



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS

Novembre 2010
Version finale



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

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

Convention : 2200 105 694

**Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS
Novembre 2010**

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	9
2. MESURE DU BENZENE EN PRESENCE DE TAUX D'HUMIDITE ET DE TEMPERATURE ELEVES.....	10
2.1. Contexte et objectif	10
2.2. Matériel et méthode	11
2.3. Campagne de terrain sur le site de Madinair	14
2.3.1. Résultats obtenus en termes de débits	14
2.3.2. Résultats obtenus en termes de concentrations.....	15
2.3.2.1. Résultats obtenus pour le benzène.....	15
2.3.2.2. Résultats obtenus pour le toluène.....	20
2.3.2.3. Résultats obtenus pour le para+méta-xylènes.....	24
2.3.3. Conclusion concernant les essais menés sur le site de Madinair	24
2.4. Campagne de terrain sur le site l'Ecole des Mines de Douai	25
2.4.1. Résultats obtenus en termes de débits	26
2.4.2. Résultats obtenus en termes de concentrations.....	29
2.4.2.1. Résultats obtenus pour le benzène.....	29
2.4.2.2. Résultats obtenus pour le toluène.....	29
2.4.2.3. Résultats obtenus pour le para+méta- xylènes.....	30
2.4.3. Conclusion concernant les essais menés sur le site de Douai.....	35
2.5. Echantillonnage d'une matrice étalon avec humidité et température contrôlées	35
2.5.1. Déroulement des essais	35
2.5.2. Résultats obtenus en termes de débits d'échantillonnage	36
2.5.3. Résultats obtenus en termes de concentrations.....	36
2.5.4. Conclusion concernant l'échantillonnage d'une matrice étalon avec humidité et température contrôlées	37
3. TEST DE CONTAMINATION DES CARTOUCHES LORS DE LA MISE EN PLACE SUR PRELEVEUR.....	43
3.1. Test de contamination préleveur à l'arrêt.....	43
3.2. Test de contamination préleveur en fonctionnement.....	44
4. TEST DE CONSERVATION DES CARTOUCHES CONDITIONNEES.....	46
4.1. Contexte et objectif	46
4.2. Déroulement des essais et résultats.....	46
5. METHODE INDICATIVE : ECHANTILLONNAGE PASSIF PAR TUBE RADIELLO	47
5.1. Contexte et objectif	47
5.2. Matériels et méthodes.....	47
5.3. Résultats	51
5.4. Conclusions.....	53
6. CONCLUSION	54
ANNEXE 1.....	59
ANNEXE 2.....	63

**RESUME : Surveillance du benzène 2/2 :
la méthode de référence (échantillonnage actif) et
la méthode indicative (échantillonnage passif)**

Etude suivie par Nadine LOCOGE

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

En 2010, les travaux ont été poursuivis à la fois pour ce qui concerne l'échantillonnage actif mais aussi l'échantillonnage passif.

Concernant la mesure du benzène sur le terrain en présence de taux d'humidité et de température élevés, plusieurs actions ont été conduites mettant en parallèle plusieurs techniques d'échantillonnage actif du benzène.

Neuf échantillonnages ont été réalisés sur le site de Madinair. La mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène 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. Une des hypothèses pour expliquer cette différence pour le benzène serait un phénomène de claquage lorsque l'échantillonnage a lieu sur le préleveur non équipé d'une membrane Nafion et l'ajout de la membrane Nafion entrainerait la disparition de ce phénomène. En effet, pour le toluène, les écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs ne dépassent pas 27% indiquant donc l'absence d'un phénomène de claquage significatif pour le toluène même sur le préleveur non équipé d'une 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, à la différence de ce qui avait été mesuré lors de l'échantillonnage sur le site de MADINAIR, les teneurs mesurées via le préleveur avec utilisation de la membrane Nafion sont systématiquement légèrement inférieures aux teneurs mesurées via le préleveur sans membrane Nafion et les écarts semblent plus importants pour les xylènes (composés mesurés présentant une masse molaire plus importante) que pour le benzène et le toluène.**

Afin d'expliquer les écarts antérieurement mis en évidence sur le site de Madinair et de Douai, 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.

Une seconde étude a porté sur l'évaluation de la contamination des tubes d'échantillonnage lors de leur installation sur le préleveur sans prélèvement. Ces essais avaient pour but d'évaluer si une éventuelle contamination des tubes d'échantillonnage lors de leur positionnement sur les préleveurs pouvait apparaître. Les résultats ont indiqué **qu'une contamination en benzène est possible lorsque le tube d'échantillonnage est laissé en place pendant une durée de 7 jours sur le préleveur, que ce dernier soit en fonctionnement ou à l'arrêt.** Cette contamination est variable selon les positions du tube sur le préleveur et peut atteindre une masse de l'ordre de 50ng mais cette contamination est liée à un élément constitutif du préleveur et non pas à un dysfonctionnement de ce dernier (tel qu'un débit résiduel – via une électrovanne non totalement étanche par exemple – sur une voie non utilisée).

Une troisième étude portant sur la conservation des cartouches avant échantillonnage a été conduite au travers de tests de conservation des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X pendant une durée de stockage de 30, 60 et 90 jours. **Ainsi les cartouches peuvent être conservées après conditionnement sans contamination notable pendant une durée de 90 jours.**

Compte tenu des résultats antérieurement obtenus lors de **l'utilisation de tubes Radiello exposés à des conditions météorologiques particulières (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%),** une étude a été menée afin de permettre l'optimisation des conditions analytiques (splits) les mieux adaptées à l'analyse de tubes Radiello en chambre d'exposition. Les principaux enseignements des séries d'essais sont les suivants :

- Les problèmes de mesures des tubes Radiello rencontrés pour des périodes hivernales spécifiques (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%) sont essentiellement liés aux conditions analytiques utilisées,
- Les méthodes utilisant une colonne à gros diamètre donnent des résultats en accord avec les valeurs des analyseurs automatiques (biais max < 11%) et avec une répétabilité des mesures satisfaisante de l'ordre de 6 % conforme à celle habituellement obtenue pour une méthode d'échantillonnage passif.

Les préconisations pour l'analyse des tubes Radiello exposés à ces conditions hivernales spécifiques qui peuvent être déduites de ces essais sont les suivantes :

- Dans le cas où l'analyse est effectuée sur une colonne de faible diamètre (0,25 mm), deux splits (outlet split et inlet split) sont nécessaires pour abaisser la teneur en eau arrivant au détecteur,
- Dans le cas où l'analyse est effectuée sur une colonne de gros diamètre (0,53 mm), 1 ou 2 splits (outlet split ou outlet split et inlet split) peuvent être utilisés.

En conclusion, le tube Radiello reste utilisable en période hivernale pour la mesure du benzène à condition d'adopter les conditions analytiques appropriées précitées.

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.

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.

En 2010, les travaux ont été poursuivis à la fois pour ce qui concerne l'échantillonnage actif mais aussi l'échantillonnage passif. Les principales actions ont été les suivantes :

- Poursuite de la mesure du benzène sur le terrain en présence de taux d'humidité et de température élevés afin de confirmer les résultats obtenus,
- Test de comparaison des résultats d'échantillonnage actif (avec et sans mise en place d'une membrane Nafion) d'une matrice synthétique alliant taux d'humidité et de température élevés
- tests de conservation des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X pendant une durée de stockage de 60 jours
- Optimisation des conditions analytiques (splits) les mieux adaptées à l'analyse de tubes Radiello exposés à des conditions météorologiques particulières (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%) en chambre d'exposition.

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.

Trois champs d'exploration ont donc été menés au cours de l'année 2010 :

- Confirmation des résultats obtenus au cours des 5 premières semaines sur le site de Madininaire par 4 semaines supplémentaires,

- Evaluation de la contamination possible des tubes d'échantillonnage lors de leurs positionnements sur les préleveurs afin d'évaluer si une éventuelle contamination pourrait expliquer les écarts de concentration observés lors des essais menés sur site,
- Echantillonnage d'une atmosphère simulée avec une humidité relative de 80% et une température de 30°C en parallèle avec les deux préleveurs.

2.2. Matériel et méthode

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

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

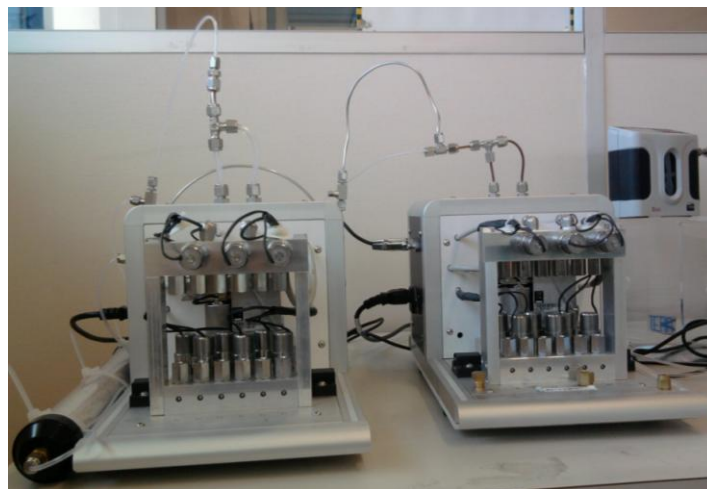


Figure 2.1 : les deux préleveurs TERA Environnement installés sur le site de l'École des Mines de Douai

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

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

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

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

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

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).

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 :

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

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

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

t: durée de prélèvement (en min),

2.3. Campagne de terrain 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 8 semaines de mise en place des préleveurs sur le site d'étude ont bien été en accord avec ce qui était attendu (cf tableau 2.2) 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 26,1°C et l'humidité relative minimale de 70% sauf pour la dernière semaine pour laquelle la température moyenne a été de 25,3°C et l'humidité moyenne de 55,7%.

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

Date d'échantillonnage	Température moyenne (°C)	RH moyen (%)
Du 26/11 au 03/12/2009	26,9	70,3
Du 03/12 au 10/12/2009	26,2	75,2
Du 10/12 au 17/12/2009	26,1	73,3
Du 17/12 au 24/12/2009	26,2	73,5
Du 24/12 au 31/12/2009	26,4	72,8
Du 31/12/2009 au 07/01/2010	25,7	76,9
Du 07/01 au 14/01/2010	25,9	71,6
Du 14/01 au 21/01/2010	25,3	55,7

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.

Il apparaît au travers de l'analyse des résultats obtenus qu'au cours des 36 prélèvements réalisés, pour tous les échantillonnages, la dérive entre le début et la fin de l'échantillonnage est inférieure à la limite de 5% recommandée dans la norme NF EN 14662-1. Il est également à noter que pour trois des voies d'échantillonnage utilisées (les voies A et B sur le SYPAC équipé d'une membrane Nafion et la voie B du SYPAC SANS membrane Nafion) les écarts entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur n'excèdent pas 3%. Par contre pour la voie A du SYPAC SANS membrane Nafion, il semble qu'un biais systématique du l'ordre de 7 à 8% soit observé entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur. Il semble donc que lors du transport entre l'Ecole des Mines de Douai et le site de Madininair (rapport LCSQA 2909), un décalage de l'étalonnage du régulateur de débit massique soit survenu. Il est donc impératif lors de la mise en place de ce type de préleveur de vérifier le débit d'échantillonnage afin de bien s'assurer de la cohérence entre débit mesuré par le préleveur et le débit mesuré avec un débitmètre raccordé à l'étalon primaire national.

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

2.3.2. Résultats obtenus en termes de concentrations

2.3.2.1. Résultats obtenus pour le benzène

La figure 2.2 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage pour le benzène. Le tableau 2.5 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.

Les concentrations mesurées en benzène comprises entre 1 et $4\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours des neuf semaines d'observation.

Concernant les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur, ils ne dépassent pas 16% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et atteignent 29% pour le préleveur SANS membrane Nafion ; sauf pour un prélèvement réalisé du 14 au 21 janvier pour lequel l'écart atteint 50%. Ceci indique donc que lors de deux prélèvements réalisés en parallèle, les écarts restent globalement 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 $5\mu\text{g}/\text{m}^3$).

**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 (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"
26 NOV au 3 DEC 2009	11,3391	11,7756	11,56	-3,8%	116,50	116,27	0,2%
3 AU 10 DEC 2009	11,6856	11,7240	11,70	-0,3%	117,98	116,27	1,5%
10 au 17 DEC 2009	11,7704	11,7516	11,76	0,2%	118,55	116,27	1,9%
17 au 24 DEC 2009	11,7883	11,7329	11,76	0,5%	118,55	116,27	1,9%
24 au 31 DEC 2009	11,7079	11,5918	11,65	1,0%	117,43	116,27	1,0%
31 DEC 2009 au 7 JANV 2010	11,8275	11,7472	11,79	0,68%	118,82	116,27	2,2%
7 au 14 JANV 2010	11,7561	11,7284	11,74	0,2%	118,36	116,27	1,8%
14 au 21 JANV 2010	11,6418	11,7427	11,69	-0,9%	117,86	116,27	1,4%
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"
26 NOV au 3 DEC 2009	11,4650	11,7329	11,599	-0,023	116,92	116,84	0,1%
3 AU 10 DEC 2009	11,6525	11,6740	11,663	-0,002	117,57	116,69	0,7%
10 au 17 DEC 2009	11,6963	11,7820	11,739	-0,007	118,33	116,70	1,4%
17 au 24 DEC 2009	11,7820	11,7534	11,768	0,002	118,62	116,70	1,6%
24 au 31 DEC 2009	11,7204	11,7391	11,730	-0,002	118,24	116,70	1,3%
31 DEC 2009 au 7 JANV 2010	11,8597	11,7972	11,828	0,005	119,23	116,70	2,1%
7 au 14 JANV 2010	11,7650	11,8016	11,783	-0,003	118,78	116,70	1,8%
14 au 21 JANV 2010	11,7025	11,8329	11,768	-0,011	118,62	116,70	1,6%
21 au 28 JANV 2010	11,7802	11,6561	11,718	0,011	118,12	116,70	1,2%

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 MADININAI (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"
26 NOV au 3 DEC 2009	10,51	10,69	10,60	-1,7%	106,82	114,21	-6,7%
3 AU 10 DEC 2009	10,48	10,44	10,46	0,4%	105,42	114,28	-8,1%
10 au 17 DEC 2009	10,46	10,37	10,41	0,9%	104,98	114,29	-8,5%
17 au 24 DEC 2009	10,59	10,35	10,47	2,2%	105,52	114,29	-8,0%
24 au 31 DEC 2009	10,44	10,41	10,42	0,3%	105,04	114,29	-8,4%
31 DEC 2009 au 7 JANV 2010	10,73	10,44	10,59	2,7%	106,71	114,29	-6,9%
7 au 14 JANV 2010	10,47	10,54	10,50	-0,7%	105,87	114,29	-7,7%
14 au 21 JANV 2010	10,49	10,39	10,44	1,0%	105,26	114,29	-8,2%
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"
26 NOV au 3 DEC 2009	11,06	11,10	11,08	-0,3%	111,71	114,78	-2,7%
3 AU 10 DEC 2009	11,10	11,12	11,11	-0,2%	111,98	114,71	-2,4%
10 au 17 DEC 2009	11,09	11,20	11,15	-1,0%	112,37	114,72	-2,4%
17 au 24 DEC 2009	11,07	11,17	11,12	-0,9%	112,07	114,72	-2,4%
24 au 31 DEC 2009	11,03	11,13	11,08	-0,9%	111,67	114,72	-2,4%
31 DEC 2009 au 7 JANV 2010	11,31	11,16	11,23	1,3%	113,24	114,72	-2,4%
7 au 14 JANV 2010	11,07	11,20	11,13	-1,1%	112,22	114,72	-2,4%
14 au 21 JANV 2010	10,94	10,99	10,97	-0,5%	110,55	114,72	-2,4%
21 au 28 JANV 2010	11,07	11,04	11,05	0,3%	111,41	nr	nr

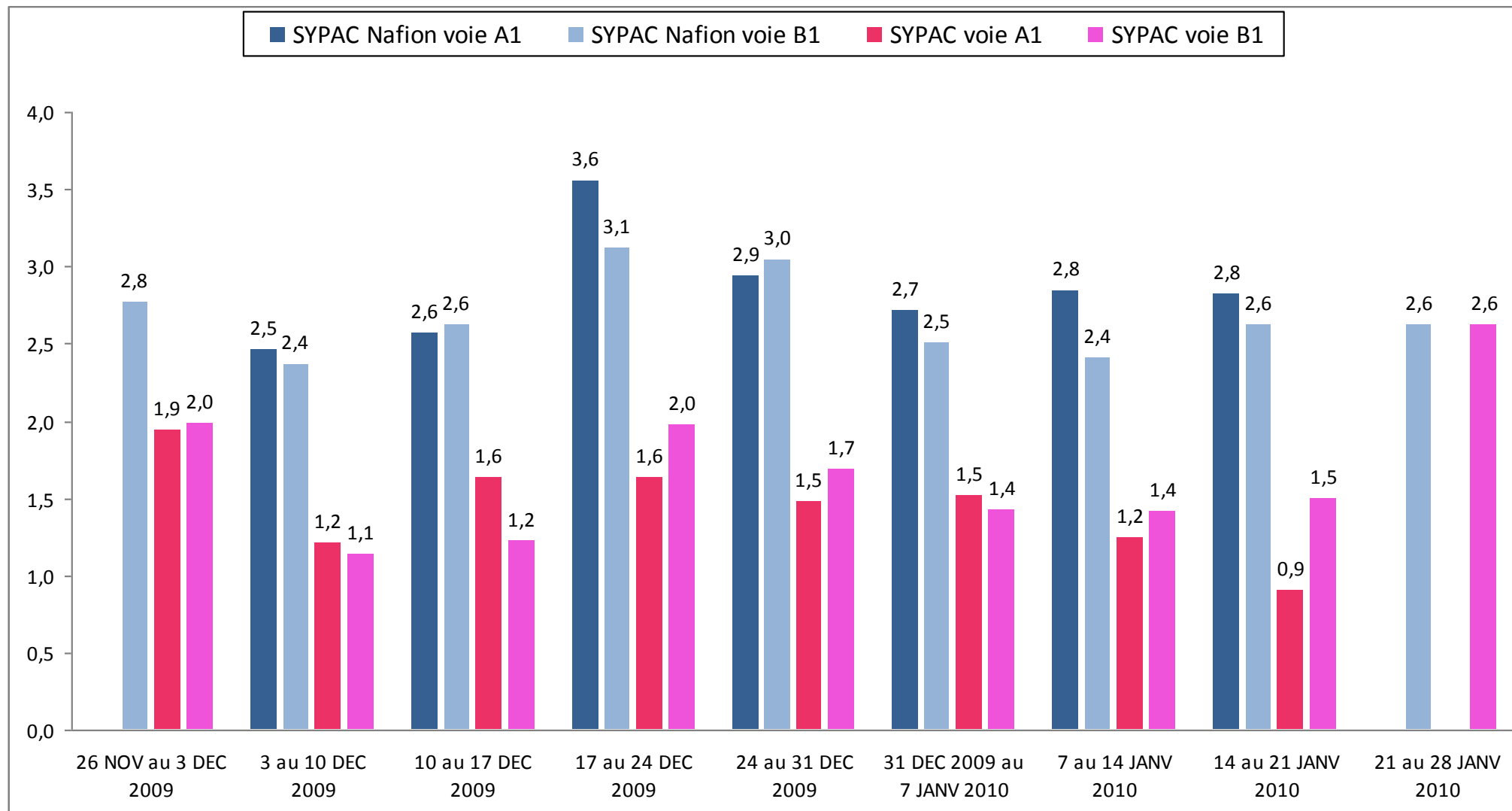


Figure 2.2 : comparaison des teneurs en benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur le site de MADININAIR

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

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre les teneurs mesurées par les deux Sypac
26 NOV au 3 DEC 2009	/	2,77	2,77	nd	1,94	1,99	1,97	-2,3%	34%
3 au 10 DEC 2009	2,46	2,37	2,41	3,9%	1,21	1,14	1,17	6,0%	69%
10 au 17 DEC 2009	2,57	2,63	2,60	-2,2%	1,63	1,22	1,43	28,6%	58%
17 au 24 DEC 2009	3,56	3,12	3,34	13,2%	1,64	1,98	1,81	-18,7%	60%
24 au 31 DEC 2009	2,94	3,05	2,99	-3,7%	1,48	1,69	1,59	-13,3%	62%
31 DEC 2009 au 7 JANV 2010	2,71	2,51	2,61	7,9%	1,51	1,42	1,47	6,4%	56%
7 au 14 JANV 2010	2,85	2,41	2,63	16,6%	1,24	1,41	1,33	-12,3%	66%
14 au 21 JANV 2010	2,83	2,62	2,72	7,5%	0,90	1,50	1,20	-49,6%	78%
21 au 28 JANV 2010	/	2,62	2,62	nd	/	2,62	2,62	nd	0%

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

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre les teneurs mesurées par les deux Sypac
26 NOV au 3 DEC 2009		7,23	7,23	nd	6,71	5,46	6,09	20,5%	17%
3 au 10 DEC 2009	5,52	5,41	5,47	2,0%	5,02	4,73	4,88	6,0%	11%
10 au 17 DEC 2009	5,54	5,58	5,56	-0,6%	4,67	4,98	4,82	-6,5%	14%
17 au 24 DEC 2009	6,97	6,76	6,86	3,1%	6,37	7,02	6,69	-9,7%	3%
24 au 31 DEC 2009	6,29	6,39	6,34	-1,6%	5,74	5,84	5,79	-1,8%	9%
31 DEC 2009 au 7 JANV 2010	5,81	5,68	5,74	2,2%	5,50	5,20	5,35	5,6%	7%
7 au 14 JANV 2010	6,05	5,88	5,97	2,8%	5,21	5,20	5,20	0,2%	14%
14 au 21 JANV 2010	4,71	4,88	4,79	-3,5%	2,85	4,44	3,64	-43,5%	27%
21 au 28 JANV 2010		5,33	5,33	nd		4,14	4,14	nd	25%

Les écarts entre les teneurs en benzène mesurées avec et sans membrane Nafion sont très importants puisqu'ils peuvent atteindre 78% (et sont compris entre 34 et 78% pour 8 des 9 semaines pendant lesquelles des mesures en parallèle ont été menées) et de manière systématique les teneurs en benzène évaluées via le préleveur avec membrane Nafion sont plus importantes que les teneurs évaluées via le préleveur non équipé d'une membrane Nafion. Il semble donc, pour l'ensemble des échantillonnages réalisés sur le site de Madinair, que la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène.

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 neuf 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 $4,1$ et $7,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours des neuf semaines d'observation. Les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur ne dépassent pas 3,5% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et atteignent 20,5% pour le préleveur SANS membrane Nafion sauf pour un prélèvement réalisé du 14 au 21 janvier pour lequel l'écart atteint 43%. Ceci indique donc que les écarts restent globalement inférieurs à l'incertitude maximale tolérée sur la mesure du benzène qui est 25% et peuvent s'expliquer par l'incertitude qu'il convient d'associer à la mesure du toluène (évaluée à 14% pour une teneur de $15\mu\text{g}/\text{m}^3$) sauf pour un seul prélèvement où l'écart atteint 43%.

Pour ce qui est de écarts entre les teneurs moyennes en toluène mesurées par chacun des préleveurs, à la différence de ce qui a été observé pour le benzène, les résultats obtenus sont tout à fait cohérents avec ce qui a été observé lors de la réception technique des préleveurs sur le site de Douai. En effet, les écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs ne dépassent pas 27% même si les teneurs en toluène évaluées via le préleveur avec membrane Nafion sont de manière systématique plus importantes que les teneurs évaluées via le préleveur non équipé d'une membrane Nafion.

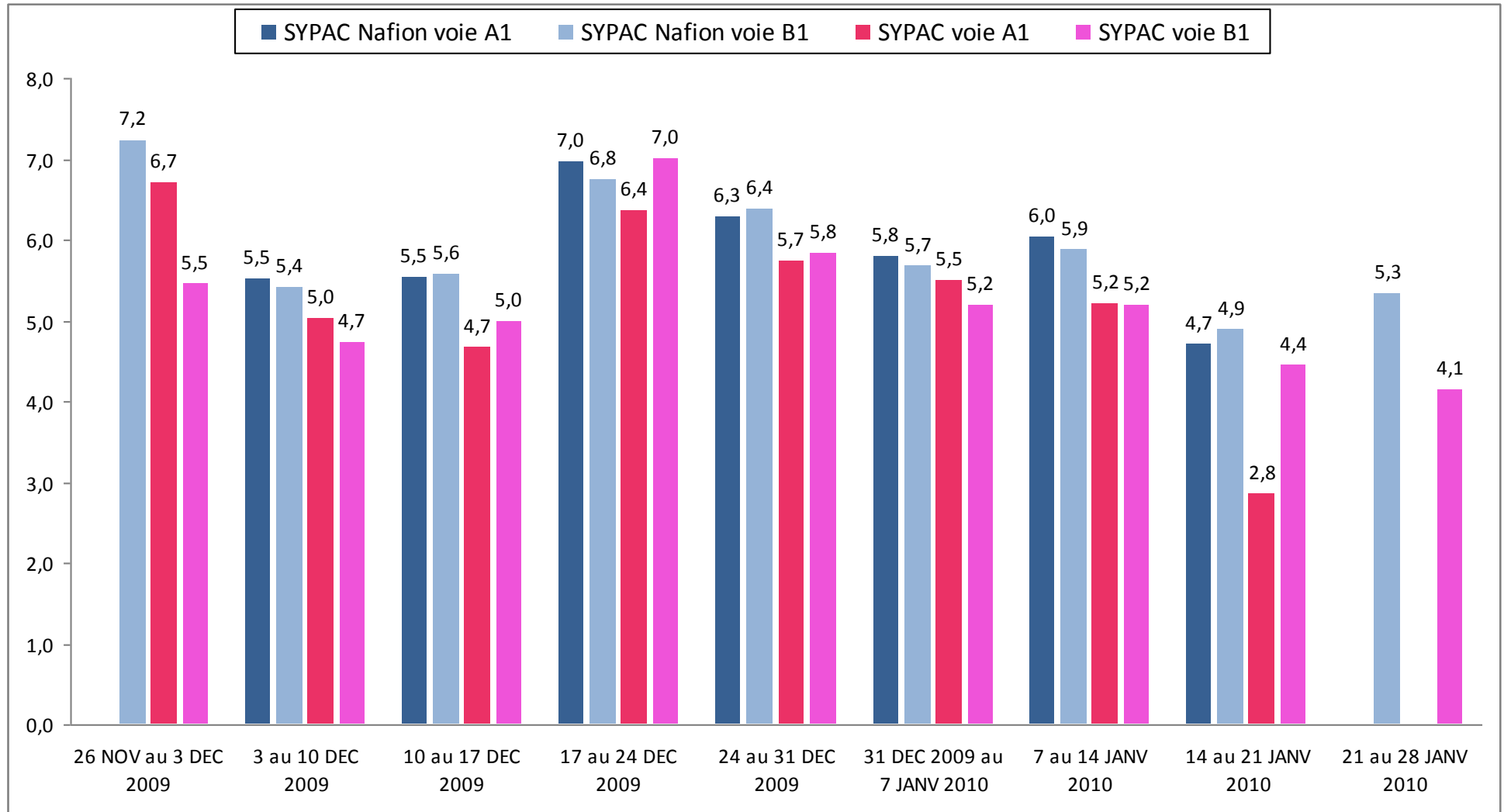


Figure 2.3 : comparaison des teneurs en toluène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur le site de MADININAIR

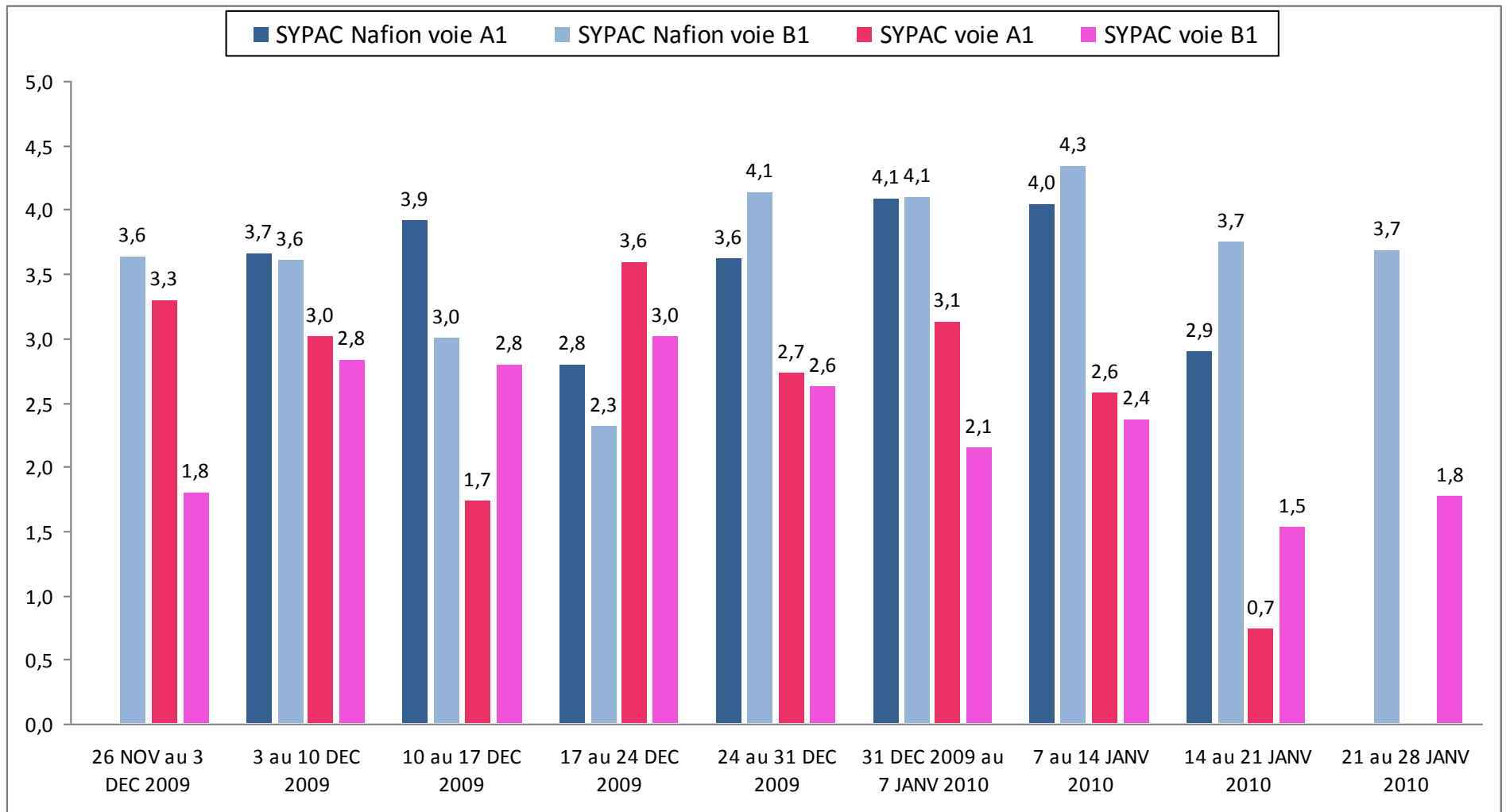


Figure 2.4 : comparaison des teneurs en para+méta-xylènes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur le site de MADININAI

Tableau 2.7 : comparaison des teneurs en para+méta-xylènes mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) sur le site de MADININAIR

Préleveur/ Voie d'échantillonnage	SYPAC Nafion voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [P+M-Xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[P+M- Xylènes] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[P+M- Xylènes] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre [P+M-xylènes] _{moy} mesurées par les deux Sypac
26 NOV au 3 DEC 2009	/	3,64	3,64	nd	3,30	1,80	2,55	59,0%	35%
3 au 10 DEC 2009	3,66	3,61	3,63	1,3%	3,01	2,83	2,92	6,0%	22%
10 au 17 DEC 2009	3,92	2,99	3,46	26,8%	1,73	2,79	2,26	-46,9%	42%
17 au 24 DEC 2009	2,80	2,31	2,55	19,0%	3,59	3,01	3,30	17,7%	-26%
24 au 31 DEC 2009	3,62	4,13	3,87	-13,2%	2,73	2,62	2,67	3,8%	37%
31 DEC 2009 au 7 JANV 2010	4,08	4,10	4,09	-0,4%	3,13	2,14	2,64	37,3%	43%
7 au 14 JANV 2010	4,05	4,34	4,20	-7,1%	2,57	2,37	2,47	8,0%	52%
14 au 21 JANV 2010	2,90	3,74	3,32	-25,5%	0,73	1,53	1,13	-70,4%	98%
21 au 28 JANV 2010	/	3,68	3,68	nd		1,77	1,77	nd	70%

2.3.2.3. Résultats obtenus pour le para+méta-xylènes

De manière comparable à ce qui a été fait pour le benzène et le toluène, la figure 2.4 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage et le tableau 2.7 présente la comparaison des teneurs mesurées pour le para+méta-xylènes au cours des neuf semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Madininair.

Les concentrations mesurées en para+méta-xylènes varient en moyenne sur 7 jours entre 0,7 et 4,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours des neuf semaines d'observation. Les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur atteignent 27% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et 70% pour le préleveur SANS membrane Nafion. Ceci indique donc que les écarts sont sensiblement plus importants pour les mesurées réalisées via l'utilisation du préleveur sans membrane Nafion et plus important que ce qui a été observé pour le benzène et le toluène.

Les écarts entre les teneurs en para+méta-xylènes mesurées par chacun des préleveurs sont très importants puisqu'ils peuvent atteindre 98% (et sont compris entre -26% et 98%) et de manière quasi systématique (sauf pour le prélèvement réalisé du 17 au 24 décembre 2009) les teneurs en para+méta-xylènes mesurées via le préleveur avec membrane Nafion sont plus importantes que les teneurs évaluées via le préleveur non équipé d'une membrane Nafion. Il semble donc, pour l'ensemble des échantillonnages réalisés sur le site de Madininair, que la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du para+méta-xylènes.

2.3.3. Conclusion concernant les essais menés sur le site de Madininair

Pour les neuf 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 et du para+méta-xylènes avec des teneurs mesurées via le préleveur avec utilisation de la membrane Nafion supérieures aux teneurs mesurées via le préleveur sans membrane Nafion. Une des hypothèses pour expliquer cette différence pour le benzène serait un phénomène de claquage lorsque l'échantillonnage a lieu sur le préleveur non équipé d'une membrane Nafion et l'ajout de la membrane Nafion entrainerait la disparition de ce phénomène et donc une rétention totale du benzène. En effet, pour le toluène, les écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs ne dépassent pas 27% même si les teneurs en toluène mesurées via le préleveur avec membrane Nafion sont de manière systématique plus importantes que les teneurs mesurées via le préleveur non équipé d'une membrane Nafion. Il apparaît donc qu'aucun phénomène de claquage significatif ne soit effectif pour le toluène même sur le préleveur non équipé d'une membrane Nafion (ce qui est en accord avec la masse molaire plus importante du toluène comparativement au benzène).

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

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

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

2.4. Campagne de terrain sur le site l'Ecole des Mines de Douai

Compte tenu de l'ensemble des observations conduites sur le site de Madinair, il a paru judicieux de vérifier le circuit fluide complet des deux préleveurs à l'Ecole des Mines de Douai. Mais cette vérification n'a pas mis en évidence la présence d'une fuite significative. Il a également été nécessaire de changer la pompe équipant l'un des préleveurs car elle ne permettait plus d'assurer deux prélèvements en parallèle.

Pour ce qui est de l'hypothèse d'une éventuelle contamination de l'échantillon, des essais ont été conduits et les résultats sont présentés dans le § 3. Si cette contamination peut expliquer une concentration en benzène de l'ordre de $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$, elle est observée de manière indifférenciée sur les deux préleveurs et non pas de manière systématique sur le préleveur équipé d'une membrane Nafion ce qui aurait pu expliquer une surévaluation systématique de la teneur en benzène lorsque l'échantillonnage a lieu avec le préleveur équipé d'une membrane Nafion.

Compte tenu de ces résultats, il a été jugé judicieux de conduire quelques semaines d'observation avec les deux préleveurs en parallèle sur le site de Douai de manière à confirmer les résultats obtenus lors de la réception technique des deux préleveurs en 2009 (N.Locoge et al., rapport LCSQA 2007¹) et en particulier la cohérence entre les teneurs mesurées pour le benzène via les préleveurs qu'ils soient ou non équipés d'une membrane Nafion. De manière à compléter les mesures réalisées sur des matrices réelles (et pour lesquelles les concentrations en polluants ne sont donc pas connues) via la technique d'échantillonnage actif et de pouvoir disposer d'une mesure via une autre technique considérée comme méthode de référence, il a été jugé préférable de mesurer en continu les teneurs

¹ N. Locoge, L. Chiappini, T. Léonardis et S. Fable, Surveillance du benzène 2/2 : la méthode de référence (échantillonnage actif), Rapport LCSQA, Novembre 2009

en BTEX à l'aide d'un analyseur automatique qui a été mis en place au cours des trois dernières semaines de mesure.

2.4.1. Résultats obtenus en termes de débits

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

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

Il apparaît au travers de l'analyse des résultats obtenus qu'au cours des 16 prélèvements réalisés, pour tous les échantillonnages, la dérive entre le début et la fin de l'échantillonnage est inférieure à la limite de 5% recommandée dans la norme NF EN 14662-1. Il est également à noter que pour les deux voies d'échantillonnage utilisées du préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion, les écarts entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur n'excèdent pas 3%. A l'inverse, pour le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion, un biais systématique compris entre 7 et 10% est observé entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur. Il semble donc que lors du transport entre Madininair et l'Ecole des Mines de Douai, un décalage de l'étalonnage du régulateur de débit massique soit toujours présent. Il est donc impératif lors de la mise en place de ce type de préleveur de vérifier le débit d'échantillonnage afin de bien s'assurer de la cohérence entre débit mesuré par le préleveur et le débit mesuré avec un débitmètre raccordé à l'étalon primaire national. Dans la suite de l'exploitation des données, ce sont les valeurs des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement à l'aide d'un débitmètre extérieur au préleveur qui seront pris en compte.

Tableau 2.8 : comparaison des débits mesurés manuellement en début et fin de prélèvement et des volumes calculés à partir débits mesurés manuellement avec les volumes mesurés par le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion sur le site de l'Ecole des Mines de Douai (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv (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"
14 au 21 SEPT 2010	11,11	11,17	11,14	-0,5%	111,623	114,35	-2,4%
22 au 29 SEPT 2010	11,16	11,15	11,16	0,1%	112,442	115,00	-2,3%
01 au 08 OCT 2010	11,12	pas de débit !	nr	nr	112,09	115,02	nr
14 au 21 OCT 2010	11,20	11,18	11,19	0,2%	112,09	115,00	-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"
14 au 21 SEPT 2010	11,21	11,29	11,250	-0,7%	112,73	114,91	-1,9%
22 au 29 SEPT 2010	11,28	11,29	11,285	-0,1%	113,75	115,41	-1,4%
01 au 08 OCT 2010	11,27	11,29	11,280	-0,2%	113,70	115,41	-1,5%
14 au 21 OCT 2010	11,36	11,34	11,350	0,2%	114,41	115,41	-0,9%

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 (SANS membrane Nafion) sur le site de l'Ecole des Mines de Douai (Résultats des Voies A et B)

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	Débit début prlv (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"
14 au 21 SEPT 2010	10,11	10,28	10,20	-1,7%	102,15	112,41	-9,6%
22 au 29 SEPT 2010	10,19	10,13	10,16	0,6%	102,41	112,81	-9,7%
01 au 08 OCT 2010	10,18	10,30	10,24	-1,2%	103,22	112,82	-9,7%
14 au 21 OCT 2010	10,13	10,15	10,14	-0,2%	102,21	112,82	-9,7%

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"
14 au 21 SEPT 2010	10,32	10,30	10,31	0,2%	103,31	112,68	-8,7%
22 au 29 SEPT 2010	10,40	10,38	10,39	0,2%	104,73	113,36	-7,9%
01 au 08 OCT 2010	10,41	10,50	10,46	-0,9%	105,39	113,36	-7,3%
14 au 21 OCT 2010	10,40	10,42	10,41	-0,2%	104,93	113,36	-7,7%

2.4.2. Résultats obtenus en termes de concentrations

2.4.2.1. Résultats obtenus pour le benzène

La figure 2.5 illustre les teneurs mesurées et les écarts constatés entre les différentes voies d'échantillonnage pour le benzène. Le tableau 2.10 résume l'ensemble des teneurs et des écarts observés au cours de quatre semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de l'Ecole des Mines de Douai.

Les concentrations mesurées en benzène comprises entre 0,7 et 1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours de la période d'observation.

Concernant les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur, ils ne dépassent pas 16% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et 13% pour le préleveur SANS membrane Nafion. Ceci indique donc que lors de deux prélèvements réalisés en parallèle, les écarts restent inférieurs à l'incertitude maximale tolérée sur la mesure du benzène qui est 25% et peuvent être expliqués en grande partie par l'incertitude qu'il convient d'associer à la teneur en benzène (évaluée à 10% pour une teneur de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour des teneurs qui restent par ailleurs particulièrement faibles.

Pour ce qui est des écarts entre les teneurs mesurées par chacun des préleveurs, ils atteignent au maximum 32% (pour une teneur mesurée de 0,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) avec cependant des teneurs évaluées par le préleveur équipé d'une membrane Nafion systématiquement plus faibles que les teneurs mesurées via le préleveur sans membrane Nafion mais l'écart ne dépassent pas 0,27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et peut donc tout à fait être expliqué par une éventuelle contamination du tube lors de sa mise en place sur le préleveur pendant une durée de 7 jours (cf § 3).

Si on compare les teneurs mesurées via utilisation de préleveurs actifs et via analyseur automatique, l'écart reste inférieur à 20% (valeur obtenue pour la semaine du 22 au 29 septembre 2010) avec cependant une teneur moyenne mesurée par échantillonnage actif systématiquement supérieure à la teneur évaluée via l'utilisation d'un analyseur automatique.

De manière générale on peut donc considérer que les résultats obtenus en 2009 lors de la réception technique des préleveurs sur le site de l'Ecole des Mines de Douai ont été confirmés et que la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'affecte aucunement la mesure du benzène dans les conditions environnementales rencontrées sur le site de Douai.

2.4.2.2. Résultats obtenus pour le toluène

De manière comparable à ce qui été fait pour le benzène, la figure 2.6 et le tableau 2.11 présentent la comparaison des teneurs évalués pour le toluène au cours de quatre semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Douai.

Les concentrations mesurées en toluène varient en moyenne sur 7 jours entre 2,5 et 4,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au cours des quatre semaines d'observation. Les écarts

entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur ne dépassent pas 1,5% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et 5% pour le préleveur SANS membrane Nafion. Ceci indique donc que les écarts restent inférieurs à l'incertitude maximale tolérée sur la mesure du benzène qui est 25% (il n'existe pas d'incertitude maximale pour le toluène : polluant non réglementé). Pour ce qui est des écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs ils ne dépassent pas 10% pour le toluène. Ce dernier point indique que, comme pour le benzène, la mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage n'affecte aucunement la mesure du toluène dans les conditions environnementales rencontrées sur le site de Douai. En dernier lieu, entre les teneurs mesurées via utilisation de préleveurs actifs et via analyseur automatique, l'écart maximum observé est de 19% (valeur obtenue pour la semaine du 22 au 29 septembre 2010), avec cependant, comme pour le benzène, une teneur moyenne mesurée par échantillonnage actif systématiquement supérieure à la teneur évaluée via l'utilisation d'un analyseur automatique.

2.4.2.3. Résultats obtenus pour le para+méta- xylènes

De manière comparable à ce qui été fait pour le benzène et le toluène, la figure 2.7 et le tableau 2.12 rassemblent l'ensemble les teneurs et les écarts observés pour le para+méta-xylènes au cours des quatre semaines de mise en parallèle des deux préleveurs sur le site de Douai.

Pour le para+méta-xylènes, les teneurs varient entre en moyenne sur 7 jours entre 1,2 et 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ selon le tube d'échantillonnage au cours des quatre semaines d'observation. Les écarts entre les teneurs mesurées en parallèle par les deux voies d'un même préleveur ne dépassent pas 9% pour le préleveur équipé d'une membrane Nafion et 7% pour le préleveur SANS membrane Nafion. Pour ce qui est des écarts entre les teneurs mesurées par chacun des préleveurs (en moyenne), ils restent tout à fait limités puisqu'ils ne dépassent pas 36% (écart observé entre 1,29 et 1,87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la semaine du 14 au 21 octobre 2010). Il apparaît ainsi au cours de ces quatre semaines d'observation en 2010 des résultats bien moins dispersés que ce qui avait été observés lors des essais comparables conduits en 2009 sur le même site (écarts entre les teneurs mesurées par chacun des deux préleveurs qui avaient pu atteindre jusque 85% pour certaines périodes d'observation : entre 2,00 et 0,81 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Il est important cependant de noter que pour les xylènes, l'écart entre teneurs mesurées via échantillonnage à l'aide du préleveur équipé d'une membrane Nafion et via échantillonnage à l'aide du préleveur sans membrane Nafion sont sensiblement plus importants que pour le benzène et le toluène avec de manière systématique une teneur moyenne supérieure pour les teneurs mesurées lors d'un échantillonnage sans membrane Nafion.

En dernier lieu, entre les teneurs mesurées via utilisation de préleveurs actifs et via analyseur automatique, l'écart maximum observé est de 21% (valeur obtenue pour la semaine du 1^{er} au 8 octobre 2010) avec cependant, comme pour le benzène et le toluène, une teneur moyenne mesurée par échantillonnage actif systématiquement supérieure à la teneur évaluée via l'utilisation d'un analyseur automatique.

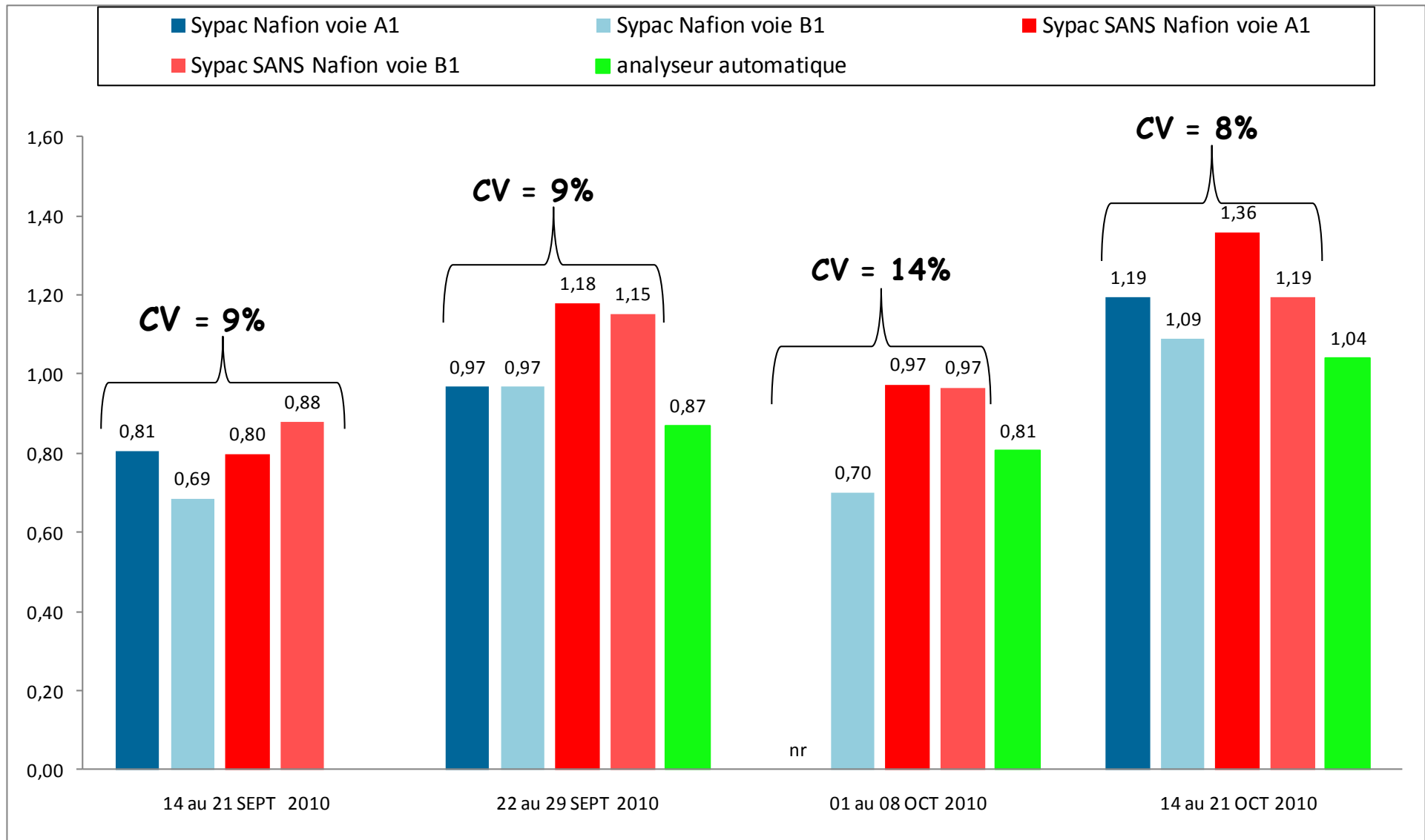


Figure 2.5 : comparaison des teneurs en benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur le site de l'Ecole des Mines de Douai

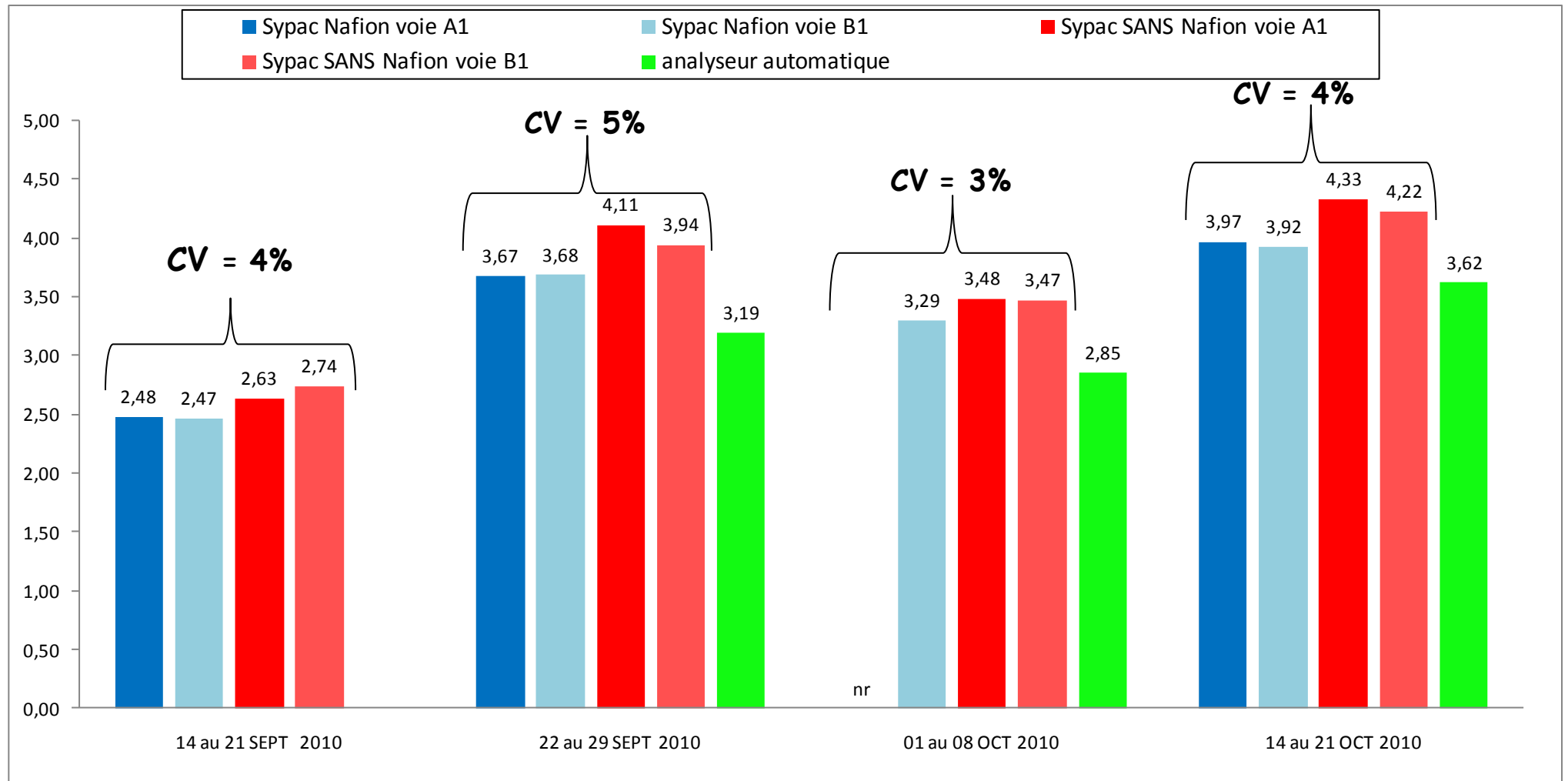


Figure 2.6 : comparaison des teneurs en toluène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur le site de l'Ecole des Mines de Douai

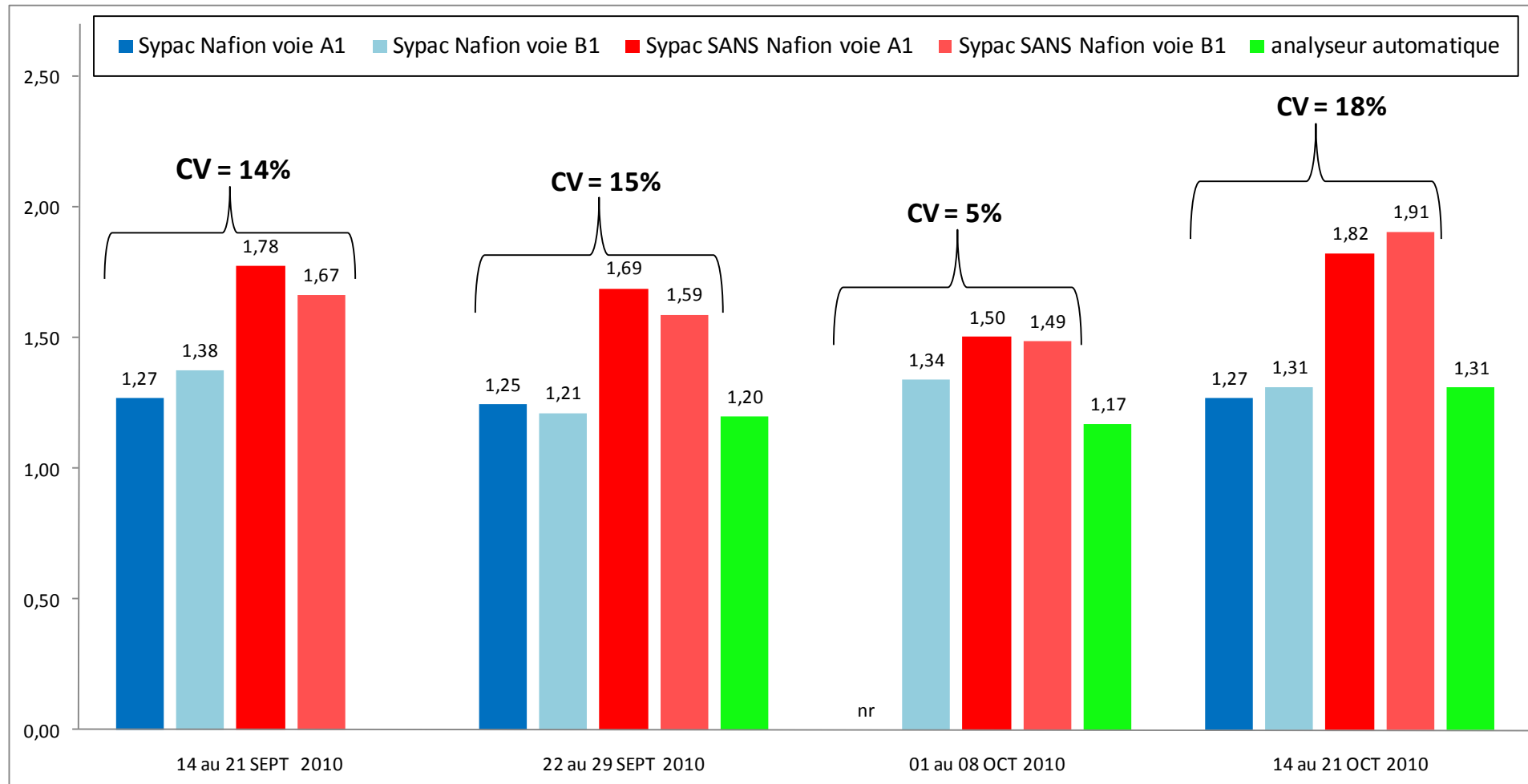


Figure 2.7 : comparaison des teneurs en para+méta-xylènes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur le site de l'Ecole des Mines de Douai

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

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$[\text{benzène}]_{\text{moy}}$ SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion (%)	SYPAC voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$[\text{benzène}]_{\text{moy}}$ SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif entre les 2 voies du SYPAC (%)	écart relatif entre les teneurs mesurées par les deux Sypac (%)	moyenne des teneurs mesurées par les Sypac ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV des teneurs mesurées par les Sypac (%)
14 au 21 SEPT 2010	0,81	0,69	0,75	16,1	0,80	0,88	0,84	-9,7	-12	0,79	8,7
22 au 29 SEPT 2010	0,97	0,97	0,97	0,1	1,18	1,15	1,17	2,2	-19	1,07	9,3
01 au 08 OCT 2010	nr	0,70	0,70	nr	0,97	0,97	0,97	0,8	-32	0,88	14,4
14 au 21 OCT 2010	1,19	1,09	1,14	9,2	1,36	1,19	1,28	12,9	-11	1,21	8,0

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

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$[\text{toluène}]_{\text{moy}}$ SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion (%)	SYPAC voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$[\text{toluène}]_{\text{moy}}$ SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC (%)	écart relatif entre [toluène] $_{\text{moy}}$ mesurées par les deux Sypac (%)	moyenne des teneurs mesurées par les Sypac ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV des teneurs mesurées par les Sypac (%)
14 au 21 SEPT 2010	2,48	2,47	2,48	0,4	2,63	2,74	2,69	-4,1	-8	2,58	4,3
22 au 29 SEPT 2010	3,67	3,66	3,67	0,3	4,11	3,94	4,03	4,2	-9	3,85	4,9
01 au 08 OCT 2010	nr	3,29	3,29	nr	3,48	3,47	3,48	0,3	-5	3,42	2,5
14 au 21 OCT 2010	3,97	3,92	3,94	1,2	4,33	4,22	4,28	2,4	-8	4,11	4,1

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

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [P+M-Xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$[\text{P+M-Xylènes}]_{\text{moy}}$ SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC Nafion (%)	SYPAC voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	$[\text{P+M-Xylènes}]_{\text{moy}}$ SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre [P+M-xylènes] $_{\text{moy}}$ mesurées par les deux Sypac	moyenne des teneurs mesurées par les Sypac ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CV des teneurs mesurées par les Sypac (%)
14 au 21 SEPT 2010	1,27	1,38	1,32	-8,1	1,78	1,67	1,72	6,4%	-26%	1,52	13,6
22 au 29 SEPT 2010	1,25	1,21	1,23	2,5	1,69	1,59	1,64	6,1%	-29%	1,44	14,5
01 au 08 OCT 2010	nr	1,34	1,34	nr	1,50	1,49	1,50	1,2%	-11%	1,44	5,1
14 au 21 OCT 2010	1,27	1,31	1,29	-3,3	1,82	1,91	1,87	-4,5%	-36%	1,58	18,3

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

Il apparaît ainsi au travers des quatre semaines successives d'échantillonnage d'air ambiant conduits à Douai, des résultats tout à fait en accord avec ceux obtenus lors des essais préalablement conduits en 2009 c'est à dire une relativement bonne cohérence entre les teneurs en benzène, toluène et para+méta-xylènes mesurées via échantillonnage actif que le préleveur 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, à la différence de ce qui avait été mesuré lors de l'échantillonnage sur le site de MADININAIR, les teneurs mesurées via le préleveur avec utilisation de la membrane Nafion sont systématiquement légèrement inférieures aux teneurs mesurées via le préleveur sans membrane Nafion et les écarts semblent plus importants pour les xylènes (composés mesurés présentant une masse molaire plus importante) que pour le benzène et le toluène.

2.5. Echantillonnage d'une matrice étalon avec humidité et température contrôlées

Compte tenu des résultats obtenus lors de l'échantillonnage d'air ambiant sur le site de Douai très différents de ceux obtenus lors de l'échantillonnage sur le site de MADININAIR, il est apparu important d'expliquer ces observations. Ainsi, en dernier lieu, l'échantillonnage d'une matrice gazeuse étalon avec une humidité relative (de l'ordre de 80%) et une température (de l'ordre de 30°C) fortes a été décidée afin de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'un phénomène de claquage du benzène qui serait effectif lorsque l'échantillonnage a lieu sur le préleveur non équipé de membrane Nafion, phénomène qui disparaîtrait lorsque l'échantillonnage aurait lieu via un préleveur équipé d'une membrane Nafion.

2.5.1. Déroulement des essais

Plusieurs essais permettant la génération d'une teneur en benzène de l'ordre de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec des humidités et températures variables ont été conduits. Les conditions les plus défavorables pour la rétention des COV sur le tube d'absorbant ont été une humidité relative de 80% et une température de l'ordre de 30°C. Les taux d'humidité et les températures ont ensuite été modifiés de manière à évaluer leurs impacts sur la quantification des espèces visés. Le détail des essais conduits est le suivant :

- Essai 1: RH = 84,4% et T° = 30,2°C
- Essai 2 : RH = 85,4% et T° = 30,1°C
- Essai 3: RH = 74,6% et T° = 30,0°C
- Essai 4 : RH = 75,0% et T° = 30,0°C
- Essai 5: RH = 70,0% et T° = 26,8°C
- Essai 6 : RH = 43,5% et T° = 26,7°C
- Essai 7: RH = 65,5% et T° = 20,9°C
- Essai 8 : RH = 46,3% et T° = 20,1°C avec retrait de la membrane Nafion

- Essai 9: RH = 60,3% et T° = 20,5°C avec remplacement du tube « polymère » en amont de l'échantillonnage et remplacement par un tube Téflon
- Essai 10 : échantillonnage d'air du laboratoire

2.5.2. Résultats obtenus en termes de débits d'échantillonnage

En termes de débits, pour tous les échantillonnages, la dérive entre le début et la fin de l'échantillonnage est inférieure à la limite de 5% recommandée dans la norme NF EN 14662-1. Il est également à noter que pour les deux voies d'échantillonnage utilisées du préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion, les écarts entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur n'excèdent pas 5%. A l'inverse, pour le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion, un biais systématique compris entre 4% et 10% a été observé entre le volume calculé à partir des débits mesurés manuellement et le volume mesuré par le préleveur. Par conséquent, pour l'exploitation des données, ce sont les valeurs des volumes calculés à partir des débits mesurés manuellement à l'aide d'un débitmètre extérieur au préleveur qui ont été pris en compte.

2.5.3. Résultats obtenus en termes de concentrations

L'analyse des résultats obtenus pour le benzène, le toluène et le para+méta-xylènes sera conduite ici de manière conjointe car les résultats obtenus pour ces trois composés sont analogues.

Les figures 2.8, 2.9 et 2.10 illustrent les teneurs mesurées entre les différentes voies d'échantillonnage respectivement pour le benzène, le toluène et le para+méta-xylènes. Les tableaux 2.13, 2.14 et 2.15 résument l'ensemble des teneurs et des écarts observés au cours des dix échantillonnages réalisés sur les échantillons préalablement précisés (§ 2.5.1).

En premier lieu, il convient de constater que pour les échantillonnages menés dans les conditions de température et humidité les plus fortes (essais 1 et 2) des difficultés analytiques ont été rencontrées entraînant l'extinction du FID en début de chromatogramme et donc l'impossibilité dans certains cas de quantifier le benzène tandis que pour le toluène et le para+méta-xylène les résultats obtenus (après ré allumage du détecteur) sont assez peu concordants d'un essai à l'autre.

Les températures et humidités relatives ont ensuite été diminués au cours des essais suivants de manière à évaluer dans quelle mesure la masse d'eau échantillonnée sur le tube d'adsorbant pouvait expliquer un éventuel écart entre les teneurs quantifiées pour les différentes espèces selon que l'échantillonnage ait lieu avec ou sans membrane Nafion. Les résultats obtenus sont été assez cohérents pour l'ensemble des essais menés alors que les conditions étaient sensiblement différentes. Ainsi la température a diminué de 30 à 20°C et l'humidité relative de 75 à 46%. Pour l'ensemble des 5 essais réalisés (essais 3 à 7), en premier lieu il convient de noter une assez bonne cohérence entre les deux tubes échantillonnés sur les deux voies du préleveur équipé d'une membrane Nafion (écarts inférieurs à 3% pour le benzène et le toluène et à 15% pour le para+méta-xylènes sauf essai 7 à 57%). Les écarts entre les deux tubes échantillonnés en parallèle sur les deux voies du préleveur SANS membrane

Nafion sont sensiblement plus importants (écarts pouvant atteindre 73% pour le benzène et plus de 100% pour le toluène et le para+méta-xylènes). En second lieu, il apparaît, de manière systématique, que les teneurs mesurées via le préleveur équipé d'une membrane nafion sont sensiblement inférieures à celles mesurées via le préleveur sans membrane Nafion (écarts compris entre 24 et plus de 150% pour le benzène, entre 25 et plus de 150% pour le toluène et entre 24 et plus de 100% pour le para+méta-xylènes) et il apparaît une meilleure cohérence entre les teneurs mesurées via le préleveur sans membrane Nafion et celles mesurées via l'analyseur automatique tandis que les teneurs mesurées via le préleveur avec membrane Nafion sont assez fortement sous-estimées.

Au vu des différents essais conduits et compte tenu du fait que les masses d'eau échantillonnées sur les tubes étaient relativement plus faibles pour les derniers essais (essai 7 : RH = 65% et T° = 21°C) et proches de celles habituellement rencontrées en France métropolitaine, il a été décidé de réaliser un échantillonnage sans membrane Nafion. Des résultats quasi-identiques (forte sous-estimation des concentrations lorsque l'échantillonnage a lieu sur le préleveur antérieurement équipé d'une membrane Nafion) ont été obtenus lorsque la membrane Nafion a été retirée du circuit d'échantillonnage indiquant que les résultats obtenus ne pouvaient en rien être associés à la masse d'eau contenu dans l'échantillon lors de son échantillonnage sur le tube rempli d'adsorbant. De plus il apparaît que les écarts entre les teneurs sont plus importants pour le toluène et le para+méta-xylènes (respectivement 119% et 96%) que pour le benzène (48%), indiquant donc une rétention plus forte des composés les plus « lourds » et donc une potentielle « rétention des espèces » sur le préleveur antérieurement équipé d'une membrane Nafion.

Une analyse fine de l'ensemble du circuit fluidique a donc été menée sur les deux préleveurs afin d'essayer d'identifier une éventuelle différence dans ce circuit en amont du tube d'échantillonnage. Il est apparu qu'une connection entre la connection d'entrée de l'échantillon et l'électrovanne en amont du prélèvement était en téflon sur le préleveur SANS membrane Nafion mais était en « polymère » transparent sur le préleveur antérieurement équipé d'une membrane Nafion. Ce tube « polymère » a donc été remplacé par un tube téflon. Les essais 9 (sur une matrice étalon) et 10 (sur de l'air du laboratoire) ont ensuite été conduits après échange de ce tube et les résultats mettent en évidence une très bonne cohérence entre les teneurs mesurées quel que soit le préleveur pour le benzène : écarts de 10 et 6%, pour le toluène : écarts de 10 et 3%, pour le para+méta-xylènes : écarts de 9 et 18%.

2.5.4. Conclusion concernant l'échantillonnage d'une matrice étalon avec humidité et température contrôlées

Il est apparu au travers de l'ensemble des 8 premiers essais menés sur une matrice étalon une forte sous-estimation des teneurs mesurées via le préleveur équipé d'une membrane Nafion et ce quel que soit le composé. 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 quel que soit le préleveur et quel que soit le composé.

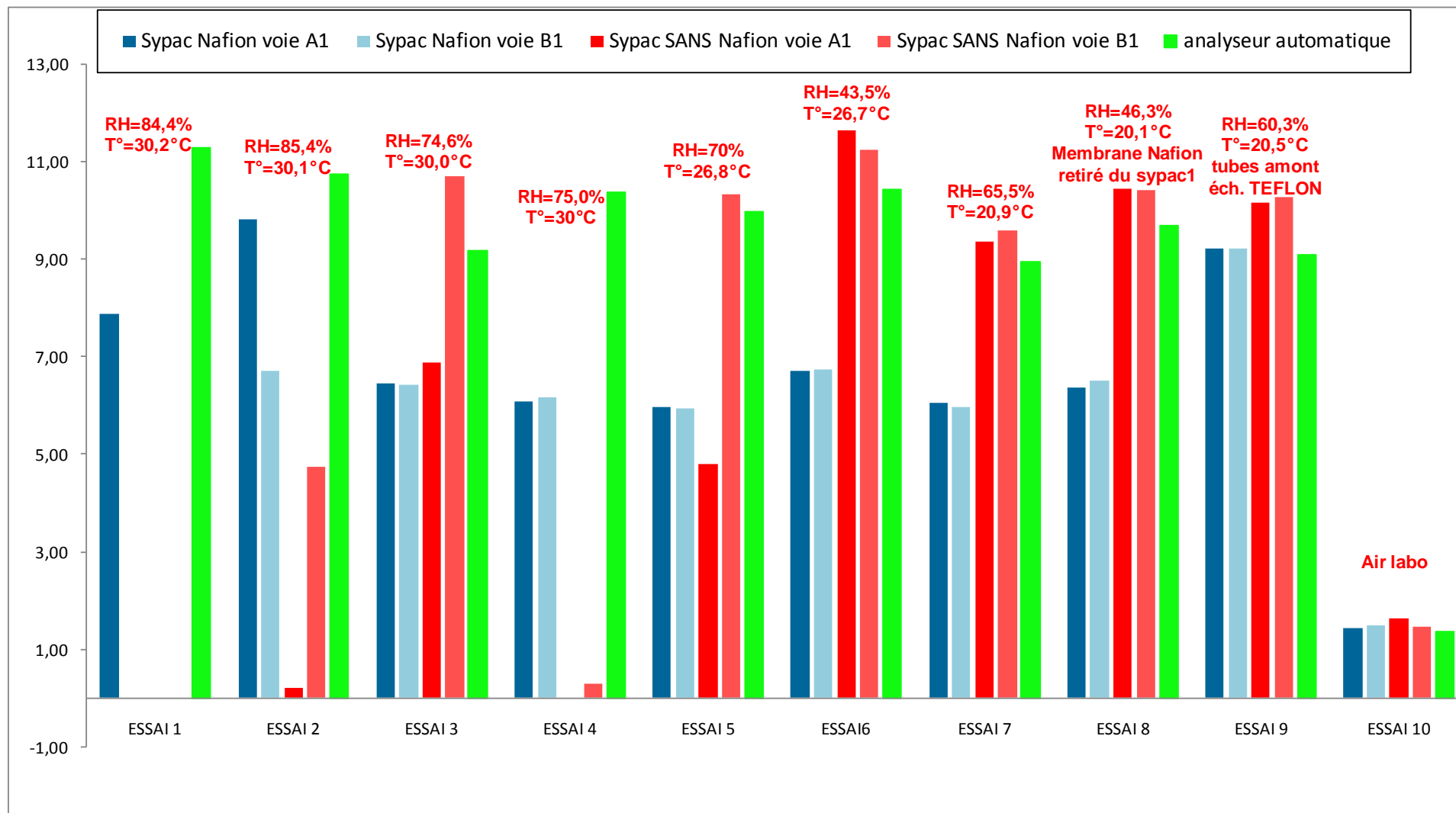


Figure 2.8 : comparaison des teneurs en benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur une matrice étalon avec humidité et température contrôlées

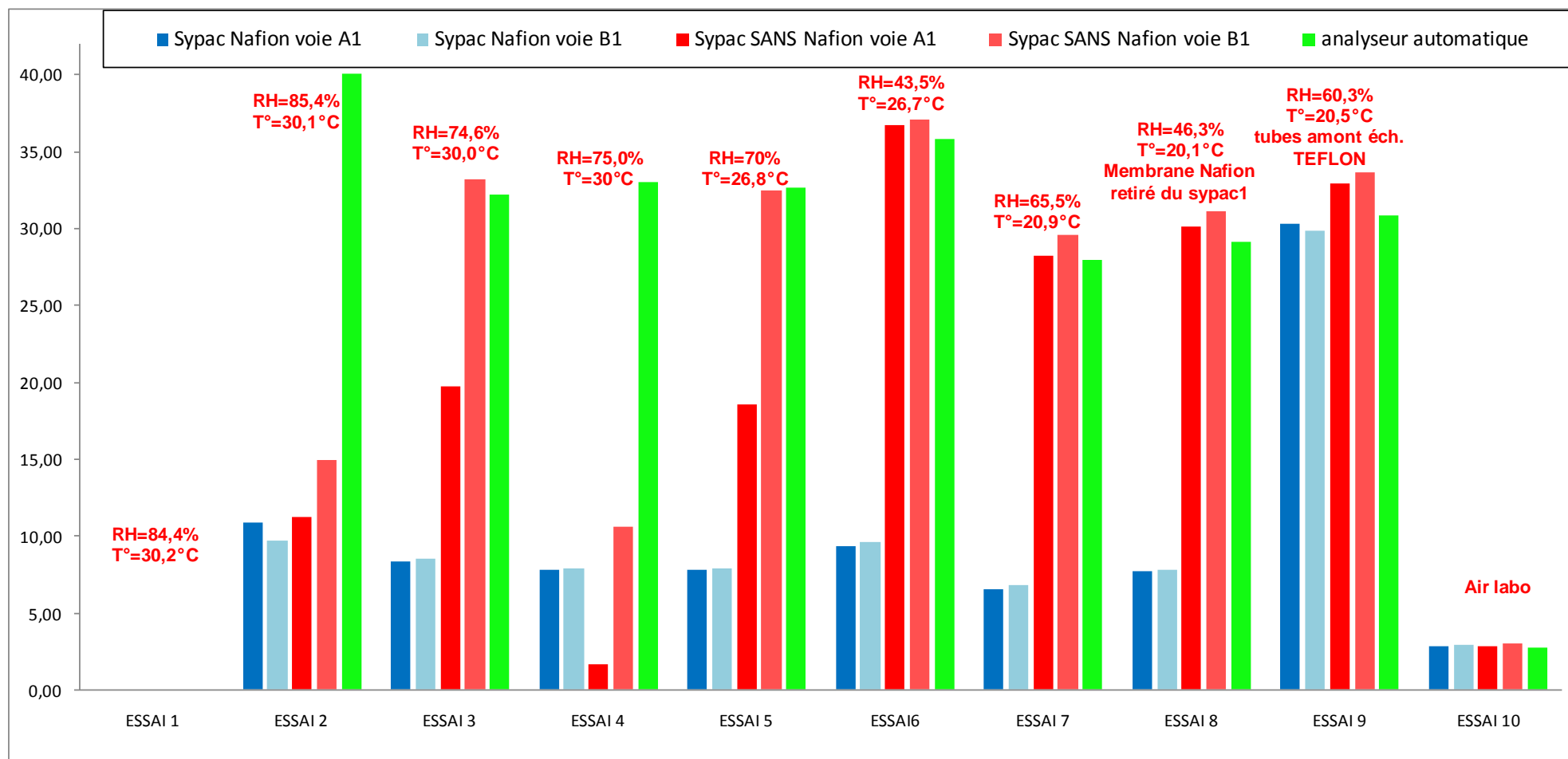


Figure 2.9 : comparaison des teneurs en toluène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur une matrice étalon avec humidité et température contrôlées

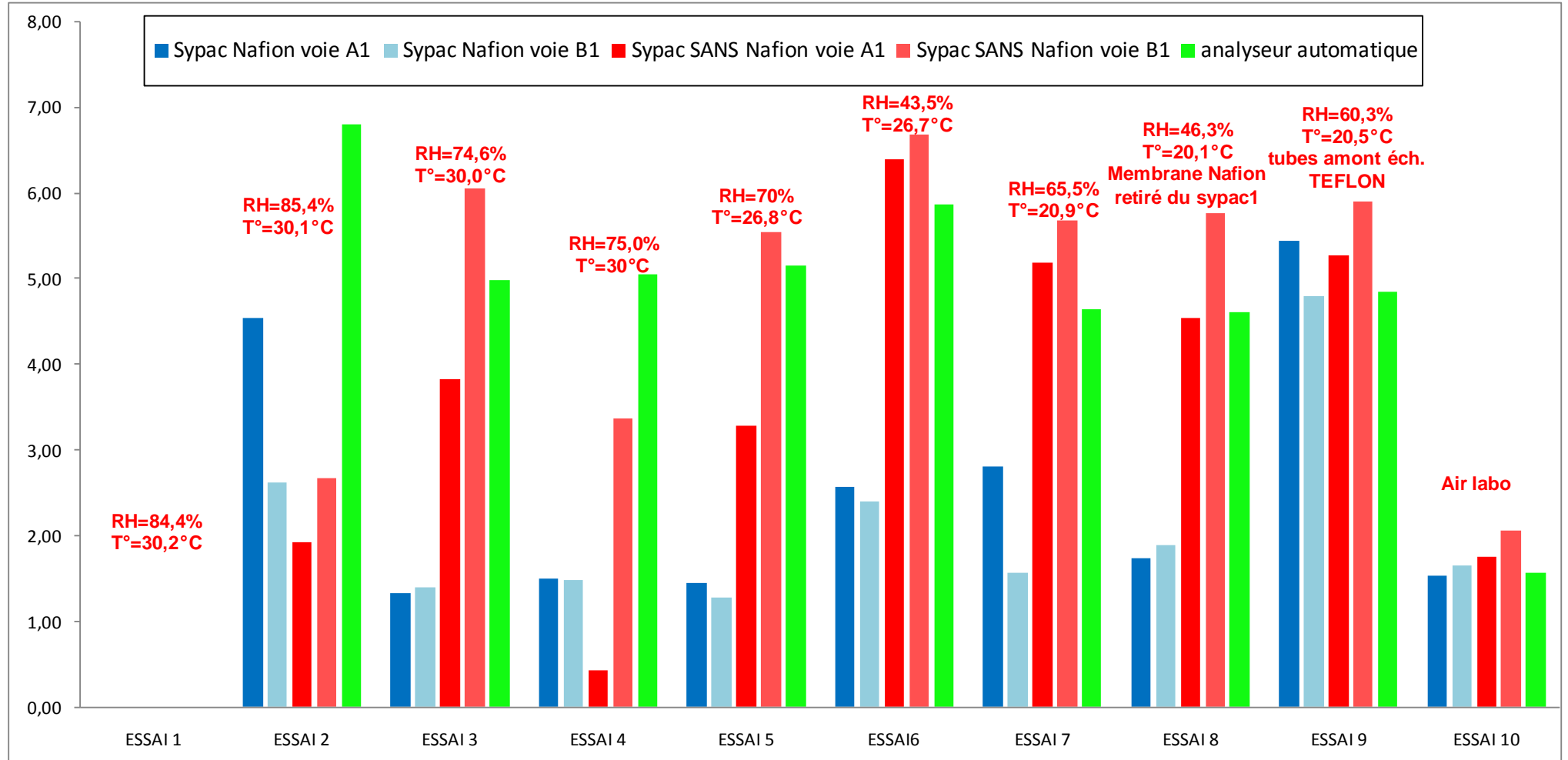


Figure 2.10 : comparaison des teneurs en para+méta-xylènes ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) évaluées pour chacune des deux voies via l'utilisation des deux préleveurs SYPAC sur une matrice étalon avec humidité et température contrôlées

Tableau 2.13 : comparaison des teneurs en BENZENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) sur une matrice étalon avec humidité et température contrôlées

Préleveur/ Voie d'échantillonnage	SYPAC Nafion voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [benzène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion (%)	SYPAC voie A1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [benzène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[benzène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif entre les 2 voies du SYPAC (%)	écart relatif entre les teneurs mesurées par les deux Sypac (%)
ESSAI 1	7,87	pb. Tube	7,87	nr	nr	nr	nr	nr	nr
ESSAI 2	9,83	6,72	8,28	37,5	0,20	4,74	2,47	-183,4	108
ESSAI 3	6,45	6,42	6,44	0,5	6,87	10,70	8,79	-43,6	-31
ESSAI 4	6,09	6,17	6,13	-1,4	nr	0,28	0,28	nr	182
ESSAI 5	5,98	5,93	5,96	0,7	4,79	10,34	7,56	-73,4	-24
ESSAI6	6,70	6,75	6,72	-0,7	11,64	11,26	11,45	3,4	-52
ESSAI 7	6,04	5,98	6,01	1,1	9,37	9,58	9,47	-2,2	-45
ESSAI 8	6,36	6,50	6,43	-2,2	10,46	10,43	10,44	0,3	-48
ESSAI 9	9,23	9,22	9,23	0,1	10,15	10,28	10,22	-1,3	-10
ESSAI 10	1,44	1,49	1,47	-3,4	1,64	1,47	1,56	11,1	-6

Tableau 2.14 : comparaison des teneurs en TOLUENE mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) une matrice étalon avec humidité et température contrôlées

Préleveur/ Voie d'échantillonnage	SYPAC Nafion voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC Nafion (%)	SYPAC voie A1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [toluène] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[toluène] _{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [toluène] entre les 2 voies du SYPAC (%)	écart relatif entre [toluène] _{moy} mesurées par les deux Sypac (%)
ESSAI 1	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
ESSAI 2	10,87	9,74	10,31	10,9	11,24	14,96	13,10	-28,4	-24
ESSAI 3	8,38	8,55	8,47	-2,0	19,70	33,18	26,44	-51,0	-103
ESSAI 4	7,80	7,88	7,84	-1,0	1,65	10,59	6,12	-146,1	25
ESSAI 5	7,78	7,88	7,83	-1,3	18,61	32,51	25,56	-54,4	-106
ESSAI6	9,34	9,57	9,46	-2,5	36,69	37,09	36,89	-1,1	-118
ESSAI 7	6,58	6,82	6,70	-3,7	28,27	29,55	28,91	-4,4	-125
ESSAI 8	7,73	7,81	7,77	-1,0	30,16	31,14	30,65	-3,2	-119
ESSAI 9	30,32	29,89	30,11	1,4	32,91	33,65	33,28	-2,2	-10
ESSAI 10	2,83	2,90	2,86	-2,4	2,85	3,04	2,95	-6,4	-3

Tableau 2.15 : comparaison des teneurs en PARA+META-XYLENES mesurées via le préleveur SYPAC équipé d'une membrane Nafion (Voies A et B) et via le préleveur SYPAC SANS membrane Nafion (Voies A et B) sur une matrice étalon avec humidité et température contrôlées

Préleveur/ Voie d'échantillonnage Période d'observation	SYPAC Nafion voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC Nafion voie B1 [P+M-Xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[P+M-Xylènes]_{moy} SYPAC Nafion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC Nafion	SYPAC voie A1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SYPAC voie B1 [P+M-xylènes] ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	[P+M-Xylènes]_{moy} SYPAC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	écart relatif des [P+M-Xylènes] entre les 2 voies du SYPAC	écart relatif entre [P+M-xylènes]_{moy} mesurées par les deux Sypac
ESSAI 1	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr	nr
ESSAI 2	4,54	2,63	3,58	53,4	1,92	2,68	2,30	-33,1	44
ESSAI 3	1,33	1,40	1,37	-5,1	3,83	6,05	4,94	-44,9	-113
ESSAI 4	1,50	1,48	1,49	1,2	0,42	3,36	1,89	-155,5	-24
ESSAI 5	1,45	1,27	1,36	13,2	3,28	5,54	4,41	-51,0	-106
ESSAI6	2,57	2,40	2,48	6,5	6,38	6,69	6,54	-4,6	-90
ESSAI 7	2,80	1,56	2,18	57,0	5,18	5,67	5,43	-9,0	-85
ESSAI 8	1,73	1,89	1,81	-8,8	4,54	5,77	5,16	-23,9	-96
ESSAI 9	5,44	4,79	5,11	12,7	5,27	5,89	5,58	-11,1	-9
ESSAI 10	1,53	1,64	1,59	-6,8	1,75	2,05	1,90	-15,9	-18

3. TEST DE CONTAMINATION DES CARTOUCHES LORS DE LA MISE EN PLACE SUR PRELEVEUR

Compte tenu des résultats obtenus et en particulier des écarts observés entre les teneurs évaluées via échantillonnage par chacun des deux préleveurs en particulier sur le site de Madinair, il a été jugé judicieux d'évaluer dans quelle mesure une éventuelle contamination des tubes d'échantillonnage lors de leur positionnement sur les préleveurs pourrait expliquer ces écarts de concentration.

3.1. Test de contamination préleveur à l'arrêt

Des tubes d'échantillonnage ont été placés sur chacun des deux préleveurs et sur chacune des six positions pendant une durée de 7 jours (équivalente à la durée pendant laquelle les tubes sont mis en place sur les préleveurs lors d'un échantillonnage pour une mesure sur le terrain).

A titre d'exemple, les résultats obtenus lors de la première semaine d'essai pour le benzène, le toluène et le para+méta-xylène sont présentés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Résultats des tests de contamination des tubes d'échantillonnage placés sur le préleveur pendant 7 jours – préleveur à l'arrêt

	Voie d'échantillonnage	ref. tube	Masse détectée sur tube (ng)					
			benzène		toluène		m+p-xylène	
			J	J+7	J	J+7	J	J+7
Sypac 1 (Nafion)	A1	4004	4,8	46,3 (0,46µg/m ³)	nd	1,3 (0,01µg/m ³)	nd	nd
	A2	3983	5,8	26,1 (0,26µg/m ³)	nd	nd	nd	nd
	A3	3954	0,7	8,7 (0,09µg/m ³)	nd	0,7 (<0,01µg/m ³)	nd	nd
	B1	3940	1,0	8,4 (0,08µg/m ³)	nd	0,6 (<0,01µg/m ³)	nd	nd
	B2	4003	0,7	10,9 (0,11µg/m ³)	nd	nd	nd	nd
	B3	4033	1,2	10,3 (0,10µg/m ³)	nd	0,5 (<0,01µg/m ³)	nd	nd
Sypac 2	A1	3991	11,5	25,5 (0,26µg/m ³)	nd	1,0 (0,01µg/m ³)	nd	nd
	A2	3962	0,9	7,8 (0,08µg/m ³)	nd	0,6 (<0,01µg/m ³)	nd	nd
	A3	4029	5,3	22,0 (0,22µg/m ³)	nd	0,5 (<0,01µg/m ³)	nd	nd
	B1	3610	11,7	41,1 (0,41µg/m ³)	nd	0,9 (<0,01µg/m ³)	nd	nd
	B2	3526	11,7	15,5 (0,15µg/m ³)	0,92	1,3 (0,01µg/m ³)	nd	nd
	B3	4019	1,7	17,2 (0,17µg/m ³)	nd	0,5 (<0,01µg/m ³)	nd	nd

Il est ainsi possible de constater que des résultats comparables sont obtenus pour les deux préleveurs avec :

- Pour le benzène, une masse significative comprise entre 8,4ng et 46,3ng qui correspond à une teneur équivalente comprise entre 0,08 et 0,46µg/m³ pour un volume d'échantillonnage de 100 litres,

- Pour le toluène, une masse inférieure à 1,5ng quels que soient la position du tube et le préleveur, ce qui correspond à une teneur équivalente inférieure à $0,01\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un volume d'échantillonnage de 100 litres,
- Pour le méta+para-xylènes, une masse inférieure à 0,5ng quels que soient la position du tube et le préleveur, ce qui correspond à une teneur équivalente inférieure à $0,01\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un volume d'échantillonnage de 100 litres.

Afin de confirmer ces résultats deux autres semaines d'exposition ont été réalisées. Au final, ce sont donc trois essais de contamination avec positionnement des cartouches d'échantillonnage pendant une durée de 7 jours qui ont été réalisés.

Pour le benzène, les résultats sont les suivants :

- Pour le préleveur Sypac avec membrane Nafion :
 - essai 1 → $8 \text{ ng} < m_{\text{benzène}} < 46 \text{ ng}$
 - essai 2 → $18 \text{ ng} < m_{\text{benzène}} < 34 \text{ ng}$
 - essai 3 → $2 \text{ ng} < m_{\text{benzène}} < 17 \text{ ng}$
- Pour le préleveur Sypac sans membrane Nafion :
 - essai 1 → $8 \text{ ng} < m_{\text{benzène}} < 41 \text{ ng}$
 - essai 2 → $15 \text{ ng} < m_{\text{benzène}} < 27 \text{ ng}$
 - essai 3 → $11 \text{ ng} < m_{\text{benzène}} < 29 \text{ ng}$

Il apparaît ainsi résultats comparables en benzène pour les préleveurs Sypac avec et sans membrane Nafion avec une contamination variable selon les positions des cartouches d'échantillonnage sur le préleveur et une contamination pouvant expliquer un écart de concentration jusque $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un volume d'échantillonnage de 100L.

Pour le toluène, les résultats sont les suivants :

- Pour le préleveur Sypac avec membrane Nafion :
 - essai 1 → $\text{LD} (\approx 0,2 \text{ ng}) < m_{\text{toluène}} < 1,5 \text{ ng}$
 - essai 2 → $0,3 \text{ ng} < m_{\text{toluène}} < 1,5 \text{ ng}$
 - essai 3 → $m_{\text{toluène}} < \text{LD} (\approx 0,2 \text{ ng})$
- Pour le préleveur Sypac sans membrane Nafion :
 - essai 1 → $0,5 \text{ ng} < m_{\text{toluène}} < 1,3 \text{ ng}$
 - essai 2 → $1,0 \text{ ng} < m_{\text{toluène}} < 2,7 \text{ ng}$
 - essai 3 → $m_{\text{toluène}} < \text{LD} (\approx 0,2 \text{ ng})$

3.2. Test de contamination préleveur en fonctionnement

Afin d'évaluer si une contamination ne pouvait pas être également associée à un échantillonnage « résiduel » sur un tube laissé en place (en attente de prélèvement par exemple ou en attente d'être récupéré après un échantillonnage), des tubes d'échantillonnage ont été placés sur chacun des deux préleveurs et sur deux positions pour chaque essai pendant une durée de 7 jours pendant laquelle

un échantillonnage avait lieu sur une autre position de la même rampe d'échantillonnage.

L'ensemble des résultats obtenus pour le benzène, le toluène et la par+méta-xylènes au cours des 4 semaines d'essais ont été rassemblés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Résultats des tests de contamination des tubes d'échantillonnage placés sur le préleveur pendant 7 jours – préleveur en fonctionnement avec échantillonnage sur une autre voie

Date de l'essai	14/09/2010 → 21/09/2010	22/09/2010 → 29/09/2010	01/10/2010 → 08/10/2010	14/10/2010 → 21/10/2010
Benzène	17ng, 27ng	16ng, 3ng	26ng, 46ng	29ng, 10ng
Toluène	<0,5ng	<0,5ng	<0,5ng	<0,5ng
Para+Méta-xylènes	<0,5ng	<0,5ng	<0,5ng	<0,5ng

Il est ainsi possible de constater que les résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec le préleveur « à l'arrêt ». En effet :

- Pour le benzène, une masse significative comprise entre 3ng et 47ng (qui correspond à une teneur équivalente comprise entre 0,03 et 0,46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un volume d'échantillonnage de 100 litres) et qui est tout à fait du même ordre que ce qui a été obtenu antérieurement,
- Pour le toluène, une masse inférieure à 0,5ng, ce qui correspond à une teneur équivalente inférieure à 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un volume d'échantillonnage de 100 litres,
- Pour le méta+para-xylènes, une masse inférieure à 0,5ng, ce qui correspond à une teneur équivalente inférieure à 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour un volume d'échantillonnage de 100 litres.

Ces résultats indiquent donc qu'il existe bien une contamination en benzène possible lorsque le tube d'échantillonnage est laissé en place pendant une durée de 7 jours sur le préleveur, que ce dernier soit en fonctionnement ou à l'arrêt. Cette contamination est variable selon les positions du tube sur le préleveur et peut atteindre une masse de l'ordre de 50ng mais cette contamination est liée à un élément constitutif du préleveur et non pas à un dysfonctionnement de ce dernier (tel qu'un débit résiduel – via une électrovanne non totalement étanche par exemple – sur une voie non utilisée).

4. TEST DE CONSERVATION DES CARTOUCHES CONDITIONNEES

4.1. Contexte et objectif

Une première étude portant sur la conservation des cartouches avant et après échantillonnage a été conduite en 2008.

Concernant la conservation des cartouches conditionnées avant échantillonnage, les tests ont été conduits sur des lots de 6 cartouches remplies de 500 mg de carbopack X et conditionnées dans les mêmes conditions, 3 ont été conservées à température ambiante et 3 ont été conservées à 4°C sur des périodes de 15, 30 et 90 jours. Etant donné les écarts observés lors de ces tests de conservation des cartouches entre des durées de stockage de 30 à 90 jours, il a été convenu, dans la mesure du possible de ne pas dépasser une durée de stockage des cartouches de 30 jours après leur conditionnement et de compléter cette étude par une durée de conservation intermédiaire de 60 jours.

4.2. Déroulement des essais et résultats

Les tests ont été conduits sur des lots de 6 cartouches conditionnées dans les mêmes conditions : chauffage pendant une durée minimale de 12h à 280°C sous balayage d'un débit d'air zéro (débit de balayage de l'ordre de 20mL/min). Ces 6 cartouches ont été conservées à température ambiante.

Compte tenu du fait que les résultats obtenus à température ambiante et à 4°C ne présentaient pas de différence de signification lors des essais menés en 2008, en 2010 les tests de conservation ont été menés uniquement lors du stockage à température ambiante mais sur 3 durées différentes : 30, 60 et 90 jours.

Tableau 4.1 : Résultats de la conservation à température ambiante des cartouches conditionnées remplies de 500 mg

Durée de conservation (jours)	Masse des composés sur la cartouche conditionnée (ng)
	Conservation à température ambiante
30 jours	$1,3 \text{ ng} < m_{\text{benzène}} < 3,9 \text{ ng}$ $m_{\text{toluène}} < \text{LD} (\approx 0,2\text{ng})$ $m_{\text{xylène}} < \text{LD} (\approx 0,2\text{ng})$
60 jours	$\text{LD} (\approx 0,2\text{ng}) < m_{\text{benzène}} < 2,3 \text{ ng}$ $m_{\text{toluène}} < \text{LD} (\approx 0,2\text{ng})$ $m_{\text{xylène}} < \text{LD} (\approx 0,2\text{ng})$
90 jours	$\text{LD} (\approx 0,2\text{ng}) < m_{\text{benzène}} < 2,8 \text{ ng}$ $m_{\text{toluène}} < \text{LD} (\approx 0,2\text{ng})$ $m_{\text{xylène}} < \text{LD} (\approx 0,2\text{ng})$

Il apparaît ainsi que les résultats obtenus lors de cet essai de conservation ne confirment pas les résultats obtenus en 2008 puisqu'aucune contamination notable en benzène n'apparaît pendant des durées de 30, 60 et 90 jours. Il en est de même pour les autres composés (toluène, éthyl benzène, para+méta-xylène et ortho-xylène). **Ainsi les cartouches peuvent être conservées après conditionnement sans contamination notable pendant une durée de 90 jours.**

5. METHODE INDICATIVE : ECHANTILLONNAGE PASSIF PAR TUBE RADIELLO

5.1. Contexte et objectif

En 2008, une campagne d'intercomparaison a été réalisée à la station de l'Hôpital-Mairie de l'association Atmo Lorraine-Nord et impliquant les trois techniques de mesure du benzène (prélèvement actif sur tube de Carbopack X, échantillonneurs passifs Perkin Elmer et Radiello et analyseurs automatiques BTEX chromatotec/FID). Cette campagne a montré des résultats contrastés pour le tube Radiello avec des mesures estivales en assez bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques (incertitude élargie de 30 % à $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et à l'inverse des mesures hivernales qui présentent une forte sous-estimation et une absence de lien avec les mesures de la méthode de référence mise en parallèle.

L'origine possible de ce biais pourrait être des dépôts d'eau (gel, rosée) sur l'échantillonneur passif liés à des conditions météorologiques particulières (faibles températures $< 10^\circ\text{C}$ combinées à des humidités élevées $> 80\%$).

En 2010, il a donc été envisagé de réaliser une série d'expositions de tubes Radiello sous ces conditions défavorables en chambre d'exposition. Il s'est ensuite agi de rechercher les conditions analytiques les mieux adaptées à l'analyse de ces échantillons exposés et en particulier les conditions de split. Des éléments d'explication concernant les notions d'inlet split et d'outlet split sont donnés en annexe 2 de ce rapport.

5.2. Matériels et méthodes

- **Pour la première série d'essais:**

Deux séries de 7 à 8 tubes Radiello ont donc été exposées dans des conditions environnementales de faibles températures (de l'ordre de 5°C) combinées à des humidités élevées stabilisées (proches de 100 %) en chambre d'exposition pendant une durée de 7 jours à des teneurs de l'ordre de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Le suivi des teneurs en benzène réellement générées a été assuré par une mesure réalisée à l'aide d'un analyseur automatique Chromatotec. Chacune des séries de 7 à 8 tubes exposés dans les conditions environnementales tout à fait identiques ont été analysées par deux méthodes différentes spécifiées dans le tableau 5.1 :

- La moitié de la série (4 tubes) analysés sur une colonne de faible diamètre interne (0,25 mm) avec la mise en place d'un ratio d'« outlet split » (division de l'échantillon entre le piège de reconcentration et la colonne

chromatographique) égal à 7 et correspondant à 13,8 % de l'échantillon transféré vers le détecteur (**méthode 1**),

- L'autre moitié (3 à 4 tubes) analysés sur une colonne de faible diamètre interne (0,25 mm) avec en plus du ratio « d'outlet split » de 7, un ratio d'inlet split (division de l'échantillon entre le tube d'échantillonnage et le piège de reconcentration) égal à 3 correspondant ainsi à 4,3 % de l'échantillon transféré vers le détecteur (**méthode 2**).

Tableau 5.1 : Conditions pour l'analyse du benzène sur la cartouche Radiello (code 145) pour la première série d'analyse.

Turbomatrix	Type de tube	Tube Radiello Code 145 (Carbograph 4) dans un tube à désorption Perkin Elmer
	Piège de préconcentration	80 mg de Carbopack B (60/80 mesh)
	Vanne A	Température : 220°C
	Etape 1 : test de fuite	Pression en tête de colonne : 30,5 psi
	Etape 2 : purge	Durée : 1 min
	Etape 3 : désorption primaire	Durée : 10 min Débit de désorption : 35 mL/min Débit d'inlet split = 0 mL/min (méthode 1) et 25 mL/min (méthode 2) Température de désorption : 350°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
Chromatographe en phase gazeuse	Colonne capillaire silice fondue	Type : CP-Sil 5 CB Dimensions : 60 m x 0,25 mm x 1 µm
	Programmation en température de la colonne	35 °C (10 min) 5 °C/min jusqu'à 140 °C 15 °C/min jusqu'à 250 °C 250 °C (10 min)
	Gaz vecteur : He	Débit colonne : 1,7 mL/min
	Détecteur FID	Débit H ₂ (mL/min)
	Débit air (mL/min)	350
	Température (°C)	250

- **Pour la deuxième série :**

Des 3 séries de 7 à 8 tubes Radiello ont donc été exposées dans des conditions environnementales de faibles températures (de l'ordre de 5°C) combinées à des humidités élevées stabilisées (comprises entre 80 et 85 %) en chambre d'exposition pendant une durée de 7 jours à des teneurs de l'ordre de 10µg/m³. Le suivi des teneurs en benzène réellement générées est assuré par

une mesure réalisée à l'aide d'un analyseur automatique 71M d'Environment SA. Chacune des séries de 7 à 8 tubes exposés dans les conditions environnementales tout à fait identiques ont été analysées par deux méthodes différentes spécifiées dans le tableau 5.2 :

- La moitié de la série (4 tubes/série) analysés sur une colonne de large diamètre interne (0,53 mm) avec uniquement la mise en place d'un ratio d'« outlet split » (division de l'échantillon entre le piège de reconcentration et la colonne chromatographique) égal à 5 et correspondant à 20 % de l'échantillon transféré au détecteur (**méthode 3**),
- L'autre moitié de la série (3 à 4 tubes) analysés sur une colonne de large diamètre interne (0,53 mm) avec en plus d'un ratio « outlet split » de 5, un ratio d'inlet split (division de l'échantillon entre le tube d'échantillonnage et le piège de reconcentration) égal à 3 correspondant ainsi à 6,7 % de l'échantillon transféré au détecteur (**méthode 4**).

Tableau 5.2 : Conditions pour l'analyse du benzène sur la cartouche Radiello (code 145) pour la deuxième série d'analyse.

Turbomatrix	Type de tube	Tube Radiello Code 145 (Carbograph 4) dans un tube à désorption Perkin Elmer
	Piège de préconcentration	80 mg de Carbopack B (60/80 mesh)
	Vanne A	Température : 220°C
	Etape 1 : test de fuite	Pression en tête de colonne : 20 psi
	Etape 2 : purge	Durée : 1 min
	Etape 3 : désorption primaire	Durée : 10 min Débit de désorption : 133 mL/min Débit d'inlet split = 0 mL/min (méthode 3) et 88 mL/min (méthode 4) 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
Chromatographe en phase gazeuse	Colonne capillaire silice fondue	Type : RTX-1 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 : 7 mL/min
	Détecteur FID	Débit H ₂ (mL/min)
	Débit air (mL/min)	350
	Température (°C)	250

- **Calcul de la concentration mesurée à l'aide du tube Radiello :**

L'analyse du tube permet de déterminer la masse en benzène échantillonnée (mbenzène) par le tube Radiello au cours de la période d'échantillonnage (7 jours). 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. Des détails sur cette validation de cet étalonnage sont donnés dans le rapport LCSQA-EMD 2003 (Plaisance et al., 2003)².

² H. Plaisance, A. Pennequin, N. Locoge et T. Léonardis, Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant, *Rapport d'activités LCSQA-EMD n°11*, 2003

La concentration en benzène dans les conditions d'exposition du tube est déterminée à partir de l'équation générale, dérivée de la 1ère loi de Fick, qui s'applique à tout type d'échantillonneur passif :

$$C = \frac{(m_{\text{benzène}}) \times 10^3}{D_{\text{éch}} \times t} \quad [1]$$

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

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

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

t : durée du prélèvement (min).

Le débit d'échantillonnage modélisé retenu dans le guide de recommandations établi par le GT « Surveillance du benzène » fut utilisé pour déterminer la concentration en benzène à l'aide du tube Radiello (voir tableau 5.3). Son équation est la suivante :

$$D_{\text{éch}} = 31,4 - 0,18 \times T \quad [2]$$

T : température moyenne sur la période de prélèvement en °C,

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en benzène est normalisée à 20°C (293 K) en appliquant l'équation suivante:

$$C_{P,T} = C \times \frac{\bar{T}}{293} \quad [3]$$

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

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

5.3. Résultats

Les résultats de la première série de deux expositions de 7 jours sont présentés dans le tableau 5.3. Il apparaît, pour ces deux tests, que les mesures réalisées à l'aide des tubes Radiello sont fortement sousestimées et peu répétables lorsqu'on utilise la méthode sans inlet split (méthode 1). Pour les échantillons analysés avec un inlet split (méthode 2), les valeurs des tubes Radiello sont proches de celles de l'analyseur automatique avec une variabilité intra-série assez élevée. Ceci semble montrer que l'influence de l'humidité sur l'analyse des tubes selon la méthode 2 n'a pas complètement disparu. Néanmoins, dans cette première série de deux essais, l'humidité relative est restée à un niveau très élevé de l'ordre de 100 % (saturation), des conditions rarement rencontrées en ambiant sur des périodes de plusieurs jours. Par conséquent, une série de trois essais supplémentaires fut programmée à des niveaux d'humidité plus bas de l'ordre de 80 %. Les résultats de cette seconde série d'essais sont présentés dans le tableau 5.4. On constate que les valeurs des

tubes analysés sur une colonne de gros diamètre 0,53 mm avec et sans inlet split (méthodes 3 et 4) sont en bon accord avec la concentration de l'analyseur automatique. L'écart relatif moyen entre les deux méthodes (tube passif et analyseur automatique) est inférieur à 11% et la répétabilité des mesures des tubes passifs est satisfaisante (CV de 7,2 et respectivement 5,2 % pour la méthode 3 sans inlet split et pour la méthode 4 avec inlet split). L'analyse des tubes sur une colonne de diamètre 0,53 mm semble résoudre les problèmes associés à des prélèvements effectués dans des conditions d'humidité élevée et de température basse. La quantité d'eau présente sur la cartouche exposée à ces conditions spécifiques n'affecte pas la quantification du benzène dans le cas où l'analyse est effectuée sur une colonne de diamètre 0,53 mm. Avec un débit colonne élevé de 7 mL/min, l'eau transférée au détecteur doit être suffisamment diluée pour ne plus interférer sur l'analyse du benzène.

Tableau 5.3 : Résultats de la 1^{ère} série de deux expositions obtenus dans des conditions hivernales extrêmes (T≈5°C et HR≈100%).

Dates des expositions	Conditions d'exposition	Débit d'éch (mL.min ⁻¹)	Conc analyseur BTEX (µg/m ³)	Concentrations Tubes Radiello (µg/m ³)	
				Conditions analytiques	
				Méthode 1: Sans inlet split et diamètre colonne faible	Méthode 2: Avec inlet split et diamètre colonne faible
Du 19/02/2010 à 13h20 au 26/02/2010 à 13h20	Durée = 7 j T° = 5,5°C RH=99,7% V _{vent} =0,5m/s	30,4	11,12	P1 : 4,2 P2 : 4,8 P1b : 6,5 P4b : 11,3 Moy = 6,7	P3 : 11,8 P4 : 7,2 P6 : 8,8 P2b : 12,2 Moy = 10,0
Du 26/02/2010 à 16h20 au 05/03/2010 à 16h20	Durée = 7j T° = 5,3°C RH = 99,9% V _{vent} = 0,5m/s	30,4	10,23	P1 : 2,8 P2 : 4,2 P4b : 2,1 Moy = 3,0	P3 : 11,8 P4 : 6,8 P6 : 11,4 P1b : 8,3 P2b : 6,6 Moy = 9,0

Tableau 5.4 : Résultats de la 2^{ème} série de trois expositions obtenus dans des conditions hivernales extrêmes (T≈5°C et HR≈80%).

Dates des expositions	Conditions d'exposition	Débit d'éch (mL.min ⁻¹)	Conc analyseur BTEX (µg/m ³)	Concentrations Tubes Radiello (µg/m ³)	
				Conditions analytiques	
				Méthode 3: Sans inlet split et diamètre colonne élevé	Méthode 4: Avec inlet split et diamètre colonne élevé
Du 04/11/2010 à 9h00 au 10/11/2010 à 16h00	Durée = 7j T° = 5,2°C RH=81,8% V _{vent} =0,7m/s	30,5	11,45	P1 : 10,60 P2 : 10,76 P1b : 10,68 P4b : 9,06 Moy = 10,3	P3 : 10,68 P4 : 10,85 P6 : 10,60 P2b : 10,71 Moy = 10,7
Du 11/11/2010 à 17h00 au 17/11/2010 à 9h00	Durée = 7j T° = 5,1°C RH = 81,1% V _{vent} = 0,7m/s	30,5	12,13	P1 : 9,30 P2 : 11,43 P1b : 11,16 P4b : 11,16 Moy = 10,8	P3 : 10,69 P4 : 10,02 P6 : 11,23 P2b : 11,38 Moy = 10,8
Du 18/11/2010 à 15h00 au 25/11/2010 à 9h00	Durée = 7j T° = 5,0°C RH = 85,2% V _{vent} = 0,7m/s	30,5	10,88	P1 : 11,11 P2 : 11,22 P1b : 10,10 P4b : 10,99 Moy = 10,9	P3 : 10,98 P4 : 10,48 P6 : 11,25 P2b : 9,38 Moy = 10,5

5.4. Conclusions

Les principaux enseignements de ces deux séries d'essais sont les suivants :

- Les problèmes de mesures des tubes Radiello rencontrés pour des périodes hivernales spécifiques (faibles températures $< 10^{\circ}\text{C}$ combinées à des humidités élevées $> 80\%$) sont essentiellement liés aux conditions analytiques utilisées,
- Les méthodes utilisant une colonne à gros diamètre (méthodes 3 et 4) donnent des résultats en accord avec les valeurs des analyseurs automatiques (biais max $< 11\%$) et avec une répétabilité des mesures satisfaisante de l'ordre de 6 % conforme à celle habituellement obtenue pour une méthode d'échantillonnage passif.

Les préconisations pour l'analyse des tubes Radiello exposés à des conditions hivernales spécifiques (faibles températures $< 10^{\circ}\text{C}$ combinées à des humidités élevées $> 80\%$) qui peuvent être déduites de ces essais sont les suivantes :

- Dans le cas où l'analyse est effectuée sur une colonne de faible diamètre (0,25 mm), deux splits (outlet split et inlet split) sont nécessaires pour abaisser la teneur en eau arrivant au détecteur,
- Dans le cas où l'analyse est effectuée sur une colonne de gros diamètre (0,53 mm), 1 ou 2 splits (outletsplit ou outlet split et inlet split) peuvent être utilisés.

En conclusion, le tube Radiello reste utilisable en période hivernale pour la mesure du benzène à condition d'adopter les conditions analytiques appropriées précitées.

6. CONCLUSION

L'ensemble des travaux envisagés dans le cadre des activités LCSQA 2010 de l'EMD ont pu être menés à bien. Ces travaux ont porté à la fois sur l'échantillonnage actif mais aussi sur l'échantillonnage passif. Les principales actions ont été les suivantes :

- Poursuite de la mesure du benzène sur le terrain en présence de taux d'humidité et de température élevés afin de confirmer les résultats obtenus au cours de l'année 2009,
- Test de comparaison des résultats d'échantillonnage actif (avec et sans mise en place d'une membrane Nafion) d'une matrice synthétique alliant taux d'humidité et de température élevés
- tests de conservation des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X pendant une durée de stockage de 60 jours
- Optimisation des conditions analytiques (splits) les mieux adaptées à l'analyse de tubes Radiello exposés à des conditions météorologiques particulières (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%) en chambre d'exposition.

Concernant la mesure du benzène sur le terrain en présence de taux d'humidité et de température élevés, plusieurs actions ont été conduites mettant en parallèle plusieurs techniques d'échantillonnage actif du benzène.

Neuf échantillonnages ont été réalisés sur le site de Madinair. La mise en place de la membrane Nafion dans le circuit d'échantillonnage affecte de manière significative la mesure du benzène 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. Une des hypothèses pour expliquer cette différence pour le benzène serait un phénomène de claquage lorsque l'échantillonnage a lieu sur le préleveur non équipé d'une membrane Nafion et l'ajout de la membrane Nafion entrainerait la disparition de ce phénomène. En effet, pour le toluène, les écarts entre les teneurs évaluées par chacun des préleveurs ne dépassent pas 27% indiquant donc l'absence d'un phénomène de claquage significatif pour le toluène même sur le préleveur non équipé d'une 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, à la différence de ce qui avait été mesuré lors de l'échantillonnage sur le site de MADINAIR, les teneurs mesurées via le préleveur avec utilisation de la membrane Nafion sont systématiquement légèrement inférieures aux teneurs mesurées via le préleveur sans**

membrane Nafion et les écarts semblent plus importants pour les xylènes (composés mesurés présentant une masse molaire plus importante) que pour le benzène et le toluène.

Afin d'expliquer les écarts antérieurement mis en évidence sur le site de Madininair et de Douai, 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 fluide 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.

Une seconde étude a porté sur l'évaluation de la contamination des tubes d'échantillonnage lors de leur installation sur le préleveur sans prélèvement. Ces essais avaient pour but d'évaluer si une éventuelle contamination des tubes d'échantillonnage lors de leur positionnement sur les préleveurs pouvait apparaître. Les résultats ont indiqué **qu'une contamination en benzène est possible lorsque le tube d'échantillonnage est laissé en place pendant une durée de 7 jours sur le préleveur, que ce dernier soit en fonctionnement ou à l'arrêt.** Cette contamination est variable selon les positions du tube sur le préleveur et peut atteindre une masse de l'ordre de 50ng mais cette contamination est liée à un élément constitutif du préleveur et non pas à un dysfonctionnement de ce dernier (tel qu'un débit résiduel – via une électrovanne non totalement étanche par exemple – sur une voie non utilisée).

Une troisième étude portant sur la conservation des cartouches avant échantillonnage a été conduite au travers de tests de conservation des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X pendant une durée de stockage de 30, 60 et 90 jours. **Ainsi les cartouches peuvent être conservées après conditionnement sans contamination notable pendant une durée de 90 jours.**

Pour ce qui concerne l'échantillonnage passif du benzène, compte tenu des résultats antérieurement obtenus lors de **l'utilisation de tubes Radiello exposés à des conditions météorologiques particulières (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%),** une étude a été menée afin de permettre l'optimisation des conditions analytiques (splits) les mieux adaptées à l'analyse de tubes Radiello en chambre d'exposition. Les principaux enseignements des séries d'essais sont les suivants :

- Les problèmes de mesures des tubes Radiello rencontrés pour des périodes hivernales spécifiques (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%) sont essentiellement liés aux conditions analytiques utilisées,

- Les méthodes utilisant une colonne à gros diamètre donnent des résultats en accord avec les valeurs des analyseurs automatiques (biais max < 11%) et avec une répétabilité des mesures satisfaisante de l'ordre de 6 % conforme à celle habituellement obtenue pour une méthode d'échantillonnage passif.

Les préconisations pour l'analyse des tubes Radiello exposés à ces conditions hivernales spécifiques qui peuvent être déduites de ces essais sont les suivantes :

- Dans le cas où l'analyse est effectuée sur une colonne de faible diamètre (0,25 mm), deux splits (outlet split et inlet split) sont nécessaires pour abaisser la teneur en eau arrivant au détecteur,
- Dans le cas où l'analyse est effectuée sur une colonne de gros diamètre (0,53 mm), 1 ou 2 splits (outlet split ou outlet split et inlet split) peuvent être utilisés.

En conclusion, le tube Radiello reste utilisable en période hivernale pour la mesure du benzène à condition d'adopter les conditions analytiques appropriées précitées.

ANNEXES

ANNEXE 1

Etude n° 4/1 : SURVEILLANCE du benzène

Responsable de l'étude : EMD

en collaboration avec : INERIS et LNE

Objectif

L'objectif de ces travaux est de poursuivre les actions initiées il y a quelques années et destinées à améliorer 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 ont permis de développer une méthode permettant l'échantillonnage actif du benzène sur des durées de l'ordre de 7 jours (établissement du volume de claquage, développement d'une méthode d'analyse et évaluation des incertitudes liées à cette méthode, tests sur le terrain de différents dispositifs d'échantillonnage actifs....).

Des travaux ont également été menés depuis plusieurs années sur l'utilisation de l'échantillonnage passif pour la mesure du benzène dans l'air ambiant et en particulier un programme complet d'évaluation (en chambre d'exposition et sur site) du tube Radiello (Code 145) et du tube axial Perkin Elmer pour la mesure des BTEX a été réalisé.

Un premier exercice d'intercomparaison a été organisé en 2008 pour tester la capacité des laboratoires à analyser des prélèvements actifs réalisés sur des échantillonneurs de Carbopack X : ceci a été réalisé en leur faisant analyser des tubes de Carbopack X chargés en benzène par voie gazeuse à partir d'un mélange gazeux de référence gravimétrique du LNE.

En 2009, le même type d'exercice d'intercomparaison a été organisé pour les prélèvements passifs effectués sur des échantillonneurs de Carbograph 4 (Radiello) : les laboratoires ont analysé des tubes de Carbograph 4 chargés en benzène et en toluène par voie gazeuse comme précédemment.

Travaux proposés pour 2010

Assurance qualité (LNE)

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.

Pour tester les capacités d'analyse de ces laboratoires, les AASQA ont souhaité que des exercices d'intercomparaison soient organisés régulièrement pour la mesure des BTEX avec les échantillonneurs passifs et actifs. Dès 2008, de premiers exercices d'intercomparaison ont été réalisés en faisant analyser par les laboratoires, des tubes chargés en benzène et toluène par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques du LNE. Les autres composés organiques volatils couramment analysés comme l'éthylbenzène et les xylènes n'ont pas été pris en compte.

De plus, ces premiers exercices ont conduit à tester les tubes de Carbopack X et de Carbograph 4. Cependant, pour être conforme au guide de recommandation sur la mesure du benzène dans l'air ambiant, les tubes de Carbopack B doivent également être testés.

Pour pérenniser ces exercices d'intercomparaison, il est proposé de les 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...).

Pour pouvoir organiser dès 2011 une campagne d'intercomparaison conforme au guide de recommandation sur la mesure du benzène dans l'air ambiant, le LNE propose de finaliser en 2010, les procédures de dopage des tubes pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) et pour l'ensemble des échantillonneurs recommandés par le LCSQA.

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. L'ensemble de la méthode sera validée par comparaison avec des tubes chargés par un autre laboratoire national de métrologie (par exemple, VSL).

Ceci permettra de disposer des tubes chargés suivants :

- des échantillonneurs actifs de type Carbopack X chargés en BTEX,
- des échantillonneurs passifs de type Radiello – Carbograph 4 chargés en BTEX,
- des échantillonneurs passifs de type Perkin-Elmer – Carbopack B chargés en BTEX.

Lors de la future campagne 2011, ces tubes seront envoyés aux différents laboratoires afin de tester leur capacité à analyser différents types d'échantillonneurs susceptibles d'être utilisés par les AASQA pour effectuer leurs prélèvements.

Cette campagne sera ensuite organisée tous les 2 ans comme ce qui est déjà effectué pour les polluants classiques, les HAP, les métaux...

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

- Au cours de l'année 2009, une campagne de terrain de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR a été organisée avec deux préleveurs différents : l'un équipé d'une membrane Nafion et l'autre sans membrane Nafion 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. Suite aux premiers résultats obtenus lors de cette campagne, il apparaît intéressant de poursuivre la mesure en parallèle pendant une durée de l'ordre de 6 mois de manière à consolider les résultats obtenus sur une période où des conditions météorologiques différentes devraient être observées (action EMD).

- Etant donné les écarts observés lors des tests de conservation des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X menés en 2008 entre des durées de stockage de 30 et de 90 jours, en 2010, des tests de conservation seront menés dans les mêmes conditions de stockage mais pendant une durée de stockage de 60 jours (action EMD).

- Les AASQA sont inscrites depuis 2008, 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 d'accompagner les AASQA 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 sera complétée par un bilan sur l'existant en fin d'année dans les AASQA (action INERIS).

- Un travail de veille sur les appareils de prélèvement actif existant sur le marché est également proposé. Un préleveur séquentiel commercialisé par Ecomesure sera dans ce cadre testé sur la chambre d'exposition de l'INERIS, dans les conditions standards ($5 \mu\text{g.m}^{-3}$ de benzène, 50 % d'humidité et 20 °C) (action INERIS).

Méthode indicative (échantillonnage passif) (EMD)

En 2008, une campagne d'intercomparaison, réalisée à la station de L'Hôpital-Mairie de l'association Atmo Lorraine-Nord et impliquant les trois techniques de mesure du benzène (prélèvement actif sur tube de Carbopack X, échantillonneurs passifs Perkin Elmer et Radiello et analyseurs automatiques BTEX Chromatotec/FID) a montré des résultats contrastés pour le tube Radiello avec des mesures estivales en assez bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques (Incertitude élargie de 30 % à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$) et à l'inverse des mesures hivernales qui présentent une forte sous-estimation. L'origine de cette sous-estimation a été identifiée comme étant des dépôts d'eau (gel, rosée) sur l'échantillonneur passif liés à des conditions météorologiques particulières (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%). L'EMD propose en 2010 de réaliser une série d'expositions de tubes Radiello sous ces conditions défavorables en chambre d'exposition. On recherchera des conditions analytiques (splits) mieux adaptées à l'analyse de ces échantillons exposés.

Guide de surveillance du benzène

Finalisation de la rédaction d'un document "guide de surveillance" portant à la fois sur la stratégie de mesure du benzène (en lien avec le GT stratégie et le zonage) mais aussi sur les recommandations concernant les différentes techniques de mesure du benzène selon les objectifs de surveillance.

Mesure des COV précurseurs de l'ozone (EMD)

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

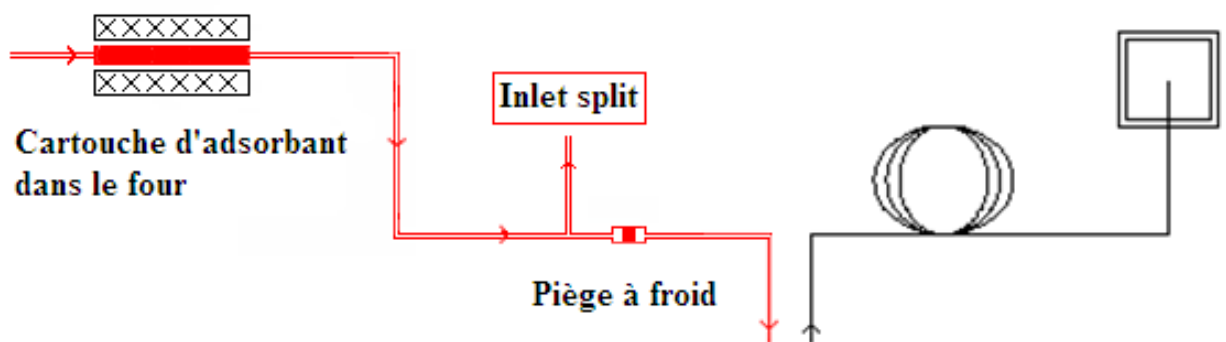
Renseignements synthétiques

Titre de l'étude	Surveillance du benzène
Personne responsable de l'étude	Nadine Locoge (EMD), Laura Chiappini (INERIS) et Marie-Caroline Schbath (LNE)
Travaux	pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 200 INERIS : 250 EMD : 500
Heures de technicien	LNE : 600 INERIS : 200 EMD : 600
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 2008
Lien avec un groupe de travail LCSQA	CS HAP/Métaux/Benzène
Matériel acquis pour l'étude	LNE : Bouteilles de gaz vides, tubes VSL, tubes vides, Molbloc + Molbox EMD : désorbeur thermique couplé avec GC

ANNEXE 2

Etapes dans l'analyse d'une cartouche Radiello par thermodésorption et chromatographie gazeuse et notions d'inlet split et d'outlet split.

1^{ère} étape: Thermodésorption de la cartouche d'adsorbant et transfert au piège de préconcentration



2^{ème} étape: Désorption du piège, injection et analyse en GC

