



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

**MINES DOUAI
DEPARTEMENT SCIENCES DE L’ATMOSPHERE ET GENIE DE
L’ENVIRONNEMENT**

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

2014

GUIDE METHODOLOGIQUE POUR LA SURVEILLANCE DU BENZENE DANS L’AIR AMBIANT (VERSION 2014)

Nadine Locoge, Thierry Leonardis, Sabine Crunaire

Novembre 2014



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). Ils 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 au MEDDE et 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.

TABLE DES MATIERES

RESUME	9
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....	10
AVANT PROPOS :.....	11
1. SURVEILLANCE DU BENZENE DANS L’AIR AMBIANT PAR L’UTILISATION DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES DE BTEX	12
1.1 Définition de la place des analyseurs automatiques (Réponse à quel(s) objectif(s))	12
1.2 Transport et installation sur site des analyseurs automatiques.....	12
1.3 Choix de mélanges gazeux étalons adaptés à la gamme de mesure – Définition du point d’échelle.....	13
1.4 Contrôle et étalonnage de l’analyseur automatique	14
1.5 Vérification de la linéarité et du zéro de l’analyseur automatique	14
1.6 Rendu des résultats.....	15
1.6.1 Validation des données issues de l’analyseur automatique	15
1.6.2 Expression des résultats.....	16
1.6.3 Estimation des incertitudes.....	17
2. SURVEILLANCE DU BENZENE DANS L’AIR AMBIANT PAR L’UTILISATION DE TUBE REMPLI DE CARBOPACK X ET D’UN POMPAGE ACTIF	18
2.1 Définition de la place de tube d’adsorbants en échantillonnage actif (Réponse à quel(s) objectif(s))	18
2.2 Cartouches de prélèvement.....	19
2.2.1 Conception des cartouches de prélèvement	19
2.2.2 Validation des cartouches de prélèvement neuves.....	20
2.2.3 Conditionnement des cartouches de prélèvement	21
2.2.4 Conservation des cartouches avant prélèvement	21
2.2.5 Conservation des cartouches après prélèvement	22
2.2.6 Exigences envers le laboratoire d’analyse	22
2.3 Préleveur actif	23
2.3.1 Conception des préleveurs actifs	23
2.3.2 Validation métrologique des préleveurs actifs neufs	23
2.3.2.1 Tests « physiques » de vérification de la fonctionnalité du préleveur actif	24
a- Test de programmation.....	24
b- Test de fuite	24

c-	<i>Justesse des débits : vérification du bon étalonnage des RDM</i>	25
d-	<i>Stabilité des débits</i>	25
	2.3.2.2 Tests « chimiques » de vérification de l'opérationnalité du préleveur actif	25
a-	<i>Non contamination des prélèvements par le préleveur (test de zéro).....</i>	26
b-	<i>Non rétention des composés par le dispositif</i>	27
2.4	Installation sur site des préleveurs actifs	27
2.4.1	Transport de l'appareil.....	27
2.4.2	Installation.....	27
2.5	Pratiques QA/QC à mettre en place pour la surveillance du benzène par prélèvement actif.....	28
2.5.1	Purge du système.....	28
2.5.2	Contrôle de l'étanchéité - Test de fuite	29
2.5.3	Contrôle du débit - Dérive de débit - Constitution d'un historique de mesure de débit	29
2.5.4	Vérification de l'homogénéité des prélèvements (préleveur fonctionnant en mode alternatif ou cartouches prélevées en parallèle).....	29
2.5.5	Vérification du niveau du blanc préleveur actif et du blanc terrain.....	30
2.5.5.1	Blanc préleveur actif.....	30
2.5.5.2	Blanc terrain.....	30
2.5.6	Changement des éléments d'usure	30
2.6	Rendu des résultats	31
2.6.1	Validation des données.....	31
2.6.2	Expression des résultats.....	32
2.6.2.1	Calculs des valeurs de concentrations individuelles.....	32
a-	<i>Normalisation du débit d'échantillonnage</i>	32
b-	<i>Expression de la concentration individuelle standardisée</i>	33
2.6.2.2	Calculs de la concentration moyenne annuelle.....	33
2.6.3	Estimation de l'incertitude.....	34
3.	SURVEILLANCE DU BENZENE DANS L'AIR AMBIANT PAR L'UTILISATION DE TUBE PASSIF RADIAL (RADIELLO CODE 145 – ADSORBANT CARBOGRAPH 4).....	35
3.1	Définition du statut du tube à diffusion dans la surveillance du benzène (Réponse à quel(s) objectif(s))	35
3.2	Durée d'exposition devant tenir compte de l'incertitude souhaitée sur la mesure	36
3.3	Cartouches de prélèvement	36
3.3.1	Conditionnement des cartouches de prélèvement passif « code 145 »	37
3.3.2	Conservation des cartouches avant exposition	37
3.3.3	Conservation des cartouches après exposition	37
3.3.4	Exigences envers le laboratoire d'analyse	37
3.4	Préleveur passif radial (Radiello code 145)	39
3.5	Installation sur site des préleveurs passifs radiaux	39
3.5.1	Transport des préleveurs passif radiaux.....	39

3.5.2	Installation.....	40
3.6	Pratiques QA/QC à mettre en place pour la surveillance du benzène par prélèvement passif.....	40
3.6.1	Vérification de l'homogénéité des prélèvements (préleveurs placés en plusieurs exemplaires, etc.)	40
3.6.2	Vérification du blanc terrain	40
3.6.3	Changement des éléments d'usure	41
3.6.3.1	<i>Membrane poreuse (corps diffusif)</i>	41
3.6.3.2	<i>Cartouche adsorbante</i>	41
3.7	Rendu des résultats.....	41
3.7.1	Validation des données	41
3.7.2	Expression des résultats.....	42
3.7.2.1	<i>Calculs des valeurs de concentrations individuelles</i>	42
a-	<i>Choix du débit d'échantillonnage à appliquer</i>	42
b-	<i>Expression de la concentration individuelle standardisée</i>	43
3.7.2.2	<i>Calculs de la concentration moyenne annuelle</i>	44
3.7.3	Estimation de l'incertitude	45
4.	REFERENCES	46
5.	LISTE DES ANNEXES.....	49

Guide Méthodologique pour la Surveillance du Benzène dans l’Air Ambiant

Ce rapport est une mise à jour du guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l’air ambiant rédigé en décembre 2009 [1]. Il s’articule de la façon suivante :

➤ **Partie 1 : Surveillance du benzène dans l’air ambiant par l’utilisation des analyseurs automatiques de BTEX :**

Les mises à jour concernent :

- les évolutions apportées par le projet de norme PR NF EN 14662-3 (sept. 2013) [2] ;
- la liste des appareils homologués pour la surveillance du benzène ;
- le rendu des résultats.

➤ **Partie 2 : Surveillance du benzène dans l’air ambiant par l’utilisation de tube rempli de Carbopack X et d’un pompage actif :**

Cette partie a été intégralement revue en intégrant le cahier des charges de conception des cartouches de prélèvement et des préleveurs à respecter ainsi que les exigences à satisfaire en matière de tests de réception métrologique des préleveurs à réception, de suivi QA/QC des préleveurs en fonctionnement sur site et de rendu des résultats.

➤ **Partie 3 : Surveillance du benzène dans l’air ambiant par l’utilisation de tube passif radial (Radiello code 145 – Adsorbant Carbograph 4) :**

Les mises à jour concernent :

- le mode de conservation des cartouches après exposition ;
- des préconisations en matière d’analyse chromatographique des cartouches exposées ;
- les pratiques QA/QC à mettre en place ;
- le rendu des résultats.

➤ **Partie 4 : Surveillance du benzène dans l’air ambiant par l’utilisation de tube passif axial (Perkin Elmer – Adsorbants Carbopack B, Carbopack X) :**

Cette partie a été intégralement supprimée étant donné que cette méthode de prélèvement n’est plus utilisée dans aucun des réseaux de surveillance de la qualité de l’air français.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Les auteurs remercient les membres de la Commission de Suivi « HAP – Métaux Lourds – Benzène » qui ont participé à la rédaction et aux relectures de ce guide ainsi que les participants aux journées d'échanges qui se sont tenues en juillet 2013 et janvier 2014 et qui ont permis d'élaborer le cahier des charges pour les préleveurs actifs utilisés pour la surveillance du benzène dans l'air ambiant.

Ce guide est à considérer comme le Référentiel Français en termes d'exigence de qualité des données obtenues sur l'ensemble du territoire pour le prélèvement et l'analyse du benzène dans l'air ambiant (NF EN 14662-1 : 2005 [3] ; PR NF EN 14662-3 : 2013 [2] ; NF EN 14662-4 : 2005 [4]). Pour la surveillance du benzène dans l'air ambiant, ce guide préconise des critères de qualité à satisfaire pour l'analyse in-situ (par appareil automatique) et pour l'échantillonnage actif ou par diffusion (avec des exigences en termes de conditionnement des cartouches de prélèvement et de gestion des blancs qui doivent être pris en compte par les fournisseurs et les laboratoires d'analyses effectuant des prestations pour les AASQA). Il doit être considéré comme un cahier des charges à transmettre aux concepteurs de matériel de prélèvement, aux fournisseurs de cartouches de prélèvement actif et/ou passif, aux laboratoires en charge des analyses de benzène et comme une aide à la gestion des résultats de concentration en benzène pour les AASQA.

AVANT PROPOS :

Ce guide doit faciliter la prise de décision concernant la surveillance du benzène dans l'air ambiant par les AASQA en synthétisant l'ensemble des procédures de prélèvement (actif et passif) et d'analyse préconisées au niveau français (LCSQA) et européen. L'aspect stratégie de prélèvement a fait l'objet d'une réflexion spécifique au sein du Groupe de Travail « Surveillance du benzène » dont les propositions ont abouti à l'élaboration d'un guide en 2007 [5] et ne sera donc pas abordé dans ce guide.

Dans le cadre de la Directive 2008/50/CE [6], les AASQA sont amenées à surveiller le benzène dans l'air ambiant. Les prélèvements sont effectués soit par pompage (analyseurs automatiques ou tubes actifs), seule méthode de référence citée dans la Directive, soit par diffusion (tubes axiaux ou tubes radiaux) et selon les spécifications de trois normes NF EN 14662-1 [3], NF EN 14662-3 [7] et NF EN 14662-4 [4]. Les teneurs prélevées en benzène sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ng.

Les techniques d'analyse préconisées par les normes sont dites par chromatographie en phase gazeuse et requièrent une désorption thermique préalable de l'échantillon.

Les premières questions techniques à se poser lorsque l'on démarre une campagne de prélèvement sont :

- ❶ Est ce que le système de prélèvement utilisé est un dispositif répondant aux critères des normes NF EN 14662 et inscrit sur la liste du matériel homologué ?
- ❷ Est ce que les cartouches de prélèvement actif ou passif sont conservés de la bonne manière et sont manipulés selon la bonne procédure ?
- ❸ Le laboratoire prestataire utilise-t-il les normes NF EN 14662-1 [3] ou NF EN 14662-4 [4] pour effectuer la mesure du benzène respectivement prélevé en actif ou en passif et obtient-il des efficacités de désorption et des blancs cartouches et de terrain compatibles avec les concentrations mesurées dans l'air ambiant ?
- ❹ Ce laboratoire a-t-il participé à des comparaisons inter-laboratoires dont celles organisées par le LCSQA ? Si oui, quels ont été ses résultats ?

Une lecture attentive du présent guide vous permettra de répondre à l'ensemble des questionnements précédents et vous indiquera l'ensemble des démarches qu'il convient de suivre en fonction de la stratégie de prélèvement adoptée.

1. SURVEILLANCE DU BENZENE DANS L'AIR AMBIANT PAR L'UTILISATION DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES DE BTEX

Dans le but d'harmoniser les pratiques concernant l'utilisation des analyseurs automatiques, un certain nombre de points techniques ont été validés par les GT et CS successifs concernant la « Surveillance du Benzène » et sont complétés ici par les résolutions prises par la CS « HAP-Métaux Lourds-Benzène » à la suite des études menées par le LCSQA ou des évolutions réglementaires.

1.1 Définition de la place des analyseurs automatiques (Réponse à quel(s) objectif(s))

Les analyseurs automatiques peuvent être utilisés pour mesurer le benzène sur des points de mesure fixe en tant que méthode de référence (prioritairement lorsque les concentrations sont supérieures au Seuil d'Evaluation Supérieur de $2 \mu\text{g.m}^{-3}$). Les objectifs de qualité pour les mesures fixes sont définis à l'Annexe I de la Directive 2008/50/CE [6].

On pourra se reporter utilement au rapport LCSQA-MD 2012 [8] pour connaître les performances des différents analyseurs en place ou homologués sur le territoire national et inscrits sur la liste du matériel homologué disponible sur le site du LCSQA (<http://www.lcsqa.org/appareils-homologues>).

1.2 Transport et installation sur site des analyseurs automatiques

Le transport jusqu'au site de prélèvement, des analyseurs automatiques utilisés pour la surveillance réglementaires du benzène doit se faire avec toutes les entrées d'air de l'analyseur bouchées : bouchon sur l'entrée prélèvement et éventuellement sur les entrées annexes comme les entrées de gaz de zéro ou pour le gaz d'étalonnage.

L'analyseur doit être installé dans une station de mesure de sorte que son fonctionnement normal ne soit pas altéré. Pour cela, l'installation doit se faire dans une station climatisée (protection contre les fluctuations de température). Le Tableau 1 reprend les plages de températures de fonctionnement et de certification pour les analyseurs automatiques se trouvant sur la liste des appareils pouvant être utilisés en AASQA pour la surveillance réglementaire de la qualité de l'air relative au benzène.

Par ailleurs, il faudra veiller à ce que l'analyseur soit protégé de la poussière. A cette fin, il conviendra de nettoyer les filtres des entrées d'aération régulièrement (contrôle visuel de l'état des filtres tous les mois et soufflage à l'air comprimé si nécessaire).

Tableau 1 : Récapitulatif des plages de températures de fonctionnement et de certification issues des rapports d’approbation de type de 6 analyseurs automatiques de benzène [11-16]

Fournisseur	Modèle	Plage de température de fonctionnement	Plage de température de certification
AMA	GC 5000 BTX - FID	0 – 40°C	5 – 35°C
	GC 5000 BTX - PID	0 – 40°C	5 – 35°C
Chromatotec	AirmoVOC GC 866 - FID	10 – 35°C	18 – 24°C
	AirToxic GC 866 - PID	10 – 35°C	18 – 24°C
Environnement SA	VOC72M - PID	5 – 35°C	5 – 35°C
Syntech	GC 955 - PID	5 – 40°C	5 – 40°C

La ligne de prélèvement associée à l’analyseur doit être réalisée en Téflon ou en acier inoxydable. Il faudra veiller à ce que la ligne de prélèvement ait le plus faible volume mort possible. Pour cela, on préférera une ligne réalisée avec un tube de faible section ($\frac{1}{8}$ ” ou 3-6 mm) qui soit la plus courte possible et permettant de limiter le temps de séjour des espèces dans la ligne à 5 minutes (soit compte tenu du débit de prélèvement normal, un volume interne de ligne ≤ 50 mL).

Dans le cas des analyseurs installés sur des sites pour lesquels la teneur en particules est importante, il est possible d’ajouter entre la ligne de prélèvement et l’analyseur un filtre en ligne ou un filtre plat composé par un matériau chimiquement inerte comme l’acier inoxydable ou le Téflon, de porosité inférieure ou égale à 7 μm .

Dans l’état actuel des connaissances, il est vivement conseillé de procéder à une étape de purge et passivation de la ligne de prélèvement en forçant le passage d’air ambiant à un débit de plusieurs litres par minutes pendant 15 minutes minimum à l’aide d’une pompe externe.

N. B. : Les conditions de passivation de la ligne de prélèvement ont été convenues en se référant aux procédures mises en place pour les lignes de prélèvement associées aux analyseurs automatiques pour les gaz inorganiques (O_3 , NO, NO_2 , etc.). Ces conditions seront validées et ajustées au besoin par le LCSQA et feront l’objet le cas échéant d’un addendum au présent document.

1.3 Choix de mélanges gazeux étalons adaptés à la gamme de mesure - Définition du point d’échelle

Le choix entre deux concentrations de gaz étalon est possible pour l’étalonnage des analyseurs automatiques placés en site urbain ou trafic : [benzène] = 5 ppb (soit 16,25 $\mu\text{g.m}^{-3}$) ou 10 ppb (soit 32,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$) pour les sites les plus chargés. Le point d’échelle conseillé est maintenu à 20 ppb (65 $\mu\text{g.m}^{-3}$) pour les analyseurs placés en site industriel.

N.B. : Pour les autres composés aromatiques, il convient généralement de respecter un rapport de 3 pour le toluène et de 1 pour l'éthylbenzène et les xylènes.

Le gaz utilisé pour les contrôles au point d'échelle doit être raccordé une fois par an au gaz étalon national et ne doit pas s'écarter de plus de 5% de la vérification précédente.

Les puretés suivantes doivent être atteintes et vérifiées annuellement :

- Pureté du gaz zéro : benzène $\leq 0,10 \mu\text{g.m}^{-3}$; concentration en composés organiques volatils totaux¹ $\leq 1 \mu\text{g.m}^{-3}$ et concentration en eau $\leq 150 \mu\text{mol.mol}^{-1}$;
- Pureté du gaz au point d'échelle : concentration en composés organiques volatils totaux (hors benzène et éventuellement autres composés introduits délibérément) $\leq 1 \mu\text{g.m}^{-3}$ et concentration en eau $\leq 150 \mu\text{mol.mol}^{-1}$.

1.4 Contrôle et étalonnage de l'analyseur automatique

Pour ce qui est de la fréquence d'étalonnage, il convient de se référer aux exigences du projet de norme PR EN 14662-3 (2013) [2], qui précise les exigences suivantes pour le contrôle de la qualité en routine au point d'échelle et au zéro :

- Etalonnage du dispositif de surveillance : « en fonction de la stabilité à long terme, au moins une fois par an et après réparation » et si la dérive au point d'échelle est supérieur ou égale à 5% entre 2 contrôles successifs.
 - **Contrôle au point d'échelle : au moins toutes les 2 semaines - Critère d'action : dérive $\geq 5\%$ de la valeur de point d'échelle ;**
 - **Contrôle du zéro : au moins toutes les 2 semaines – Critère d'action : valeur affichée $>$ à la limite de détection² ;**
 - Il est recommandé pour vérifier la stabilité de l'analyseur, d'enregistrer les résultats des contrôles de point d'échelle et de zéro successifs sur une carte de contrôle.

1.5 Vérification de la linéarité et du zéro de l'analyseur automatique

Les exigences du projet de norme PR EN 14662-3 [2] relatives au contrôle sur site (ou en laboratoire) de la linéarité et du zéro sont les suivantes:

- Contrôle du zéro et de la linéarité (points à 10, 50 et 90% de la valeur du point d'échelle défini au paragraphe 1.3 du présent document) :
 - dans l'année suivant l'installation initiale de l'analyseur sur le site**puis**

¹ Les composés organiques volatils totaux comprennent tous les composés organiques compris entre le n-hexane et le n-hexadécane

² La limite de détection doit être calculée comme suit : $3,3 \times (s_z/B)$, où s_z est l'écart-type de la réponse de l'instrument à une concentration en benzène d'environ $0,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ (10% de la valeur limite) et B est la pente de la fonction d'étalonnage (= coefficient d'étalonnage de l'appareil).

- dans l'année qui suit si l'écart de linéarité est compris entre 2 et 5 %
ou
- dans les 3 ans si l'écart de linéarité est $\leq 2 \%$ et dans tous les cas après réparation ;
- Critère d'action : différence $> 5 \%$ de la valeur mesurée ou $> 0,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le zéro ;
- Il paraît important de vérifier également ce point zéro suite à un pic de pollution particulièrement élevé ou suite à une panne lors de la remise en fonctionnement de l'analyseur.

1.6 Rendu des résultats

1.6.1 Validation des données issues de l'analyseur automatique

En ce qui concerne la validation des données et en attendant une mise à jour, c'est le guide ADEME « Règles et recommandations en matière de : Validation des données, critères d'agrégation et paramètres statistiques » de 2003 [9] qui s'applique, et par conséquent une attention particulière doit être portée :

- aux données dont les concentrations sont supérieures à la valeur retenue comme point d'échelle pour l'étalonnage. Il convient dans tous les cas d'utiliser la valeur dans le calcul des moyennes mais en indiquant lors du rapportage que ces moyennes peuvent avoir dépassé le critère d'exigence pour l'incertitude. En complément, il convient si ce phénomène est sporadique (moins de 2% de données), de réaliser un contrôle de zéro et de point d'échelle de l'analyseur pour exclure une dérive excessive ; si ce phénomène est récurrent (plus de 2% des données), il convient de procéder à un nouvel étalonnage en utilisant une valeur de point d'échelle plus appropriée au site de mesure ;
- à la détection des valeurs aberrantes en vérifiant la simultanéité des montées en concentration du benzène et du toluène ;
- à ce que les rapports de concentrations pour une station de type trafic automobile entre les xylènes (pris indépendamment) et le benzène soient proches de 1 et que le rapport de concentrations entre le toluène et le benzène soit supérieur à 2³ ;
- à étudier la cohérence physico-chimique des données en vérifiant la corrélation des profils temporels du benzène avec ceux du monoxyde de carbone et/ou des oxydes d'azote lorsque les mesures sont réalisées sur le même site.

³ En fonction des sites de mesures (urbains, périurbains ou trafic), en Europe, des rapports compris entre 1,2 et 5,6 sont retrouvés dans la littérature. Les données issues d'Airparif nous donnent pour une station type trafic (Auteuil) des rapports [toluène]/[benzène] compris entre 2,0 et 4,7 (données hebdomadaires 2009 à 2012).

En complément, il est recommandé qu'un contrôle des temps de rétention soit inclus dans la validation des données. En effet, les analyseurs BTEX⁴ sont très différents des analyseurs « conventionnels » en particulier dans le sens où il est tout à fait possible que la réponse en termes d'analyse du mélange gazeux étalon soit acceptable (écart par rapport à la teneur du point d'échelle $\leq 5\%$) mais que l'identification du pic soit fausse. Dans ce cas, la teneur annoncée par l'analyseur est fausse. Ce phénomène n'est pas possible pour les autres analyseurs compte tenu du fait qu'il ne s'agit pas d'une analyse chromatographique avec un certain nombre de pics chromatographiques intégrés parmi lesquels il convient d'attribuer un pic au polluant visé.

Par conséquent, il convient de s'assurer que l'identification des pics est correcte. Ainsi, de manière périodique, il est fortement recommandé de contrôler visuellement les chromatogrammes d'air ambiant pour voir, d'une part, si l'identification est correcte et, d'autre part, s'il n'apparaît pas de pics susceptibles d'interférer dans l'identification des pics (par exemple si la fenêtre des temps de rétention est trop grande).

1.6.2 Expression des résultats

Les données brutes collectées doivent être exemptes de données saisies pendant les périodes de maintenance normale de l'analyseur, de données erronées, de contrôles au zéro et au point d'échelle et d'étalonnages. Ces données doivent être rendues disponibles, en $\mu\text{g.m}^{-3}$ et avec le même nombre de chiffre significatifs que dans le poste central.

Dans l'attente de recommandations spécifiques de la part de la CS « HAP-Métaux Lourds-Benzène » et conformément au projet de guide pour le calcul des statistiques relatives à la surveillance de la qualité de l'air [10], il est proposé à l'AASQA :

- de traiter les valeurs brutes négatives comme elles l'étaient avant la parution du présent guide⁵ ;
- d'agréger les données brutes quart-horaires en faisant la moyenne horaire ou à défaut d'agréger les données brutes « multi-horaires » (ex. : valeurs 30-minutes, valeurs horaires) en faisant la moyenne journalière et en arrondissant l'un ou l'autre de ces résultats à 4 décimales s'il comporte plus de 4 décimales (règle de l'arrondi commercial). Pour que la moyenne horaire (ou journalière) soit considérée comme valide, la saisie des données doit être supérieure ou égale à 75 % du temps moyenné.

La moyenne annuelle qui doit être comparée à la valeur limite est la moyenne arithmétique de toutes les moyennes horaires (ou journalières si les données horaires ne sont disponibles) valides et disponibles sur l'année. L'arrondissement du résultat doit se faire avec un chiffre significatif et doit être la dernière étape du calcul, c'est-à-dire immédiatement avant de comparer le résultat avec la valeur limite annuelle pour le benzène ($V_L=5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Pour l'arrondissement, c'est la règle de l'arrondi commercial qui s'applique.

⁴ BTEX : Benzène – Toluène – Ethylbenzène - Xylènes

⁵ Compte-tenu du mode de détermination de la concentration en benzène (intégration d'un pic chromatographique), ce cas de figure ne doit pas se produire. Néanmoins, le projet de norme prEN 14662-3 (2013) mentionne cette possibilité

1.6.3 Estimation des incertitudes

L'incertitude (exprimée pour un intervalle de confiance de 95%) doit être calculée pour les mesures individuelles, et ne doit pas dépasser 25% au niveau de la valeur limite pour une mesure fixe, 30% au niveau de la valeur limite pour une mesure indicative ou 100% pour une estimation objective.

A ce jour, aucun calcul concernant l'incertitude de mesure des analyseurs automatiques de BTEX n'a été conduit conformément au projet de norme PR EN 14662-3 : 2013 [2] ou même à la norme en vigueur NF EN 14662-3 : 2005 [7]. Mais compte-tenu de la mise à disposition récente de rapports d'approbation de type de plusieurs analyseurs automatiques pour la surveillance du benzène ou des composés aromatiques dans l'air ambiant, ce calcul d'incertitudes devrait pouvoir être mené prochainement et au minimum pour les analyseurs inscrits sur la liste du matériel homologué disponible sur le site du LCSQA (<http://www.lcsqa.org/appareils-homologues>). A défaut, il est convenu d'utiliser les incertitudes élargies déterminées lors des essais terrain, données dans les rapports d'approbation de type et dont une synthèse est donnée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Récapitulatif des incertitudes élargies maximales issues des rapports d'approbation de type de 6 analyseurs automatiques de benzène [11-16]

Fournisseur	Modèle	Incertitude élargie maximale donnée dans le rapport d'approbation de type (k=2)
AMA	GC 5000 BTX - FID	3,4 %
	GC 5000 BTX - PID	6,7 %
Chromatotec	AirmoVOC GC 866 - FID	17,1 %
	AirToxic GC 866 - PID	13,6 %
Environnement SA	VOC72M - PID	6,3 %
Syntech	GC 955 - PID	11,2 %

2. SURVEILLANCE DU BENZENE DANS L'AIR AMBIANT PAR L'UTILISATION DE TUBE REMPLI DE CARBOPACK X ET D'UN POMPAGE ACTIF

Dans le but d'harmoniser les pratiques concernant l'utilisation des tubes pompés et des préleveurs actifs associés, un certain nombre de points techniques ont été proposés par les personnes ayant travaillé à la constitution du document technique concernant les « Préleveurs actifs pour la surveillance réglementaire du benzène » et validés par la CS « HAP - Métaux lourds – Benzène ».

2.1 Définition de la place de tube d'adsorbants en échantillonnage actif (Réponse à quel(s) objectif(s))

Cette méthode d'échantillonnage correspond bien à l'exigence de la Directive 2008/50/CE qui impose dans son Annexe VI que *« La méthode de référence utilisée pour la mesure du benzène est celle décrite dans la norme EN 14662 (2005), parties 1, 2 et 3: « Qualité de l'air ambiant — méthode normalisée pour le mesurage des concentrations en benzène » [6].*

En complément, un calcul d'incertitude a été conduit conformément au guide AFNOR FD X43-070-5 - Qualité de l'air - Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 5 : estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par pompage suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse (2008) [17]. Ce calcul a permis de montrer que l'incertitude sur les mesurages de benzène réalisés sur site par pompage suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse respecte les objectifs de qualité pour les mesures fixes tels que définis à l'Annexe I de la Directive 2008/50/CE (soit une incertitude inférieure à 25%) [6].

Par conséquent, cette méthode peut être utilisée pour réaliser la mesure fixe du benzène (prioritairement lorsque les concentrations sont supérieures à $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

2.2 Cartouches de prélèvement

2.2.1 Conception des cartouches de prélèvement

Les tubes utilisés pour les prélèvements actifs doivent être compatibles avec les instruments utilisés pour la désorption et le conditionnement par les laboratoires d'analyse.

Ainsi, les tubes traditionnellement utilisés au sein des AASQA sont fabriqués en acier inoxydable (type 316), ont un diamètre extérieur de $6,32 \pm 0,05$ mm ($\frac{1}{4}$ de pouce), un diamètre intérieur de $5,00 \pm 0,10$ mm et une longueur de $88,95 \pm 0,05$ mm (ces spécifications sont à indiquer au fournisseur pour chaque nouvelle commande). Une des extrémités du tube est marquée d'une encoche qui permet de repérer les sens de chargement et de désorption de la cartouche (voir Figure 1). Le tube est fermé par des écrous et capuchons filetés de type Swagelok en métal (laiton ou acier inoxydable) et est équipé de ferrules (raccords à bague) en Téflon permettant de fermer hermétiquement les tubes.

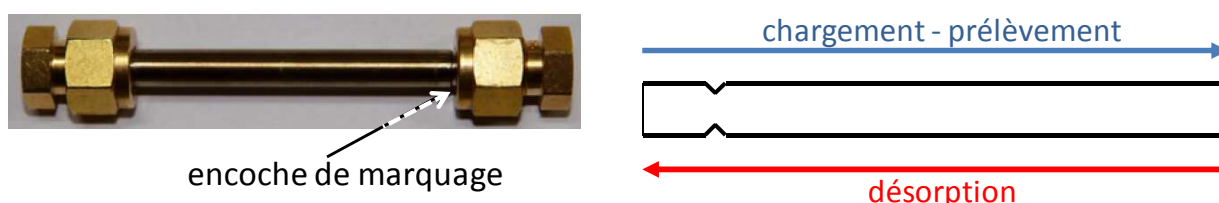


Figure 1 : à gauche : cartouche de référence pour le prélèvement actif – à droite : sens de chargement et déchargement des cartouches de prélèvement actif

Pour le prélèvement des composés aromatiques tels que les BTEX, les tubes sont remplis de Carboxpack X ayant une granulométrie comprise entre 0,25 et 0,42 mm (40/60 mesh). Les cartouches utilisées pour les prélèvements en continu pendant 7 jours à un débit de 10 ± 1 NmL.min⁻¹ (soit un volume de prélèvement de l'ordre de 100 L), doivent être remplies d'une masse minimale de 440 mg⁶ d'adsorbant. Cependant, pour les AASQA qui réalisent un prélèvement alternatif sur deux cartouches pendant 7 jours à un débit de 10 NmL.min⁻¹ (soit un volume de prélèvement de l'ordre de 50 L), l'utilisation de cartouches remplies d'une masse minimale 290 mg⁷ d'adsorbant est possible.

L'adsorbant est maintenu entre des grilles et un ressort en acier inoxydable (voir Figure 2).

⁶ **ATTENTION** : L'utilisation de ce type de cartouches doit se faire uniquement pour les prélèvements d'air ambiant durant 7 jours à 10 NmL.min⁻¹, dans des conditions atmosphériques telles que température moyenne $\leq 30^\circ\text{C}$ et RH moyenne $\leq 80\%$. Dans de telles conditions et pour une concentration totale en composés aromatiques monocycliques égale à 300 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (matrice synthétique), la durée minimale avant perçage des cartouches est de 13 jours.

⁷ **ATTENTION** : L'utilisation de ce type de cartouches doit se faire uniquement pour les prélèvements d'air ambiant, alternés sur 2 cartouches durant 7 jours à 10 NmL.min⁻¹, dans des conditions atmosphériques telles que température moyenne $\leq 30^\circ\text{C}$ et RH moyenne $\leq 80\%$.

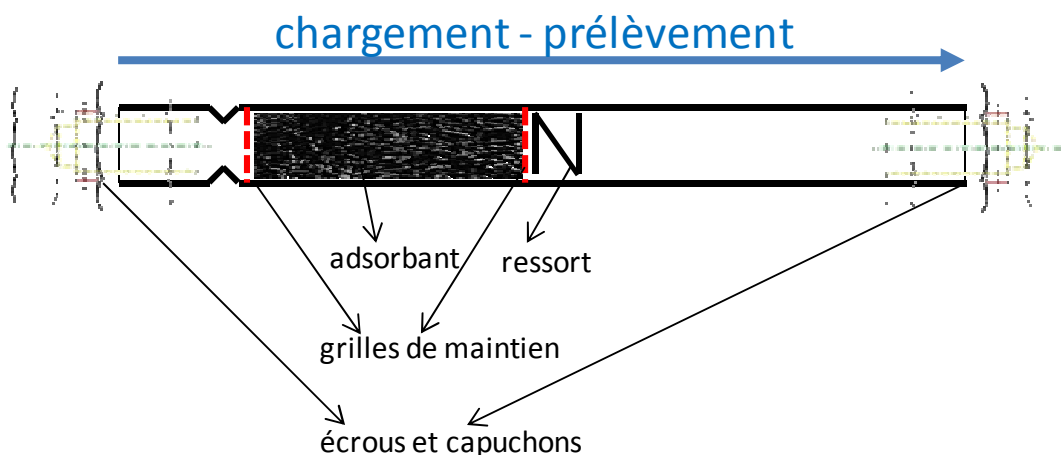


Figure 2 : Schéma intérieur d'une cartouche d'adsorbant

2.2.2 Validation des cartouches de prélèvement neuves

Afin de valider l'utilisation des cartouches de prélèvement neuves, les tests de débit suivants sont à mener par les fournisseurs⁸ :

Etape ① : Validation en prélèvement

- Mettre en place un dispositif équivalent à un système de prélèvement comprenant un régulateur de débit massique réglé à $20 \pm 2 \text{ NmL.min}^{-1}$ et une pompe ayant les caractéristiques nominales suivantes : pression relative en fonctionnement continu $< 0,5 \text{ bar}$ et débit nominal à la pression atmosphérique $< 3 \text{ NL.min}^{-1}$;
- Mesurer le débit de prélèvement à l'entrée du régulateur de débit massique à l'aide d'un débitmètre (voir liste en Annexe 3) ;
- Mettre en place la cartouche de prélèvement dans le sens du prélèvement ;
- Après 2 minutes, mesurer à l'aide du même débitmètre le débit de prélèvement au travers de la cartouche et vérifier que ce débit ne diffère pas de $\pm 5\%$ du débit mesuré sans la cartouche.

Etape ② : Validation en conditionnement

- Placer les cartouches de prélèvement sur le dispositif de conditionnement / régénération thermique des cartouches ;
- Alimenter le dispositif avec de l'air zéro et/ou de l'hélium (contenant moins de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ en composés organiques volatils totaux) à une pression minimale de 2 bars ;
- Après 2 minutes de stabilisation du débit, vérifier que la valeur instantanée au travers de chacune des cartouches atteint au minimum 25 NmL.min^{-1} .

⁸ Il convient ainsi de préciser lors des demandes d'achat de cartouches de prélèvement neuves que celles-ci doivent satisfaire aux 3 critères indiqués dans le guide méthodologique pour la surveillance du benzène (version 2014)

Etape ③ : Validation en analyse

- Placer une cartouche vide sur le dispositif de thermodésorption couplé au système d'analyse ;
- Mettre en œuvre la méthode habituellement utilisée pour l'analyse du benzène (avec une pression minimale de 25 psi) et relever la valeur du débit de thermodésorption/transfert vers le piège après une minute de stabilisation ;
- Remplacer la cartouche vide par une cartouche de prélèvement et relancer la méthode utilisée pour l'analyse du benzène ;
- Vérifier que la valeur du débit de thermodésorption/transfert vers le piège après une minute de stabilisation ne diffère pas de plus de $\pm 10\%$ de la valeur obtenue avec le tube vide.

2.2.3 Conditionnement des cartouches de prélèvement

Avant toute utilisation d'une cartouche de prélèvement, il convient de la conditionner par désorption à une température égale ou légèrement supérieure à la température de désorption qui sera utilisée lors de l'analyse en laboratoire. Le conditionnement doit être effectué pendant plusieurs heures sous un flux de gaz inerte (hélium, air zéro, etc.) dont la concentration en COVT est $\leq 10 \mu\text{g.m}^{-3}$ et à un débit minimal de 30 NmL.min^{-1} . Le flux de gaz inerte doit circuler dans la direction opposée à celle utilisée pour le prélèvement. Il est impératif de vérifier l'efficacité du conditionnement pour au moins l'une des cartouches conditionnées simultanément et d'un même lot⁹. Pour cela, il convient de réaliser la thermodésorption et l'analyse de la cartouche en utilisant des paramètres identiques à ceux utilisés pour les cartouches échantillonnées (température de désorption conseillée pour le Carbopack X = 400°C). Si les résultats de l'analyse montrent des teneurs en benzène et autres composés aromatiques supérieures à 10 ng, il convient de conditionner à nouveau l'intégralité du lot de cartouches et éventuellement d'augmenter la durée de conditionnement ou encore d'augmenter légèrement la température de conditionnement en veillant à rester 25°C en dessous de la température maximale autorisée pour l'adsorbant contenu dans la cartouche (température de conditionnement maximale pour le Carbopack X = 400°C).

2.2.4 Conservation des cartouches avant prélèvement

Il est recommandé de conserver les cartouches de prélèvement conditionnées et bouchées au choix à température ambiante ou au réfrigérateur. Dans la mesure du possible, il convient de ne pas conserver les cartouches de prélèvement plus de 90 jours après le conditionnement.

⁹ Par « lot de cartouches conditionnées », on entend les cartouches qui ont été conditionnées en même temps et de la même façon. Pour les cartouches conditionnées sur un dispositif de thermodésorption (type ATD), le lot comprend une cartouche unique. Pour les cartouches conditionnées sur des systèmes de régénération thermique (type RTA), le lot comprend autant de cartouches qu'il est possible de mettre pour remplir le dispositif de régénération (alimenté par une unique arrivée de gaz de régénération)

2.2.5 Conservation des cartouches après prélèvement

Il est recommandé de conserver les cartouches de prélèvement bouchées et au choix à température ambiante ou au réfrigérateur. Dans la mesure du possible, il convient de ne pas conserver les cartouches de prélèvement plus de 90 jours après l'échantillonnage.

2.2.6 Exigences envers le laboratoire d'analyse

a- Le laboratoire prestataire se doit d'utiliser la norme EN 14662-1 [3] pour effectuer la mesure du benzène réglementé et peut également s'appuyer sur les rapports rédigés par le LCSQA pour l'analyse des tubes échantillonnés pour la détermination du benzène dans l'air ambiant.

b- Le laboratoire obtient impérativement des paramètres de performances de la méthode analytique en adéquation avec les exigences minimales :

- **efficacité de désorption sur matériaux de référence certifiés (MRC) $\geq 98\%$,**
- **incertitude relative sur la masse de benzène dans les étalons $\leq \pm 2\%$,**
- **écart de linéarité de la fonction d'étalonnage $\leq \pm 2\%$ à la valeur limite,**
- **dérive de la réponse entre deux étalonnages $\leq \pm 5\%$,**
- **répétabilité de l'analyse $\leq \pm 3\%$,**
- **résolution chromatographique (= facteur de sélectivité) ≥ 1 ,**
- **masse de benzène résiduel sur les cartouches conditionnées < 10 ng.**

Un soin particulier doit être porté à la méthode analytique employée et en particulier aux paramètres de thermodésorption des tubes. Des conditions opératoires sont recommandées en annexe D de la norme NF EN 14662-1 [3]. Il est cependant conseillé de tester et optimiser les paramètres « clés » de la thermodésorption que sont la température, le temps, le débit et les valeurs de inlet et outlet split en :

- dopant par exemple plusieurs tubes avec des solutions étalon et en les analysant deux fois pour s'assurer que la teneur de benzène sur la deuxième analyse est inférieure au niveau minimal de blanc acceptable.
- analysant périodiquement des matériaux de référence de son choix.

c- Le laboratoire d'analyse doit donner les résultats des cartouches exposées à l'air ambiant ainsi que des blancs de terrain en ng de benzène dans l'échantillon avec l'incertitude associée.

d- Le laboratoire d'analyse doit s'assurer de l'efficacité du conditionnement des cartouches en veillant à réaliser au moins l'analyse d'une des cartouches conditionnées

simultanément et appartenant à un même lot⁹. La valeur du blanc cartouche doit être inférieure à 10 ng.

e- La participation des laboratoires effectuant les analyses de benzène aux exercices de comparaisons inter-laboratoires organisés par le LCSQA est rendue obligatoire par l'arrêté du 21 Octobre 2010 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air et à l'information du public (Journal Officiel, Article 9) [18]. Par ailleurs, les résultats de cet exercice doivent être fournis aux AASQA qui en font la demande.

2.3 Préleveur actif

2.3.1 Conception des préleveurs actifs

Un système de prélèvement actif se présente sous la forme d'un appareillage, muni d'une ou plusieurs voies de prélèvement permettant l'insertion d'une cartouche d'échantillonnage. Des vannes ou électrovannes sont généralement situées aux deux extrémités de la cartouche, permettant ainsi le passage de l'air ambiant à prélever et d'isoler complètement la cartouche avant et après le prélèvement.

La hauteur et le diamètre des emplacements d'insertion des cartouches de prélèvement ont été définis de façon à permettre l'insertion de cartouches en acier inoxydable telles que définies au paragraphe 2.2.1. L'air ambiant est échantillonné à l'aide d'une pompe et un dispositif de régulation constitué par un régulateur de débit massique (RDM) permet de réaliser un prélèvement à débit contrôlé et stabilisé, indépendamment de la température, de la pression atmosphérique, et des éventuelles pertes de charges. Les caractéristiques nécessaires pour chacun de ces différents éléments sont détaillées en Annexe 1. Par ailleurs, les préleveurs répondant à ces critères sont inscrits sur la liste du matériel homologué pour la surveillance de la qualité de l'air en France qui est disponible sur le site du LCSQA (<http://www.lcsqa.org/appareils-homologues>).

2.3.2 Validation métrologique des préleveurs actifs neufs

Les tests de validation métrologique des préleveurs neufs visent d'une part à vérifier le bon fonctionnement du préleveur actif avant son installation sur un site, et d'autre part à déterminer ses performances métrologiques au regard des exigences imposées par la norme NF EN 14662-1 [3].

Les tests à conduire lors de la réception technique d'un préleveur actif sont de deux types :

- Les tests « physiques » ou tests de vérification de la fonctionnalité du système permettant de s'assurer du bon fonctionnement du préleveur tant en termes de programmation, d'enregistrement des données qu'en termes de vérification de la justesse et de la stabilité du débit d'échantillonnage ;

- Les tests « chimiques » ou tests de vérification de l'opérationnalité du préleveur permettent de s'assurer de l'inertie de l'ensemble des éléments constitutifs du préleveur au regard des espèces visées.

2.3.2.1 Tests « physiques » de vérification de la fonctionnalité du préleveur actif

Il s'agit ici de vérifier que le préleveur actif est en mesure de réaliser une séquence de prélèvements à un débit juste, de façon répétable et stable sur la durée totale prévue. Afin de s'affranchir des fluctuations de débit lors de la mise en fonctionnement des différents éléments (pompe, RDM), il peut être utile d'effectuer un préchauffage de l'appareil pendant 15 minutes au minimum.

a- Test de programmation

Cette étape de tests vise à vérifier que le système réagit selon les spécifications données et est conforme aux besoins de l'utilisateur. Il convient ainsi au minimum de lancer une séquence de prélèvement identique à celle qui sera utilisée sur le terrain et de vérifier que chacun des événements se déroule selon l'ordre et les durées attendus. En fonction de la documentation fournie avec le préleveur, il pourra aussi être opportun de tester les autres fonctionnalités du logiciel telles que par exemple, la mesure de débit, le contrôle de l'étanchéité, etc. Il convient également de vérifier, si le préleveur dispose de la fonctionnalité d'enregistrement des paramètres que celui-ci se déroule correctement.

b- Test de fuite

Pour s'assurer de l'étanchéité du préleveur actif, il est important de procéder à un test de fuite. Pour ce faire, un tube inox identique à celui utilisé pour les prélèvements, est inséré dans chacun des emplacements destinés à l'insertion des cartouches sur chacune des voies de prélèvement existantes. Une courte séquence de prélèvement au débit maximal de l'appareil est ensuite programmée, avec un bouchon placé au niveau de l'entrée d'air. Le débit mesuré doit chuter à un débit égal à la valeur affichée par le RDM (zéro électrique) avec une tolérance acceptable de $\pm 0,1 \text{ NmL.min}^{-1}$ (en une durée de moins de 5 minutes) et permet ainsi de confirmer l'absence de fuite.

Une alternative à cette procédure est, lorsque cela est rendu possible par la conception du préleveur, de réaliser la vérification de l'étanchéité du système au moyen d'une pompe à vide manuelle pour contrôler la tenue en dépression à -30 kPa pendant environ 10 secondes (une liste non-exhaustive de matériel permettant de mettre en place cette procédure alternative est donnée au Tableau A.3.1 de l'Annexe 3).

Il convient de tester chacun des emplacements de chacune des voies de prélèvement afin de vérifier l'absence de fuite au niveau des différentes électrovannes qui peuvent équiper le système.

c- Justesse des débits : vérification du bon étalonnage des RDM

Il s'agit de vérifier la bonne concordance entre le débit programmé par l'utilisateur, le débit effectif mesuré au moyen d'un débitmètre de référence raccordé à l'étalon national (une liste non-exhaustive de matériel pouvant correspondre à des mesures dans la gamme de débit des préleveurs est donnée dans le Tableau A.3.2 en Annexe 3) et éventuellement le débit mesuré par le préleveur. Pour ce faire, il est nécessaire d'effectuer une comparaison entre ces différentes valeurs pour un débit réglé à 10 NmL.min⁻¹. Il convient de relever le débit mesuré par le débitmètre de référence (corrigé en température et en pression) ainsi qu'éventuellement le débit mesuré par le préleveur à des intervalles réguliers (20-30 secondes) pendant au minimum 10 minutes. L'écart entre le débit moyen donné par le débitmètre de référence et le débit de consigne doit être inférieur à 1 NmL.min⁻¹ (mesuré dans les conditions standard). De même l'écart entre le débit moyen donné par le préleveur et le débit de consigne doit être inférieur à 0,2 NmL.min⁻¹.

N. B. : Si le préleveur comprend plusieurs RDM, il convient de renouveler l'opération pour chacun des RDM du système.

d- Stabilité des débits

Afin de calculer le volume exact d'air échantillonné par l'appareil, il est important de s'assurer que le débit ne varie pas lors du prélèvement. Pour ce faire, le débit effectif, mesuré au moyen d'un système de référence, doit être vérifié à raison d'un minimum 5 mesures par séquence de prélèvement sur chacune des voies de prélèvement (mesures à espacer équitablement sur la durée de la séquence). A ce stade et lorsque cela est rendu possible par l'appareil, il pourra également être intéressant de procéder à un enregistrement horaire du débit mesuré par l'appareil. La dérive de débit sur la durée d'une séquence de prélèvement ne doit pas excéder 5%.

N. B. : Si le préleveur comprend plusieurs RDM, il convient de renouveler l'opération pour chacun des RDM du système.

2.3.2.2 Tests « chimiques » de vérification de l'opérationnalité du préleveur actif

Avant toute utilisation, il est recommandé de conditionner le préleveur, par un balayage d'air purifié (concentration en benzène $\leq 0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ et concentration en composés organiques volatils $\leq 10 \mu\text{g.m}^{-3}$) ou au minimum d'air ambiant extérieur épuré à l'aide d'une cartouche de charbon actif (identique aux cartouches de prélèvement telles que décrites au paragraphe 2.2 et contenant au moins 440 mg de Carbopack X) pendant un minimum de 48 heures, à un débit minimal correspondant au débit de consigne de 10 NmL.min⁻¹. Les différentes voies de prélèvement disponibles doivent être conditionnées indépendamment afin que de l'air circule dans chacune des voies et électrovannes.

Les conditions de prélèvement à mettre en œuvre pour cette série de tests, doivent être identiques aux conditions qui seront rencontrées sur le terrain. Ainsi, des prélèvements de 7 ou 14 jours, à un débit de 10 NmL.min^{-1} seront réalisés. Lors de chaque test, une série de prélèvements sera effectuée sur chacun des emplacements de chacune des voies disponibles (soit nombre de tubes x nombre de voies = nombre de cartouches collectées) et une cartouche non-exposée sera également envoyée au laboratoire d'analyse afin de déterminer la masse des composés sur le « blanc cartouche ».

a- Non contamination des prélèvements par le préleveur (test de zéro)

Ce test a pour but de vérifier que le préleveur lui-même ne contamine pas les échantillons collectés. Pour ce faire, de l'air purifié (concentration en benzène $\leq 0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ et concentration en composés organiques volatils $\leq 10 \mu\text{g.m}^{-3}$) humidifié à $50 \pm 20 \%$ ou à défaut de l'air ambiant extérieur épuré à l'aide d'une cartouche conditionnée de charbon actif identique aux cartouches de prélèvement telles que décrites au paragraphe 2.2 et contenant au moins 440 mg de Carbopack X (une nouvelle cartouche est à utiliser à chaque nouveau prélèvement) est prélevé indépendamment sur chacune des voies du préleveur.

N. B. : Avant de mettre en œuvre cet essai, il peut être nécessaire de vérifier la qualité de l'air purifié qui sera utilisé.

La masse individuelle des composés déterminée lors de l'analyse chromatographique :

- du « blanc cartouche » ne doit pas excéder 10 ng pour le benzène et 20 ng pour les autres composés aromatiques (toluène, xylènes, éthylbenzène) ;

- de la ou des cartouches prélevées à l'aide du préleveur ne doit pas excéder 20 ng pour le benzène et 30 ng pour les autres composés aromatiques (toluène, xylènes, éthylbenzène).

Si des masses plus élevées sont relevées, alors on considérera que le préleveur est contaminé et qu'il doit par conséquent être purgé davantage. Si la purge n'améliore pas la qualité de l'analyse, il peut être nécessaire de procéder à une vérification des matériaux utilisés dans les éléments de l'appareil. Une attention particulière sera portée aux joints d'étanchéité et tubulures ainsi qu'aux électrovannes qui se trouvent en amont des cartouches de prélèvement.

b- Non rétention des composés par le dispositif

Il s'agit cette fois de vérifier qu'aucun artefact ne sera généré par le préleveur, c'est-à-dire que les composés visés ne s'adsorberont pas dans le circuit fluidique. Pour vérifier ce paramètre, il convient de réaliser des prélèvements d'une matrice gazeuse contenant des niveaux certifiés (concentration proche de la valeur limite pour le benzène) des composés que l'on souhaite mesurer. Les précautions à prendre sont les mêmes que celles présentées précédemment. Un étalon gazeux certifié par le LNE sera mis à disposition des organismes souhaitant réaliser cet essai. La bouteille contiendra approximativement $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ de benzène, $15 \mu\text{g.m}^{-3}$ de toluène et $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ d'éthylbenzène, d'ortho-xylène, de méta-xylène et de para-xylène. Un système permettant de réguler le débit ainsi qu'un manomètre seront associés à la bouteille afin de permettre une réalisation aisée de l'essai.

Si un écart supérieur à 5% par rapport à la concentration théorique de la bouteille de référence est observé pour un composé, alors des phénomènes de rétention ou de relargage sont à craindre. Dans ce cas, une vérification par un second essai est à mener afin d'éliminer un phénomène de passivation des éléments en contact avec le gaz. Si les résultats sont confirmés à 2 reprises, il est nécessaire d'expertiser avec soin les matériaux constitutifs des différents éléments du préleveur en veillant plus particulièrement à ce que les éléments d'usure (tubulure souple, joints, etc.) ne soient pas trop anciens et que les filtres de protection ne soient pas encrassés.

2.4 Installation sur site des préleveurs actifs

Les préleveurs actifs, tels que définis dans la section 2.3 et qui ont satisfait les essais de réception métrologique tels que définis dans la section 2.4 peuvent être utilisés pour effectuer la surveillance réglementaire du benzène et être installés sur site.

2.4.1 Transport de l'appareil

Le transport jusqu'au site doit se faire avec toutes les entrées d'air du préleveur bouchées : bouchon sur l'entrée prélèvement et tubes vides ou cartouches de prélèvement mis en place sur chacune des voies.

2.4.2 Installation

Le préleveur doit être installé dans une station de mesure de sorte que son fonctionnement normal ne soit pas altéré. Pour cela, l'installation doit se faire dans une station climatisée (protection contre les fluctuations de température), en le protégeant de la poussière.

La ligne de prélèvement associée doit être réalisée en Téflon ou en acier inoxydable. Il faudra veiller à ce que la ligne de prélèvement ait le plus faible volume mort possible. Pour cela, on préférera une ligne réalisée avec un tube de faible section ($1/8''$ ou 3-6 mm) qui soit la plus courte possible. Le préleveur doit être installé sans dispositif de séchage de l'air prélevé (sécheur comme par exemple une membrane Nafion)¹⁰. Dans le cas des préleveurs installés sur des sites pour lesquels la teneur en particules est importante, il est possible d'ajouter en tête de la ligne de prélèvement un filtre composé par un matériau chimiquement inerte comme l'acier inoxydable ou le Téflon, de porosité inférieure ou égale à 7 μm . Dans l'état actuel des connaissances, il est vivement conseillé de procéder à une étape de purge et passivation de la ligne de prélèvement en forçant le passage d'air ambiant à un débit de plusieurs litres par minutes pendant 15 minutes minimum à l'aide d'une pompe externe.

N. B. : Les conditions de passivation de la ligne de prélèvement ont été convenues en se référant aux procédures mises en place pour les lignes de prélèvement associées aux analyseurs automatiques pour les gaz inorganiques (O_3 , NO, NO_2 , etc.). Ces conditions seront validées et ajustées au besoin par le LCSQA et feront l'objet le cas échéant d'un addendum au présent document.

2.5 Pratiques QA/QC à mettre en place pour la surveillance du benzène par prélèvement actif

2.5.1 Purge du système

Il est vivement recommandé de disposer d'une voie supplémentaire aux voies de prélèvement afin de pouvoir purger le système et la ligne de prélèvement qui lui est associée.

Au minimum, avant tout prélèvement ou après un arrêt prolongé de l'appareil, il est recommandé de conditionner le préleveur (avec tube vide), par un balayage d'air purifié (concentration en benzène $\leq 0,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ et concentration en composés organiques volatils $\leq 10 \mu\text{g.m}^{-3}$) ou au minimum d'air ambiant extérieur épuré à l'aide d'une cartouche de charbon actif (identique aux cartouches de prélèvement telles que décrites au paragraphe 2.1 et contenant au moins 440 mg de Carbopack X) pendant un minimum de 15 minutes, à un débit minimal correspondant au débit de consigne de 10 NmL.min^{-1} . Les différentes voies de prélèvement disponibles doivent être conditionnées indépendamment afin que de l'air circule dans chacune des voies et électrovannes.

¹⁰ **ATTENTION** : Ce résultat n'a pas été validé dans le cas particulier de l'utilisation de cartouches contenant une masse comprise 440 et 500 mg de Carbopack X pour un prélèvement d'air ambiant, de 7 jours à 10 NmL.min^{-1} , dans des conditions atmosphériques extrêmes ($T^\circ > 27^\circ\text{C}$ et $\text{RH} > 75\%$).

2.5.2 Contrôle de l'étanchéité - Test de fuite

Un test de fuite identique à celui décrit au paragraphe 2.3.2.1.b est à réaliser au moins tous les 6 mois. Par ailleurs, si le préleveur est équipé de l'option, il est recommandé de lancer une séquence de contrôle de l'étanchéité sur chacune des voies de prélèvement à chaque nouveau chargement de cartouche.

2.5.3 Contrôle du débit - Dérive de débit - Constitution d'un historique de mesure de débit

Il convient au minimum de vérifier les débits en début et fin de prélèvement à l'aide d'un débitmètre de gamme adaptée (incertitude élargie ($k = 2$) $\leq 2\%$) et raccordé à l'étalon national. La dérive du débit doit être inférieure ou égale à $\pm 5\%$ entre le début et la fin du prélèvement. Après un retour d'expérience d'au moins une année (historique à constituer), cette procédure peut être allégée à une vérification trimestrielle et sous réserve que le préleveur soit équipé par un dispositif de mesure de débit propre.

N. B. : pour les utilisateurs qui ne pourraient être présents à la fin de la séquence de prélèvement, il est permis de relancer une courte séquence après la fin du prélèvement afin de réaliser une mesure de débit sur les tubes antérieurement échantillonnés

Le contrôle de la justesse du débit mesuré par rapport au débit de consigne doit être réalisé de manière trimestrielle. L'étalonnage des RDM doit être réalisé lorsque l'écart entre débit de consigne et débit mesuré est supérieur à 1 NmL.min^{-1} . Par ailleurs, la dérive des débits mesurés doit être inférieure à 1 NmL.min^{-1} sur la période de 3 mois.

2.5.4 Vérification de l'homogénéité des prélèvements (préleveur fonctionnant en mode alternatif ou cartouches prélevées en parallèle)

Dans le cas des prélèvements réalisés en simultané sur plusieurs cartouches d'adsorbant (préleveurs fonctionnant en mode alternatif ou prélèvements sur plusieurs voies distinctes en simultané), après analyse des cartouches de prélèvement, l'écart-type relatif (coefficient de variation) entre les concentrations déterminées à partir de l'analyse sur les cartouches doit être inférieur 15% si la concentration en benzène est supérieure à $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ sinon l'écart moyen absolu entre les concentrations doit être inférieure à $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$. Un grand écart entre les cartouches peut présager d'un dysfonctionnement technique (fuite, colmatage, électrovanne bouchée ou endommagée).

2.5.5 Vérification du niveau du blanc préleveur actif et du blanc terrain

2.5.5.1 Blanc préleveur actif

Au minimum, après la maintenance annuelle du préleveur, il convient de s'assurer de la non-contamination du préleveur par un essai de vérification du niveau de blanc. Pour cela, un essai en statique ou en dynamique peut être réalisé sur l'ensemble des voies de prélèvement pendant une durée de prélèvement équivalente à la durée du cycle habituel. L'essai en dynamique est identique à celui décrit au paragraphe 2.3.2.2.a. Pour l'essai en statique, il convient de laisser une cartouche de prélèvement sur le préleveur sans échantillonnage et pour une durée correspondante à la durée classique d'une séquence de prélèvement. Les masses de composés aromatiques déterminées à partir de l'analyse de la ou des cartouches prélevées à l'aide du préleveur ne doivent pas excéder 20 ng pour le benzène et 30 ng pour les autres composés aromatiques (toluène, xylènes, éthylbenzène). Dans le cas contraire, il conviendra de rechercher les sources éventuelles de contamination en vérifiant l'étanchéité du préleveur et en changeant les éléments d'usure (voir paragraphe 2.5.6). Les valeurs acquises entre 2 contrôles de blanc préleveur seront dans tous les cas utilisées dans le calcul des moyennes mais en indiquant lors du rapportage que ces moyennes peuvent avoir dépassé le critère d'exigence pour l'incertitude.

2.5.5.2 Blanc terrain

Le blanc terrain doit être soumis aux mêmes manipulations que les cartouches de prélèvement (ouverture, fermeture, transport, conservation, etc.). Il doit être laissé, bouché, dans la station de mesure à proximité du préleveur pour une durée équivalente à celle durant laquelle les cartouches de prélèvement restent en place sur le préleveur. La périodicité de réalisation du blanc terrain est laissée à l'avis de l'expert. Mais il convient au minimum qu'un blanc soit réalisé chaque mois sur l'un des sites de mesure du réseau de surveillance, en alternant entre les différents sites de mesure.

N.B. : La valeur du blanc terrain ne doit jamais être soustraite des valeurs mesurées. En cas de valeur de blanc supérieure à 20 ng, il convient de rechercher la cause de cette valeur élevée et le cas échéant de mettre en place des actions correctrices. La validation finale des résultats est néanmoins laissée à l'appréciation de l'expert.

2.5.6 Changement des éléments d'usure

Le remplacement des éléments d'usure composant le préleveur est à programmer selon la fréquence ou à la suite des événements indiqués dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Fréquence ou événement nécessitant le remplacement des éléments d'usure pouvant composer un préleveur actif

Elément	Action			Fréquence de remplacement	Evénement nécessitant le remplacement
	A remplacer	A nettoyer	A inspecter		
Joints des raccords pour les cartouches d'adsorbant	X			-	Si problème d'étanchéité
Filtres jetables de protection des électrovannes	X			Annuellement	Si dérive du débit de prélèvement
Filtres en ligne de protection des électrovannes		X		Annuellement	Si dérive du débit de prélèvement
Filtre poussière de protection du ventilateur		X		Annuellement	Si problème de surchauffe du préleveur
Tubulures	X		X	Annuellement	Si problème de contamination
Electrovannes	X	X		-	Se conformer aux préconisations du constructeur

2.6 Rendu des résultats

2.6.1 Validation des données

En ce qui concerne la validation des données il convient de porter une attention particulière :

- aux données acquises entre 2 contrôles de blanc préleveur dont le second était en dehors des critères d'acceptation (voir paragraphe 2.5.5.1) seront dans tous les cas utilisées dans le calcul des moyennes mais en indiquant lors du rapportage que ces moyennes peuvent avoir dépassé le critère d'exigence pour l'incertitude ;
- à l'homogénéité des prélèvements dans le cas où plusieurs prélèvements sont réalisés en simultané (préleveurs fonctionnant en mode alternatif ou prélèvements en parallèle de plusieurs tubes). Dans le cas d'une concentration en benzène $> 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ et si l'écart-type relatif (coefficient de variation) entre les concentrations est supérieur à 15%, il est recommandé d'invalider les valeurs. De même, dans le cas d'une concentration en benzène $\leq 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ et si l'écart moyen absolu entre les valeurs est supérieur à $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$, il est recommandé d'invalider les valeurs. Néanmoins, dans le cas d'un écart relevé suite à un défaut manifeste de fonctionnement sur l'une ou l'autre des voies de prélèvement, il est laissé à l'avis de l'expert le soin d'invalider uniquement la donnée semblant la moins

pertinente au regard des données habituellement relevées sur le site de mesure ;

- à ce que les rapports de concentrations pour une station de type trafic automobile entre les xylènes (pris indépendamment) et le benzène soient proches de 1 et que le rapport de concentrations entre le toluène et le benzène soit supérieur à 2 (voir note c p. 15).

2.6.2 Expression des résultats

2.6.2.1 *Calculs des valeurs de concentrations individuelles*

Conformément à ce qui est indiqué dans le projet de guide pour le calcul des statistiques relatives à la surveillance de la qualité de l'air [10], il convient pour le reportage et le calcul de la moyenne annuelle de remplacer les valeurs se situant entre « 0 et + la limite de quantification » par « 0,5 x la limite de quantification ».

a- Normalisation du débit d'échantillonnage

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 les dispositifs utilisés pour effectuer les prélèvements sont équipés de régulateurs de débit massique (RDM), il est nécessaire de convertir les débits d'échantillonnage mesurés au début ou à la fin de la période de prélèvement aux conditions standard en utilisant les formules données ci-dessous :

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

Avec :

$\varphi_{start,std}$ et $\varphi_{end,std}$: 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⁻¹),

φ_{start} et φ_{end} : débits d'échantillonnage mesurés respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site (mL.min⁻¹),

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

b- Expression de la concentration individuelle standardisée

La concentration en benzène ramenée aux conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K) est calculée en appliquant la relation suivante :

$$C_{\text{std}} = \frac{m_{\text{benzène}} \times 10^3}{\left(\frac{\varphi_{\text{start,std}} + \varphi_{\text{end,std}}}{2} \right) \times t}$$

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

$m_{\text{benzène}}$: masse de benzène échantillonnée sur le tube d'adsorbant. Cette valeur en ng est celle donnée par le laboratoire d'analyse,

t : durée de prélèvement (en min),

$\varphi_{\text{start,std}}$ et $\varphi_{\text{end,std}}$: 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^{-1}).

Les concentrations individuelles standardisées (ou données brutes, en $\mu\text{g.m}^{-3}$) doivent être fournies avec 2 décimales, c'est-à-dire avec 2 chiffres après la virgule [10].

2.6.2.2 Calculs de la concentration moyenne annuelle

Conformément à ce qui est indiqué dans le projet de guide pour le calcul des statistiques relatives à la surveillance de la qualité de l'air [10], il convient d'agréger les données brutes de concentration résultant du calcul des concentrations individuelles réalisé conformément aux recommandations du paragraphe précédent et d'associer à ces valeurs la durée exacte du prélèvement N en heures.

La moyenne annuelle de l'année A qui doit être comparée à la valeur limite est la moyenne pondérée des durées de prélèvement de toutes les données brutes valides et disponibles sur l'année. Elle est calculée selon l'expression suivante :

$$\text{Moyenne annuelle (de l'année A)} = \frac{\sum_{i=1}^{\text{nombre de couples de données de l'année A}} N_i \cdot C_i}{\sum_{i=1}^{\text{nombre de couples de données de l'année A}} N_i}$$

C_i : concentration validée correspondant à l'échantillon i de l'année A (en $\mu\text{g.m}^{-3}$)

N_i : durée de prélèvement de l'échantillon i de l'année A (en heure)

Pour que la moyenne annuelle soit considérée comme valide, il convient qu'au moins 85% des données recueillies sur l'année soit validées. Par ailleurs, dans le cas de prélèvements réalisés en discontinu sur l'année, il convient que ceux-ci soient répartis équitablement sur l'année afin que la moyenne annuelle puisse être considérée comme une mesure fixe (taux de saisie > 35% de l'année et incertitude ≤ 25% au niveau de la valeur limite) ou une mesure indicative (taux de saisie > 14% de l'année et incertitude ≤ 30% au niveau de la valeur limite). Dans le cas contraire, la moyenne annuelle sera considérée comme de l'estimation objective.

L'arrondissement du résultat doit se faire avec un chiffre significatif et doit être la dernière étape du calcul, c'est-à-dire immédiatement avant de comparer le résultat avec la valeur limite annuelle pour le benzène ($V_L=5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Pour l'arrondissement, c'est la règle de l'arrondi commercial qui s'applique.

2.6.3 Estimation de l'incertitude

L'incertitude (exprimée pour un intervalle de confiance de 95%) doit être calculée pour les mesures individuelles, et ne doit pas dépasser 25% au niveau de la valeur limite pour une mesure fixe, 30% au niveau de la valeur limite pour une mesure indicative ou 100% pour une estimation objective.

L'estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène dans l'air ambiant doit être réalisée selon la méthode décrite dans le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-5 de décembre 2008 [17]. Par ailleurs, le LCSQA a mis à disposition une feuille Excel pour le calcul des incertitudes des résultats individuels pour les prélèvements actifs 7 jours pour le benzène (<http://www.lcsqa.org/outil/assurance-qualite/calcul-incertitudes>).

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement d'une part, et à l'analyse d'autre part. Le calcul des incertitudes doit donc prendre en compte ces deux contributions :

$$\text{Incertainete globale} = f (\text{incertainete liée au prélèvement} + \text{incertainete liée à l'analyse})$$

La contribution de la partie prélèvement à l'incertitude est due à l'incertitude liée au volume d'air échantillonné, à l'influence de l'efficacité de piégeage de l'adsorbant et à l'influence des pertes éventuelles lors du transport ou de la conservation des cartouches échantillonnées. Le volume d'air échantillonné est calculé à partir du débit et de la durée de prélèvement. L'incertitude associée au volume est donc liée aux incertitudes sur la détermination de ces deux paramètres. Le respect des préconisations rassemblées dans ce guide permet de limiter l'influence sur la mesure des autres paramètres cités précédemment et donc de négliger leur incertitude associée.

Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse de benzène qu'il a déterminé. En général, les incertitudes associées à un résultat de mesurage sont données sous forme d'incertitude élargie, égale à l'incertitude-type combinée, multipliée par un facteur d'élargissement choisi en fonction du niveau de confiance requis (dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%). Dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faudra donc veiller à diviser par 2 toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnage.

N.B. : Pour l'instant, aucune décision n'a été prise concernant l'estimation de l'incertitude sur la valeur annuelle mais une méthodologie est en cours de définition à la Commission Européenne. Pour les futurs reportages de données, il conviendra donc de suivre les recommandations qui seront émises lors des prochaines réunions de la CS « HAP, Métaux Lourds, Benzène ».

3. SURVEILLANCE DU BENZENE DANS L'AIR AMBIANT PAR L'UTILISATION DE TUBE PASSIF RADIAL (RADIELLO CODE 145 - ADSORBANT CARBOGRAPH 4)

Dans le but d'harmoniser les pratiques concernant l'utilisation du tube passif Radiello code 145, un certain nombre de points techniques a été avalisé par la CS « HAP, Métaux Lourds, Benzène ». Ces choix s'appuient sur les résultats d'évaluation de ce tube Radiello publiés dans les rapports LCSQA-MD (2002, 2003, 2004 et 2010) [19-21, 27], la thèse de A. Pennequin-Cardinal (2005) [22] et les deux articles associés (Pennequin-Cardinal *et al.*, 2005a et 2005b) [23-24], l'article de Bruno *et al.* (2006) [25], ainsi que sur les pratiques des AASQA recensées dans l'enquête nationale sur la surveillance du benzène (rapport LCSQA-MD, 2005) [26]. Le détail de ces points est donné ci-dessous.

3.1 Définition du statut du tube à diffusion dans la surveillance du benzène (Réponse à quel(s) objectif(s))

En considérant les performances du tube Radiello et les exigences de la Directive 2008/50/CE [6], le tube passif Radiello code 145 peut être utilisé :

- en tant que méthode indicative, quand la concentration en benzène est comprise entre 2 et 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et en adoptant une durée d'exposition de 7 jours. Dans cette gamme de concentration et cette durée d'exposition, cette méthode peut être utilisée en complément d'une méthode de référence.
- en tant que moyen d'estimation objective, quand la concentration en benzène est inférieure à 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et en adoptant des durées d'exposition comprise entre 7 et 14 jours. Dans ces gammes de concentration et de durée d'exposition, le tube Radiello peut être le moyen unique d'estimation objective à mettre en œuvre.

Lorsque la concentration est supérieure à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, le tube Radiello n'est pas adapté pour une mesure quantitative à destination du rapportage européen. Dans ce cas, il convient de privilégier une méthode plus adaptée telle que l'échantillonnage actif.

3.2 Durée d'exposition devant tenir compte de l'incertitude souhaitée sur la mesure

Dans le cas d'une utilisation des tubes passifs pour une estimation objective des concentrations en benzène (incertitude de mesure 100 %), seules des durées de prélèvement pouvant atteindre 14 jours ont été testées et sont donc acceptables dans l'état actuel des connaissances.

Pour l'estimation de la concentration en benzène en considérant le tube Radiello comme une méthode indicative (incertitude de mesure $\leq 30 \%$), seule des durées de prélèvement allant jusqu'à 7 jours ont été testées et sont donc acceptables dans l'état actuel des connaissances¹¹.

3.3 Cartouches de prélèvement

Les cartouches communément utilisées pour la surveillance du benzène par l'utilisation d'un tube passif radial, sont les cartouches nommées « code 145 » de marque RadielloTM. Ces cartouches de prélèvement sont constituées par un tube réalisé en grille d'acier (maille $3 \times 8 \mu\text{m}$), de 4,8 mm de diamètre et de 60 mm de longueur, rempli d'une masse minimale de 340 mg de Carbograph 4 ayant une granulométrie comprise entre 0,30 et 0,50 mm (35/50 mesh). L'adsorbant est maintenu à chaque extrémité du tube par des grilles en acier inoxydable (Figure 3).

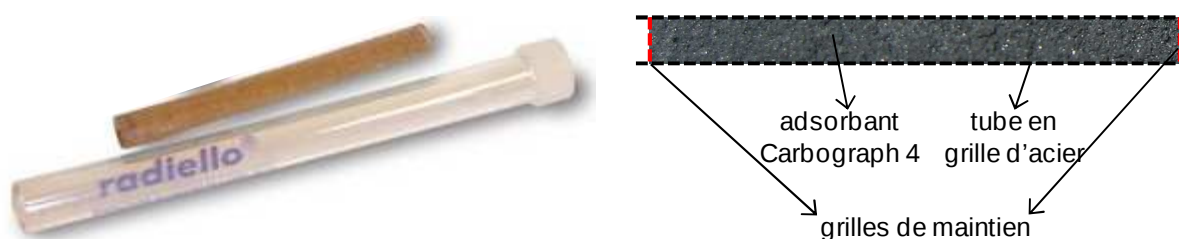


Figure 3 : à gauche : cartouche pour le prélèvement passif de type radial (« code 145 » de marque RadielloTM) et son tube en verre pour la conservation et le transport – à droite : schéma intérieur d'une cartouche de prélèvement passif

¹¹ La modélisation des débits d'échantillonnage donnée dans la thèse d'Anne Pennequin-Cardinal [22] et dans l'article associé [23] ont permis d'évaluer une variation du débit d'échantillonnage inférieure à 10% pour des durées de prélèvement inférieures à 9 jours qui permettraient de garantir les incertitudes de mesure annoncées.

3.3.1 Conditionnement des cartouches de prélèvement passif « code 145 »

Avant toute utilisation d'une cartouche de prélèvement, il convient de la conditionner par désorption à une température égale ou légèrement supérieure à la température de désorption qui sera utilisée lors de l'analyse en laboratoire. Pour cela la cartouche de prélèvement telle que décrite précédemment est insérée dans un tube en acier inoxydable compatibles avec les instruments utilisés pour la désorption et le conditionnement par les laboratoires d'analyse. Le conditionnement doit être effectué pendant plusieurs heures sous un flux de gaz inerte (hélium, air zéro, etc.) dont la concentration en COVT est $\leq 10 \mu\text{g.m}^{-3}$ et à un débit minimal de 30 NmL.min^{-1} . Il est impératif de vérifier l'efficacité du conditionnement pour au moins l'une des cartouches conditionnées simultanément et d'un même lot (voir note 9 p.21). Pour cela, il convient de réaliser la thermodésorption et l'analyse de la cartouche en utilisant des paramètres identiques à ceux utilisés pour les cartouches échantillonnées (température de désorption conseillée pour le Carbograph 4 = 350°C). Si les résultats de l'analyse montrent des teneurs en benzène et autres composés aromatiques supérieures à 25 ng, il convient de conditionner à nouveau l'intégralité du lot de cartouches et éventuellement d'augmenter la durée de conditionnement ou encore d'augmenter légèrement la température de conditionnement en veillant à rester 25°C en dessous de la température maximale autorisée pour l'adsorbant contenu dans la cartouche.

3.3.2 Conservation des cartouches avant exposition

La cartouche d'adsorbant (code 145) préalablement conditionnée est à conserver dans son tube à essai en verre hermétiquement fermé par un bouchon en plastique (voir Figure 3). La durée de conservation de la cartouche sera au maximum de 90 jours. La conservation pourra se faire indépendamment et selon les pratiques en vigueur, à température ambiante ou au réfrigérateur.

3.3.3 Conservation des cartouches après exposition

Après l'exposition, la cartouche d'adsorbant (code 145) est replacée dans son tube à essai fermé hermétiquement. Les cartouches Radiello peuvent donc être conservées au choix et selon les pratiques en vigueur, 28 jours après l'exposition à température ambiante ou 90 jours après exposition au réfrigérateur.

3.3.4 Exigences envers le laboratoire d'analyse

a- Le laboratoire prestataire se doit d'utiliser les rapports rédigés par le LCSQA pour effectuer l'analyse des tubes échantillonnés en vue de la surveillance du benzène dans l'air ambiant par prélèvement passif.

b- Il est recommandé que le laboratoire en charge de l'analyse obtienne des paramètres de performances de la méthode analytique en adéquation avec les exigences minimales de la norme NF EN 14662-4 [4] :

- **efficacité de désorption sur matériaux de référence certifiés (MRC) $\geq 98\%$,**
- **incertitude relative sur la masse de benzène dans les étalons $\leq \pm 2\%$,**
- **écart de linéarité de la fonction d'étalonnage $\leq \pm 3\%$ à la valeur limite,**
- **dérive de la réponse entre deux étalonnages $\leq \pm 5\%$,**
- **répétabilité de l'analyse $\leq \pm 3\%$,**
- **résolution chromatographique (= facteur de sélectivité) ≥ 1 ,**
- **masse de benzène résiduelle sur les cartouches conditionnées < 25 ng.**

Un soin particulier doit être porté à la méthode analytique employée et en particulier aux paramètres de thermodésorption des tubes. Des conditions opératoires sont recommandées dans la norme NF EN 14662-4 [4]. Il est cependant conseillé de tester et optimiser les paramètres « clef » de la thermodésorption que sont la température, le temps, le débit et les valeurs de inlet et outlet split en :

- dopant par exemple plusieurs tubes avec des solutions étalon et en les analysant deux fois pour s'assurer que la teneur de benzène sur la deuxième analyse est inférieure au niveau minimal de blanc acceptable.
 - analysant périodiquement des matériaux de référence de son choix.
- c- Le laboratoire d'analyse doit donner les résultats des cartouches exposées à l'air ambiant ainsi que des blancs de terrain en ng de benzène dans l'échantillon avec l'incertitude associée.
- d- Le laboratoire d'analyse doit s'assurer de l'efficacité du conditionnement des cartouches en veillant à réaliser au moins l'analyse d'une des cartouches conditionnées simultanément et appartenant à un même lot (voir note 8 p.21). La valeur du blanc cartouche doit être inférieure à 25 ng.
- e- La participation des laboratoires effectuant les analyses de benzène aux exercices de comparaisons inter-laboratoires organisés par le LCSQA est rendue obligatoire par l'arrêté du 21 Octobre 2010 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air et à l'information du public (Journal Officiel, Article 9) [18]. Par ailleurs, les résultats de cet exercice doivent être fournis aux AASQA qui en font la demande.
- f- Pour les prélèvements réalisés dans des atmosphères dont les conditions environnementales sont telles que la température ambiante moyenne est inférieure à 10 °C et l'humidité relative moyenne supérieure à 75%, des problèmes analytiques peuvent se présenter et la flamme du détecteur par ionisation de flamme (FID) peut être soufflée. Aussi, pour ces conditions environnementales particulières, il convient d'avertir le laboratoire d'analyse est de lui indiquer qu'il

est nécessaire de limiter la teneur en eau envoyée vers le détecteur en suivant les préconisations suivantes [27] :

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

3.4 Préleveur passif radial (Radiello code 145)

Le Radiello® est fabriqué par la Fondazione Salvatore Maugeri (Padoue, Italie). Il est constitué d'un corps diffusif qui est une membrane poreuse en polyéthylène de forme cylindrique, dans laquelle la cartouche telle que décrite précédemment est insérée (cf. 3.3). Pour la surveillance du benzène, la membrane poreuse est de couleur jaune (code 120-2), elle a une épaisseur de 0,5 cm et une porosité de 10 µm, ce qui permet de limiter les effets des mouvements d'air. La membrane est ensuite vissée sur une plaque de support (code 121 - Figure 4).



Figure 4 : à gauche : Membrane poreuse Radiello™ jaune (code 120-2) – à droite : plaque de support Radiello™ (code 121) munie de son étiquette d'identification (code 190)

3.5 Installation sur site des préleveurs passifs radiaux

3.5.1 Transport des préleveurs passif radiaux

Il est recommandé de transporter les préleveurs passifs radiaux démontés jusqu'au site de prélèvement. Ainsi, les cartouches adsorbante de Carbograph 4 (voir paragraphe 3.3) sont transportées conditionnées dans leurs tubes en verre, les membranes poreuses et les plaques de support à visser (voir paragraphe 3.4) sont transportées de préférence individuellement ou en petite quantité (moins de 10 pièces) dans des sachets hermétiques pour éviter la contamination par l'air ambiant.

3.5.2 Installation

Pour l'installation des préleveurs passifs radiaux, il est recommandé d'installer au préalable un dispositif de protection contre les intempéries. Des abris en kit sont disponibles commercialement (code 196 – RadielloTM) et permettent d'abriter jusqu'à 4 préleveurs passifs en même temps. Néanmoins pour les installations soumises à des vents forts, il est recommandé de ne pas mettre plus de 2 préleveurs par abri.

Pour l'installation des préleveurs passifs, il est recommandé de ne pas toucher les cartouches avec les mains lors de l'insertion de la cartouche adsorbante dans la membrane poreuse. Pour cette étape, le tube en verre est ouvert et la cartouche glissée directement dans la membrane sans toucher ni la cartouche ni la membrane avec les doigts (utilisation pince ou gants par exemple). Pour finir, l'ensemble cartouche insérée dans membrane est visé sur la plaque de support qui est accrochée dans l'abri. La date et l'heure de début de prélèvement sont notées en association avec le numéro de la cartouche et sa localisation. A la fin de la durée de prélèvement, on procède au relevé de la date et de l'heure de retrait et on replace la cartouche adsorbante dans son tube en verre bouché.

Il est vivement conseillé de procéder en parallèle à un relevé de la température ambiante durant le prélèvement et ce afin de pouvoir corriger le débit de prélèvement du benzène.

3.6 Pratiques QA/QC à mettre en place pour la surveillance du benzène par prélèvement passif

3.6.1 Vérification de l'homogénéité des prélèvements (préleveurs placés en plusieurs exemplaires, etc.)

Lors du dépôt de plusieurs préleveurs passifs radiaux en même temps et sur un même site, l'écart-type relatif (coefficient de variation) entre les concentrations déterminées à partir de l'analyse sur les différentes cartouches doit être inférieur 15% si la concentration en benzène est supérieure à $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ sinon l'écart moyen absolu entre les concentrations doit être inférieur à $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$. Un grand écart entre les différentes cartouches peut présager de l'endommagement d'un des préleveurs passifs ou de conditions d'exposition non-uniformes (vitesse de vent notamment).

3.6.2 Vérification du blanc terrain

Le blanc terrain est défini comme une cartouche soumise aux mêmes manipulations que la cartouche exposée et qui sera gardée dans son tube à essai hermétiquement fermé sur le site durant la période de prélèvement.

La réalisation de blanc terrain est obligatoire et les choix concernant le nombre de blanc nécessaire et la périodicité sont laissés à l'avis de l'expert qui devra s'assurer de garantir la représentativité spatiale (rotation des blancs sur les différents sites de mesure) et temporelle (couverture compatible avec les périodes de prélèvement).

N.B. : La valeur du blanc terrain ne doit jamais être soustraite des valeurs mesurées. En cas de valeur de blanc supérieure à 40 ng, il convient de rechercher la cause de cette valeur élevée et le cas échéant de mettre en place des actions correctrices. Dans les cas où la moyenne des blancs de la série est supérieure à 40 ng, les valeurs des tubes exposés seront considérées en tant que données d'estimation objective.

3.6.3 Changement des éléments d'usure

3.6.3.1 *Membrane poreuse (corps diffusif)*

Peu d'éléments sont à ce jour connus concernant l'influence de la réutilisation d'une membrane poreuse ou de son nettoyage sur la mesure du tube Radiello. Des essais sur site réalisés par différentes AASQA (Atmo Franche-Comté, Air Lorraine, Atmo Alsace) ont montré que le tube Radiello sous-estimait la concentration lorsqu'il était doté d'une membrane poreuse usagée. A défaut de nouveaux éléments sur le sujet, il est recommandé de ne pas réutiliser les membranes poreuses pour plus de 6 semaines équivalentes de prélèvement (sans nettoyage). Néanmoins, lorsque les concentrations obtenues à l'aide des tubes Radiello seront utilisées afin d'établir une moyenne annuelle en complément des sites fixes pour atteindre le nombre de points de mesure minimum d'une ZAS (imposé par la Directive), il est conseillé de changer la membrane à chaque prélèvement.

3.6.3.2 *Cartouche adsorbante*

Le fournisseur de cartouche adsorbante code 145 (Fondazione Salvatore Maugeri) recommande de mettre en place un suivi de la masse des cartouches code 145 dans le temps. Lorsque la masse de la cartouche a diminué de 20% par rapport à sa masse initiale, il convient de ne plus l'utiliser. En l'absence de ce suivi de masse des cartouches, il est conseillé de limiter à 20 le nombre de réutilisation des cartouches code 145 (soit environ 40 chocs thermiques). Par conséquent, il est recommandé de se rapprocher du laboratoire d'analyse pour mettre en place l'un au l'autre de ces suivis.

3.7 Rendu des résultats

3.7.1 Validation des données

En ce qui concerne la validation des données il convient de porter une attention particulière :

- à l'homogénéité des prélèvements dans le cas où plusieurs prélèvements sont réalisés en simultané (réalisation de répliquats de mesure). Dans le cas d'une concentration en benzène $> 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ et si l'écart-type relatif (coefficient de variation) entre les concentrations est supérieur à 15%, il est recommandé d'invalides les valeurs. De même, dans le cas d'une concentration en benzène $\leq 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ et si l'écart moyen absolu entre les valeurs est supérieur à $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$, il

est recommandé d'invalider les valeurs. Néanmoins, dans le cas où plus de 2 prélèvements sont réalisés en simultané et si l'une des valeurs de concentration semble anormalement s'écarter des autres (valeur aberrante), il est laissé à l'avis de l'expert le soin d'invalider uniquement la donnée semblant la moins pertinente au regard des données habituellement relevées sur le site de mesure ;

- à ce que les rapports de concentrations pour une station de type trafic automobile entre le benzène et les xylènes pris indépendamment soient proches de 1 et que le rapport entre le benzène et le toluène soit supérieur à 2 (voir note c p.15).

3.7.2 Expression des résultats

Conformément à ce qui est indiqué dans le projet de guide pour le calcul des statistiques relatives à la surveillance de la qualité de l'air [10], il convient pour le reportage et le calcul de la moyenne annuelle de remplacer les valeurs se situant entre 0 et '+ la limite de quantification' par 0,5 x la limite de quantification.

3.7.2.1 *Calculs des valeurs de concentrations individuelles*

a- Choix du débit d'échantillonnage à appliquer

L'analyse de la cartouche (code 145) permet de déterminer la masse de benzène échantillonnée au cours de la durée d'exposition du tube. La concentration en benzène dans les conditions d'exposition du tube est déterminée à partir de l'équation générale, dérivée de la 1^{ère} loi de Fick, qui s'applique à tout type d'échantillonneur passif :

$$C = \frac{m_{\text{éch}} \times 10^3}{D_{\text{éch}} \times t}$$

$m_{\text{éch}}$: masse de composé échantillonnée sur la cartouche exposée et donnée par le laboratoire d'analyse (ng),

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

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

t : durée du prélèvement (min).

Concernant le débit d'échantillonnage, il convient (voir Tableau 4) :

- pour des expositions de 7 jours et pour des concentrations en benzène comprises entre 2 et 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$, d'utiliser le débit d'échantillonnage modélisé (voir Tableau 3) qui permet de tenir compte des effets des paramètres environnementaux et ainsi de limiter au maximum l'effet des facteurs d'influence pour satisfaire à l'objectif de qualité d'une méthode indicative (incertitude inférieure à 30 %),
- Pour les expositions de 14 jours et pour des concentrations en benzène allant jusqu'à 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$, il convient d'utiliser un débit d'échantillonnage constant

égal à $24,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Le prélèvement est dans ce cas assimilé à une méthode d'estimation objective (incertitude inférieure à 100 %).

Tableau 4 : Débits de prélèvement des tubes Radiello déterminés pour des durées d'exposition de 7 et 14 jours

	Durée d'exposition de 7 jours	Durée d'exposition de 14 jours
Niveau d'estimation	Méthode indicative (incertitude maximale = 30 %)	Méthode d'estimation objective (incertitude maximale = 100 %)
Débit d'échantillonnage ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	$D_{\text{éch}} = 31,4 - 0,18 \times T$	$D_{\text{éch}} = 24,9$
Domaine d'application	$C < 10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	$C < 10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

$D_{\text{éch}}$: débit d'échantillonnage en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,
 T : température en $^{\circ}\text{C}$,
 C : concentration mesurée du composé en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

b- Expression de la concentration individuelle standardisée

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).

Pour normaliser la concentration, l'équation suivante doit être appliquée :

$$C_{P,T} = C \times \frac{101,3}{P_{\text{atm}}} \times \frac{\bar{T}}{293}$$

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

$\bar{P}_{\text{atm}}$: la pression atmosphérique moyenne lors du prélèvement (kPa),

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

Compte tenu du peu d'influence du terme correspondant à la pression $\left(\frac{101,3}{\bar{P}_{\text{atm}}} \right)$ sur la valeur de $C_{P,T}$ et de la difficulté de se procurer des données de pression, il est également admis de pratiquer uniquement la standardisation vis-à-vis de la température :

$$C_{P,T} = C \times \frac{\bar{T}}{293}$$

Pour les sites de mesure qui ne seraient pas équipés d'une sonde de relevé de température, il convient d'utiliser les données de la station météorologique la plus proche. Pour les points de mesure éloignés d'une station météorologique ou qui se situeraient dans des microenvironnements particuliers pour lesquels les données de la station météorologique la plus proche ne seraient pas représentatives, il est conseillé d'utiliser des sondes de température individuelles de type bouton, munies d'un enregistreur de température, à adapter directement sur les préleveurs Radiello (référence Radiello : code 126).

Les concentrations individuelles standardisées (ou données brutes, en $\mu\text{g.m}^{-3}$) doivent être fournies avec 2 décimales, c'est-à-dire avec 2 chiffres après la virgule [10].

3.7.2.2 *Calculs de la concentration moyenne annuelle*

Conformément à ce qui est indiqué dans le projet de guide pour le calcul des statistiques relatives à la surveillance de la qualité de l'air [10], il convient d'agréger les données brutes de concentration résultant du calcul des concentrations individuelles réalisé conformément aux recommandations du paragraphe précédent et d'associer à ces valeurs la durée exacte du prélèvement N en heures.

La moyenne annuelle de l'année A qui doit être comparée à la valeur limite est la moyenne pondérée des durées de prélèvement de toutes les données brutes valides et disponibles sur l'année. Elle est calculée selon l'expression suivante :

$$\text{Moyenne annuelle (de l'année A)} = \frac{\sum_{i=1}^{\text{nombre de couples de données de l'année A}} N_i \cdot C_i}{\sum_{i=1}^{\text{nombre de couples de données de l'année A}} N_i}$$

C_i : concentration validée correspondant à l'échantillon i de l'année A (en $\mu\text{g.m}^{-3}$)

N_i : durée de prélèvement de l'échantillon i de l'année A (en heure)

Pour que la moyenne annuelle soit considérée comme valide, il convient qu'au moins 85% des données recueillies sur l'année soit validées. Par ailleurs, dans le cas de prélèvements réalisés en discontinu sur l'année, il convient que ceux-ci soient répartis équitablement sur l'année afin que la moyenne annuelle puisse être considérée comme une mesure indicative (taux de saisie > 14% de l'année et incertitude $\leq 30\%$ au niveau de la valeur limite). Dans le cas contraire, la moyenne annuelle sera considérée comme de l'estimation objective.

L'arrondissement du résultat doit se faire avec un chiffre significatif et doit être la dernière étape du calcul, c'est-à-dire immédiatement avant de comparer le résultat avec la valeur limite annuelle pour le benzène ($V_L = 5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Pour l'arrondissement, c'est la règle de l'arrondi commercial qui s'applique.

3.7.3 Estimation de l'incertitude

L'incertitude (exprimée pour un intervalle de confiance de 95%) doit être calculée pour les mesures individuelles, et ne doit pas dépasser 30% au niveau de la valeur limite pour une mesure indicative ou 100% pour une estimation objective.

L'estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène dans l'air ambiant doit être réalisée selon la méthode décrite dans le fascicule de documentation AFNOR FD X43-070-3 de décembre 2008 [28]. Par ailleurs, le LCSQA a mis à disposition deux feuilles Excel pour le calcul des incertitudes des résultats individuels pour les prélèvements passifs 7 jours et 14 jours pour le benzène (<http://www.lcsqa.org/outil/assurance-qualite/calcul-incertitudes>).

L'incertitude associée à la concentration mesurée est liée au prélèvement d'une part, et à l'analyse d'autre part. Le calcul des incertitudes doit donc prendre en compte ces deux contributions :

$$\text{Incertainude globale} = f(\text{incertainude liée au prélèvement} + \text{incertainude liée à l'analyse})$$

La contribution de la partie prélèvement à l'incertitude est due à l'incertitude liée au volume d'air échantillonné, à l'influence de l'efficacité de piégeage de l'adsorbant et à l'influence des pertes éventuelles lors du transport ou de la conservation des cartouches échantillonnées. Le volume d'air échantillonné est calculé à partir du débit d'échantillonnage et de la durée de prélèvement. L'incertitude associée au volume est donc liée aux incertitudes sur la détermination de ces deux paramètres. Le respect des préconisations rassemblées dans ce guide permet de limiter l'influence sur la mesure des autres paramètres cités précédemment et donc de négliger leur incertitude associée.

Le laboratoire d'analyse doit fournir l'incertitude associée au résultat de la masse de benzène qu'il a déterminé. En général, les incertitudes associées à un résultat de mesurage sont données sous forme d'incertitude élargie, égale à l'incertitude-type combinée, multipliée par un facteur d'élargissement choisi en fonction du niveau de confiance requis (dans la plupart des cas il est fixé à 2, ce qui correspond à un niveau de confiance de 95%). Dans le calcul d'une incertitude globale, ce sont les incertitudes-types des différentes grandeurs d'influence qui sont combinées. Il faudra donc veiller à diviser par 2, toute incertitude élargie fournie dans un bulletin d'analyse avant de l'intégrer dans le calcul. Cela vaut également pour tout résultat utilisé, et notamment pour les incertitudes données dans les certificats d'étalonnage.

4. REFERENCES

- [1] N. Locoge, H. Plaisance et L. Chiappini « Mesure du benzène : Guide technique de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant », 28 p., 2009
- [2] PR NF EN 14662-3 ; Septembre 2013 ; Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 3 : prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site
- [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
- [4] NF EN 14662-4 ; Novembre 2005 ; Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 4 : le prélèvement par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse
- [5] N. Locoge, H. Plaisance et L. Chiappini « Mesure du benzène : Projet de guide de recommandation concernant la mesure du benzène en air ambiant », 53 p. 2007
- [6] Directive n°2008/50/CE du 21/05/08 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe
- [7] NF EN 14662-3 ; Décembre 2005 ; Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 3 : prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site
- [8] N. Locoge, T. Léonardis et S. Crunaire « Surveillance du benzène », 52 p., 2012.
- [9] ADEME « Règles et recommandations en matière de : Validation des données - Critères d'agrégation - Paramètres statistiques », 68 p., 2003.
- [10] M. Beauchamp et L. Malherbe « Calcul des statistiques relatives à la surveillance de la qualité de l'air. Définitions, critères et règles de calcul », version projet du 20 mars 2014, 43 p., 2014
- [11] LUBW « Eignungsprüfung des Gaschromatographen GC 5000 BTX (FID) für Benzol Fa. AMA Instruments », 70 p., 2009
- [12] LUBW « Eignungsprüfung des Gaschromatographen GC 5000 BTX (PID) für Benzol Fa. AMA Instruments », 67 p., 2010
- [13] NPL « Test Report Airmotec/Chromatotec » - Ref. E09040018, 517 p., 2013
- [14] NPL « Test Report Airmotec/Chromatotec » - Ref. E09040018, 517 p., 2013
- [15] TÜV Rheinland Energie und Umwelt GmbH « Report on performance testing of the VOC72M ambient air monitoring system manufactured by Environnement S.A. for the component benzene » - Ref. 936/21217807/A, 264 p., 2012
- [16] UMEG « Supplementary report to the type-approval-test of gas chromatograph GC 955 Serie 601 of Synspec » - Ref. 53-09/05, 2006
- [17] FD X43-070-5 ; Décembre 2008 ; Qualité de l'air - Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 5 : estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par pompage suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse

- [18] Arrêté du 21 octobre 2010 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air et à l'information du public ; JORF n°0247 du 23 octobre 2010, p. 19020, 2010
- [19] H. Plaisance H., A. Pennequin et N. Locoge « Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX », Rapport d'activités LCSQA n°3, 2002
- [20] H. Plaisance H., A. Pennequin-Cardinal et N. Locoge « Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant », Rapport d'activités LCSQA-EMD n°11, 2003
- [21] H. Plaisance H., A. Pennequin-Cardinal et N. Locoge « Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant », Rapport d'activités LCSQA-EMD n°7, 2004
- [22] A. Cardinal-Pennequin « Echantillonnage passif des COV dans l'air intérieur », Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005
- [23] A. Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner et J.C. Galloo « Dependence on sampling rates of Radiello diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time », Talanta, vol. 65, pp. 1233-1240, 2005a
- [24] A. Pennequin-Cardinal, H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner et J.C. Galloo « Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates », Atmospheric Environment, vol. 39, pp. 2535-2544, 2005b
- [25] P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro et M. de Rienzo « Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements », Atmospheric Environment, vol. 39, pp. 1347-1355, 2005
- [26] N. Locoge, H. Plaisance et J.-C. Galloo « Surveillance du benzène et des COV », Rapport LCSQA, 126 p., 2005
- [27] N. Locoge « Surveillance du benzène 2/2 : la méthode de référence (échantillonnage actif) et la méthode indicative (échantillonnage passif) », 65 p., 2010.
- [28] FD X43-070-3 ; Décembre 2008 ; Qualité de l'air - Guide pratique pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 3 : estimation des incertitudes sur les mesurages de benzène réalisés sur site par tube à diffusion suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse

5. LISTE DES ANNEXES

Annexes	titres
Annexe 1	Caractéristiques nécessaires pour chacun des différents éléments d'un préleveur actif utilisé dans le cadre de la surveillance du benzène
Annexe 2	Liste de matériels utilisés dans les préleveurs actuellement en service au sein du dispositif français
Annexe 3	Liste non-exhaustive de matériels pouvant être utilisés pour le contrôle métrologique des préleveurs actifs

ANNEXES

Annexe 1 : Caractéristiques nécessaires pour chacun des différents éléments d'un préleveur actif utilisé dans le cadre de la surveillance du benzène

Les caractéristiques nécessaires pour chacun des différents éléments qui composent un préleveur actif sont détaillées dans les paragraphes qui suivent et une liste de matériels utilisés dans les préleveurs actuellement en service au sein du dispositif français est donnée dans l'Annexe 2.

N.B. : Il est recommandé d'indiquer sur la façade du préleveur le sens de mise en place des cartouches de prélèvement par une sérigraphie.

A.1.1. Electrovanne

Il est important de veiller au choix du matériau constitutif du corps de l'électrovanne, des membranes et des raccords d'entrée et de sortie. Les phénomènes de dégazage des matières plastiques pouvant être important, il est obligatoire d'utiliser des électrovannes dont les parties en contact avec l'air à prélever sont réalisées dans un matériau ne produisant, au minimum pas de pollution en benzène et permettant de respecter les critères donnés au paragraphe 2.4. de ce document « Tests de réception métrologique » (ex. : Téflon, inox).

Le nombre et le type d'électrovannes à intégrer dans le préleveur va dépendre du mode de fonctionnement et de l'isolement requis pour les cartouches avant et après exposition. Ainsi si les cartouches sont déposées juste avant le début du prélèvement et récupérées juste à la fin du prélèvement et que la durée comprise entre le dépôt de la cartouche et le démarrage du prélèvement additionnée à la durée comprise entre la fin du prélèvement et la récupération de la cartouche est inférieure à 8 heures, l'isolement complet des cartouches n'est pas nécessaire et ainsi seules la ou les électrovannes placées après les cartouches d'adsorbant sont nécessaires. En revanche, si les cartouches restent en place pendant plus de 8 heures dans le préleveur avant ou après l'exposition, il est nécessaire d'isoler celles-ci de l'environnement ambiant. Dans ce cas, il sera obligatoire de placer des électrovannes d'isolement en amont des cartouches de prélèvement.

N. B. : La limite de 4 heures a été convenue par rapport à un calcul théorique prenant en compte un débit d'échantillonnage passif de $0,7 \text{ NmL.min}^{-1}$ et une concentration en benzène maximale de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ soit un apport estimé en benzène inférieur à 10 ng. La détermination expérimentale de la limite maximale fera l'objet d'une étude par le LCSQA et d'un addendum au présent document.

En fonction du mode de fonctionnement du préleveur, différents types d'électrovannes pourront être utilisées :

- pour les préleveurs fonctionnant en mode alternatif sur deux cartouches en parallèle, une ou deux électrovannes 3 voies sont requises (voir Figure A.1.1b) ;

- pour les préleveurs fonctionnant avec plusieurs voies de prélèvements distinctes, il faudra autant d'électrovannes tout ou rien que de voies de prélèvement et éventuellement des vannes 3 voies si le RDM et la pompe sont communs aux différentes voies de prélèvement (voir Figure A.1.1a).

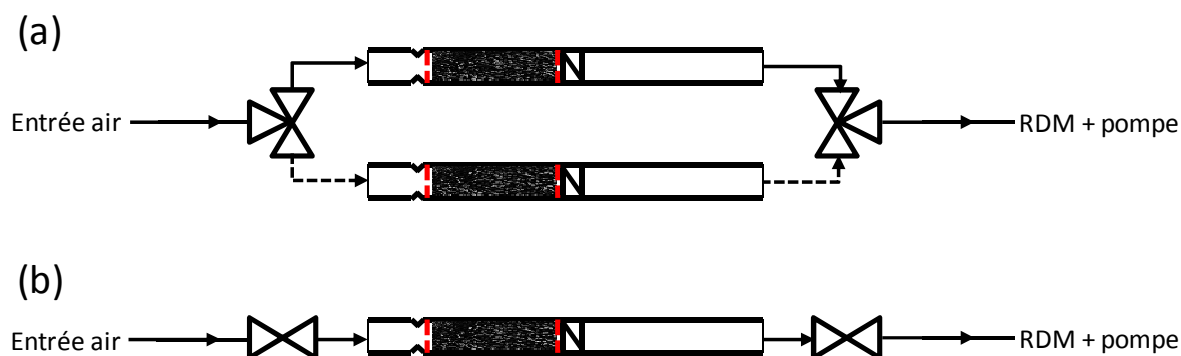


Figure A.1.1 : Schéma de fonctionnement des préleveurs actifs. (a) Préleveur séquentiel (2 cartouches en parallèle). (b) Préleveur à une voie de prélèvement

Dans le cas des préleveurs effectuant un prélèvement séquentiel sur deux tubes, la fréquence de basculement de la vanne 3 voies va être importante (10 fois par heure en moyenne), il est donc important de vérifier la résistance dans le temps de l'électrovanne choisie. Aussi il conviendra de s'assurer auprès du fournisseur que l'électrovanne peut supporter 100 000 cycles (durée de vie minimale pour une utilisation en continu du préleveur pendant une année).

A.1.2. Régulateur de débit massique (RDM)

Le RDM est positionné en fin de circuit fluide, juste devant la pompe évitant ainsi la contamination de l'air échantillonné. Le RDM choisi doit permettre au minimum de réaliser un prélèvement à un débit de $10 \pm 1 \text{ NmL.min}^{-1}$. Pour cette raison il est recommandé de ne pas utiliser de RDM dont le débit nominal maximal serait inférieur à 10 NmL.min^{-1} ou supérieur à 110 NmL.min^{-1} (fonctionnement optimal d'un RDM sur une plage 10-90% de la valeur nominale). Il convient également de vérifier que les matériaux utilisés pour les raccords fluidiques ainsi que pour les joints d'étanchéité soient des matériaux qui, au minimum, ne produisent pas de pollution en benzène et permettent de respecter les critères donnés au paragraphe 3 « Tests de réception métrologique » dans le chapitre « essais de réception métrologique ». Il conviendra par exemple d'utiliser des RDM dont les raccords d'entrée et de sortie sont en acier inoxydable, le corps en acier inoxydable ou en aluminium anodisé et les joints en Viton ou en Kalrez.

A.1.3. Pompe

La pompe est placée en fin de circuit fluidique. Compte-tenu des débits de prélèvement et perte de charges attendus, une pompe à membrane est suffisante. Afin de s'affranchir des fluctuations inhérentes à ce type de pompe, il pourra être nécessaire d'ajouter un volume mort entre la sortie du RDM et l'entrée de la pompe. Pour cela, il est possible d'utiliser un serpentin de tube (de volume $0,10 \pm 0,05$ L) ou une cartouche de filtre poussières (type filtre jetable Parker-Balston). Il faudra néanmoins veiller à ce que le matériau constitutif de ces éléments ne soit pas trop souple pour éviter qu'il ne s'écrase sous l'effet de l'aspiration. A ce niveau du préleveur, il est conseillé d'utiliser des matériaux qui, au minimum, ne produisent pas de pollution en benzène et permettent de respecter les critères donnés au paragraphe 2.4.2 de ce document (possibles phénomènes de dégazage et rétrodiffusion notamment si la pompe subit une élévation de température durant son fonctionnement).

A.1.4. Tubes et raccords de connexion

Afin d'éviter l'adsorption des COV dans les tubulures et raccords en contact direct avec l'air échantillonné, les matériaux à mettre en œuvre en amont des cartouches de prélèvement et du RDM doivent être les plus inertes possibles. Les matériaux de la liste ci-dessous sont donc à utiliser :

- l'acier inoxydable électropoli (inox 316) ;
- le PFA (perfluoroalkoxy) ;
- le Téflon ou PTFE (polytétrafluoroéthylène).

Le diamètre des tubes et des raccords a une influence directe sur le temps de résidence des espèces dans le préleveur. Pour le prélèvement des BTEX, les tubulures du préleveur pourront aussi bien être en diamètre $\frac{1}{8}$ de pouce, 3-6 mm ou encore 4-6 mm. Le diamètre 3-6 mm sera préféré aux autres car il présente l'avantage de réduire le volume mort tout en ayant un diamètre extérieur compatible avec celui des tubes de prélèvement. Pour s'affranchir au mieux des phénomènes de dégazage et de rétrodiffusion des COV, il est conseillé d'utiliser les mêmes matériaux que ceux cités ci-dessus pour les tubulures situées en aval du RDM.

Pour les joints qui assurent l'étanchéité entre le dispositif de prélèvement et les tubes d'échantillonnage, les matériaux à utiliser sont le Viton ou le Téflon.

N. B. : Si lors de la réception de raccords ou de joints neufs, ceux-ci sont lubrifiés, il convient de les nettoyer avant utilisation (passage dans un bain à ultrasons).

A.1.5. Dispositifs de protection

Les cartouches de prélèvement contiennent un adsorbant qui peut être pulvérulent. Il convient ainsi de protéger les électrovannes et le RDM d'un éventuel encrassement par ces particules. Pour cela, il est conseillé de placer à la sortie des cartouches d'adsorbant des filtres en Téflon ou en acier inoxydable. Si le choix se porte sur des filtres Téflon (type filtre de seringue), la dimension des pores devra être de $0,20 \pm 0,02 \mu\text{m}$ et le diamètre du filtre de 50 mm environ. De plus, dans ce cas, il faudra veiller à les changer régulièrement (filtres jetables). Si le choix s'est porté sur des filtres en-té en acier inoxydable (type fritté en acier inoxydable), la dimension des pores devra être inférieure ou égale à $7 \mu\text{m}$ et il faudra procéder à un nettoyage régulier de ces éléments (aux ultrasons par exemple).

A.1.6. Système de pilotage – Enregistrement des données

Afin de gérer les différents paramètres de prélèvement, il est nécessaire d'utiliser un système de pilotage des différents événements (démarrage, arrêt, basculement des électrovannes, etc.) et de réglage des paramètres de fonctionnement (débit, durée de prélèvement, choix de la voie de prélèvement, etc.). Ce système pourra par exemple être directement intégré au préleveur sur une carte électronique dédiée ou un sous-ensemble commercial (carte de pilotage, microcontrôleur) avec une interface logiciel soit directement accessible depuis le préleveur (clavier et écran) soit depuis une connexion à distance (PC, Ethernet, etc.). Idéalement, le logiciel permettra de choisir la valeur de débit, la durée de prélèvement, l'heure de début de prélèvement, délai entre deux prélèvements successifs, etc. Par ailleurs, au minimum pour les préleveurs pour lesquels les mesures de débits avant et après le prélèvement sont décalées, il est conseillé de disposer d'un module permettant d'enregistrer la mesure instantanée du débit durant le prélèvement (par récupération de la tension électrique effective au niveau du RDM) ou de procéder à l'enregistrement du volume total de prélèvement afin par exemple d'éliminer un arrêt du préleveur en cours de séquence (coupure électrique).

A.1.7. Alimentation électrique

D'une façon générale et pour plus de commodité, il convient de veiller à ce que chacun des éléments constitutifs du préleveur nécessitant une alimentation électrique (RDM, électrovane, pompe, contrôleur, etc.), soient alimentés par la même tension (12V, 24V, etc.). Si ce n'est pas le cas, l'utilisation d'une alimentation à découpage peut être une solution alternative. Dans le cas où les différents éléments seraient alimentés par de la basse tension, il conviendra d'utiliser un transformateur de puissance appropriée.

L'utilisation de tous ces éléments électriques amène généralement des pertes par diffusion thermique qui conduisent à une élévation de température conséquente à l'intérieur du préleveur. Il peut ainsi être nécessaire d'utiliser en complément un ventilateur permettant d'abaisser la température interne. Compte-tenu de la diminution du volume de claquage des cartouches avec une augmentation de température au-delà de 27°C , la plus grande vigilance est de rigueur pour les préleveurs dont les cartouches de prélèvement sont situées à l'intérieur même du châssis de montage.

Annexe 2 : Liste de matériels utilisés dans les préleveurs actuellement en service au sein du dispositif français

Tableau A.2.1 : Exemple de matériels pouvant être intégrés dans la conception des préleveurs actifs pour la surveillance réglementaire du benzène

Matériel	Fournisseur	Référence	Prix indicatif au 01/01/14 (€ HT)
Tube –en acier inoxydable 1/4"	Sigma-Aldrich	21822-U	27,55
Capuchon laiton 1/4" type Swagelok	Swagelok	B-400-C	2,00
Ecrou laiton 1/4" type Swagelok	Swagelok	B-402-1	0,60
Ferrule Téflon 1/4" type Swagelok	Swagelok	T-403-1	1,80
Ensemble écrou – capuchon - ferrule PTFE type Swagelok	Sigma-Aldrich	23094-U	8,10
Filtre jetable type Balston	Parker	A9933-11	NC
Raccord rapide acier inoxydable Ultra-Torr 1/4"	Swagelok	SS-4-UT-9	51,00
Unité de filtration Millex - FG 50 mm 0,2µ PTFE (filtre seringue)	Millipore	SLFG05010	10,60
Filtre en ligne 7 µm - Raccords 1/4"	Swagelok	SS-4F-7	64,20
Filtre en Té 7 µm - Raccords 1/4"	Swagelok	SS-4TF-7	98,10
Filtre en Té 0,5 µm - Raccords 1/4"	Swagelok	SS-2TF-05	98,10
Régulateur de débit massique - 30 NmL/min	ALTO Instruments	GSC-A2SA-FF21	990,00

Matériel	Fournisseur	Référence	Prix indicatif au 01/01/14 (€ HT)
Régulateur de débit massique – gamme spécifique client jusqu'à 600 NmL/min	ALTO Instruments	GSC-A9SA-FF21	1175,00
Régulateur de débit massique - 20 NmL/min	Bronkhorst	F-201-CV-020	1153,00
Microcontrôleur 24V - 12 entrées - 6 sorties	ADI	XLE001	388,00
Microcontrôleur 24V - 24 entrées - 16 sorties - 2 analogiques	ADI	I3A12X20B05-SOHF	464,00
Pompe à membrane 230V	KNF Neuberger	N86KN.18-K	262,70
Alimentation 30W	Radiospares	S82K-03024	177,00
Châssis 4U 19"	Macquart & Cie / Transrack	22162	103,13
Châssis 4U 19"	Macquart & Cie / Transrack	862071	153,58
Electrovanne 2 voies	Bürkert	223542	75,00
Electrovanne 3 voies	Bürkert	0330-T-04,0-AA-MS-NM82-024	114,00
Electrovanne 3 voies avec embase Téflon	TEI	8573	722,00
Electrovanne 3 voies corps et membrane en PTFE	BioChem fluidics	100T3-S61 24VDC 0211112	130,00
Electrovanne tout ou rien Asco Joucomatic	CIR	SCG225B008T	80,00

NC : Non-communicué

Annexe 3 : Liste non-exhaustive de matériels pouvant être utilisés pour le contrôle métrologique des préleveurs actifs

Tableau A.3.1 : Pompe à vide pour le contrôle de l'étanchéité

Fabricant	Référence	Type	Prix indicatif au 01/01/14 (€ HT)
Kartell (Revendeur Labotienda)	45001399	Manuelle avec manomètre	138,45

Tableau A.3.2 : Débitmètres massiques ou volumique pouvant être utilisés pour des mesures de débit dans la gamme autour de 10 mL.min⁻¹

Fabricant	Référence	Type	Prix indicatif au 01/01/14 (€ HT)
Bios International	DryCal ML-800-10	Volumique	25000,00
Bios International	DryCal ML-500-10	Volumique	14000,00
Bios International	Definer 220-L	Volumique	2800,00
Bios International	DryCal ML-800-3	Volumique	30000,00
Brooks	SLA5860	Massique	1340,00
Agilent	ADM3000	Massique	650,00
Bronkhorst	F-111B-020	Massique	1015,00 (débitmètre seul) 1570,00 (système complet)



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org