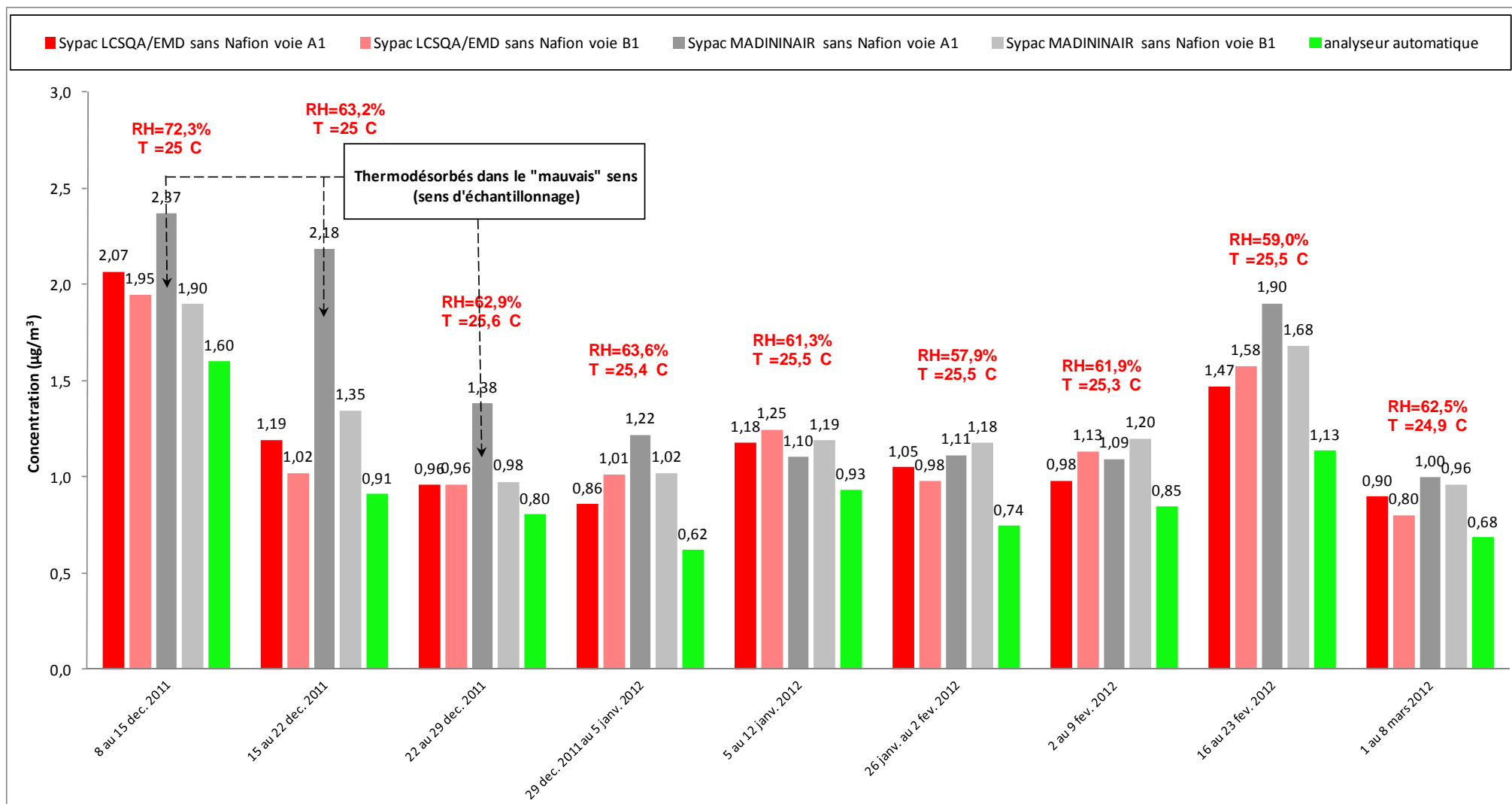


Figure 2.5 : comparaison des teneurs en BENZENE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation de deux préleveurs SYPAC sans membrane Nafion LCSQA/EMD et MADININAIR et via l'analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne hiver

Tableau 2.12 : comparaison des teneurs en BENZENE mesurées via le préleveur SYPAC LCSQA/EMD SANS membrane Nafion (Voies A et B), via le préleveur MADININAIR SANS membrane Nafion (Voies A et B) et via analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne hiver

Préleveur/ Voie d'échantillonnage	Sypac LCSQA/EMD sans Nafion				Sypac MADININAIR sans Nafion				écart relatif des [benzène] entre les deux Sypac (%)	[benzène] analyseur automatique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart prtvt actif/analyseur automatique
	voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] moyen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies	voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] moyen ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies			
Période d'observation											
24 Nov. au 1 dec. 2011	1,45	1,31	1,38	10,1%	non disponible	non disponible	/	/	/	1,29	7%
1 au 8 dec.2011	1,61	1,28	1,44	22,9%	non disponible	non disponible	/	/	/	1,25	14%
8 au 15 dec. 2011	2,07	1,95	2,01	6,1%	2,37*	1,90	1,90	/	6%	1,60	21%
15 au 22 dec. 2011	1,19	1,02	1,11	15,3%	2,18*	1,35	1,35	/	-20%	0,91	26%
22 au 29 dec. 2011	0,96	0,96	0,96	-0,5%	1,38*	0,98	0,98	/	-2%	0,80	18%
29 dec. 2011 au 5 janv. 2012	0,86	1,01	0,94	-16,7%	1,22	1,02	1,12	17,9%	-9%	0,62	50%
5 au 12 janv. 2012	1,18	1,25	1,21	-5,7%	1,10	1,19	1,15	-7,5%	2%	0,93	23%
26 janv. au 2 fev. 2012	1,05	0,98	1,01	7,2%	1,11	1,18	1,15	-5,4%	-15%	0,74	37%
2 au 9 fev. 2012	0,98	1,13	1,06	-14,4%	1,09	1,20	1,15	-9,2%	-13%	0,85	26%
16 au 23 fev. 2012	1,47	1,58	1,52	-7,0%	1,90	1,68	1,79	12,4%	-10%	1,13	38%
1 au 8 mars 2012	0,90	0,80	0,85	11,0%	1,00	0,96	0,98	3,5%	-12%	0,68	29%

*Valeur non prise en compte dans l'exploitation des résultats

2.4.2.2. Résultats obtenus pour le toluène

Comme pour le benzène, ces résultats ont été présentés en deux parties. Dans un premier temps, les résultats comparatifs entre le préleveur SYPAC/EMD avec membrane Nafion et le préleveur SYPAC/EMD sans membrane Nafion ont été présentés afin d'évaluer l'influence de la mise en place de la membrane sur la teneur mesurée en toluène. Dans un deuxième temps, les résultats comparatifs entre deux préleveurs SYPAC de même conception le préleveur EMD et le préleveur MADININAIR ont été présentés afin de vérifier la cohérence des teneurs mesurés en toluène à l'aide de deux préleveurs identiques.

En premier lieu, il est important de noter que les teneurs mesurées en toluène sont sensiblement plus élevées que les teneurs en benzène (entre 3 et $7,4\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours de 11 semaines de mesure), ce qui est en cohérence avec ce qui est habituellement observé en site urbain.

- **Comparaison entre préleveurs avec et sans membrane Nafion**

De manière comparable à ce qui a été fait pour le benzène, la figure 2.6 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage et le tableau 2.13 présente la comparaison des teneurs mesurées pour le toluène au cours des six semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madininair.

Concernant les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur, ils sont globalement supérieurs pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion (atteignant 32%) que pour le préleveur SANS membrane Nafion (se limitant à 22%). Ce résultat est sensiblement différent de ce qui a été obtenu pour le benzène. Néanmoins, de manière générale les écarts observés peuvent être expliqués en grande partie par l'incertitude qu'il convient d'associer à la teneur en toluène et évaluée à 14% (Locoge et al. 2008) (Locoge et al. 2009), à l'exception d'un seul prélèvement (celui pour lequel l'écart entre les deux voies atteint 32%).

Les écarts entre les teneurs en toluène mesurées avec et sans membrane Nafion restent très limités puisqu'ils sont au maximum de 7% (et sont compris entre +6% et -7% pour les 6 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées). En cohérence avec ce qui avait été observé lors de la campagne 2010 et lors de la campagne été 2011, il ne semble pas ici que la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du toluène.

Pour ce qui est des écarts entre les teneurs mesurées par échantillonnage actif sur 7 jours et par analyseur automatique (2 mesures/heure), à la différence de ce qui a été mesuré pour le benzène, on peut constater que les teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont assez cohérentes avec les teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif (avec ou sans membrane Nafion) puisque les écarts restent inférieurs à 15% et aucune tendance systématique n'a été observée mais il est important de rappeler que les concentrations mesurées sont environ 3 fois plus importantes en toluène qu'en benzène.

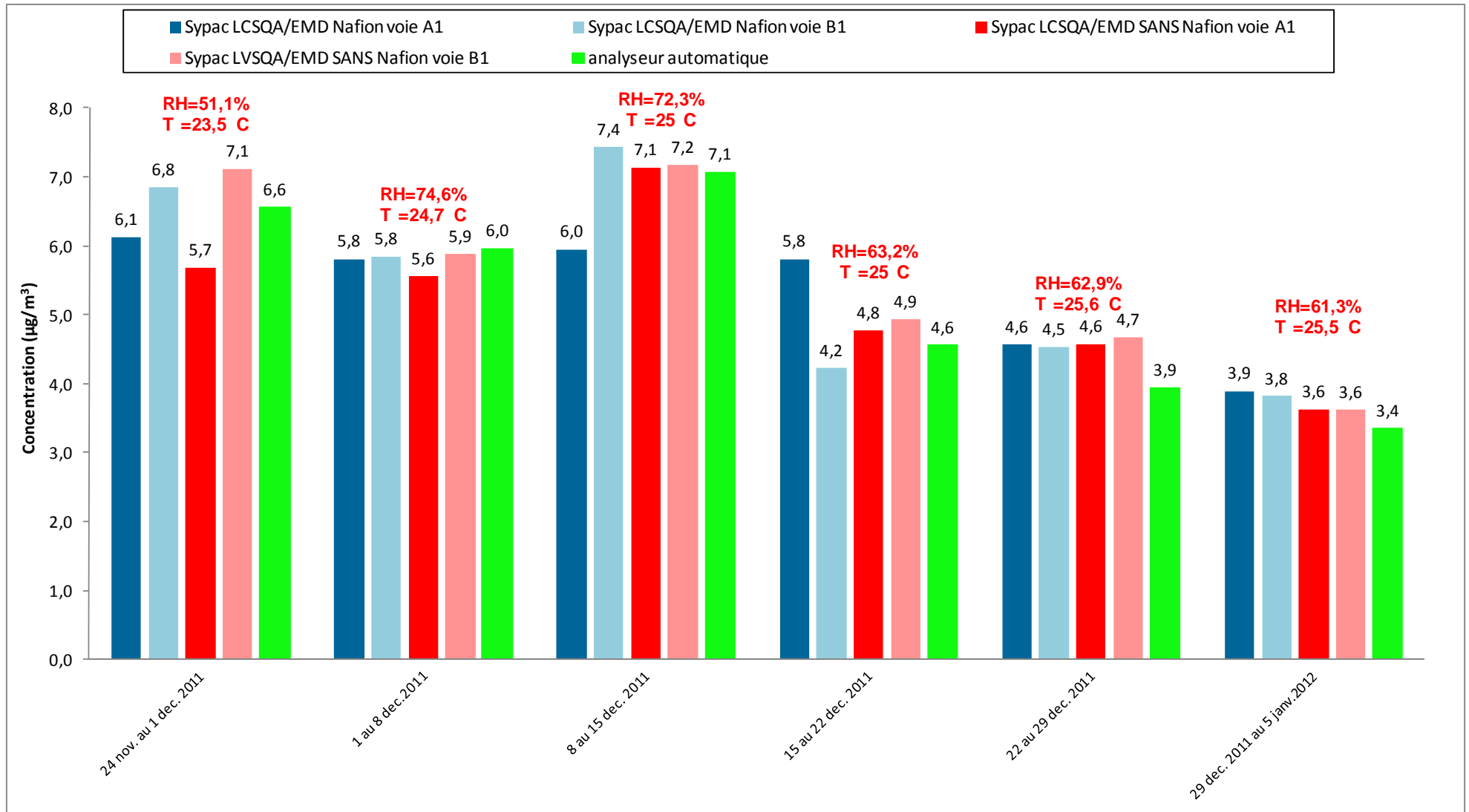


Figure 2.6 : comparaison des teneurs en TOLUENE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC LCSQA/EMD avec et sans membrane Nafion et via l'analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne hiver

Tableau 2.13 : comparaison des teneurs en TOLUENE mesurées via le préleveur SYPAC LCSQA/EMD équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B), via le préleveur LCSQA/EMD SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) et via analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne hiver

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Sypac LCSQA/EMD Nafion				Sypac LCSQA/EMD SANS Nafion				écart relatif des [toluène] entre les deux Sypac (%)	[toluène] analyseur automatique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart prtvt actif/ analyseur automatique
	voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies	voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies			
24 Nov. au 1 dec. 2011	6,12	6,84	6,48	-11,1%	5,69	7,12	6,40	-22,3%	1%	6,55	-2%
1 au 8 dec.2011	5,81	5,84	5,83	-0,5%	5,55	5,87	5,71	-5,6%	2%	5,96	-3%
8 au 15 dec. 2011	5,95	7,43	6,69	-22,0%	7,14	7,17	7,16	-0,5%	-7%	7,07	-2%
15 au 22 dec. 2011	5,81	4,22	5,02	31,7%	4,77	4,93	4,85	-3,3%	3%	4,55	8%
22 au 29 dec. 2011	4,57	4,53	4,55	0,8%	4,58	4,67	4,63	-2,0%	-2%	3,94	15%
29 dec. 2011 au 5 janv.2012	3,89	3,82	3,85	2,0%	3,62	3,62	3,62	0,1%	6%	3,35	11%
5 au 12 janv.2012	panne	panne	/	/	5,79	5,52	5,66	4,6%	/	4,92	14%
26 janv. au 2 fev. 2012	panne	panne	/	/	3,78	4,31	4,05	-13,1%	/	3,51	14%
2 au 9 fev. 2012	panne	panne	/	/	4,80	4,78	4,79	0,4%	/	4,26	12%
16 au 23 fev. 2012	panne	panne	/	/	5,24	5,74	5,49	-9,2%	/	5,27	4%
1 au 8 mars 2012	panne	panne	/	/	3,17	3,07	3,12	2,9%	/	3,29	-5%

- **Comparaison entre deux préleveurs sans membrane Nafion (LCSQA/EMD et MADININAIR)**

Pour le toluène, comme précédemment pour le benzène, compte tenu du sens d'échantillonnage différent sur le préleveur MADININAIR et sur le préleveur LDSQA/EMD sans membrane Nafion, les résultats obtenus sur l'un des deux tubes sur le préleveur MADININAIR lors des trois premières semaines d'échantillonnage ne sont pas pris en considération lors de l'interprétation des résultats. Néanmoins, on pourra noter qu'il n'a pas été possible de quantifier le toluène ce qui est également en cohérence avec ce qui a été observé précédemment lorsque le tube est thermodésorbé dans le sens de l'échantillonnage

La figure 2.7 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage et le tableau 2.14 présente la comparaison des teneurs mesurées pour le toluène au cours des neuf semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madininair.

Concernant les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur, ils sont du même ordre de grandeur pour les deux préleveurs, atteignant 22% pour le préleveur LCSQA/EMD sans membrane Nafion et 11,5% pour le préleveur MADININAIR. Comme précédemment, les écarts observés peuvent être expliqués en grande partie par l'incertitude qu'il convient d'associer à la teneur en toluène et évaluée à 14% (Locoge et al. 2008) (Locoge et al. 2009).

Les écarts entre les teneurs en toluène mesurées avec les deux préleveurs restent très limités puisqu'ils sont au maximum de 5% (et sont compris entre +5% et -3% pour les 9 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées) à l'exception d'une mesure très particulière qui présente un écart de 58%. Cet écart peut s'expliquer par une mauvaise thermodésorption du tube qui a entraîné une forte sous estimation de la teneur en toluène mais aussi en xylènes (résultats non présentés ici).

Pour ce qui est des écarts entre les teneurs mesurées par échantillonnage actif sur 7 jours et par analyseur automatique (2 mesures/heure), à la différence de ce qui a été mesuré pour le benzène, on peut constater que les teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont assez cohérentes avec les teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif puisque les écarts restent inférieurs à 23% et aucune tendance systématique n'a été observée mais il est important de rappeler que les concentrations mesurées sont environ 3 fois plus importantes en toluène qu'en benzène.

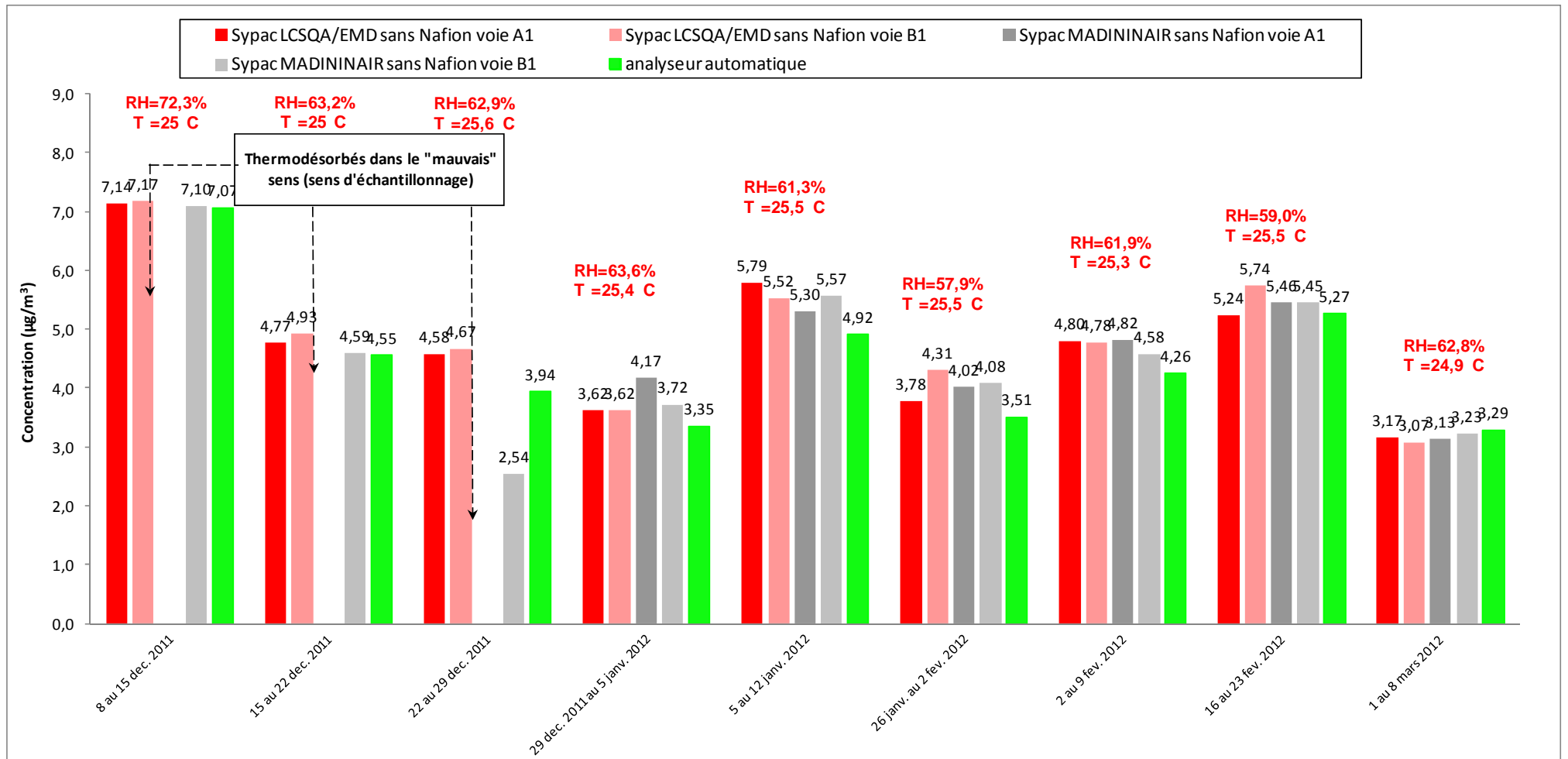


Figure 2.7 : comparaison des teneurs en TOLUENE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation de deux préleveurs SYPAC sans membrane Nafion LCSQA/EMD et MADININAIR et via l'analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne hiver

Tableau 2.14 : comparaison des teneurs en TOLUENE mesurées via le préleveur SYPAC LCSQA/EMD SANS membrane Nafion (Voies A et B), via le préleveur MADININAIR SANS membrane Nafion (Voies A et B) et via analyseur automatique sur le site de MADININAIR, campagne hiver

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Sypac LCSQA/EMD sans Nafion				Sypac MADININAIR sans Nafion [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				écart relatif des [toluène] entre les deux Sypac (%)	[toluène] analyseur automatique ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart prlt actif/analyseur automatique
	voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies	voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moyen} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies			
24 Nov. au 1 dec. 2011	5,69	7,12	6,40	-22,3%	non disponible	non disponible	/	/	/	7,07	-10%
1 au 8 dec.2011	5,55	5,87	5,71	-5,6%	non disponible	non disponible	/	/	/	4,55	23%
8 au 15 dec. 2011	7,14	7,17	7,16	-0,5%	pas de pic	7,10	7,10	/	1%	7,07	1%
15 au 22 dec. 2011	4,77	4,93	4,85	-3,3%	pas de pic	4,59	4,59	/	5%	4,55	5%
22 au 29 dec. 2011	4,58	4,67	4,63	-2,0%	pas de pic	2,54	2,54	/	58%	3,94	0%
29 dec. 2011 au 5 janv. 2012	3,62	3,62	3,62	0,1%	4,17	3,72	3,95	11,5%	-3%	3,35	12%
5 au 12 janv. 2012	5,79	5,52	5,66	4,6%	5,30	5,57	5,44	-5,0%	1%	4,92	12%
26 janv. au 2 fev. 2012	3,78	4,31	4,05	-13,1%	4,02	4,08	4,05	-1,5%	-1%	3,51	14%
2 au 9 fev. 2012	4,80	4,78	4,79	0,4%	4,82	4,58	4,70	5,2%	5%	4,26	11%
16 au 23 fev. 2012	5,24	5,74	5,49	-9,2%	5,46	5,45	5,45	0,1%	1%	5,27	4%
1 au 8 mars 2012	3,17	3,07	3,12	2,9%	3,13	3,23	3,18	-3,2%	-3%	3,29	-4%

3. CONCLUSION

En termes de fonctionnement, le préleveur équipé d'une membrane Nafion est tombé en panne au milieu de la deuxième campagne tandis que le préleveur sans membrane Nafion a fonctionné pendant l'ensemble de la durée des deux campagnes.

Lors de la campagne estivale, des difficultés analytiques ont été rencontrées lors de l'analyse des tubes échantillonnés via le préleveur sans utilisation de la membrane Nafion tandis que pour les tubes échantillonnés via le préleveur avec membrane Nafion, aucun problème d'analyse n'est apparu. L'explication à cette observation a été apportée lors de la mise en œuvre de la campagne hivernale : les difficultés analytiques rencontrées étaient liées à la présence en quantité importante d'eau dans l'un des tubes échantillonné avec l'utilisation du préleveur, quantité importante d'eau liée à la ligne d'échantillonnage. Une modification de la ligne d'échantillonnage lors de la campagne hivernale a permis l'analyse de l'ensemble des tubes échantillonnés quel que soit le préleveur (avec ou sans membrane) sans aucune difficulté.

Pour les deux campagnes de mesure, les écarts constatés lors de la mesure du BENZENE avec et sans membrane Nafion sont globalement de l'ordre de $\pm 25\%$ pour des concentrations mesurées faibles (entre $0,7$ et $2,4\mu\text{g}/\text{m}^3$) (à une exception près). Ainsi, à la différence de ce qui avait été observé lors de la campagne 2010, il apparaît que pour l'ensemble des échantillonnages réalisés sur le site de Madinair, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'affecte pas de manière significative la mesure du benzène.

Si on compare les teneurs mesurées via échantillonnage actif aux teneurs mesurées via analyseur automatique, il s'avère que les teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont systématiquement inférieures aux teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif (avec ou sans membrane Nafion).

En dernier lieu, deux préleveur « identiques » (tous deux sans membrane Nafion, l'un appartenant au LCSQA/EMD, l'autre à l'AASQA MADINAIR) ont été mis en parallèle pendant 9 semaines. Les écarts des teneurs en benzène mesurées par les deux préleveurs restent relativement faibles puisqu'ils varient entre -20% et $+6\%$ au cours de 9 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées. Ces écarts peuvent être considérés comme faibles au vu des teneurs mesurées qui n'ont pas excédées $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ et sont tout à fait en cohérence avec l'incertitude qui peut être associée à la mesure du benzène et qui a été à 10% pour une teneur de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Pour les deux campagnes de mesure, les écarts constatés lors de la mesure du TOLUENE avec et sans membrane Nafion sont inférieur à $\pm 20\%$ pour des concentrations mesurées plus fortes (entre 3 et $8\mu\text{g}/\text{m}^3$) (à une exception près). Il apparaît que pour l'ensemble des échantillonnages réalisés sur le site de Madinair, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'affecte pas de manière significative la mesure du toluène.

Si on compare les teneurs mesurées via échantillonnage actif aux teneurs mesurées via analyseur automatique, il s'avère que les teneurs mesurées via l'analyseur automatique sont assez cohérentes avec les teneurs mesurées via l'utilisation de l'échantillonnage actif (avec ou sans membrane Nafion) et aucune tendance systématique n'a été observée mais il est important de rappeler que les

concentrations mesurées sont environ 3 fois plus importantes en toluène qu'en benzène.

En dernier lieu, Les écarts des teneurs en toluène mesurées par les deux préleveurs « identiques » sont particulièrement faibles puisqu'ils varient entre -3% et +5% au cours de 9 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées (à une exception près).

4. BIBLIOGRAPHIE

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

Locoge N. et al.; Surveillance du benzène 3/5: Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif suivant la méthode 14662-1. *Rapport d'activités LCSQA* (2008).

Locoge N. et al.; Surveillance du benzène 2/2: la méthode de référence (échantillonnage actif). *Rapport d'activités LCSQA* (2009).

Locoge N., Plaisance H., Léonardis T.; Surveillance du benzène 2/2 : la méthode de référence (échantillonnage actif) et la méthode indicative (échantillonnage passif). *Rapport d'activités LCSQA* (2010).

ANNEXES

ANNEXE 1

Etude n° 4/1 : SURVEILLANCE DU BENZENE

Responsable de l'étude : EMD

en collaboration avec : INERIS et LNE

Objectif

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

Contexte et travaux antérieurs

Depuis 2006, des travaux ont porté sur la mise au point et l'évaluation des performances de la méthode d'échantillonnage actif sur des tubes remplis de Carbopack X, en suivant les prescriptions de la norme 14 662-1. Ces travaux, comprenant entre autres des tests en atmosphère simulée et réelle de différents dispositifs d'échantillonnage actifs, ont ainsi été réalisés. Des appareils commerciaux ainsi qu'un appareil mis au point par AIRPARIF avaient alors présenté de bons résultats, conformes aux exigences de la directive 2008/50/CE et de la norme 14662-1.

En 2010, ce travail sur la mesure du benzène s'est poursuivi en conduisant des actions portant principalement sur :

- L'assurance qualité avec la finalisation des procédures de dopage des tubes pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) et pour les 3 adsorbants (Carbopack X, Carbograph 4 et Carbopack B). Ces procédures comprennent une partie de chargement des tubes avec un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE et une partie analytique en chromatographie en phase gazeuse avec FID qui permet de valider le chargement des tubes.
- La méthode de référence (échantillonnage actif) au travers de plusieurs actions :
 - Evaluation des performances d'un préleveur commercialisé par ECOMESURE,
 - Organisation d'une journée d'échanges entre la société TERA Environnement, fabricant d'un préleveur à destination des AASQA, et les utilisateurs,
 - Accompagnement des AASQA dans leur démarche de développement de leurs propres préleveurs en interne,
 - Poursuite d'une campagne de terrain de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR avec utilisation de deux préleveurs identiques mais pour l'un équipé d'une membrane Nafion et pour l'autre sans,
 - Tests de conservation des cartouches d'adsorbant de 60 et 90 jours.
- La méthode indicative (échantillonnage passif) avec la recherche de conditions analytiques les mieux adaptées à l'analyse d'échantillons exposés dans des conditions météorologiques particulières (faibles températures <10°C combinées à des humidités élevées > 80%)

Travaux proposés pour 2011

Assurance qualité (action LNE-INERIS)

Les AASQA effectuent régulièrement des prélèvements de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air ambiant sur des échantillonneurs actifs ou passifs qui sont ensuite analysés par des laboratoires d'analyse.

Les AASQA ont souhaité que des exercices d'intercomparaison soient organisés régulièrement pour la mesure des BTEX afin de tester la capacité des laboratoires à analyser différents types d'échantillonneurs (passifs et actifs) susceptibles d'être utilisés par les AASQA pour effectuer leurs prélèvements.

Par conséquent, pour 2011, le LNE propose d'organiser un exercice d'intercomparaison qui consistera à faire analyser par les laboratoires, des tubes chargés en benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques du LNE. Cet exercice sera conduit sur des tubes de Carbopack X, de Carbograph 4 et de Carbograph B. **(action LNE)**

Afin de mimer au mieux un prélèvement passif et de fournir aux laboratoires des matériaux d'essais aussi proches que possibles de tubes prélevés par diffusion, des tubes seront exposés dans la chambre d'exposition de l'INERIS à une concentration constante, maîtrisée et contrôlée (par analyseur en continu) de BTEX. **(action INERIS)**

Pour pérenniser cet exercice d'intercomparaison, il est proposé de l'organiser tous les 2 ans à l'image de ce qui est actuellement effectué dans le cas des métaux, des HAP, des polluants classiques (NO, O₃...).

Méthode de référence (échantillonnage actif) (action EMD et INERIS)

- Les AASQA sont engagées, depuis 2008 et conformément aux exigences de la directive européenne intégrée, dans un processus visant à s'équiper en préleveurs actifs pour la mesure du benzène. L'INERIS se propose de les accompagner lors de l'équipement et la mise en œuvre de préleveurs actifs en les conseillant pour l'application du guide de recommandations : procédure de mesure de débit, d'installation des tubes de prélèvement, précautions analytiques....

Cette action s'est concrétisée en 2010 par une enquête afin de réaliser un bilan sur l'existant mais également de faire le point sur les difficultés techniques rencontrées lors de la mise en œuvre des préleveurs sur le terrain. **(action INERIS)**.

Par ailleurs, pour palier le coût des préleveurs commerciaux, les AASQA ont décidé de développer elles-mêmes leurs propres préleveurs sous l'impulsion d'AIRPARIF dont le matériel « fait maison » est en fonctionnement dans les stations depuis 2007 et avait rempli l'ensemble des exigences de la norme lors des tests en atmosphère simulée et réelle de 2007. Il a ainsi été décidé de se limiter au développement de trois types de préleveurs au maximum, préleveurs qui seront testés par l'INERIS en atmosphère simulée (chambre d'exposition) et réelle (site trafic par exemple) en 2011.

- En parallèle des campagnes de test décrites ci-dessus, l'influence de la quantité de charbon (Carbopack X) remplissant les tubes, sur la qualité des l'analyse des TEX en particulier, sera évaluée **(action INERIS)**.

- Suite aux résultats obtenus lors d'une campagne de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR avec deux préleveurs identiques mais l'un équipé d'une

membrane Nafion et l'autre sans, afin d'évaluer l'utilité de la mise en place d'une membrane sur les préleveurs fonctionnant dans des conditions environnementales particulières (températures élevées couplées à une forte humidité) et aux essais complémentaires conduits à partir d'atmosphère simulée, il apparaît intéressant de terminer cette étude en complétant la campagne précédente par la mise en parallèle d'un analyseur automatique avec les deux préleveurs sur le terrain afin de s'assurer de la cohérence des teneurs en benzène évaluées par deux méthodes pouvant être considérées comme méthode de référence (**action EMD**).

Mesure des COV précurseurs de l'ozone (action EMD)

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

Travaux de synthèse (action INERIS)

Une synthèse sera réalisée sur le contenu des travaux sur le BTEX réalisés par le LCSQA ces dernières années et mettant en évidence les principaux résultats obtenus et enseignements tirés.

Renseignements synthétiques 2011

Titre de l'étude	Surveillance du benzène
Personne responsable de l'étude	Nadine Locoge (EMD), Laura Chiappini (INERIS) et Tatiana Macé (LNE)
Travaux	pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 250 INERIS : 350 EMD : 375
Heures de technicien	LNE : 450 INERIS : 250 EMD : 500
Document de sortie attendu	Rapports d'étude + guide de recommandations finalisé pour la mesure du benzène
Lien avec le tableau de suivi CPT	Demande AASQA 2010
Lien avec un groupe de travail LCSQA	CS HAP/Métaux/Benzène
Matériel acquis pour l'étude	LNE : Cartouches absorbants EMD : générateur air et d'hydrogène INERIS : bouteilles de gaz + tubes