



PREAMBULE

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

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

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

RESUME

La surveillance du benzène en air ambiant peut être réalisée par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), par prélèvement d'air ambiant, sur cartouches de charbon actif. En effet, cette méthode a été considérée comme méthode de référence par la Commission Européenne (Directive Européenne n° 2000/69/CE).

Les Matériaux de Référence (MR) permettent d'assurer la traçabilité des mesures et la validation des méthodes analytiques.

Or, actuellement, il n'existe pas de matériaux de référence, en France, disponibles pour la mesure du benzène en air ambiant par prélèvement actif sur cartouche de Carbopack X.

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

La première partie de l'étude a consisté à développer une méthode de chargement de cartouches de Carbopack X en benzène à partir d'un matériau de référence gazeux en bouteille préparé par le LCSQA-LNE. Après analyse de ces cartouches par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur FID, les masses de benzène théoriquement déposées ont été comparées à celles analysées. Les résultats montrent qu'au vu des incertitudes de mesure, ces masses de benzène n'étaient pas significativement différentes.

Cette première partie a donc permis de développer une méthode de chargement fiable permettant de disposer de cartouches de référence de benzène et une méthode d'analyse performante de ces cartouches par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur FID.

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

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

Les essais préliminaires et la comparaison intra-LCSQA conduisent donc à une bonne concordance entre les masses de benzène analysées et celles théoriquement déposées par le LCSQA-LNE.

Par conséquent, ceci permet de valider l'ensemble du processus de chargement des cartouches et donc de disposer d'une méthode fiable et performante de chargement de cartouches de référence de Carbopack X en benzène.

De plus, au regard des résultats prometteurs obtenus lors de cette étude, un exercice de comparaison inter-laboratoires élargi, a ainsi pu être mis en œuvre (cf. Rapport LCSQA "Surveillance du benzène – Exercice d'intercomparaison sur cartouches de Carbopack X (rapport 2/4)" de Novembre 2008).

SOMMAIRE

1. But.....	1
2. Définitions	1
2.1 Matériau de référence gazeux	1
2.2 Cartouche de référence	1
2.3 Cartouche étalon.....	1
3. Description des cartouches de référence	1
3.1 Description du traitement préalable	2
3.2 Description de la méthode de chargement des cartouches de référence	2
4. Essais préliminaires	6
4.1 Dopage de cartouches de référence.....	6
4.2 Analyse des cartouches de référence	6
4.3 Résultats obtenus	7
4.4 Conclusion	9
5. Evaluation de la faisabilité de l'exercice d'intercomparaison via une comparaison intra-LCSQA avec des cartouches de référence de Carbopack X.....	9
5.1 Organisation.....	9
5.2 Systèmes analytiques utilisés	9
5.3 Etalonnages réalisés	10
5.4 Modes opératoires suivis pour l'analyse des cartouches de référence.....	10
5.5 Résultats obtenus	11
6. Conclusion générale.....	13
7. Références bibliographiques	14
8. Annexe.....	15

1. BUT

La surveillance du benzène en air ambiant peut être réalisée par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), par prélèvement d'air ambiant, sur cartouches de charbon actif. En effet, cette méthode a été considérée comme méthode de référence par la Commission Européenne (Directive Européenne n° 2000/69/CE).

Les Matériaux de Référence (MR) permettent d'assurer la traçabilité des mesures et la validation des méthodes analytiques.

Or, actuellement, il n'existe pas de matériaux de référence, en France, disponibles pour la mesure du benzène en air ambiant par prélèvement actif sur cartouche de Carbo-pack X.

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

NOTE : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2008 est fourni en annexe.

2. DEFINITIONS

2.1 MATERIAU DE REFERENCE GAZEUX

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

2.2 CARTOUCHE DE REFERENCE

Cartouche adsorbante dopée en utilisant un matériau de référence gazeux et des débitmètres de haute précision (Molbloc) ; cette cartouche est destinée à être envoyée aux laboratoires participants aux exercices d'intercomparaison pour être analysée.

2.3 CARTOUCHE ETALON

Cartouche adsorbante dopée en suivant diverses procédures ; cette cartouche est destinée à être utilisée pour étalonner le système analytique du laboratoire.

3. DESCRIPTION DES CARTOUCHES DE REFERENCE

Des tubes de type Perkin-Elmer ont été remplis par la société TERA Environnement avec 500 mg de Carbo-pack X.

Les cartouches adsorbantes ainsi préparées ont ensuite été dopées par le LNE avec des masses de benzène de l'ordre de 500 ng, ce qui correspond à la valeur limite en moyenne annuelle à atteindre à partir du 01/01/2010, sur une durée de 7 jours avec un prélèvement actif à un débit de 10 ml/min.

Les paramètres ont été déterminés en se basant sur de précédents essais réalisés par le LCSQA [1][2] et sur la norme NF EN 14662-1 [3].

3.1 DESCRIPTION DU TRAITEMENT PREALABLE

Dès leur réception, les cartouches fournies par TERA Environnement ont été placées à 4°C au réfrigérateur afin d'éviter toute pollution.

Une phase importante avant la réalisation du dopage consiste à conditionner les cartouches de Carbopack X.

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

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

Pour cela, les cartouches subissent plusieurs cycles (6 à 7) de désorption (20 minutes à 400°C) à un débit de 100 ml/min d'hélium.

Une fois les cartouches de Carbopack X conditionnées, celles-ci sont fermées hermétiquement à l'aide de bouchons en laiton munis de férules en téflon, puis placées au réfrigérateur à 4 °C, afin d'éviter toute re-contamination de l'adsorbant.

3.2 DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT DES CARTOUCHES DE REFERENCE

3.2.1 Principe

Le chargement des cartouches a été réalisé avec un matériau de référence gazeux dont le débit est mesuré avec un débitmètre de précision « Molbloc ».

Le principe de mesure de cet instrument repose sur la théorie de l'écoulement laminaire ainsi que sur les propriétés thermodynamiques des gaz. Le débit massique d'un gaz connu s'écoulant au travers du passage laminaire est calculé en utilisant la constante géométrique du passage (déterminée par un étalonnage gravimétrique), la différence de pression entre les deux chambres d'équilibrage amont et aval, les propriétés thermodynamiques et les conditions d'état du gaz.

De plus, l'incertitude relative liée à la mesure du débit massique est de $\pm 0,2 \%$ sur la lecture d'un débitmètre « Molbloc ». Celle-ci correspond à une incertitude deux fois plus faible que celle généralement constatée sur les débitmètres massiques classiques.

La mesure est exprimée en mg d'azote. Elle s'affranchit de la pression ainsi que de la température. La teneur en benzène étant inférieure à 0,1%, aucune correction n'est effectuée à la mesure affichée par l'appareil.

3.2.2 Conditions opératoires

Le jour de la réalisation du dopage, les cartouches sont dans un premier temps, placées à température ambiante. Elles subissent alors un nouveau cycle de désorption afin de contrôler le niveau de benzène. Le contrôle est effectué par thermodésorption suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec les conditions opératoires du LNE. Si cette quantité est inférieure à 2 ng, la cartouche peut alors être chargée.

Chaque cartouche est chargée immédiatement après un cycle de nettoyage afin d'éviter toute pollution par le milieu ambiant. Le débit de prélèvement est fixé à 40 ml/min.

La ligne de prélèvement est balayée en continu, par :

- ü Le matériau de référence gazeux de benzène en bouteille « Ben/N₂0024 » (concentration de $364,34 \pm 0,75$ nmol/mol), fabriqué par gravimétrie au LNE, pendant et entre chaque chargement de cartouche (MRC1) ;
- ü De l'azote « bip » (pureté : 99,9999435 %), en dehors des phases de chargement.

Le basculement entre le balayage et le chargement est lié à la position d'une vanne «trois voies».

3.2.3 Méthode utilisée

Lors du dopage, l'entrée du matériau de référence gazeux se fait par l'extrémité sans encoche de la cartouche en acier inoxydable, comme indiqué sur le schéma suivant (cf. Figure 1).

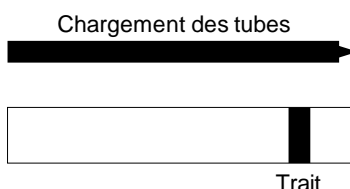


Figure 1 : Sens de chargement des cartouches de Carbo-pack X

Les cartouches sont connectées par l'intermédiaire d'un raccord $\frac{1}{4}$ à une vanne «trois voies» (cf. Figure 2). Cette partie est la seule non balayée par le matériau de référence gazeux. C'est pourquoi ce volume, correspondant à l'air contenu dans ce raccord lors de la connexion de la cartouche, est pris en compte dans le calcul de la masse de benzène déposée. L'autre extrémité de la cartouche est reliée à une vanne permettant de restreindre le contact de la cartouche avec l'air ambiant. Cette vanne est ouverte uniquement lors de la phase de chargement.

Une consigne de temps est renseignée dans le débitmètre « Molbloc ». Celle-ci correspond à la masse de benzène ciblée.

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

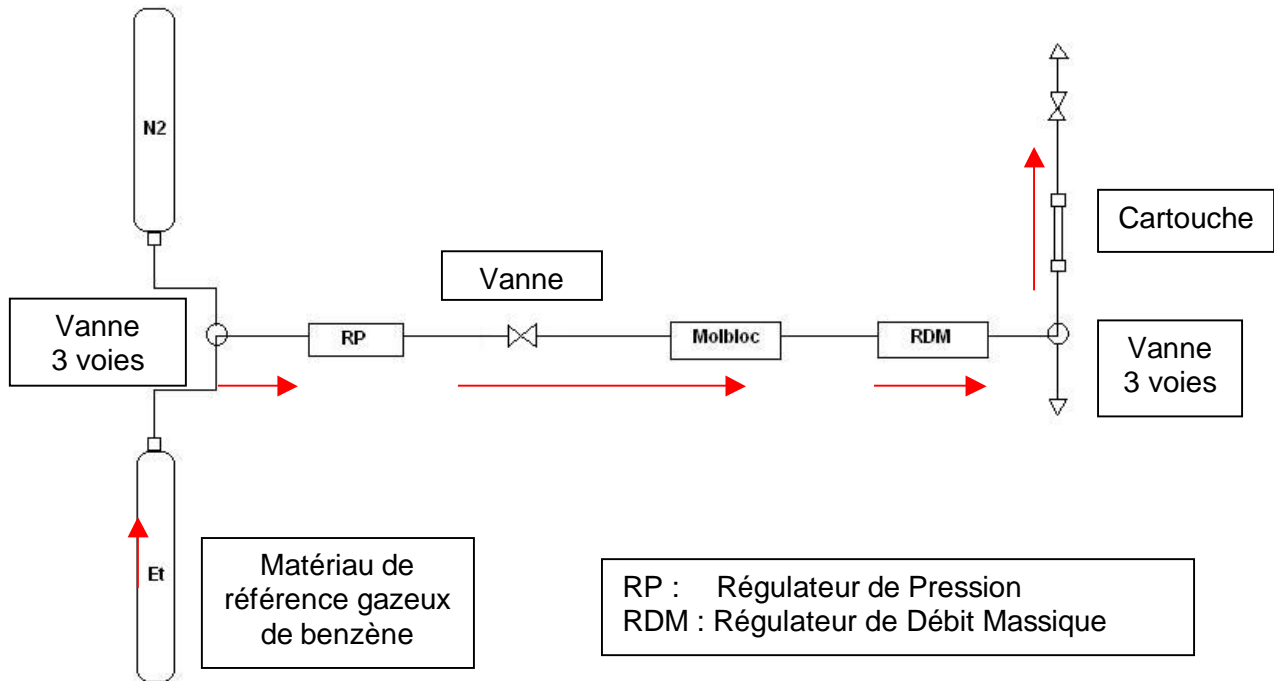


Figure 2 : Système de chargement utilisé pour obtenir les cartouches de référence de Carbopack X

Après chargement, la cartouche de référence est déconnectée du système puis fermée à l'aide de bouchons en laiton équipés de férules en Téflon. Elle est ensuite isolée des autres cartouches de référence par du papier aluminium et stockée au réfrigérateur, afin d'éviter au maximum toute contamination de la cartouche de référence ou une désorption du benzène piégé.

3.2.4 Calcul de la masse de benzène déposée

Les masses de benzène déposées sur les cartouches de référence de Carbopack X se calculent de la façon suivante :

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

Avec :

- T_{ben} la teneur en benzène dans la cartouche de référence (ng),
- C la concentration en benzène du matériau de référence gazeux (nmol/mol),
- M_{Ben} la masse molaire du benzène (g/mol),
- x la masse du matériau de référence gazeux mesurée par le débitmètre « Molbloc » (mg),
- dx l'effet opérateur ; correction de 0 mg associée à une incertitude correspondant à 0,75 seconde, valeur arbitraire (mg du matériau de référence gazeux),

E_{air}	l'erreur liée à la présence d'air dans le raccord d'entrée (mg du matériau de référence gazeux) : ce raccord est assimilé à un cylindre de diamètre 0,6 cm et de longueur 1,524 cm,
E_{mb}	l'erreur de lecture du débitmètre « Molbloc » de 0,1 % (mg de matériau de référence gazeux),
M_{N_2}	la masse molaire de l'azote (g/mol).

3.2.5 Incertitude sur la masse de benzène déposée

L'incertitude associée au dopage des cartouches de référence est calculée en utilisant la loi de propagation des incertitudes décrite dans la norme NF ENV 13005. Elle peut s'écrire de la façon suivante :

$$u_{Tben}^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{? T_{ben}}{? x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{? T_{ben}}{? x_i} \right) \left(\frac{? T_{ben}}{? x_j} \right) u(x_i, x_j) \quad (2)$$

Avec :

u_{Tben}	l'incertitude-type associée à la teneur en benzène sur la cartouche de référence,
x_i	les différentes variables,
$u(x_i)$	l'incertitude-type associée aux différentes variables,
$u(x_i, x_j)$	la covariance entre les différentes variables.

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

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

$$u_{Tben}^2 = \left(\frac{M_{Ben} \times (x + dx - E_{air} - E_{mb}) \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(C) + \left(\frac{C \times (x + dx - E_{air} - E_{mb}) \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(M_{Ben})$$

$$+ \left(\frac{C \times M_{Ben} \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(x) + \left(\frac{C \times M_{Ben} \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(dx) + \left(\frac{C \times M_{Ben} \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(E_{air})$$

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

4. ESSAIS PRELIMINAIRES

Ces essais préliminaires ont pour objectif de déterminer les performances métrologiques de la méthode de chargement des cartouches de référence ainsi que de l'analyse.

4.1 DOPAGE DE CARTOUCHES DE REFERENCE

9 cartouches de référence contenant 500 mg de CarboPack X ont été chargées avec le matériau de référence gazeux MRC 1 ($366,07 \pm 0,75$ nmol/mol) en suivant le protocole décrit dans la partie 3.2, puis analysées avec un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un FID.

4.2 ANALYSE DES CARTOUCHES DE REFERENCE

4.2.1 Système analytique utilisé

Le système analytique utilisé est un TurboMatrix ATD 50 Perkin-Elmer composé d'un chromatographe en phase gazeuse AutoSystem XL Perkin-Elmer couplé à un détecteur à ionisation de flamme (ATD/GC/FID).

L'étalonnage du système analytique a été réalisé par désorption de cartouches étalons chargées par voie gazeuse à partir d'un matériau de référence gazeux MRC 2 ($372,29 \pm 0,77$ nmol/mol), fabriqué par gravimétrie au LNE et de régulateurs de débit massique.

Le chargement des cartouches étalons a été effectué en faisant passer le matériau de référence gazeux à travers la cartouche contenant l'adsorbant (500 mg de CarboPack X) à 40 ml/min à l'aide d'un régulateur de débit massique.

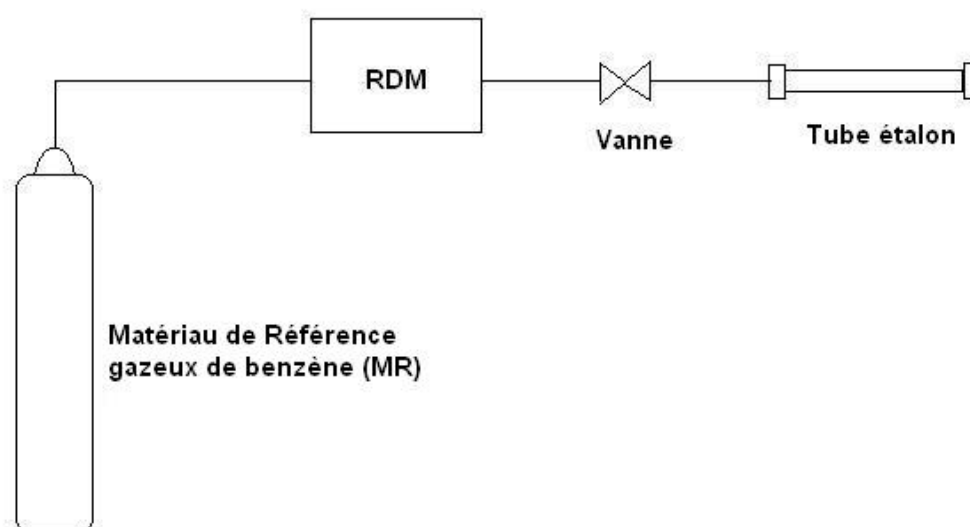


Figure 3 : Système de chargement des cartouches de CarboPack X pour étalonner le système analytique

9 cartouches étalons (3 x 3 niveaux étalons) ont été chargées à partir du matériau de référence gazeux avec 3 durées d'échantillonnage différentes : 8, 10 et 12 minutes respectivement pour obtenir des masses de benzène de 415,2, 519,0 et 622,8 ng sur l'adsorbant.

Ces cartouches étalons ont été ensuite utilisées pour l'étalonnage du système analytique.

4.2.2 Analyse

Une fois le système analytique étalonné, les 9 cartouches de référence chargées en benzène, placées aléatoirement sur le passeur de l'ATD, ont été désorbées thermiquement et analysées par ATD-CPG/FID deux fois de suite.

Le Tableau 1 résume les paramètres utilisés pour la thermodésorption des cartouches de référence.

Tableau 1 : Paramètres de thermodésorption utilisés lors des essais préliminaires

DESORPTION PRIMAIRE	DESORPTION SECONDAIRE
Durée de désorption de la cartouche : 20 min	Durée de désorption du piège : 20 min
Température de désorption : 400°C	Température basse du piège : -30°C
Température du piège : -30°C	Gradient de température du piège : 40°C.s ⁻¹
Flux de désorption : 100 ml.min ⁻¹	Température haute du piège : 325°C
Inlet split : 19,0 ml.min ⁻¹	Outlet split : 37,4 ml.min ⁻¹
Température de la ligne de transfert : 220°C	
Pression en entrée de colonne : 35 PSI	

Nature du piège : « Air Monitoring Trap »

Colonne : ValcoBond VB-5 (5% Phenyl) Methylpolysiloxane : 60 m x 0,25 mm id x 0,25 µm

Paramètre du GC :

- ü Programme du four : Température initiale (40°C) pendant 8,50 minutes, 80°C (20°C/min), 170°C (20°C/min).
- ü Température du FID : 250°C / Débit H₂ : 45 ml/min / Débit Air : 450 ml/min

4.3 RESULTATS OBTENUS

Le Tableau 2 présente les masses de benzène théoriquement déposées (MT) et celles analysées (MA), avec leurs incertitudes associées, ainsi que les écarts relatifs calculés entre les MT et les MA pour chacune des cartouches de référence.

Tableau 2 : Résultats obtenus lors de la mise au point de la méthode de chargement des cartouches de référence

N° de la cartouche de référence	Masse théorique		Masse analysée		Ecart relatif (%)
	Valeur théorique (ng)	Incertitude (ng)	Valeur analysée (ng)	Incertitude (ng)	
1	501,0	2,5	504,4	18	0,67
2	500,4	2,5	491,1	17	-1,84
3	500,3	2,5	500,3	18	-0,01
4	503,6	2,5	505,5	18	0,38
5	500,8	2,5	506,0	18	1,05
6	500,0	2,5	500,8	18	0,15
7	500,7	2,5	505,0	18	0,85
8	500,2	2,5	498,8	17	-0,28
9	500,4	2,5	500,6	18	0,04
CV (%)	0,2	-	0,8	-	-

Les écarts relatifs calculés pour chacune des cartouches de référence entre les masses de benzène théoriquement déposées et les masses analysées sont très faibles (<2%) et aléatoirement positifs et négatifs.

Ces résultats permettent de constater la bonne répétabilité analytique (CV \approx 0,8 %), ainsi que l'excellente répétabilité de la méthode de chargement des cartouches de référence (CV \approx 0,2%).

La Figure 4 présente les masses de benzène théoriquement déposées ainsi que les masses de benzène analysées, avec leurs incertitudes associées, pour chacune des 9 cartouches référence.

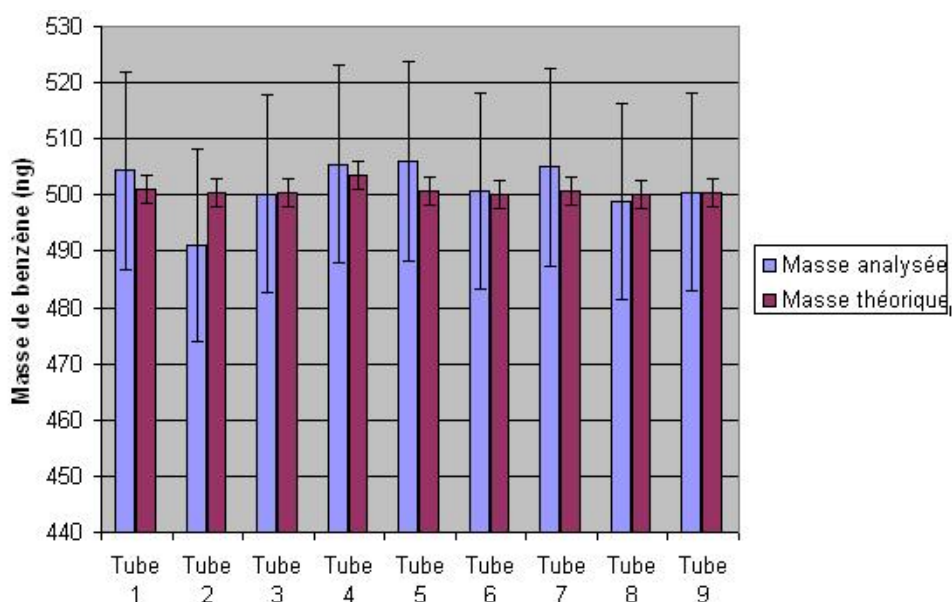


Figure 4 : Résultats obtenus lors des essais préliminaires, pour l'estimation de la répétabilité globale des essais

Pour chacune des cartouches de référence, les masses de benzène théoriquement déposées ne sont pas significativement différentes de celles analysées.

4.4 CONCLUSION

Cette première partie a donc permis de **développer une méthode de chargement fiable permettant de disposer de cartouches de référence de benzène et une méthode d'analyse performante de ces cartouches par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur FID.**

5. EVALUATION DE LA FAISABILITE D'UN EXERCICE D'INTERCOMPARAISON VIA UNE COMPARAISON INTRA-LCSQA AVEC DES CARTOUCHES DE REFERENCE DE CARBOPACK X

Une étude de faisabilité d'un exercice de comparaison inter-laboratoires a été ensuite organisée en interne entre les membres du LCSQA, afin de roder le protocole et de s'assurer qu'aucune des étapes de l'exercice n'entraînaient de difficultés majeures.

5.1 ORGANISATION

Cette étude s'est déroulée de la façon suivante :

- ü 27 cartouches de référence ont été chargées en benzène à partir du MRC 1 fabriqué par gravimétrie au LNE et en suivant le protocole décrit au paragraphe 2. du présent rapport,
- ü 9 des cartouches de référence et une cartouche notée « blanc » ont été envoyées à chaque partenaire LCSQA (LNE, INERIS, EMD),
- ü 8 de ces cartouches de référence, ainsi que la cartouche notée « blanc » ont été analysées par chacun,
- ü La cartouche de référence restante a été renvoyée au LNE pour analyse afin d'estimer l'influence du transport sur la masse de benzène déposée,
- ü Chaque participant a précisé, lors de la remise des résultats, le système analytique utilisé, la méthode d'étalonnage, le mode opératoire suivi durant l'analyse et les calculs d'incertitude réalisés,
- ü Les résultats obtenus par les 3 entités participantes ont été ensuite comparés à la masse théorique déposée.

5.2 SYSTEMES ANALYTIQUES UTILISES

Les systèmes analytiques utilisés pendant cette étude de faisabilité sont donnés dans le Tableau 3 ci-après.

Tableau 3 : Systèmes analytiques utilisés lors de l'étude de faisabilité

Participant	Système analytique		
	Thermodésorption	Chromatographie en phase gazeuse	Détection
Participant 1	TurboMatrix ATD 50 Perkin-Elmer	AutoSystem XL Perkin-Elmer	FID
Participant 2	TurboMatrix ATD 650 Perkin-Elmer	Clarus 500 Perkin-Elmer	FID
Participant 3	TurboMatrix Perkin-Elmer	Thermo Trace GC 2000	FID

5.3 ETALONNAGES REALISES

Les méthodes d'étalonnage utilisées pour effectuer l'analyse des échantillons réceptionnés par les participants pendant cette étude de faisabilité sont données dans le Tableau 4 ci-après.

Tableau 4 : Méthodes d'étalonnage des systèmes analytiques utilisés par les participants lors de l'étude de faisabilité

Participant	Etalonnage	
	Méthode d'étalonnage	Gamme utilisée
Participant 1	Dopage de cartouches Carbopack X (500 mg) avec un matériau de référence gazeux	415 à 622 ng (3 niveaux)
Participant 2	Dopage de cartouches Carbopack X (450 mg) par vaporisation d'une solution	43 à 860 ng (5 niveaux)
participant 3	Dopage de cartouches Carbopack X (500 mg) avec un mélange gazeux du commerce étalonné par le LNE	49 à 687 ng (non précisé)

Deux méthodes d'étalonnage différentes ont été utilisées lors de cette étude de faisabilité. L'une est réalisée à partir de cartouches dopées par vaporisation d'une solution liquide étalon (Laboratoire 2) et l'autre est effectuée par chargement de cartouche à partir de mélanges gazeux (Laboratoires 1 et 3).

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

Les modes opératoires suivis pour l'analyse des échantillons pendant cette étude de faisabilité sont donnés dans le Tableau 5 ci-après.

Tableau 5 : Paramètres analytiques utilisés pour l'analyse des cartouches de référence par les participants lors de l'étude de faisabilité

Conditions analytiques		Labo 1	Labo 2	Labo 3
Désorption primaire ATD	Durée (min)	20	25	15
	Température cartouche (°C)	400	400	400
	Température piège (°C)	-30	-30	10
	Flux de désorption (ml/min)	100	50	35
	Inlet (ml/min)	15	0	0
Désorption secondaire ATD	Durée (min)	20	-	10
	Température piège (°C)	325	350	350
	Gradient température (°C.s ⁻¹)	40	40	40
	Outlet (ml/min)	35	40	10
Gaz vecteur		He	-	-
Nature du piège		« Air Monitoring »	-	Carbopack B
Pression en entrée de colonne (PSI) ou débit en sortie de colonne (ml/min)		35 PSI	2 ml/min	30,5 PSI
Température de la ligne de transfert (°C)		220	225	250
Type de colonne		VB-5 (5% Phényl) Methylpolysiloxane : 60m * 0,25 mm id * 0,25µm	-	CP-Sil 5 CB
Programmation température GC		40°C (8,5 min) 20°C/min jusqu'à 80°C 20°C/min jusqu'à 170°C	-	35°C (10 min) 5°C/min jusqu'à 140°C 15°C/min jusqu'à 250°C (3 min)
FID	T(°C)	250	-	250
	Débit H ₂ (ml/min)	45	-	35
	Débit Air (ml/min)	450	-	350

Les paramètres analytiques utilisés par les participants sont relativement identiques, excepté les débits de désorption, plus élevés pour le participant 1, et la température du piège lors de la désorption des cartouches de référence (10°C et -30°C).

5.5 RESULTATS OBTENUS

5.5.1 Comparaison des résultats obtenus

La Figure 5 représente les écarts relatifs entre la masse de benzène théoriquement déposée et celle analysée pour chaque cartouche de référence. Les résultats de deux des huit cartouches de référence du participant 2 ne sont pas présentés ici, en raison d'un problème rencontré lors de leur analyse.

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

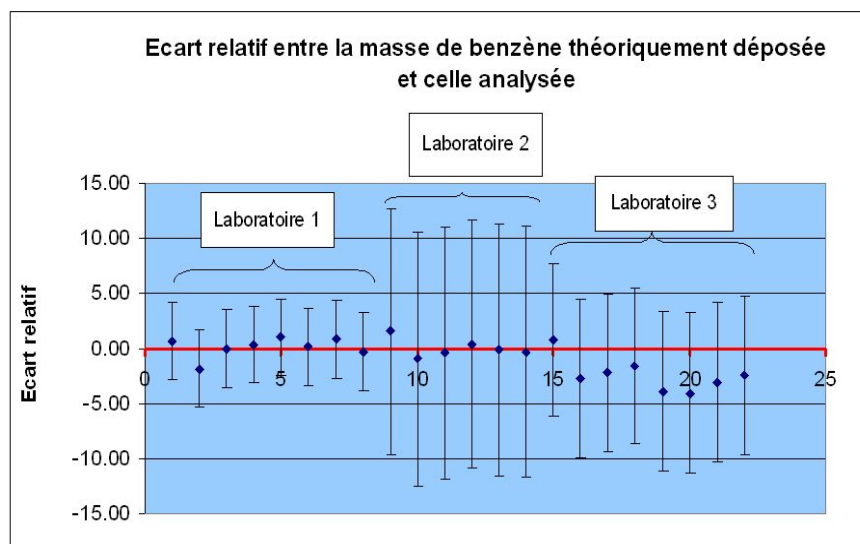


Figure 5 : Ecart relatif entre la masse de benzène théoriquement déposée et celle analysée lors de l'étude de faisabilité

Chacun des participants présente des écarts relatifs relativement faibles (cf. Figure 5). De plus, au vu des barres d'incertitudes, il n'y a pas de différence significative entre les masses théoriquement déposées et celles analysées sur chaque cartouche de référence, pour tous les laboratoires.

5.5.2 Influence du transport

La Figure 6 présente les écarts relatifs entre les masses de benzène théoriquement déposées et celles analysées par le LNE pour les cartouches de référence ayant été renvoyées par les participants sans avoir été analysées, afin d'estimer l'influence du transport sur la masse de benzène piégée.

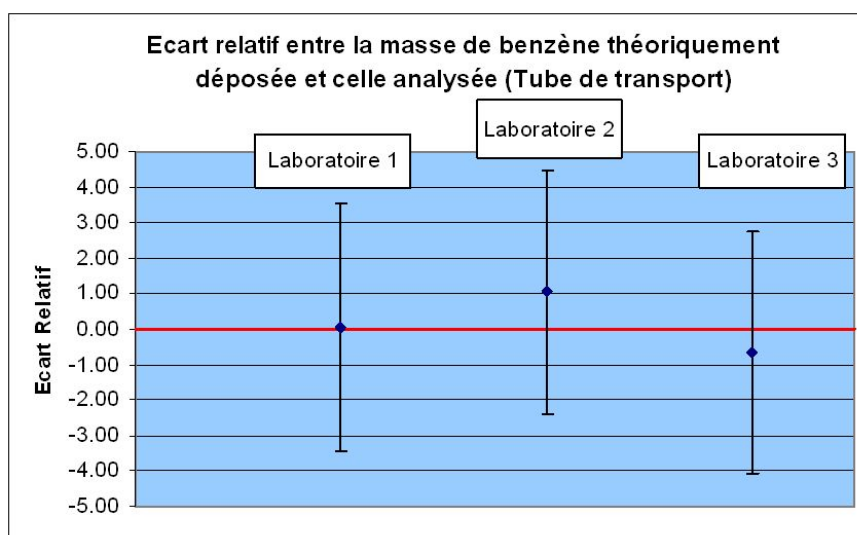


Figure 6 : Ecart relatif entre la masse de benzène théoriquement déposée et celle analysée par le LNE pour les cartouches de référence de transport lors de l'étude de faisabilité

Les écarts relatifs calculés pour ces cartouches de référence sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés pour les cartouches de référence n'ayant pas subi de transport.

Il n'y a donc pas d'influence significative du transport sur la masse de benzène piégée sur les cartouches de référence de Carbopack X fermées hermétiquement à l'aide de bouchons en laiton munis de férules en téflon, d'autant plus que ces cartouches de référence ont subi deux transports (aller/retour) et ont été analysées plus d'un mois après leur chargement.

6. CONCLUSION GENERALE

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

La première partie de l'étude a consisté à développer une méthode de chargement de cartouches de Carbopack X en benzène à partir d'un matériau de référence gazeux en bouteille préparé par le LCSQA-LNE. Après analyse de ces cartouches par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur FID, les masses de benzène théoriquement déposées ont été comparées à celles analysées. Les résultats montrent qu'au vu des incertitudes de mesure, ces masses de benzène n'étaient pas significativement différentes.

Cette première partie a donc permis de développer une méthode de chargement fiable permettant de disposer de cartouches de référence de benzène et une méthode d'analyse performante de ces cartouches par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur FID.

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

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

Les essais préliminaires et la comparaison intra-LCSQA conduisent donc à une bonne concordance entre les masses de benzène analysées et celles théoriquement déposées par le LCSQA-LNE.

Par conséquent, ceci permet de valider l'ensemble du processus de chargement des cartouches et donc de disposer d'une méthode fiable et performante de chargement de cartouches de référence de Carbopack X en benzène.

De plus, au regard des résultats prometteurs obtenus lors de cette étude, un exercice de comparaison inter-laboratoires élargi, a ainsi pu être mis en œuvre (cf. Rapport LCSQA "Surveillance du benzène – Exercice d'intercomparaison sur cartouches de Carbopack X (rapport 2/4)" de Novembre 2008).

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Locoge N., C. Badol, et al., Rapport LCSQA de 2007, Projet de guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant
- [2] Locoge N., C. Badol, et al., Rapport LCSQA de 2007, Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : Application de la norme 14662-1
- [3] NF EN 14662-1 (Novembre 2005) - Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 1 : Prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

8. ANNEXE

Métrologie du benzène
et des COV précurseurs

Programme pluriannuel

SURVEILLANCE DU BENZENE

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

1. OBJECTIF

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

Méthode active

- ü Finaliser le programme de validation de la méthode d'échantillonnage actif avec la cartouche de Carbopack X ;
- ü Evaluer l'efficacité de l'emploi d'une membrane Nafion en amont des préleveurs actifs de BTEX pour pallier les difficultés analytiques ;
- ü Etudier l'influence du sens de thermodésorption des tubes d'échantillonnage actif en laboratoire ;
- ü Explorer et optimiser les différents paramètres analytiques de la méthode de thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse, adaptée au benzène, pour l'étude du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes ;
- ü Organiser un exercice d'intercomparaison pour tester les capacités des laboratoires à l'analyse des prélèvements actifs sur cartouches de Carbopack X ;
- ü Harmoniser les pratiques en matière de surveillance du benzène en France avec la finalisation du guide en lien avec le GT « Mise en œuvre des directives et stratégies de surveillance ».

Méthode passive

- ü Evaluer les performances du tube Radiello (code 145) dans des conditions d'exposition pénalisantes sur un site présentant des niveaux de concentration élevés en benzène.

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

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

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

- ü Réalisation d'un programme complet d'évaluation (en chambre d'exposition et sur site) du tube Radiello (Code 145) pour la mesure des BTEX. Les résultats ont conduit à l'établissement d'équations pour le calcul des débits d'échantillonnage qui tiennent compte des effets des facteurs environnementaux, à l'estimation de l'ensemble des paramètres de la méthode relatif au calcul d'incertitude pour la mesure du benzène et à la comparaison des mesures avec celles d'un analyseur de COV Perkin Elmer placé en parallèle sur 3 sites urbains ;
- ü Réalisation d'études d'intercomparaison en chambre d'exposition et sur site de différents systèmes de prélèvement par tubes, actifs et passifs (tubes passifs Perkin Elmer avec Carbopack B, tubes passifs Radiello avec carbograph 4, tubes actifs (système NPL) avec carbopack X, tubes actifs (système UMEG) avec carbopack X) ;
- ü Réalisation d'essais en laboratoire nécessaires au calcul d'incertitude pour la mesure du benzène à l'aide du tube à diffusion Perkin Elmer ;
- ü Animation du GT "Surveillance du benzène" en cours depuis 2005 avec notamment la réalisation d'une enquête en vue d'établir un bilan concernant la surveillance du benzène dans les AASQA et la rédaction d'un guide concernant la mesure du benzène (en cours de finalisation) ;
- ü En 2006 et 2007, les travaux ont porté sur la mise au point et l'évaluation des performances de la méthode d'échantillonnage actif sur des tubes remplis de Carbopack X, en suivant les prescriptions de la norme 14 662-1. En premier lieu, il a été nécessaire de réaliser plusieurs essais afin d'évaluer le volume de perçage et sa reproductibilité d'un échantillonnage à l'autre. Une masse optimale d'absorbant (500 mg de Carbopack X) à introduire dans le tube a été définie de manière à permettre d'augmenter au maximum la durée de prélèvement, l'objectif étant d'obtenir une durée minimale de prélèvement de 7 jours. Différents paramètres de la partie analytique de la méthode (efficacité de désorption, masse de benzène dans le blanc, écart à la linéarité, répétabilité analytique....) ainsi que leur incertitude-type associée ont ensuite été évalués. D'autres paramètres plus spécifiques à l'échantillonnage (pour différents préleveurs) ont également été renseignés en particulier l'incertitude-type sur le débit de prélèvement. Cette détermination a été réalisée à la suite d'une étude d'intercomparaison sur le terrain (site trafic d'Auteuil, AIRPARIF) de différents systèmes de prélèvement actif. L'ensemble de ces essais a permis de calculer l'incertitude globale de la mesure du benzène à l'aide de différents préleveurs.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2008

Les travaux 2008 prévus sont dans la continuité des travaux 2007.

Les différentes actions prévues sont décrites dans les paragraphes ci-après.

3.1. LA METHODE DE REFERENCE (ECHANTILLONNAGE ACTIF OU ANALYSEUR)

Les travaux proposés pour 2008 consistent en la poursuite des études engagées concernant la méthode d'échantillonnage actif avec la cartouche de Carbopack X.

Les actions prévues en 2008 sont les suivantes :

- Û Réalisation d'une campagne de prélèvements sur 7 sites en France pour étudier la faisabilité de l'analyse des prélèvements réalisés dans différentes conditions météorologiques et examiner les problèmes que peut poser l'humidité lors de l'analyse d'échantillons réels (Ø action LCSQA - EMD).
- Û Tests de conservation des cartouches après l'échantillonnage à deux températures (20°C et 4°C) sur trois durées de stockage 15, 30 et 90 jours (Ø action LCSQA - EMD).
- Û Réalisation d'essais pour estimer le volume de perçage du dispositif d'échantillonnage actif doté d'une membrane Nafion. L'objectif est d'éliminer l'humidité contenue dans le volume d'air prélevé : ceci pourrait permettre de pallier les difficultés analytiques rencontrées lors de l'analyse d'échantillons réels (extinction de la flamme du FID, manque de répétabilité des résultats) et d'examiner la possibilité de rallongement de la durée de prélèvement de 7 à 14 jours (Ø action LCSQA - EMD). Selon les résultats obtenus, il pourra être intéressant de compléter cet essai réalisé sous atmosphère contrôlée par un (ou plusieurs essais) sur le terrain avec un préleveur commercial (préleveur NPL par exemple) permettant de prélever en alternance sur 2 tubes pendant une durée de 4 semaines par exemple (Ø action LCSQA - INERIS).
- Û Etude de l'influence du sens de thermodésorption des cartouches (mise en évidence lors de la campagne de terrain de l'été 2007) au travers d'essais en laboratoire. Ces essais viseront à évaluer les conditions optimales de thermodésorption et la justesse de la teneur évaluée par échantillonnage en mode actif en particulier pour le benzène (Ø action LCSQA - EMD).
- Û Réalisation de développements analytiques pour améliorer les résultats obtenus lors de l'analyse de BTEX prélevés sur Carbopack X, pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (TEX). En effet, lors de la campagne de mesure réalisée sur le site de la porte d'Auteuil d'AIRPARIF, les résultats se sont révélés satisfaisants dans le cas du benzène mais le sont beaucoup moins pour les autres composés aromatiques étudiés, particulièrement pour les xylènes. Des paramètres analytiques tels le temps ou le débit de désorption peuvent influencer sur les résultats obtenus. Des tests en laboratoire seront donc réalisés sur des tubes dopés par des étalons gazeux pour mimer au mieux les conditions réelles en faisant varier ces paramètres. Le but de ces tests est d'améliorer les résultats obtenus pour les TEX (Ø action LCSQA - INERIS).
- Û Organisation d'un exercice d'intercomparaison pour tester les capacités des laboratoires à l'analyse des prélèvements actifs réalisés sur cartouches de Carbopack X. Cette campagne se déroulera en trois étapes : **une première organisée entre les différents membres du LCSQA permettra de vérifier la faisabilité de l'exercice. Une seconde mettra en jeu l'ensemble des laboratoires réalisant actuellement des analyses. Les tubes seront conditionnés, puis dopés par voie gazeuse à partir d'une bouteille étalon certifiée par le LNE (Ø action LCSQA - LNE).** Enfin, une troisième étape consistera à réaliser une intercomparaison à partir d'échantillons prélevés sur le terrain (Ø action LCSQA - INERIS).

3.2. LES TRAVAUX DU GT "BENZENE"

- Ü Finalisation du guide de recommandations portant à la fois sur la stratégie de mesure du benzène (en lien avec le GT « Mise en œuvre des directives et stratégies de surveillance ») mais aussi sur les recommandations concernant les différentes techniques de mesure du benzène en ajoutant une partie sur la méthode d'échantillonnage actif (Ø action LCSQA - EMD).

3.3. MESURES DU BENZENE SUR UN SITE INDUSTRIEL PAR ECHANTILLONNAGE ACTIF A L'AIDE DE TUBES POMPES, ECHANTILLONNAGE PASSIF ET ANALYSEURS AUTOMATIQUES

Il est important d'évaluer le comportement sur site du tube Radiello et du tube Perkin Elmer dans les conditions nationales les plus défavorables pour leur utilisation.

Il est nécessaire de s'assurer de l'accord des résultats obtenus à l'aide d'échantillonneurs passifs comparativement à ceux de la méthode de référence. Par conséquent, il est prévu d'engager une campagne de mesure dans les conditions les plus défavorables, à savoir sur un site industriel susceptible de présenter de fortes concentrations en benzène (valeurs de concentration supérieures à $3,5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les dispositifs de mesure suivants seront mis en place sur site : tube Radiello (code 145) avec la mise en parallèle de multipléts de tubes ($n=6$), tube Perkin Elmer (adsorbant à définir) avec la mise en place de multipléts de tubes ($n=6$), préleveur actif SYPAC TERA, préleveur actif UMEG et analyseur automatique. La campagne sera organisée par l'EMD avec le soutien logistique du réseau ESPOL. L'ensemble des tubes actifs et Radiello seront analysés à l'EMD tandis que les tubes Perkin Elmer seront analysés à l'INERIS.

Les tests sur site se dérouleront sur 8 périodes de 1 semaine (4 semaines en automne-hiver et 4 au printemps-été). Des sondes, placées sur le site, permettront d'enregistrer en continu la température, la pression, l'humidité relative et la vitesse du vent pendant les périodes d'échantillonnage. Une évaluation de l'incertitude de mesure sur site sera effectuée pour le tube Radiello sur cette base de données (Ø action LCSQA - EMD).

4. COLLABORATION

- Ø MEDAD, ADEME
- Ø AASQA

5. DUREE DES TRAVAUX

Cette étude est effectuée sur un an.

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Ø Tatiana Macé (Coordinateur)
- Ø Christophe Sutour, Ana Surget, Béatrice Lalere, Marie-Caroline Schbath