



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance du benzène

Développement de cartouches de référence de Carboglyph 4 Exercice d'intercomparaison

(Rapport 1/2)

NOVEMBRE 2009 – VERSION FINALE

Convention : 0005981

*Marie-Caroline Schbath, Ana
Surget, Christophe Sutour,
Tatiana Macé*



LNE

Le progrès, une passion à partager



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 le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

RESUME

Les Matériaux de Référence (MR) permettent d'assurer la traçabilité des mesures et de valider les méthodes analytiques. Or, actuellement, il n'existe pas de matériaux de référence, en France, disponibles pour la mesure du benzène et du toluène en air ambiant par prélèvement passif sur cartouche de Carbograph 4.

Le LNE a donc proposé :

- ✓ De développer un système de chargement de cartouches de Carbograph 4 en benzène et en toluène à partir d'un matériau de référence gazeux;
- ✓ De mettre en œuvre ces cartouches lors d'un exercice d'intercomparaison pour évaluer les performances des laboratoires effectuant les analyses des prélèvements passifs de benzène et de toluène réalisées par les AASQA.

La première partie de l'étude a consisté à développer une méthode de chargement de cartouches de Carbograph 4 en benzène et en toluène à partir d'un matériau de référence gazeux en bouteille préparé par le LNE.

La deuxième partie a consisté à étudier la faisabilité d'un exercice de comparaison inter-laboratoires en organisant une première comparaison en interne entre les membres du LCSQA avec des cartouches de référence de Carbograph 4 dopées par le LNE en benzène et en toluène afin de roder le protocole et de s'assurer qu'aucune des étapes de l'exercice n'entraînaient de difficultés majeures.

Les résultats obtenus ont montré que lors de cette comparaison intra-LCSQA, les masses de benzène et de toluène analysées par les participants (INERIS, EMD et LNE) et celles déposées par le LNE n'étaient pas significativement différentes au vu des incertitudes de mesure.

Au vu des résultats obtenus lors de cette seconde partie, un exercice de comparaison inter-laboratoires élargi à des laboratoires réalisant des analyses d'échantillonneurs passifs pour les AASQA., a pu être mis en œuvre pour évaluer les capacités de ces laboratoires à analyser le benzène et le toluène piégés sur des cartouches de type Perkin-Elmer remplies de Carbograph 4.

Les laboratoires ayant participé à cette comparaison sont : ATMO Picardie, EMD, INERIS, Laboratoire de chimie d'AIRPARIF, Fondazione Salvatore Maugeri (FSM), Laboratoire Interrégional de Chimie (LIC) Schiltigheim, Centre d'Analyses Environnementales et LNE.

Concernant le benzène, hormis deux résultats d'analyse jugés significativement différents des masses chargées par le LNE (un des points du laboratoire E avec un écart relatif de 20 % et le premier point du laboratoire G avec un écart relatif de -8 %), les laboratoires A, B, C, D, E, F, G et H ont fourni des masses de benzène analysées non significativement différentes des masses déposées par le LNE. Cependant, il est à noter l'écart systématique du laboratoire D pour le benzène (écart relatif de 6%).

Concernant le toluène, le laboratoire E a fourni des résultats très éloignés de la valeur de référence pour chacune des cartouches (écart relatif de 40 %), pouvant s'expliquer par des conditions analytiques non optimales pour l'analyse du toluène ainsi retenu sur du Carbograph 4. De même, le laboratoire G présente deux masses analysées significativement différentes des masses déposées. Hormis ces valeurs, les laboratoires A, B, C, D, F, G et H ont fourni des masses de toluène analysées non significativement différentes des masses déposées. Cependant, de même que précédemment, il est à noter l'écart systématique du laboratoire D pour le toluène (écart relatif de 11%)

La directive européenne indique que l'incertitude élargie sur les mesures de benzène prélevé sur des cartouches ne doit pas dépasser la valeur de 25 % sur la valeur limite de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, cette incertitude comprenant l'analyse et le prélèvement.

Par conséquent, l'ensemble des laboratoires est conforme à ce critère, puisque les incertitudes d'analyse sont comprises entre 2 et 14 %.

SOMMAIRE

1. Contexte	1
2. Définitions	1
2.1 Cartouche de référence.....	1
2.2 Cartouche étalon	1
2.3 Matériau de référence gazeux.....	2
3. Rappel des travaux antérieurs	2
4. Objectif de l'étude.....	2
5. Organisation générale de l'exercice d'intercomparaison	3
6. Chargement des cartouches de référence	3
6.1 Description des cartouches de référence.....	3
6.2 Description du traitement préalable.....	3
6.3 Description de la méthode de chargement des cartouches de référence	4
7. Evaluation de la faisabilité de l'exercice d'intercomparaison : Comparaison Intra-LCSQA	7
7.1 Organisation.....	8
7.2 Systèmes analytiques utilisés	8
7.3 Etalonnages réalisés	8
7.4 Modes opératoires suivis pour l'analyse des cartouches de référence	9
7.5 Résultats obtenus.....	10
7.6 Conclusion	12

8. Exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse de cartouches de référence de Carbograph 4	12
8.1 Laboratoires participants.....	12
8.2 Organisation.....	13
8.3 Résultats obtenus.....	13
9. Conclusions	16
10. Références bibliographiques	17
11. Annexes.....	17
11.1 Annexe 1 : Programme de travail LCSQA pour 2009.....	18
11.2 Annexe 2 : Liste des laboratoires participants	23
11.3 Annexe 3 : Methodes des laboratoires participants	24
11.4 Annexe 4 : Calculs d'incertitude réalisés par les laboratoires participants	28

1. CONTEXTE

En France, la surveillance des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) en air ambiant peut être réalisée par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), par prélèvement d'air ambiant sur cartouches passives de charbon actif sur une période donnée (7 ou 14 jours). Cette méthode est identifiée comme méthode de référence dans la directive de 2008/50/CE de mai 2008 [1] et est constituée de deux parties :

- Le prélèvement d'air sur des échantillonneurs par les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA),
- L'analyse de ces prélèvements par des laboratoires d'analyse pouvant être les AASQA elle-mêmes.

Afin d'assurer la traçabilité de leurs résultats d'analyse et de valider leurs protocoles analytiques, les laboratoires d'analyse doivent pouvoir disposer d'outils fiables tels que les Matériaux de Référence (MR).

Or, actuellement, il n'existe pas, en France, de matériaux de référence disponibles pour la mesure des BTEX en air ambiant par prélèvement passif sur cartouche de Carbograph 4 (Radiello - Code 145).

C'est pourquoi le LNE a proposé de développer un système de chargement de cartouches en benzène et en toluène à partir d'un matériau de référence gazeux, afin de pouvoir disposer de cartouches de référence qui pourront être ensuite utilisées notamment pour l'étalonnage des systèmes analytiques et pour l'évaluation des performances des laboratoires à l'analyse des prélèvements passifs de benzène et de toluène.

NOTE : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2009 est fourni en annexe 1.

2. DEFINITIONS

2.1 CARTOUCHE DE REFERENCE

Un matériau de référence est un matériau suffisamment homogène et stable en ce qui concerne des propriétés spécifiées, qui a été adapté à son utilisation prévue pour un mesurage ou pour l'examen de propriétés qualitatives [2].

Dans notre cas, il s'agit de cartouche de référence, c'est à dire, de cartouche adsorbante dopée en composés en utilisant un matériau de référence gazeux et des débitmètres de haute précision (Molbloc) ; cette cartouche est destinée à être envoyée aux laboratoires participants aux exercices d'inter-comparaison pour être analysée.

2.2 CARTOUCHE ETALON

C'est une cartouche adsorbante dopée en suivant diverses procédures définies par le laboratoire d'analyse ; cette cartouche est destinée à être utilisée pour étalonner le système analytique du laboratoire.

2.3 MATERIAU DE REFERENCE GAZEUX

C'est un mélange gazeux préparé par gravimétrie : la méthode consiste à peser les masses des composés sous forme gazeuse ou liquide qui sont ensuite introduites dans une bouteille préalablement mise sous vide et pesée ; les concentrations molaires sont calculées à partir des masses pesées et des masses molaires des différents constituants.

3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

En 2008, l'INERIS et le LNE ont organisé un exercice d'intercomparaison pour tester les capacités des laboratoires à analyser des prélèvements actifs réalisés sur cartouches de Carbopack X (500 mg).

Cette campagne s'est déroulée en trois étapes.

Lors de la première étape, le LNE a dopé des tubes en benzène (500 ng) par voie gazeuse à partir de matériaux de référence gazeux de benzène (préparés par gravimétrie par le LNE) et les a fait analyser par le LCSQA afin de vérifier la faisabilité de l'exercice.

Cette première étape s'étant bien déroulée, la seconde étape a également consisté à faire analyser des tubes dopés en benzène (500 ng) par le LNE par les laboratoires réalisant actuellement des analyses pour les AASQA.

La troisième étape a consisté à faire des prélèvements en air ambiant sur site au moyen de cartouches de Carbopack X et à les faire analyser par ces mêmes laboratoires.

4. OBJECTIF DE L'ETUDE

C'est dans la continuité de ces travaux que le LNE a proposé d'organiser en 2009, une campagne d'intercomparaison sur l'analyse du benzène et du toluène piégés sur des cartouches de type échantillonneurs passifs contenant 350 mg de Carbograph 4 (Radiello – Code 145).

Ces cartouches de référence ont été dopées en 2009 par le LNE à partir de matériaux de référence gazeux de BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes), afin d'obtenir des masses de benzène comprises entre 450 et 550 ng (soit une concentration de $5 \mu/m^3$).

Conformément à la convention LCSQA (cf. annexe 1), seuls les résultats obtenus pour le benzène et le toluène ont été présentés dans ce rapport.

Les cartouches avaient également été chargées en éthylbenzène et en xylènes pour disposer de premiers résultats sur le chargement des cartouches en BTEX et pouvoir orienter les essais futurs.

Ces essais inter-laboratoires permettent de s'assurer de la fiabilité et de la justesse des résultats fournis par les laboratoires d'analyse aux AASQA.

5. ORGANISATION GENERALE DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON

Cet exercice s'est déroulé en plusieurs étapes :

- ✓ En janvier - février 2009, une méthode de chargement de benzène et de toluène sur cartouches de Carbograph 4 a été développée par le LNE.
- ✓ En février 2009, un document a été envoyé aux AASQA pour décrire le contexte et le déroulement de l'intercomparaison et les inviter à y participer ou à faire participer leur laboratoire prestataire.
- ✓ En mai 2009, une étude préliminaire pour évaluer la faisabilité de l'exercice d'intercomparaison a été réalisée en interne entre les membres du LCSQA (EMD, INERIS et LNE) avec des cartouches de référence de Carbograph 4 dopées en BTEX par le LNE.
- ✓ En juin 2009, un exercice d'intercomparaison sur cartouches de référence de Carbograph 4 dopées en BTEX par le LNE a été organisé entre les membres du LCSQA, les AASQA et des laboratoires prestataires des AASQA.

Il a été demandé aux laboratoires de suivre le processus analytique habituellement utilisé en routine (équipement, étalonnage et mode opératoire) pour analyser les cartouches de référence.

La description de la procédure d'analyse ainsi que celle de la procédure d'estimation de l'incertitude sur la masse de composé analysée (présentée en annexe 3) ont été demandées à chacun des laboratoires participants.

6. CHARGEMENT DES CARTOUCHES DE REFERENCE

6.1 DESCRIPTION DES CARTOUCHES DE REFERENCE

Des cartouches contenant 350 mg de Carbograph 4 (Radiello - Code 145) ont été placées dans des tubes de type Perkin-Elmer et maintenues en place par un ressort.

Les cartouches adsorbantes ainsi préparées ont ensuite été dopées par le LNE avec les masses de BTEX suivantes :

- ✓ Pour le benzène : entre 450 et 550 ng,
- ✓ Pour le toluène : entre 500 et 650 ng,
- ✓ Pour l'éthylbenzène : entre 500 et 650 ng,
- ✓ Pour le m-xylène et l'o-xylène : entre 600 et 750 ng.

Ces masses ont été définies à partir de précédents essais réalisés par le LCSQA [3], de la norme NF EN 14662-4 [4] et de la valeur limite annuelle à atteindre pour le benzène à partir du 1^{er} janvier 2010 (5 µg/m³).

6.2 DESCRIPTION DU TRAITEMENT PREALABLE

Avant de doper les cartouches de Carbograph 4, il est important de les conditionner.

En effet, il est nécessaire de disposer de matériaux parfaitement « propres » pour le chargement, car il faut :

- ✓ Pouvoir contrôler précisément la quantité de composés déposée sur la cartouche ;
- ✓ Obtenir des masses de benzène inférieures à 2 ng dans l'échantillon de blanc, comme le précise la norme NF EN 14662-4 [4].

Cette phase de conditionnement consiste à appliquer aux cartouches plusieurs cycles de 20 minutes de désorption à 375°C à un débit de 100 ml/min d'hélium [4]. Les cartouches de Carbograph 4 sont ensuite fermées hermétiquement à l'aide de bouchons en laiton munis de férules en téflon, puis placées au réfrigérateur à 4 °C, afin d'éviter toute contamination de l'adsorbant.

6.3 DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT DES CARTOUCHES DE REFERENCE

La méthode de chargement des cartouches de référence de Carbograph 4 est similaire à celle utilisée en 2008 pour le chargement des cartouches de référence de Carbopack X [5].

6.3.1 Principe

Le chargement des cartouches a été réalisé en faisant circuler au travers des cartouches conditionnées un matériau de référence gazeux de BTEX dont le débit est contrôlé et mesuré au moyen d'un débitmètre de précision « Molbloc » (DHI).

L'incertitude relative liée à la mesure du débit massique est de $\pm 0,2$ % sur ce type de débitmètre. Celle-ci correspond à une incertitude deux fois plus faible que celle généralement constatée sur les débitmètres massiques classiques.

La mesure obtenue, exprimée en mg d'azote, s'affranchit de la pression ainsi que de la température. La masse du mélange gazeux de référence est corrigée de l'erreur de lecture du débitmètre DEB0062 (-0.16%) et du volume d'air emprisonné dans le raccord d'entrée (-0.54mg) de la cartouche.

6.3.2 Conditions opératoires

Avant de réaliser les chargements, les cartouches sont placées, par souci d'homogénéité, à température ambiante, et elles sont analysées afin de contrôler leur niveau en chaque composé. Si la quantité mesurée est inférieure à 2 ng pour le benzène, la cartouche peut alors être chargée.

Un schéma du système de chargement est représenté sur la figure 1.

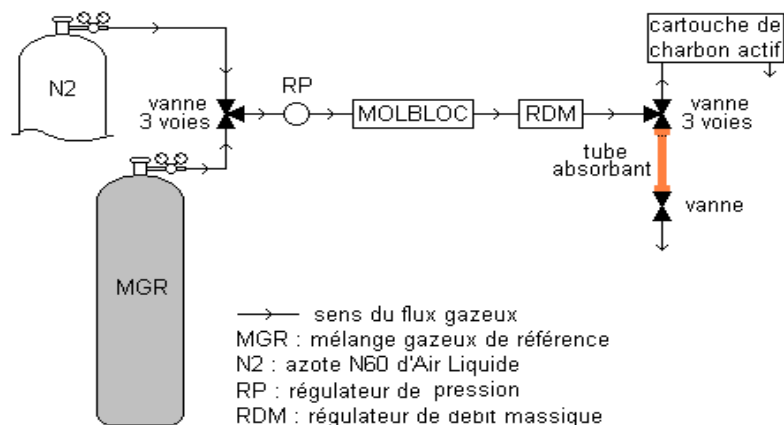


Figure 1 : Système de chargement des cartouches de référence de Carbograph 4

La ligne de prélèvement est balayée en continu, par :

- ✓ Le matériau de référence gazeux de BTEX en bouteille « COV 0044 » (cf. tableau 1) fabriqué par gravimétrie au LNE, pendant et entre chaque chargement de cartouche (MRC1).

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	m-Xylène	o-Xylène
Concentration (nmol/mol)	375,6	377,4	323,3	368,6	367,6
U (k=2) (nmol/mol)	3,8	3,8	3,3	3,7	3,7

Tableau 1 : Concentrations en BTEX du matériau de référence gazeux

- ✓ De l'azote « bip » (pureté : 99,9999435 %), en dehors des phases de chargement.

Lors du chargement, la cartouche est positionnée de façon à ce que l'entrée du flux du matériau de référence gazeux se fasse par l'extrémité avec encoche de la cartouche. La thermo-désorption de la cartouche doit être réalisée dans le sens inverse à celui du chargement, afin de faciliter la désorption des composés (cf. figure 2).

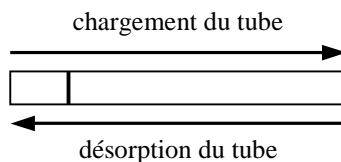


Figure 2 : Sens de chargement des cartouches de Carpack X

Les cartouches sont connectées par l'intermédiaire d'un raccord $\frac{1}{4}$ à une vanne «trois voies» (cf. figure 1). Cette partie est la seule non balayée par le matériau de référence gazeux. C'est pourquoi le volume correspondant à l'air contenu dans ce raccord lors de la connexion de la cartouche est pris en compte dans le calcul de la masse de benzène déposée. L'autre extrémité de la cartouche est reliée à une vanne permettant de restreindre le contact de la cartouche avec l'air ambiant. Cette vanne est ouverte uniquement lors de la phase de chargement.

Les deux vannes encadrant la cartouche sont basculées manuellement au début et à la fin de chaque chargement. Une incertitude liée à l'opérateur est prise en compte dans le calcul d'incertitude.

Le débit de chargement est fixé à 40 ml/min.

Après chargement, la cartouche est déconnectée du système puis fermée à l'aide de bouchons en laiton (cf. figure 3) et conservée à 4°C.



Figure 3 : Cartouche de référence

6.3.3 Calcul de la masse de chaque composé déposée

Quel que soit le composé, les masses déposées sur les cartouches de référence de Carbograph 4 se calculent de la façon suivante :

$$T = \frac{C \times M \times (x + dx - E_{air} - E_{mb})}{M_{N_2}} \quad (1)$$

Avec :

T : la teneur en composé dans la cartouche de référence (ng),

C : la concentration en composé du matériau de référence gazeux (nmol/mol),

M : la masse molaire du composé (g/mol),

x : la masse du matériau de référence gazeux mesurée par le débitmètre « Molbloc » (mg),

dx : l'effet opérateur ; correction de 0 mg associée à une incertitude correspondant à 0,75 seconde, valeur arbitraire (mg du matériau de référence gazeux),

E_{air} : l'erreur liée à la présence d'air dans le raccord d'entrée (mg du matériau de référence gazeux) : ce raccord est assimilé à un cylindre de diamètre 0,6 cm et de longueur 1,524 cm,

E_{mb} : l'erreur de lecture du débitmètre « Molbloc » de 0,1 % (mg de matériau de référence gazeux),

M_{N₂} : la masse molaire de l'azote (g/mol).

6.3.4 Incertitude sur la masse de composé déposée

L'incertitude associée au dopage des cartouches de référence est calculée en utilisant la loi de propagation des incertitudes décrite dans la norme NF ENV 13005 [6] et s'écrit de la façon suivante :

$$u_T^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j) \quad (2)$$

Avec :

u_T : l'incertitude-type associée à la teneur en benzène (ou en toluène) sur la cartouche de référence,

x_i : les différentes variables,

$u(x_i)$: l'incertitude-type associée aux différentes variables,

$u(x_i, x_j)$: la covariance entre les différentes variables.

L'incertitude associée au dopage tient compte de l'ensemble des sources d'incertitude intervenant dans le chargement de la cartouche de référence. Les différentes variables étant indépendantes les unes des autres, il n'existe pas de covariance entre les facteurs. L'erreur de lecture du débitmètre « Molbloc » utilisé (E_{mb}) est directement intégrée dans le calcul de la masse de benzène déposée sur la cartouche de référence et ne possède pas d'incertitude associée.

Après application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (1), l'incertitude sur la masse de chaque composé déposée sur la cartouche de référence s'écrit :

$$u_T^2 = \left(\frac{M \times (x + dx - E_{air} - E_{mb}) \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(C) + \left(\frac{C \times (x + dx - E_{air} - E_{mb}) \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(M) \\ + \left(\frac{C \times M \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(x) + \left(\frac{C \times M \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(dx) + \left(\frac{C \times M \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(E_{air}) \quad (3) \\ + \left(\frac{C \times M \times (x + dx - E_{air} - E_{mb}) \times 0,001}{M_{N_2}^2} \right)^2 \times u^2(M_{N_2})$$

7. EVALUATION DE LA FAISABILITE DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON : COMPARAISON INTRA-LCSQA

Une étude de faisabilité a été réalisée uniquement entre les membres du LCSQA, afin de tester le protocole de l'exercice d'intercomparaison et de s'assurer qu'aucune des étapes de l'exercice n'entraînait de difficultés majeures.

7.1 ORGANISATION

Cette étude s'est déroulée de la façon suivante :

- ✓ 27 cartouches de référence ont été chargées en BTEX à partir du matériau de référence gazeux fabriqué par gravimétrie au LNE et en suivant le protocole décrit au paragraphe 5 du présent rapport,
- ✓ 9 des cartouches de référence et une cartouche notée « blanc » (non chargée en BTEX) ont été envoyées à chaque laboratoire (LNE, INERIS, EMD),
- ✓ 8 de ces cartouches de référence, ainsi que la cartouche notée « blanc » ont été analysées par chacun,
- ✓ La cartouche de référence restante a été renvoyée au LNE pour analyse afin d'estimer l'influence du transport sur les masses de composés déposées,
- ✓ Chaque participant a précisé, lors de la remise des résultats, le système analytique utilisé, la méthode d'étalonnage, le mode opératoire suivi durant l'analyse et les calculs d'incertitude réalisés,
- ✓ Les résultats obtenus par les 3 entités participantes ont été ensuite comparés à la masse théorique déposée.

7.2 SYSTEMES ANALYTIQUES UTILISES

Les systèmes analytiques utilisés par les participants lors de cette étude de faisabilité sont donnés dans le tableau 2.

Participant	Système analytique		
	Thermodésorption	Chromatographie en phase gazeuse	Détection
INERIS	TurboMatrix ATD 650 Perkin-Elmer	Clarus 500 Perkin-Elmer	FID
LNE	TurboMatrix ATD 50 Perkin-Elmer	AutoSystem XL Perkin-Elmer	FID
EMD	TurboMatrix Perkin-Elmer	Thermo Trace GC 2000	FID

Tableau 2 : Systèmes analytiques utilisés lors de l'étude de faisabilité

7.3 ETALONNAGES REALISES

Les méthodes d'étalonnage utilisées par les participants pour effectuer l'analyse des cartouches de référence lors de l'étude de faisabilité sont données dans le tableau 3.

Participant	Étalonnage	
	Méthode d'étalonnage	Gamme utilisée
INERIS	Dopage de cartouches Carbograph 4 (Radiello - code 145) par vaporisation d'une solution	5 niveaux : Benzène : 80, 200, 500, 850 et 4200 ng Toluène : 350, 860, 1200, 3400, 17400 ng
LNE	Dopage de cartouches Carbograph 4 (Radiello - code 145) avec un matériau de référence gazeux	3 niveaux : Benzène : 419 à 580 ng Toluène : 496 à 687 ng
EMD	Dopage de tubes Perkin-Elmer contenant 400 mg de Carbograph 4 avec un mélange gazeux du commerce étalonné par le LNE	6 niveaux : Benzène : de 150 à 515 ng Toluène : de 180 à 630 ng

Tableau 3 : Méthodes d'étalonnage des systèmes analytiques utilisées par les participants lors de l'étude de faisabilité

Deux méthodes d'étalonnage différentes ont été utilisées lors de cette étude de faisabilité. L'une est réalisée à partir de cartouches dopées par vaporisation d'une solution liquide étalon (INERIS) et l'autre est effectuée par chargement de cartouches à partir de mélanges gazeux (LNE et EMD).

7.4 MODES OPERATOIRES SUIVIS POUR L'ANALYSE DES CARTOUCHES DE REFERENCE

Les modes opératoires suivis par les participants pour l'analyse des cartouches de référence pendant cette étude de faisabilité sont donnés dans le tableau 4.

Conditions analytiques		INERIS	LNE	EMD
Désorption primaire ATD	Température cartouche (°C)	350	350	350
	Durée (min)	15	20	15
	Débit de désorption (ml/min)	50	60	35
	Température piège (°C)	-30	-30	10
	Inlet (ml/min)	0	30	0
Désorption secondaire ATD	Durée (min)	-	20	10
	Température piège (°C)	350	325	350
	Gradient température (°C.s ⁻¹)	40	40	40
	Outlet (ml/min)	18	30	10
Gaz vecteur		-	He	-
Nature du piège		-	« Air Monitoring Trap »	80 mg Carbopack B (60/80 Mesh)
Pression d'entrée (PSI) ou débit de sortie (ml/min) de colonne		2 ml/min	35 PSI	1,7 ml/min
Température de la ligne de transfert (°C)		225	220	250
Type de colonne		-	VB-5 (5% Phényl) Methylpolysiloxane : 60m * 0,25 mm id * 0,25µm	CP-Sil 5 CB
Programmation température GC		-	40°C (8,5 min) 20°C/min jusqu'à 80°C 20°C/min jusqu'à 170°C	35°C (10 min) 5°C/min jusqu'à 140°C 15°C/min jusqu'à 250°C (3 min)
FID	T(°C)	-	250	250
	Débit H ₂ (ml/min)	-	45	35
	Débit Air (ml/min)	-	450	350

Tableau 4 : Paramètres analytiques utilisés pour l'analyse des cartouches de référence par les participants lors de l'étude de faisabilité

Les paramètres analytiques utilisés par les participants sont relativement identiques, excepté les débits de désorption, les débits de split et la température du piège lors de la désorption des cartouches de référence (10°C et -30°C).

7.5 RESULTATS OBTENUS

Les figures 4 et 5 représentent, respectivement pour le benzène et le toluène, les écarts relatifs entre les masses déposées et celles analysées pour chaque cartouche de référence.

Les barres d'erreur correspondent aux incertitudes élargies calculées par les différents participants.

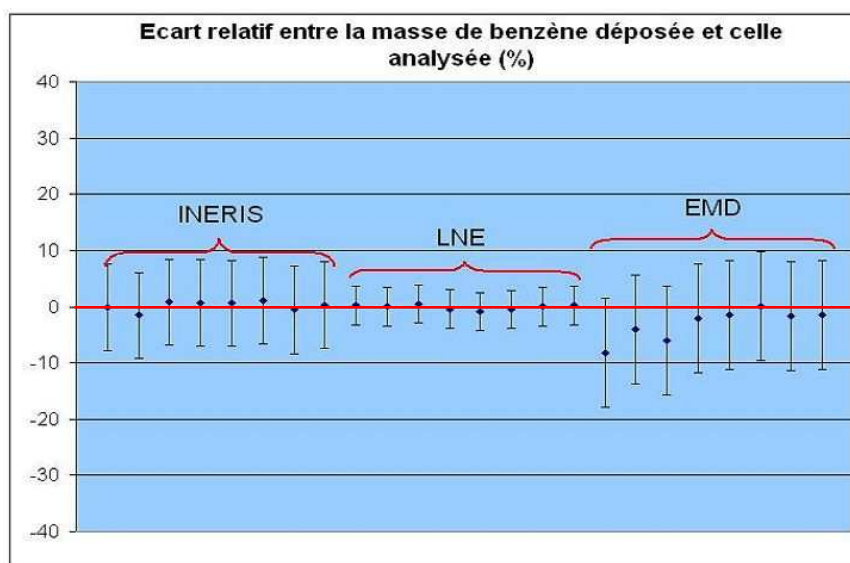


Figure 4 : Ecarts relatifs entre les masses de benzène déposées et celles analysées lors de l'étude de faisabilité

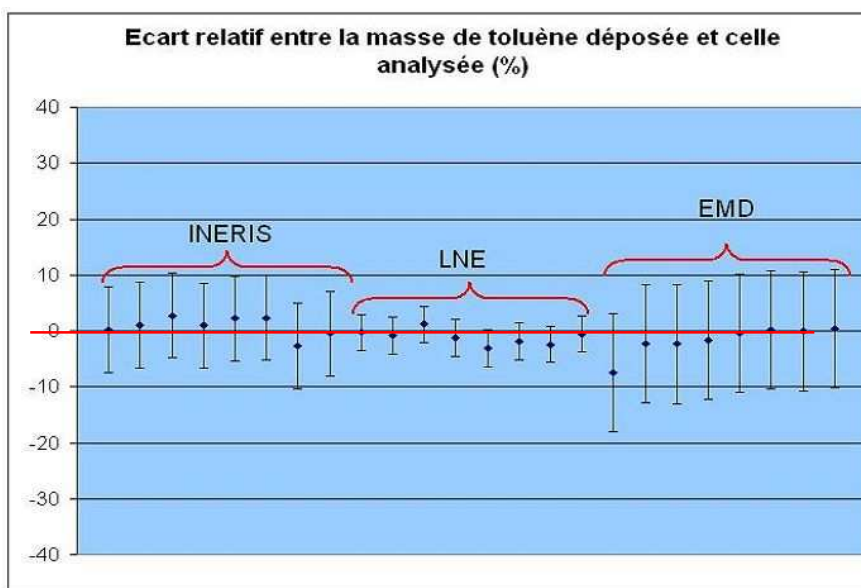


Figure 5 : Ecarts relatifs entre les masses de toluène déposées et celles analysées lors de l'étude de faisabilité

Les résultats conduisent à des écarts relatifs faibles pour le benzène et le toluène, c'est à dire inférieur à 5 % (figures 4 et 5) hormis dans le cas du 1^{er} tube analysé par l'EMD : ce tube n'avait présenté aucune particularité lors de son nettoyage ou de son dopage. Toutefois, comme ce tube est le premier analysé par l'EMD, un éventuel problème lié au système analytique pourrait expliquer l'écart relatif supérieur à 5 %.

Aucune pollution n'a été identifiée lors de l'analyse des tubes « blancs » de chacun des laboratoires.

Il n'a pas non plus été mis en évidence d'influence significative du transport sur la masse de composé piégée sur les cartouches de référence de CarboGraph 4 renvoyées au LNE pour analyse.

Compte tenu des incertitudes, il n'y a pas de différence significative entre les masses déposées et celles analysées sur chaque cartouche de référence, pour tous les laboratoires.

7.6 CONCLUSION

Cette étude préliminaire montre donc une bonne concordance entre les masses de benzène et de toluène analysées et celles déposées par le LNE : ceci permet donc de valider l'ensemble du processus de chargement des cartouches et de disposer d'une méthode fiable et performante de chargement de cartouches de référence de CarboGraph 4 en benzène et en toluène.

Au vu des résultats obtenus lors de cette 1^{ère} phase, un exercice de comparaison inter-laboratoires élargi, a ainsi pu être mis en œuvre.

Par ailleurs, il est à noter que chaque membre du LCSQA a également analysé, à titre indicatif, les 3 autres composés (Ethylbenzène, m-xylène et o-xylène) chargés sur les cartouches de référence, mais le programme initial de la convention LCSQA 2009 ayant été axé uniquement sur le benzène et le toluène, les résultats des autres composés ne figureront pas dans ce rapport.

Toutefois, il est intéressant de noter que l'INERIS et le LNE présentent une dispersion plus importante des résultats pour l'éthylbenzène et les xylènes que pour le benzène et le toluène. Il sera donc important de déterminer l'origine de cette forte dispersion afin de valider notre protocole de chargement de cartouches de référence de CarboGraph 4 pour tous les composés (BTEX).

8. EXERCICE D'INTERCOMPARAISON PORTANT SUR L'ANALYSE DE CARTOUCHES DE REFERENCE DE CARBOGRAPH 4

8.1 LABORATOIRES PARTICIPANTS

Huit laboratoires se sont inscrits à cet exercice. La liste en est donnée en annexe 2 de ce rapport. Pour préserver leur anonymat, un code confidentiel leur a été attribué.

Aucune procédure d'analyse ne leur a été imposée pour l'analyse des cartouches de référence. Seul le sens de désorption a été imposé : sens inverse au sens de chargement. Rappelons néanmoins que la surveillance du benzène réalisée dans le cadre de la Directive Européenne se doit de suivre la norme 14662-4 de novembre 2005 pour le mesurage de la concentration en benzène par prélèvement par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse [2].

Le système analytique, la méthode d'étalonnage et le mode opératoire suivi pour l'analyse des cartouches sont détaillés pour chaque laboratoire dans l'annexe 3.

8.2 ORGANISATION

La démarche adoptée pour cet exercice est la suivante :

- ✓ 48 cartouches de référence de Carbograph 4 ont été chargées à partir d'un matériau de référence gazeux de BTEX fabriqué par gravimétrie au LNE,
- ✓ 6 cartouches de référence et une cartouche notée « blanc » (cartouche non chargée) ont été envoyées à chacun des laboratoires participants,
- ✓ 5 des 6 cartouches de référence ainsi que le « blanc » ont été analysés par chaque laboratoire participant,
- ✓ La cartouche de référence restante a été renvoyée au LNE pour analyse, afin d'estimer l'influence liée au transport,
- ✓ Les résultats obtenus par les laboratoires participants ont été comparés à la masse théorique déposée.

8.3 RESULTATS OBTENUS

8.3.1 Comparaison des résultats obtenus par les différents laboratoires

8.3.1.1 Résultats obtenus pour le benzène

La figure 6 présente les écarts relatifs entre les masses de benzène déposées par le LNE et celles analysées par les différents laboratoires participants. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. annexe 4).

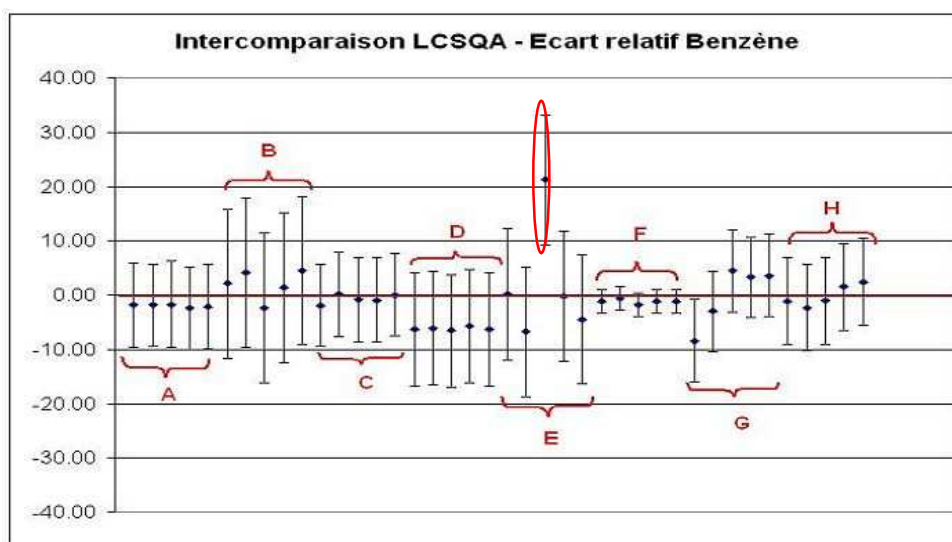


Figure 6 : Ecart relatif entre la masse de benzène déposée et celle analysée par les différents laboratoires lors de l'exercice d'intercomparaison

Les résultats obtenus pour l'analyse du benzène sont particulièrement satisfaisants (entre -8 et +5 %) pour l'ensemble des participants, avec tout de même un tube aberrant pour le laboratoire E (écart relatif de 20 %) et un autre pour le laboratoire G (écart relatif de -8 %). Ces cartouches n'ont cependant présenté aucune particularité lors de leur nettoyage ou de leur chargement et aucune pollution n'a été identifiée lors de l'analyse des tubes « blancs » de chacun des laboratoires.

Par conséquent, hormis pour ces tubes et compte tenu des barres d'incertitudes, il n'y a pas de différence significative entre les masses de benzène déposées et celles analysées par les différents laboratoires, avec tout de même une dispersion des résultats un peu plus importante pour les laboratoires B et E, pouvant s'expliquer par l'utilisation d'une détection par spectrométrie de masse.

Il faut également noter que le laboratoire D semble présenter un biais systématique de 6 %.

8.3.1.2 Résultats obtenus pour le toluène

La figure 7 présente les écarts relatifs entre les masses de toluène déposées par le LNE et celles analysées par les différents laboratoires participants. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. annexe 4).

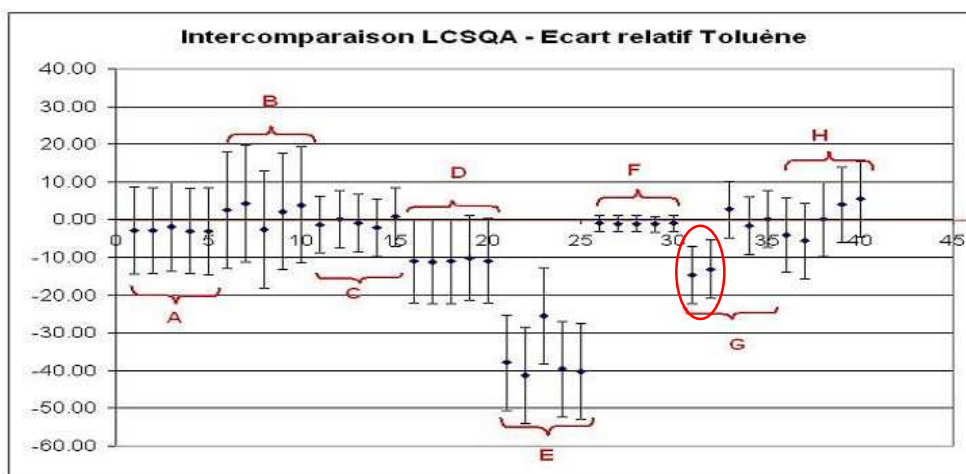


Figure 7 : Ecart relatif entre la masse de toluène déposée et celle analysée par les différents laboratoires lors de l'exercice d'intercomparaison

Si l'on exclut les résultats obtenus par le laboratoire E (écarts relatifs ~ 40 %), les résultats obtenus par l'ensemble des autres participants pour le toluène sont satisfaisants (entre -14 et +5 %). Cependant, et de la même façon que pour le benzène, ces résultats mettent en évidence des écarts relatifs plus importants pour les deux premiers tubes analysés (~14 %) par le laboratoire G que pour les suivants (entre -1,5 et +2,6 %) : ceci pourrait s'expliquer par un temps de stabilisation du système analytique insuffisant.

Concernant le laboratoire E, plusieurs hypothèses ont été évoquées afin d'expliquer les écarts relatifs importants obtenus lors de l'exercice d'intercomparaison : en effet, le débit de désorption du tube (30 ml/min) et la température de désorption du piège lors de la désorption secondaire (280 °C) pourraient être un peu faibles (cf. annexe 3).

Par conséquent, hormis les résultats obtenus par le laboratoire E et les 2 premières valeurs du laboratoire G et compte tenu des barres d'incertitude, il n'y a pas de différence significative entre les masses analysées par les différents laboratoires et celles déposées par le LNE sur chacune des cartouches de référence.

Comme pour le benzène, il est à noter que le laboratoire D semble présenter un biais systématique de 11 %.

8.3.2 Influence du transport

Comme expliqué au paragraphe 7.2, chaque laboratoire a reçu lors de l'exercice d'intercomparaison une cartouche de référence à renvoyer au LNE sans être analysée, permettant ainsi une estimation de l'influence du transport sur les masses de benzène et de toluène de la cartouche de référence.

Lors de leur réception au LNE, les cartouches de référence ont été conservées dans une enceinte « propre » à 4°C, afin d'éviter toute contamination ou désorption en composés. L'analyse de ces cartouches de « transport » a été réalisée au LNE environ un mois et demi après leur chargement.

Les figures 8 et 9 présentent les écarts relatifs entre les masses respectives de benzène et de toluène déposées et celle analysées pour ces cartouches de référence.

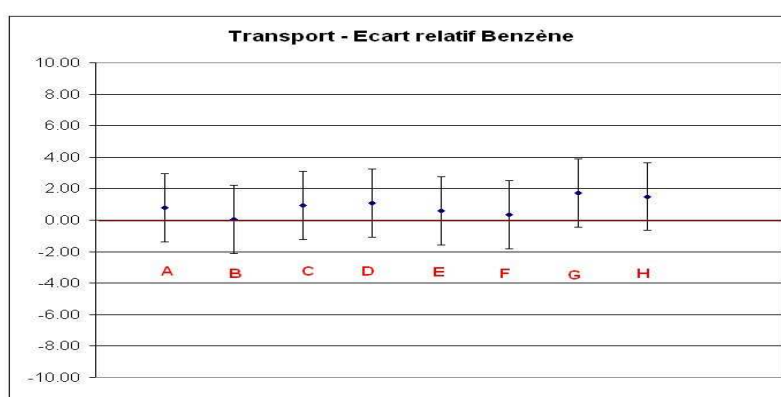


Figure 8: Ecarts relatifs entre la masse de benzène déposée et celle analysée par le LNE, pour les cartouches de référence de transport lors de l'exercice d'intercomparaison

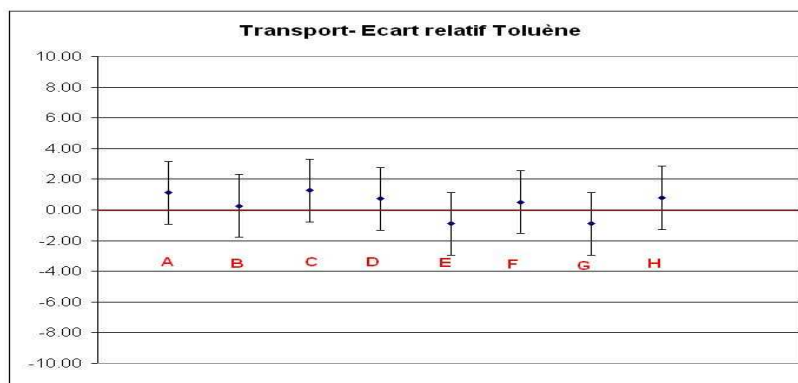


Figure 9: Ecarts relatifs entre la masse de toluène déposée et celle analysée par le LNE, pour les cartouches de référence de transport lors de l'exercice d'intercomparaison

Que ce soit pour le benzène ou pour le toluène, les écarts relatifs calculés pour ces cartouches de référence sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les cartouches de référence n'ayant pas subi de transport.

Compte tenu des incertitudes associées, il n'est pas apparu d'influence significative du transport sur les masses de benzène et de toluène adsorbées sur les cartouches de référence de Carbograph 4.

9. CONCLUSIONS

Pour l'année 2009, le LNE a proposé de développer un système de chargement de cartouches en benzène et en toluène à partir d'un matériau de référence gazeux, afin de pouvoir disposer de cartouches de référence de Carbograph 4 qui pourront être ensuite utilisées notamment pour l'étalonnage des systèmes analytiques et pour l'évaluation des performances des laboratoires à l'analyse des prélèvements passifs de benzène et de toluène.

Des essais préliminaires ont permis d'adapter la méthode, développée en 2008, pour le chargement en benzène et en toluène de cartouches de référence de Carbograph 4 à partir d'un matériau de référence gazeux en bouteille préparé par le LNE.

La première partie de cette étude a alors consisté à étudier la faisabilité d'un exercice de comparaison inter-laboratoires en organisant une première comparaison en interne entre les membres du LCSQA (INERIS, EMD et LNE) avec des cartouches de référence de Carbograph 4 dopées par le LNE afin de roder le protocole et de s'assurer qu'aucune des étapes de l'exercice n'entraînaient de difficultés majeures. Cet exercice a permis de mettre en évidence une bonne concordance entre les masses de benzène analysées par les trois laboratoires participants (LNE, EMD et INERIS) et celles déposées par le LNE : de cette façon, l'ensemble du processus de chargement des cartouches a pu être validé, ce qui permet de conclure que la méthode de chargement de cartouches de référence de Carbograph 4 en benzène et en toluène développée par le LNE est fiable et performante.

Cette première partie ayant été concluante, l'exercice a pu être élargi à un plus grand nombre de laboratoires réalisant des analyses d'échantillonneurs passifs pour les AASQA.

Cette deuxième partie de l'exercice de comparaison inter-laboratoires a permis aux différents laboratoires participants d'évaluer leur savoir-faire pour l'analyse de benzène et de toluène piégés sur des cartouches de type Perkin Elmer remplies de Carbograph 4.

Concernant le benzène, hormis deux résultats d'analyse jugés significativement différents des masses chargées par le LNE (un des points du laboratoire E avec un écart relatif de 20 % et le premier point du laboratoire G avec un écart relatif de -8 %), les laboratoires A, B, C, D, E, F, G et H ont fourni des masses de benzène analysées non significativement différentes des masses déposées par le LNE. Cependant, il est à noter l'écart systématique du laboratoire D pour le benzène (écart relatif de 6%).

Concernant le toluène, le laboratoire E a fourni des résultats très éloignés de la valeur de référence pour chacune des cartouches (écart relatif de 40 %), pouvant s'expliquer par des conditions analytiques non optimales pour l'analyse du toluène ainsi retenu sur du Carbograph 4. De même, le laboratoire G présente deux masses analysées significativement différentes des masses déposées. Hormis ces valeurs, les laboratoires A, B, C, D, F, G et H ont fourni des masses de toluène analysées non significativement différentes des masses déposées. Cependant, de même que précédemment, il est à noter l'écart systématique du laboratoire D pour le toluène (écart relatif de 11%)

La directive européenne indique que l'incertitude élargie sur les mesures de benzène prélevé sur des cartouches ne doit pas dépasser la valeur de 25 % sur la valeur limite de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, cette incertitude comprenant l'analyse et le prélèvement. Par conséquent, l'ensemble des laboratoires est conforme à ce critère, puisque les incertitudes d'analyse sont comprises entre 2 et 14 %.

10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Directive 2008/50/CE du parlement européen et du conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe
- [2] ISO/CEI GUIDE 99 : 2007 – Vocabulaire International de Métrologie (VIM)
- [3] Locoge N., C. Badol, et al., Rapport LCSQA de 2007, Projet de guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant
- [4] NF EN 14662-4 (Novembre 2005) - Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage des concentrations en benzène - Partie 4 : Echantillonnage par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une chromatographie en phase gazeuse.
- [5] Caurant A. et al., Rapport LCSQA de 2008, Surveillance du benzène - Développement de cartouches de référence (rapport 1/4)
- [6] NF ENV 13005 (Août 1999) - Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure

11. ANNEXES

11.1 ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL LCSQA POUR 2009

**Métrologie du benzène
des HAP et des métaux**

Programme pluriannuel

SURVEILLANCE DU BENZENE

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

1. OBJECTIF

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

Méthode active

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

Pour ce faire, deux actions sont envisageables :

- ✓ Evaluer les incertitudes de mesure des TEX sur Carbopack X en se basant sur les données disponibles (➤ action INERIS – LNE),
- ✓ Evaluer le volume de claquage sur un tube rempli de Carbograph 4 avec préleveur équipé d'une membrane Nafion (➤ action EMD).

Méthode passive

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

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

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

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

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

En 2008, les actions suivantes ont été réalisées :

- ✓ Etude du volume de perçage du dispositif d'échantillonnage actif équipé d'une membrane Nafion et de l'influence du sens de thermodésorption sur des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X (➤ action EMD).

- ✓ Mesures du benzène sur site industriel avec mise en place en parallèle de 2 analyseurs automatiques de BTEX (Chromatotec), de 2 préleveurs TERA, de 2 préleveurs UMEG et de 6 tubes Radiello code 145 pendant au minimum 2 périodes de 4 semaines en automne-hiver puis au printemps-été (action EMD). L'INERIS a, au cours de cette campagne, exposé des tubes passifs Perkin Elmer de deux types, les uns remplis de Carbopack X, les autres de Carbograph 4, pour évaluer les performances de ces tubes sur le terrain et leur comportement face à de fortes variations de concentration en benzène.
- ✓ Réalisation de développements analytiques pour améliorer les résultats obtenus lors de l'analyse de BTEX prélevés sur Carbopack X, pour les toluènes, éthylbenzènes et xylènes (TEX) (➤ action INERIS).
- ✓ Réalisation d'un exercice d'intercomparaison pour tester les capacités des laboratoires à l'analyse des prélèvements actifs réalisés sur cartouches de Carbopack X. Cette campagne s'est déroulée en trois étapes : une première organisée entre les différents membres du LCSQA afin de vérifier la faisabilité de l'exercice, une seconde mettant en jeu l'ensemble de laboratoires réalisant actuellement des analyses. Les tubes ont été dopés par voie gazeuse à partir d'une bouteille étalon certifiée par le LNE (➤ action LNE). Enfin une troisième a consisté en une campagne de terrain (➤ action INERIS).

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2009

3.1. LA METHODE DE REFERENCE (ECHANTILLONNAGE ACTIF)

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

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

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

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

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

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

- ✓ **Détermination de l'incertitude sur la mesure en toluène et xylènes à l'aide du Carbopack X. Compte tenu des mises au point analytiques réalisées en 2008 par l'INERIS pour améliorer les résultats obtenus lors de l'analyse de cartouches remplies de 500mg de Carbopack X, pour les toluènes, éthylbenzènes et xylènes (TEX), et des campagnes de terrain menées pour l'intercomparaison, un jeu de données devrait être disponible pour initier l'évaluation de l'incertitude à associer à la mesure du toluène et des xylènes. Des essais complémentaires devraient être menés en 2009 comme par exemple la comparaison de l'analyse de tubes CPX dopés avec des injections on-line de gaz étalon ou l'analyse de matériaux de référence pour déterminer l'efficacité de désorption selon la norme 14 662-1 (➤ action INERIS - LNE).**
- ✓ Test d'une méthode alternative couplant l'utilisation d'une membrane Nafion et du Carbograph 4 (adsorbant utilisé pour les échantillonneurs passifs Radiello code 145). Les COV tels que le toluène et les xylènes, piégés sur le Carbograph 4 sont plus facilement thermodésorbés qu'avec le Carbopack X. Par ailleurs, des travaux préliminaires menés en 2008 par l'EMD ont montré que l'utilisation d'une membrane Nafion permet d'augmenter le volume de perçage du benzène donc la durée de prélèvement. L'EMD se propose donc de tester le couplage Carbograph 4/Membrane Nafion en évaluant le volume de perçage du benzène dans des conditions de température et d'humidité (30°C et RH = 80%) recommandées par la norme 14 662-1 et la répétabilité de désorption des BTEX (➤ action EMD).

3.1.3 Assistance aux AASQA

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

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

3.2. LA METHODE DE REFERENCE (ECHANTILLONNAGE PASSIF)

3.2.1 Evaluation complémentaire des tubes passifs Perkin Elmer

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

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

3.2.2 Intercomparaison tubes passifs

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

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

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

3.2.3 Mesure des COV précurseurs de l'ozone

L'étude portera sur la préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer avec une périodicité d'environ 6 mois (➤ action EMD).

4. COLLABORATION

- MEEDDAT, ADEME
- AASQA

5. DUREE DES TRAVAUX

Cette étude est effectuée sur un an.

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Tatiana Macé (Coordinateur)
- Christophe Sutour, Béatrice Lalere, Marie-Caroline Schbath, Adrien Caurant

11.2 ANNEXE 2 : LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS

Les laboratoires ayant participé à l'exercice d'intercomparaison sont les suivants :

- ATMO Picardie
- Ecole des Mines de Douai (EMD)
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS)
- Laboratoire de chimie d'AIRPARIF
- Fondazione Salvatore Maugeri (FSM)
- Laboratoire Interrégional de Chimie (LIC) Schiltigheim
- Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE)
- Centre d'Analyses Environnementales (CAE)

11.3 ANNEXE 3 : METHODES DES LABORATOIRES PARTICIPANTS

→ Systèmes analytiques utilisés par les laboratoires participant à l'exercice d'intercomparaison

Système analytique Laboratoire	Thermodésorption	Chromatographie en phase gazeuse	Détection
Laboratoire A	TurboMatrix ATD Perkin-Elmer	AutoSystem XL Perkin-Elmer	FID
Laboratoire B	UNITY Markes	5973 Agilent	MS
Laboratoire C	TurboMatrix ATD 650 Perkin-Elmer	Clarus 500 Perkin-Elmer	FID
Laboratoire D	TurboMatrix ATD 350 Perkin-Elmer	Clarus 500 Perkin-Elmer	FID
Laboratoire E	TurboMatrix ATD Perkin-Elmer	AutoSystem XL TurboMass Perkin-Elmer	MS
Laboratoire F	TurboMatrix ATD 50 Perkin-Elmer	AutoSystem XL Perkin-Elmer	FID
Laboratoire G	TurboMatrix ATD Perkin-Elmer	Clarus 500 Perkin-Elmer	FID
Laboratoire H	TurboMatrix ATD Perkin-Elmer	Trace GC 2000 Thermo	FID

Tous ces systèmes analytiques reposent sur le même principe : Désorption thermique des cartouches suivie d'une analyse chromatographique.

Seuls les laboratoires B et E ont utilisé un spectromètre de masse pour la détection des composés alors que les autres ont utilisé un détecteur à ionisation de flamme.

→ Méthodes d'étalonnage des systèmes analytiques utilisées par les laboratoires participants à l'exercice d'intercomparaison

Etalonnage Laboratoires	Méthode d'étalonnage	Gamme d'étalonnage
Laboratoire A	Dopage de tubes Carbograph 4 par vaporisation d'1µL d'étalons liquides dans injecteur GC à 200°C (2 min à 40ml/min)	2 répéta de 6 niveaux : BEX : 44 à 8800 ng Toluène : 87 à 17340 ng
Laboratoire B	Dopage des points de gamme en étalon BTEX et étalon interne par vaporisation d'1µL d'étalons liquides dans ATIS Supelco (2 min à 50 ml/min)	1 répéta de 5 niveaux : 5 à 1000 ng
Laboratoire C	Dopage de tubes Carbograph 4 (350 mg) par vaporisation d'1µL d'étalons liquides	2 répéta de 5 niveaux : Benzène : 80 à 4200 ng Toluène : 350 à 17400 ng Ethylbenzène : 40 à 2200 ng M,p-xylène : 170 à 8300 ng o-xylène : 40 à 400 ng
Laboratoire D	Dopage de tubes par vaporisation de 3 µL d'étalons liquides de BTEX dans injecteur CPG chauffé à 250 °C (60ml/min d'He pendant 5 min)	3 répéta de 6 niveaux : Benzène : 142 à 4386 ng Toluène : 441 à 13630 ng Ethylbenzène : 149 à 4599 ng M,p-xylène : 295 à 9129 ng o-xylène : 151 à 4670 ng
Laboratoire E	Dopage de tubes par mélange étalon gazeux (étalonné par LNE en octobre 2008) Débitmètres massiques VÖGTLEN Instruments AG, type GSC-AUTS-DD22 pilotés par ordinateurs	1 répéta de 4 niveaux : 50 à 2400 ng
Laboratoire F	Dopage de tubes par mélange étalon gazeux (fabriqué au LNE)	3 répéta de 3 niveaux : Benzène : 430 à 592 ng Toluène : 510 à 702 ng Ethylbenzène : 503 à 692 ng M,p-xylène : 574 à 790 ng o-xylène : 572 à 790 ng
Laboratoire G	Dopage de tubes par mélange étalon gazeux 1 ppm (étalonné par LNE) Chambre de dilution + RDM Brooks + préleveur UMEG GPS-T15	1 répéta de 5 niveaux : Benzène : 200 à 4000 ng Toluène : 280 à 4700 ng Ethylbenzène : 300 à 5200 ng M,p-xylène : 300 à 5500 ng o-xylène : 300 à 5500 ng
Laboratoire H	Dopage de tubes de Carbograph 4 par « aspiration » avec un mélange étalon gazeux (étalonné par LNE)	2 répéta de 6 niveaux : Benzène : 100 à 600 ng Toluène : 200 à 800 ng o-xylène : 200 à 800 ng

Différentes méthodes d'étalonnage ont été utilisées par les laboratoires participants pour analyser les cartouches de référence.

Mais d'une façon générale, elles consistent en l'utilisation de tubes étalons dopés soit à partir d'un mélange gazeux (laboratoires E, F, G et H), soit à partir d'un mélange liquide de solutions certifiées injecté après vaporisation dans le tube étalon (laboratoires A, C et D). Seul le laboratoire B a procédé par étalonnage interne en dopant directement les échantillons à partir d'un mélange étalon liquide vaporisé dans une chambre de vaporisation.

Les teneurs en composés des cartouches de référence ont été quantifiées par les laboratoires à partir de la fonction associée à la courbe d'étalonnage obtenue

→ Paramètres analytiques utilisés par les laboratoires pour l'analyse des cartouches de référence (n/p : non précisé)

Conditions analytiques		Labo A	Labo B	Labo C	Labo D	Labo E	Labo F	Labo G	Labo H
Désorption primaire ATD	Durée (min)	10	15	20	20	10	20	10	15
	Température tube (°C)	320	350	350	350	325	350	325	350
	Température piège (°C)	2	25	30	10	10	30	10	10
	Desorb flow (ml/min)	35	20	50	35	30	60	30	35
	Inlet (ml/min)	50	0	0	35	0	30	40	0
Désorption secondaire ATD	Durée (min)	1	3	n/p	20	10	20	10	10
	Température piège (°C)	290	290	350	350	280	325	325	350
	Gradient température (°C.s ⁻¹)	99 (maximum)	40	40	40	40	40	40	40
	Outlet (ml/min)	20	35	18	15	10	30	10	21,1
Rapport de split		1 / 32	1/15	-	-	-	-	-	-
Gaz vecteur		N2	He	n/p	He	He	He	He	He
Nature du piège		Tenax TA	Tenax TA / Carbograph 1 TD / Carboxen 1000	-	Carbopack B (préparé par EMD)	Carbopack B	« Air Monitoring Trap » (Perkin)	Carbopack / Carbosieve	Carbopack B (60/80 mesh)
Pression en entrée de colonne (PSI) ou débit en sortie de colonne (ml/min)		30 PSI / 1,65 ml/min	6,5 PSI /2,5 ml/min	2 ml/min	32,5 PSI / 5ml/min	n/p	35 PSI	30 PSI / 1,9 ml/min	30,5 PSI / 1,7 ml/min
Température de la vanne (°C)		150	140	n/p	200	200	200	200	220
Température ligne de transfert (°C)		200	140	225	220	200	220	200	250
Type de colonne		J&W PONA 50 m x 0,2 mm id x 0,5 µm	Restek RTX 502.2 (diphényl/ diméthyle polysiloxane 30m x 0,32mm x 1,8µm)	n/p	Elite (Perkin) 100 % diméthylsiloxane 60m x 0,32 mm x 5 µm	n/p	ValcoBond VB-5 (5% Phenyl Methylsiloxane) 60m x 0,25 mm x 0,25 µm	100 % diméthyl- siloxane 60m x 0,25 mm x 5 µm	CP-Sil 5 CB 60m x 0,25 mm id x 1 µm
Programmation température GC		35°C (1 min) 6°C/min jusqu'à 110°C 20°C/min jusqu'à 220°C (2 min)	40 °C (10min) 7°C/min jusqu'à 145 °C 20 °C/min jusqu'à 250 °C (5min)	n/p	40°C (3 min) 7,5°C/min jusqu'à 100°C (5min) 5°C/min jusqu'à 170°C 15°C/min jusqu'à 250°C (4min)	45°C 8°C/min jusqu'à 180°C (5min)	40°C (8,5 min) 20°C/min jusqu'à 80°C 20°C/min jusqu'à 170°C	40°C (2 min) 8°C/min jusqu'à 200°C	35°C (10 min) 5°C/min jusqu'à 140°C 15°C/min jusqu'à 250°C (3min)
Détection	FID (250°C)	SM : SIM	FID	FID (250°C)	SM	FID (250°C)	FID	FID (25 0°C)	FID (250°C)
Remarque		1 cycle	2 cycles	n/p	1 cycle	2 cycles	2 cycles	1 cycle	n/p

11.4 ANNEXE 4 : CALCULS D'INCERTITUDE REALISES PAR LES LABORATOIRES PARTICIPANTS

→ Incertitude élargie obtenue par les laboratoires participant à l'exercice d'intercomparaison

Laboratoires participants	Incertitude élargie relative pour le benzène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour le toluène U (k=2) (%)
Laboratoire A	7,6	11
Laboratoire B	14	16
Laboratoire C	7,7	7,7
Laboratoire D	10	11
Laboratoire E	12	13
Laboratoire F	2,2	2,1
Laboratoire G	7,5	7,6
Laboratoire H	8,0	9,9

Les incertitudes élargies calculées par les différents laboratoires sont comprises entre 3 % (Laboratoire C) et 20 % (Laboratoire D) de la masse de benzène analysée.

Les contributions des sources d'incertitude à l'incertitude élargie déterminée par les laboratoires participants sont indiquées dans les tableaux suivant. Certains des participants n'ont pas précisé le détail des calculs d'incertitude, rendant difficile leur interprétation.

→ Contributions des sources d'incertitude à l'incertitude élargie des différents laboratoires participant à l'exercice d'intercomparaison pour le benzène

Laboratoires participants	Contribution à l'incertitude élargie pour le benzène (%)					
	Linéarité	Répétabilité	Dérive analytique	Etalons	Etalon interne	Efficacité de désorption
Laboratoire A	64	31	(n/p)	5		(n/p)
Laboratoire B	30	29	(n/p)	28	11	2
Laboratoire C	1	3	0	69		27
Laboratoire D	13	36	31	7		13
Laboratoire E	(n/p)	(n/p)	(n/p)	(n/p)		(n/p)
Laboratoire F	3	57	10	30		(n/p)
Laboratoire G	14	3	22	60		1
Laboratoire H	11	37	17	1		34

→ Contributions des sources d'incertitude à l'incertitude élargie des différents laboratoires participant à l'exercice d'intercomparaison pour le toluène

Laboratoires participants	Contribution à l'incertitude élargie pour le toluène (%)					
	Linéarité	Répétabilité	Dérive analytique	Etalons	Etalon interne	Efficacité de désorption
Laboratoire A	85	13	(n/p)	2		(n/p)
Laboratoire B	40	24	(n/p)	26	10	0
Laboratoire C	0	4	0	69		27
Laboratoire D	9	31	27	5		28
Laboratoire E	(n/p)	(n/p)	(n/p)	(n/p)		(n/p)
Laboratoire F	8	18	40	34		(n/p)
Laboratoire G	17	3	21	58		1
Laboratoire H	9	35	0	1		55