



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



### Surveillance du benzène

### Développement de matériaux de référence de BTEX sur tubes - Exercice d'intercomparaison

NOVEMBRE 2011  
Convention : 2200460202

*Carine Fallot, Claire Kaiser, Christophe  
Sutour, Tatiana Macé (LNE)  
Laura Chiappini, Sébastien Fable,  
Eva Leoz (INERIS)*



**LNE**

Le progrès, une passion à partager



## PREAMBULE

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

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

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

**LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE  
ET D'ESSAIS**

**Pôle Chimie et Biologie**

**Assistance aux AASQA pour les calculs  
d'incertitude**

**Claire KAISER  
Carine FALLOT  
Christophe SUTOUR  
Tatiana MACE**

**Convention : 2200460202**

**Novembre 2011**

**INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET  
DES RISQUES**

**DIRECTION DES RISQUES CHRONIQUES**

**Unités**

**Chimie, métrologie, essais  
et Sources et Emissions**

**Assistance aux AASQA pour les calculs  
d'incertitude**

**Laura CHIAPPINI  
Sébastien FABLE  
Eva LEOZ**

**Programme 2011  
DRC-12-118186-00453A**

**Novembre 2011**

## RESUME

Les Matériaux de Référence (MR) permettent d'assurer la traçabilité des mesures et de valider les méthodes analytiques. En 2010, il avait été constaté qu'il n'existait pas de matériaux de référence, en France, disponibles pour la mesure du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes (BTEX) en air ambiant par prélèvement sur tubes de Carbograph 4, Carbopack B et Carbograph X.

C'est pourquoi, dès 2010, le LNE avait proposé de développer une méthode de chargement de tubes en BTEX à partir d'un mélange gazeux de référence gravimétrique en bouteille (MR gazeux), afin de pouvoir disposer de matériaux de référence de BTEX sur tubes d'adsorbant pouvant être ensuite utilisés notamment pour l'étalonnage des systèmes analytiques et pour l'évaluation des performances des laboratoires à l'analyse des prélèvements de BTEX sur tubes.

Par conséquent, l'objectif final est de disposer des tubes chargés suivants :

- ✓ Tubes actifs de type Carbopack X chargés en BTEX,
- ✓ Tubes passifs de type Radiello – Carbograph 4 chargés en BTEX,
- ✓ Tubes passifs de type Carbopack B chargés en BTEX.

### ***L'étude menée en 2011 a porté dans un premier temps sur de nouveaux essais menés avec le NPL (laboratoire de métrologie anglais) afin de valider la procédure de chargement des BTEX.***

La comparaison faite avec le NPL en 2010 avait conduit à des écarts relatifs importants entre les masses chargées par le LNE et par le NPL. Après des recherches, l'explication venait du fait que le NPL appliquait une double correction de la température sur le débit du mélange gazeux servant au chargement des tubes. De nouveaux essais de comparaison ont été réalisés en 2011. Pour les tubes chargés par le NPL et analysés par le LNE, ils ont montré des écarts relatifs plus faibles (de 1 à 4% selon les composés) entre les masses chargées par le NPL et celle analysées par le LNE par rapport aux résultats de la première comparaison (6 à 9%).

En revanche, pour les tubes chargés par le LNE et analysés par le NPL, ce problème de double correction n'a pas permis d'expliquer les écarts importants entre les masses chargées par le LNE et les masses analysées par le NPL qui sont de 6 à 13% selon les adsorbants et les composés. Ces écarts pourraient s'expliquer par les méthodes d'étalonnage différentes entre le NPL et le LNE : en effet, le système analytique du NPL est étalonné avec des tubes chargés par voie liquide, alors que celui du LNE est étalonné avec des tubes chargés par voie gazeuse.

Néanmoins, il est à noter que le LNE organise actuellement une comparaison européenne dans le cadre d'EURAMET sur cette problématique. Des tubes ont été chargés par le LNE et par le VSL (laboratoire de métrologie hollandais) avec des BTEX à la fin de l'année 2011 et sont en cours d'analyse par différents laboratoires de métrologie européens (METAS en Suisse, le NPL en Angleterre et le JRC en Italie). Les résultats seront disponibles au cours du second semestre 2012.

### ***Dans un second temps, le LNE a organisé une campagne d'intercomparaison afin de tester l'aptitude des laboratoires à analyser différents types de tubes (passifs et actifs) susceptibles d'être utilisés par les AASQA pour effectuer leurs prélèvements.***

Le LNE a réalisé une série de chargement de tubes (Carbograph 4, Carbopack B et X) par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques du LNE en mettant en œuvre la méthode développée au cours de l'année 2010.

L'INERIS a réalisé l'autre série de chargement en chambre d'exposition à une concentration en BTEX constante, maîtrisée et contrôlée (par analyseur en continu) afin de mimer au mieux un prélèvement passif et de fournir aux laboratoires des matériaux d'essais aussi proches que possible des tubes prélevés par diffusion.

***Les résultats de l'intercomparaison portant sur l'analyse des tubes chargés par le LNE*** montrent que sur les sept laboratoires, seul le laboratoire A présente des résultats très significativement différents des masses chargées sur les tubes pouvant aller jusqu'à des écarts relatifs entre les masses analysées et les masses chargées de 100 % : ceci pourrait s'expliquer par une limite de détection trop élevée par rapport aux masses à analyser, et ce quelque soit l'adsorbant. Cependant, ceci pourrait également provenir d'un problème au niveau de la méthode d'analyse ou d'étalonnage.



Le second porte sur l'ensemble des composés (benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène et m-xylène).

Benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène								
Laboratoire	Tubes chargés par le LNE						Tubes Radiello (Carbograph 4) chargés par l'INERIS	
	Carbograph 4		Carbopack B		Carbopack X		Résultats satisfaisants	
	Résultats satisfaisants		Résultats satisfaisants		Résultats satisfaisants		Résultats satisfaisants	
	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non
A		X		X		X		X
B	X		X		X		X	
C		X		X	X			X
D	X		X		X		X	
E		X		X	X		X	
F	X		X		X		X	
G		X	X		X		X	
H	-	-	-	-	-		X	

***Au vu de l'ensemble des résultats obtenus (comparaison bilatérale avec le NPL et comparaisons françaises menées en 2009, 2010 et 2011), la méthode de chargement des tubes d'adsorbant peut être validée.***

***En conséquence, le LNE est en mesure de mettre à disposition, des laboratoires d'analyse, des matériaux de référence de BTEX sur tubes contenant différents types d'adsorbant (Carbopack B et X, Carbograph 4) pour des masses de BTEX inférieures à 2000 ng.***

## SOMMAIRE

<b>1.</b>	<b>CONTEXTE.....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS .....</b>	<b>1</b>
<b>3.</b>	<b>OBJECTIF DE L'ETUDE.....</b>	<b>2</b>
<b>4.</b>	<b>CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS ADSORBANTS .....</b>	<b>3</b>
<b>5.</b>	<b>DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT DES TUBES.....</b>	<b>3</b>
5.1	PRINCIPE .....	3
5.2	METHODE DE CONDITIONNEMENT DES TUBES AVANT ET APRES LEUR CHARGEMENT.....	4
5.3	DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT.....	4
5.4	CALCUL DE LA MASSE DE CHAQUE COMPOSE CHARGE.....	5
5.5	INCERTITUDE SUR LA MASSE DE COMPOSE CHARGE .....	6
<b>6.</b>	<b>DESCRIPTION DU SYSTEME ANALYTIQUE UTILISE POUR L'ANALYSE DES BTEX .....</b>	<b>6</b>
6.1	PRINCIPE .....	6
6.2	DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT .....	7
<b>7.</b>	<b>ESSAIS COMPLEMENTAIRES POUR LA VALIDATION DU CHARGEMENT DES TUBES DE BTEX.....</b>	<b>8</b>
7.1	OBJECTIF .....	8
7.2	CONDITIONS OPERATOIRES .....	9
7.3	RESULTATS DES TUBES CHARGES PAR LE LNE ET ANALYSES PAR LE NPL .....	10
7.4	RESULTATS DES TUBES CHARGES PAR LE NPL ET ANALYSES PAR LE LNE .....	13
7.5	CONCLUSION.....	15
<b>8.</b>	<b>ORGANISATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON .....</b>	<b>16</b>
8.1	OBJECTIF .....	16
8.2	DEFINITIONS.....	16
8.3	LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS .....	17
8.4	EXERCICE D'INTERCOMPARAISON PORTANT SUR L'ANALYSE DE TUBES CHARGES PAR LE LNE .....	17
8.5	EXERCICE D'INTERCOMPARAISON PORTANT SUR L'ANALYSE DE TUBES PASSIFS RADIELLO CHARGES PAR L'INERIS.....	33
<b>9.</b>	<b>ETUDE DE STABILITE DE MATERIAUX DE REFERENCE CHARGES EN BTEX .....</b>	<b>37</b>
9.1	OBJECTIF .....	37
9.2	MISE EN ŒUVRE .....	37
9.3	METHODE ANALYTIQUE .....	38
9.4	RESULTATS .....	39
<b>10.</b>	<b>ANNEXES .....</b>	<b>39</b>
10.1.	ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011 .....	40
10.2.	ANNEXE 2 : LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS.....	44
10.3.	ANNEXE 3 : SYSTEMES ANALYTIQUES UTILISES PAR LES LABORATOIRES.....	45
10.4.	ANNEXE 4 : METHODES D'ETALONNAGE UTILISEES PAR LES LABORATOIRES.....	46
10.5.	ANNEXE 5 : PARAMETRES ANALYTIQUES UTILISES PAR LES LABORATOIRES POUR L'ANALYSE DES TUBES.....	49
10.6.	ANNEXE 6 : INCERTITUDES ELARGIES ESTIMEES PAR LES LABORATOIRES SUR LES TUBES ANALYSES.....	51



## 1. CONTEXTE

En France, la surveillance des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) en air ambiant est réalisée par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), par prélèvement d'air ambiant sur tubes de charbon actif.

La méthode consiste à :

- ✓ Prélever l'air sur des tubes d'adsorbant par les AASQA,
- ✓ Analyser ces prélèvements par des laboratoires d'analyse pouvant être les AASQA elles-mêmes.

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

Or actuellement en France, il n'existe pas de matériaux de référence disponibles pour la mesure des BTEX en air ambiant par prélèvement passif ou actif sur tube.

C'est pourquoi le LNE a proposé de développer une méthode de chargement de tubes d'adsorbant en BTEX à partir d'un mélange gazeux de référence gravimétrique (MR) afin de pouvoir disposer de matériaux de référence de BTEX sur tubes d'adsorbant. Ils pourront ensuite être utilisés pour l'étalonnage des systèmes analytiques et pour l'évaluation des performances des laboratoires concernant l'analyse des prélèvements de BTEX sur tubes.

## 2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

***L'étude menée en 2010 a porté dans un premier temps sur le développement de la méthode d'analyse des tubes chargés en BTEX avec le nouveau chromatographe en phase gazeuse ATD 350 / Clarus 600 (Perkin-Elmer).*** Après la mise en place et l'optimisation des paramètres et des conditions opératoires, les performances métrologiques de la méthode d'analyse des tubes chargés en BTEX ont été déterminées sur ce nouvel appareil.

Les premiers essais de répétabilité et de linéarité ne conduisaient pas à des résultats satisfaisants.

Cependant, grâce aux modifications apportées au système de prélèvement et à la correction de la valeur de la longueur de la colonne paramétrée dans le Clarus 600, la répétabilité et la linéarité ont été significativement améliorées et correspondent à notre cahier des charges : la répétabilité est inférieure à 1% et le coefficient de linéarité ( $R^2$ ) est supérieur à 0,999.

***Dans un second temps, des essais ont été effectués pour déterminer la justesse de la méthode et pour pouvoir valider l'ensemble du processus (chargement et analyse).*** Ces essais ont consisté à analyser des tubes chargés en BTEX par le NPL. Les essais réalisés montraient des écarts significatifs entre les masses de BTEX certifiées par le NPL et les masses analysées par le LNE (de l'ordre de 10%). Des essais complémentaires menés au LNE n'avaient pas permis d'apporter des explications aux écarts observés entre le NPL et le LNE.

Pour poursuivre les investigations, le LNE s'était proposé d'impliquer deux autres laboratoires, à savoir le Laboratoire Interrégional de Chimie du réseau de surveillance de la qualité de l'air en Alsace (GIE-LIC) et l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS). Des tubes chargés par le LNE ont été analysés par le NPL, l'INERIS et le GIE-LIC. D'autres tubes chargés par le NPL ont été analysés par l'INERIS et le GIE-LIC.

Pour les tubes chargés par le LNE, le NPL a analysé des masses plus faibles que celles chargées par le LNE, et ce pour tous les composés (écarts relatifs allant de 3% pour le benzène à 10% pour les xylènes). Ceci confirmait donc les résultats obtenus précédemment. Concernant l'INERIS et le GIE-LIC, les écarts obtenus entre les masses chargées par le LNE et celles analysées par les deux laboratoires étaient plus faibles (globalement inférieurs à 5 %).

Pour les tubes chargés par le NPL, des écarts importants entre les masses chargées par le NPL et celles analysées par l'INERIS et le GIE-LIC ont été constatés : ces écarts étaient de l'ordre de 10 %, comme ceux obtenus entre le LNE et le NPL.

Ces essais tendaient donc à montrer que le problème se situait au niveau du NPL.

Les différents résultats ont rapidement été communiqués au NPL qui a effectué lui-même un certain nombre de vérifications.

Suite à leurs recherches, ils se sont rendus compte qu'ils appliquaient, lors du chargement, une double correction de température sur le débit du mélange gazeux passant à travers les tubes. Le NPL a déterminé que l'application de cette double correction induisait un écart de 8 à 11 % sur les masses chargées.

Il a alors recalculé les masses des tubes qu'il avait chargées. Les écarts relatifs entre les masses chargées corrigées du NPL et celles analysées par l'INERIS et le GIE-LIC ont diminué pour atteindre des valeurs globalement inférieures à 5 %.

Les différents essais réalisés ont donc conduit à identifier la cause du problème au niveau du NPL. Une fois le problème pallié, des résultats cohérents entre le NPL, le LNE, l'INERIS et le GIE-LIC ont pu être obtenus aux incertitudes près. Il est à noter que le NPL donne une incertitude de 5 % sur ses masses chargées de BTEX sur tubes.

### **3. OBJECTIF DE L'ETUDE**

L'étude menée en 2011 avait pour objectif de :

- ✓ Finaliser le développement des matériaux de référence en Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4 chargés en BTEX en réalisant de nouveaux essais avec le NPL,
- ✓ Organiser une campagne d'intercomparaison en deux étapes afin de tester la capacité des laboratoires à analyser différents types de tubes (passifs et actifs) susceptibles d'être utilisés par les AASQA pour effectuer leurs prélèvements :
  - Le LNE réalise le chargement de tubes contenant différents types d'adsorbant (Carbopack X, Carbopack B ou Carbograph 4) par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques de BTEX du LNE en mettant en œuvre la méthode développée et optimisée au cours de l'année 2010. Les laboratoires analysent ensuite les tubes de chargés en BTEX avec leur méthode d'analyse.
  - L'INERIS fournit des tubes exposés dans leur chambre d'exposition à une concentration constante, maîtrisée et contrôlée (par analyseur en continu) en BTEX. Le but est de mimer au mieux un prélèvement passif et de fournir aux

laboratoires des matériaux d'essais aussi proches que possible des tubes prélevés par diffusion.

- ✓ Mener une étude de stabilité sur les matériaux de référence de BTEX pendant une période de deux ans. Cette étude est réalisée sur des tubes de Carbopack X, de Carbopack B et de Carbograph 4 à deux masses différentes (500 et 2000 ng en benzène).

Note Le programme de travail défini pour l'année 2011 est fourni en annexe 1.

#### 4. CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS ADSORBANTS

Les trois adsorbants Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4 (250 mg) utilisés sont composés de noir de carbone graphité.

Les principales propriétés du noir de carbone graphité sont : une inactivité chimique, une bonne résistance thermique et mécanique, une hydrophobicité et une surface spécifique importante. La capacité de ce matériau à retenir l'eau (hydrophobicité) est faible, ce qui permet de prélever des volumes d'air importants sans piéger de quantités notables d'eau, et ce, même en présence de fortes humidités relatives.

Les caractéristiques de ces adsorbants sont résumées dans le tableau 1 ci-après.

Adsorbant	Composition	Force	Gamme Volatilité	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Température max (°C)	Exemples de composés pouvant être analysés
Carbopack B	Noir de carbone graphité	Intermédiaire/ faible	n-C <sub>5/6</sub> à n-C <sub>14</sub>	≈ 100	> 400	Large gamme de COV incluant cétones, alcools, aldéhydes
Carbopack X	Noir de carbone graphité	Intermédiaire	n-C <sub>5/6</sub> à n-C <sub>8</sub>	≈ 240	> 400	Hydrocarbures, BTEX
Carbograph 4	Noir de carbone graphité	-	n-C <sub>5/6</sub> à n-C <sub>14</sub>	≈ 130	400	COV et BTEX

**Tableau 1 :** Caractéristiques des tubes de Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4

#### 5. DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT DES TUBES

##### 5.1 PRINCIPE

Le chargement des tubes est réalisé en faisant circuler au travers de ces derniers préalablement conditionnés, un matériau de référence gazeux de BTEX (mélange gazeux préparé par gravimétrie) dont le débit est mesuré au moyen d'un débitmètre de précision « Molbloc ».

Ce chargement se fait par comptage du nombre de moles traversant le débitmètre « Molbloc » en un temps donné. La mesure, exprimée en mg d'azote (gaz majoritaire dans le mélange), s'affranchit de la pression et de la température.

Chaque tube est chargé après avoir suivi un cycle de nettoyage afin d'éviter toute pollution (étape de conditionnement des tubes). Le débit de chargement est fixé à 40 mL/min, débit optimisé dans les études précédentes.

## 5.2 METHODE DE CONDITIONNEMENT DES TUBES AVANT ET APRES LEUR CHARGEMENT

Il est nécessaire de disposer de matériau parfaitement « propre » pour le chargement car il faut :

- ✓ Pouvoir contrôler précisément la quantité de composés chargés sur le tube,
- ✓ Que les masses résiduelles de BTEX soient inférieures à 2 ng dans l'échantillon de blanc.

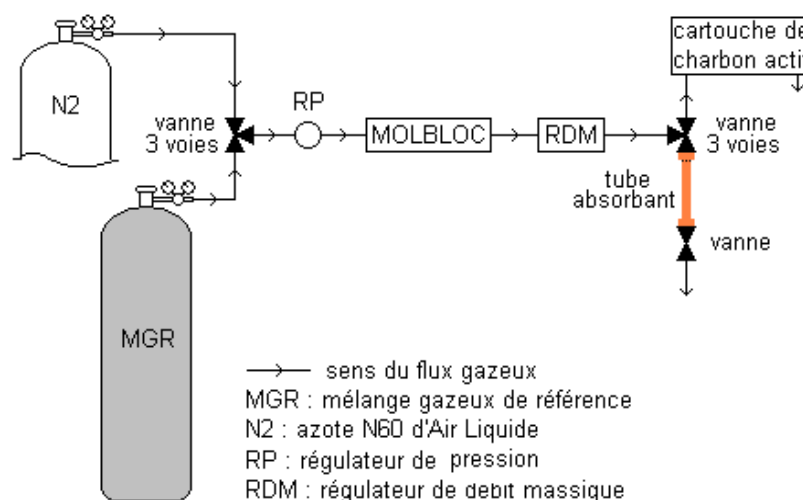
Cette phase de conditionnement des tubes est réalisée sur le GC Clarus 600 en mode « 2stagedesorb » comme pour une analyse de tube chargé en BTEX.

Lors du conditionnement, les tubes sont désorbés pendant 20 min à 400°C, et ce quel que soit l'adsorbant utilisé. Ils sont ensuite analysés deux fois chacun ou plus si nécessaire.

Ces essais permettent de conditionner les tubes et de contrôler le niveau de BTEX résiduel grâce aux chromatogrammes. Pour que le blanc soit acceptable, il faut que la quantité de BTEX soit inférieure à 2 ng.

## 5.3 DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT

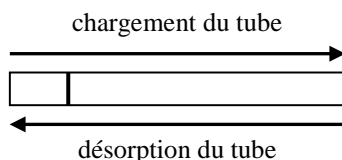
Le montage utilisé lors du chargement est schématisé sur la figure 1 ci-dessous.



**Figure 1 : Méthode de chargement des tubes**

Avant de charger les tubes, la ligne de prélèvement est balayée en azote à un débit de 40 mL/min pendant environ 1 heure, puis par le mélange gazeux de référence utilisé pour le chargement des tubes pendant également 1 heure, toujours à 40 mL/min. Le mélange gazeux de référence est fabriqué par gravimétrie au LNE.

Lors du chargement, le tube est positionné de façon à ce que l'entrée du mélange gazeux de référence se fasse par l'extrémité du tube portant l'encoche. En effet, la thermodésorption du tube (une des étapes entrant dans l'analyse des tubes par chromatographie en phase gazeuse) doit être réalisée dans le sens inverse de celui du chargement afin de faciliter la désorption des composés (cf. figure 2).



**Figure 2 : Sens de chargement et de désorption des tubes**

Une fois le chargement effectué, le tube (cf. figure 3) est déconnecté du système, fermé à l'aide de bouchons en laiton et conservé à 4°C jusqu'à son analyse.



**Figure 3 : Photo d'un tube**

#### 5.4 CALCUL DE LA MASSE DE CHAQUE COMPOSE CHARGE

Quel que soit le composé, les masses chargées sur les tubes de Carbograph 4, Carbo-pack X et Carbo-pack B se calculent de la façon suivante :

$$m_c = C_c \times \frac{M_c \times (m_g + dm_g - (E_{mb} \times m_g))}{M_{N_2}} + R + S + B \quad (1)$$

Avec :

$m_c$	la masse de composé chargée sur le tube (g)
$C_c$	la concentration du composé dans le matériau de référence gazeux (mol/mol)
$M_c$	la masse molaire du composé adsorbé (g/mol)
$m_g$	la masse du matériau de référence gazeux mesurée avec le débitmètre Molbloc (g)
$dm_g$	l'effet opérateur, correction de 0 mg associée à une incertitude sur le temps de 0,75 s soit 0,6 mg pour un débit de 40 mL/min (débit massique de 0,8321 mg/s) (g)
$E_{mb}$	l'erreur de justesse du débitmètre Molbloc (%)
$M_{N_2}$	la masse molaire de l'azote (g/mol)
$R$	la reproductibilité de la méthode
$S$	la stabilité de la masse de composé chargé sur les tubes au cours du temps
$B$	la concentration résiduelle de composé (blanc)

## 5.5 INCERTITUDE SUR LA MASSE DE COMPOSE CHARGE

L'incertitude associée au chargement des tubes est calculée en utilisant la loi de propagation des incertitudes décrite dans la norme NF ENV 13005. Elle s'écrit de la façon suivante :

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

Avec :

$U_{mc}$	l'incertitude-type associée à la masse de composé adsorbé sur le tube,
$x_i$	les différentes variables,
$u(x_i)$	l'incertitude-type associée aux différentes variables,
$u(x_i, x_j)$	la covariance entre les différentes variables.

L'incertitude sur la masse de chaque composé adsorbé tient compte :

- ✓ Des sources d'incertitudes intervenant lors du chargement du tube,
- ✓ Des sources d'incertitudes liées à la reproductibilité, à la stabilité et au blanc qui n'interviennent pas dans le calcul de la masse adsorbée.

Les différentes variables étant indépendantes les unes des autres, le facteur de covariance n'intervient pas dans le calcul.

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

$$u_{m_c}^2 = \left( \frac{M_c \cdot (m_g + dm_g - (E_{mb} \cdot m_g))}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(C_c) + \left( \frac{C_c \cdot (m_g + dm_g - (E_{mb} \cdot m_g))}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(M_c) \\ + \left( \frac{C \cdot M_c \cdot (1 - E_{mb})}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(m_g) + \left( \frac{C \cdot M_c}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(dm_g) + \left( -\frac{C \cdot M_c \cdot m_g}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(E_{mb}) \quad (3) \\ + \left( -\frac{C_c \cdot M_c \cdot (m_g + dm_g - (E_{mb} \cdot m_g))}{M_{N_2}^2} \right)^2 \times u^2(M_{N_2}) + u^2(R) + u^2(S) + u^2(B)$$

## 6. DESCRIPTION DU SYSTEME ANALYTIQUE UTILISE POUR L'ANALYSE DES BTEX

### 6.1 PRINCIPE

L'analyse des tubes chargés en BTEX est réalisée à l'aide d'un thermodésorbeur TurboMatrix ATD 350 couplé à un chromatographe en phase gazeuse CLARUS 600 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) Perkin-Elmer (cf. figure 4).



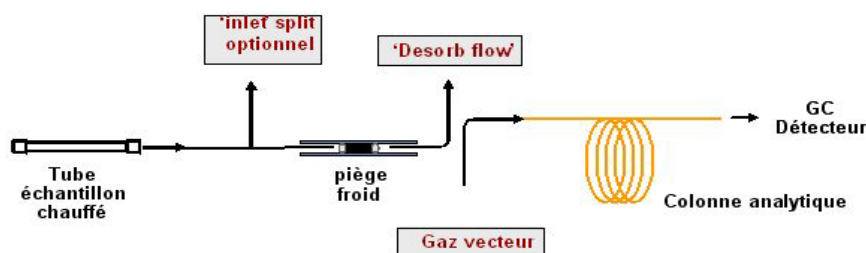
**Figure 4 :** Photo de l'ATD 350 / Clarus 600

## 6.2 DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT

### 6.2.1 Désorption thermique

La désorption des tubes échantillons est réalisée dans l'ATD en deux étapes.

Dans un premier temps, le tube échantillon chauffé subit une désorption primaire pendant laquelle un flux d'hélium est utilisé pour désorber les COV adsorbés sur le tube et les transférer vers un piège froid ou trap (cf. figure 5).



**Figure 5 :** Désorption primaire

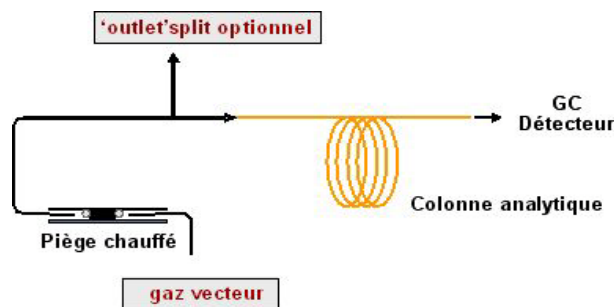
Le piège froid permet de refocaliser les COV sur une faible épaisseur. Un débit de désorption (desorb flow) et une division optionnelle du débit à l'entrée du piège (inlet split) permettant de diluer la masse d'échantillon arrivant sur le piège sont appliqués sur le tube.

Le flux qui passe à travers le tube est alors la somme du débit à l'entrée du piège (inlet split) et du débit de désorption à travers le piège (desorb flow).

Le pourcentage de composés qui atteint le piège se calcule de la manière suivante :

$$\% = \frac{\text{débit} \cdot \text{de} \cdot \text{désorption}}{\text{débit} \cdot \text{à} \cdot \text{travers} \cdot \text{le} \cdot \text{tube}} \times 100 = \frac{\text{débit} \cdot \text{de} \cdot \text{désorption}}{\text{inlet} \cdot \text{split} + \text{débit} \cdot \text{de} \cdot \text{désorption}} \times 100 \quad (4)$$

Le piège froid subit ensuite une désorption secondaire durant laquelle le gaz vecteur balaie le piège dans le sens inverse de celui de son chargement (cf. figure 6). Lors de cette étape, le piège initialement froid est chauffé très rapidement à haute température afin de transférer les COV vers la colonne chromatographique.



**Figure 6 : Désorption secondaire**

L'ajout d'une division de débit à la sortie du piège (outlet split) permet à la fois de diminuer la masse de composé allant au détecteur, mais également d'augmenter le débit à travers le piège favorisant ainsi l'efficacité du processus de désorption.

Le flux qui passe à travers le piège chauffé correspond à la somme du débit dans la colonne et du débit à la sortie du piège (outlet split).

Le pourcentage de composés qui passe dans la colonne depuis le piège se calcule de la manière suivante :

$$\% = \frac{\text{débit} \cdot \text{dans} \cdot \text{la} \cdot \text{colonne}}{\text{débit} \cdot \text{à} \cdot \text{travers} \cdot \text{le} \cdot \text{piège}} \times 100 = \frac{\text{débit} \cdot \text{dans} \cdot \text{la} \cdot \text{colonne}}{\text{débit} \cdot \text{dans} \cdot \text{la} \cdot \text{colonne} + \text{outlet} \cdot \text{split}} \times 100 \quad (5)$$

En combinant les équations (4) et (5), nous obtenons la masse de composés atteignant réellement le détecteur après les deux désorptions :

$$\%_{\text{réel}} = \frac{\text{débit} \cdot \text{de} \cdot \text{désorption}}{\text{inlet} \cdot \text{split} + \text{débit} \cdot \text{de} \cdot \text{désorption}} \times \frac{\text{débit} \cdot \text{dans} \cdot \text{la} \cdot \text{colonne}}{\text{débit} \cdot \text{dans} \cdot \text{la} \cdot \text{colonne} + \text{outlet} \cdot \text{split}} \times 100 \quad (6)$$

## 6.2.2 Séparation chromatographique

Les composés désorbés du tube puis du piège sont envoyés, via une ligne de transfert, en tête de colonne chromatographique. Là ils sont séparés en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne.

## 6.2.3 Détection

La détection est réalisée par ionisation de flamme (FID). Les composés poussés par le gaz vecteur sont ionisés au contact de la flamme air-H<sub>2</sub> et collectés sur deux électrodes. Le signal électrique produit entre les deux électrodes est alors proportionnel au nombre d'atomes de carbone.

## 7. ESSAIS COMPLEMENTAIRES POUR LA VALIDATION DU CHARGEMENT DES TUBES DE BTEX

### 7.1 OBJECTIF

Les différents essais menés au cours de l'étude de 2010 ont permis de révéler des écarts importants entre les masses de BTEX chargées au LNE et celles chargées par le NPL. Après recherche, le NPL s'est rendu compte qu'il appliquait, lors du chargement, une double correction de la température sur le débit du mélange gazeux



passant à travers les tubes. Selon les calculs, cette erreur induisait un écart de 8 à 11% sur les masses chargées.

Suite à cette explication et pour vérifier que la correction apportée résolvait les écarts observés précédemment, il a été décidé de procéder à une nouvelle comparaison entre le LNE et le NPL. De nouveaux chargements de tubes (Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4) contenant des BTEX ont été effectués par le LNE. Elles ont ensuite été envoyées au NPL pour analyse. Réciproquement, le NPL a chargé et envoyé des tubes au LNE afin de permettre une comparaison des résultats.

## 7.2 CONDITIONS OPERATOIRES

### Tubes chargés par le LNE :

Le LNE a chargé trois séries de 10 tubes contenant des adsorbants différents (Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4) à une valeur cible en BTEX de 500 ng. Tous les tubes ont été chargés avec le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0047 dont les concentrations des constituants sont les suivantes :

- [benzène] :  $375,0 \pm 1,6$  nmol/mol
- [toluène] :  $376,7 \pm 1,6$  nmol/mol
- [éthylbenzène] :  $322,7 \pm 1,4$  nmol/mol
- [m-xylène] :  $368,0 \pm 1,5$  nmol/mol
- [o-xylène] :  $366,9 \pm 1,5$  nmol/mol

Chacune des trois séries (Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4) chargées par le LNE a été analysée par le NPL.

### Tubes chargés par le NPL :

Le NPL a chargé deux séries de 10 tubes contenant des adsorbants différents (Carbopack B et Carbograph 4) à une valeur cible en BTEX de 450 ng. Le chargement a été réalisé en gaz avec un mélange gazeux de référence de BTEX à 250 nmol/mol environ pour tous les composés et à un débit de 50 mL/min.

Les 10 tubes de Carbopack B et les 10 autres de Carbograph 4 chargés par le NPL ont été analysés par le LNE sur le Clarus 600 (chromatographe en phase gazeuse) couplé avec un ATD 350. Les paramètres analytiques pour l'ATD 350 en mode « 2-stage desorb » sont décrits dans le tableau 2 ci-après.

Température (°C)		Durée (min)		Options		Pneumatics (mL/min)	
Tube	350 ou 370	Desorb 1	20	Inlet Split	YES	Inlet Split	30
Transfert Line	220	Trap hold	17,5	Outlet Split	YES	Outlet Split	30
Valve	215	Cycle	2	Injection	2	Desorb 1	60
Trap Low	-30	Desorb 2	1			Column	2,5
Trap High	325	Purge	1			Desorb 2 / Column	2,5
Trap Rate	40°C/s						

**Tableau 2 : Paramètres analytiques pour l'ATD 350 en mode « 2-stage desorb »**

Les paramètres du Clarus 600 (chromatographe en phase gazeuse) sont les suivants :

- Temps d'analyse total : 17,50 min

- Température du four :  
Température initiale 30°C,  
20°C/min jusqu'à 60°C pendant 8 min,  
10°C/min jusqu'à 110°C,  
20°C/min jusqu'à 170°C.
- Détecteur FID :  
Température : 250 °C  
Débit d'air : 450 mL /min  
Débit d'H<sub>2</sub> : 45 mL/min

### 7.3 RESULTATS DES TUBES CHARGES PAR LE LNE ET ANALYSES PAR LE NPL

Les masses déterminées par le NPL suite à l'analyse des tubes chargés par le LNE sur les trois adsorbants sont disponibles dans les tableaux 3 à 5 suivants. L'écart relatif entre la valeur analytique fournie par le NPL et la masse gravimétrique de référence du LNE a été calculé.

#### 7.3.1 Résultats des analyses pour le Carbo-pack X

BENZENE			TOLUENE		
Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)	Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)
499,8	470,49	-5,9%	592,3	548,40	-7,4%
500,9	463,19	-7,5%	593,5	541,16	-8,8%
500,0	472,17	-5,6%	592,4	552,07	-6,8%
499,9	472,40	-5,5%	592,3	552,47	-6,7%
500,5	464,23	-7,2%	593,0	543,50	-8,3%
499,8	472,89	-5,4%	592,3	550,29	-7,1%
500,9	464,87	-7,2%	593,5	543,73	-8,4%
499,8	468,28	-6,3%	592,2	548,15	-7,4%
500,5	462,41	-7,6%	593,1	541,29	-8,7%
503,2	475,95	-5,4%	596,2	556,56	-6,6%
ETHYLBENZENE			M-XYLENE		
Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)	Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)
584,6	524,12	-10,3%	666,7	601,03	-9,9%
585,8	518,74	-11,4%	668,0	594,02	-11,1%
584,8	529,67	-9,4%	666,9	605,79	-9,2%
584,6	529,88	-9,4%	666,7	606,73	-9,0%
585,3	521,62	-10,9%	667,5	598,00	-10,4%
584,6	526,99	-9,9%	666,7	603,34	-9,5%
585,8	522,41	-10,8%	668,1	598,73	-10,4%
584,6	526,71	-9,9%	666,6	604,79	-9,3%
585,4	519,66	-11,2%	667,6	595,10	-10,9%
588,5	534,13	-9,2%	671,1	612,81	-8,7%

**Tableau 3 : Résultats obtenus par le NPL pour les tubes de Carbo-pack X chargés par le LNE**

O-XYLENE		
Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)
664,7	604,38	-9,1%
666,1	595,84	-10,5%
664,9	608,10	-8,5%
664,7	608,88	-8,4%
665,5	599,84	-9,9%
664,7	606,93	-8,7%
666,1	600,53	-9,8%
664,6	605,68	-8,9%
665,6	597,04	-10,3%
669,1	614,32	-8,2%

**Tableau 3 (suite) : Résultats obtenus par le NPL pour les tubes de Carbo-pack X chargés par le LNE**

Quels que soient le composé et le tube analysés, les résultats montrent que les masses analysées par le NPL sont plus faibles que celles chargées par le LNE. Pour le benzène, les écarts relatifs avoisinent les 6 - 7 % tandis que pour l'éthylbenzène et les xylènes, ils se situent entre 9 à 11 %.

### 7.3.2 Résultats des analyses pour le Carbo-pack B

BENZENE			TOLUENE		
Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)	Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)
500,8	463,04	-7,5%	593,4	538,61	-9,2%
500,8	460,90	-8,0%	593,4	537,13	-9,5%
500,8	460,29	-8,1%	593,4	537,02	-9,5%
500,8	459,16	-8,3%	593,4	535,54	-9,8%
499,8	457,69	-8,4%	592,2	533,76	-9,9%
501,4	460,24	-8,2%	594,1	537,01	-9,6%
500,3	459,29	-8,2%	592,8	536,24	-9,5%
501,2	461,11	-8,0%	593,9	538,85	-9,3%
500,7	459,58	-8,2%	593,3	535,81	-9,7%
499,8	459,57	-8,0%	592,2	535,64	-9,6%
ETHYLBENZENE			M-XYLENE		
Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)	Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)
585,7	517,27	-11,7%	667,9	593,66	-11,1%
585,8	515,89	-11,9%	668,0	591,51	-11,5%
585,8	514,00	-12,3%	668,0	592,22	-11,3%
585,7	515,65	-12,0%	667,9	592,22	-11,3%
584,5	513,96	-12,1%	666,6	589,77	-11,5%
586,4	516,96	-11,8%	668,8	593,46	-11,3%
585,2	517,05	-11,6%	667,3	592,86	-11,2%
586,3	518,59	-11,5%	668,6	594,85	-11,0%
585,6	516,81	-11,7%	667,8	592,74	-11,2%
584,5	515,40	-11,8%	666,6	591,24	-11,3%

**Tableau 4 : Résultats obtenus par le NPL pour les tubes de Carbo-pack B chargés par le LNE**

O-XYLENE		
Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)
665,9	597,47	-10,3%
666,0	593,31	-10,9%
666,0	593,70	-10,9%
665,9	593,70	-10,8%
664,6	591,74	-11,0%
666,8	549,22	-17,6%
665,3	594,72	-10,6%
666,6	597,40	-10,4%
665,8	594,80	-10,7%
664,6	592,91	-10,8%

**Tableau 4 (suite) : Résultats obtenus par le NPL pour les tubes de Carbopack B chargés par le LNE**

De la même manière que précédemment, on constate que les masses analysées par le NPL sont nettement plus faibles que celles chargées par le LNE pour tous les tubes et tous les composés. Les écarts relatifs sont de l'ordre de 8 % pour le benzène, de 11 % pour les xylènes et de 12 % pour l'éthylbenzène.

### 7.3.3 Résultats des analyses pour le CarboGraph 4

BENZENE			TOLUENE		
Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)	Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)
500,1	452,46	-9,5%	592,6	523,43	-11,7%
500,9	460,33	-8,1%	593,6	535,16	-9,8%
501,2	460,68	-8,1%	593,8	534,79	-9,9%
500,0	459,44	-8,1%	592,4	534,03	-9,9%
500,3	456,59	-8,7%	592,8	530,73	-10,5%
500,8	456,69	-8,8%	593,4	531,21	-10,5%
500,8	458,11	-8,5%	593,5	534,08	-10,0%
500,9	457,74	-8,6%	593,6	532,15	-10,4%
500,8	459,40	-8,3%	593,5	535,13	-9,8%
499,7	455,89	-8,8%	592,1	531,95	-10,2%
ETHYLBENZENE			M-XYLENE		
Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)	Masse chargée LNE (ng)	Masse analysée NPL (ng)	Ecart relatif (%)
584,9	497,45	-15,0%	667,0	568,52	-14,8%
585,9	512,57	-12,5%	668,1	587,62	-12,0%
586,1	510,90	-12,8%	668,4	585,75	-12,4%
584,7	509,94	-12,8%	666,8	583,62	-12,5%
585,1	504,50	-13,8%	667,3	578,53	-13,3%
585,8	508,56	-13,2%	668,0	582,69	-12,8%
585,8	512,65	-12,5%	668,0	587,47	-12,1%
585,9	506,31	-13,6%	668,1	580,13	-13,2%
585,8	509,94	-12,9%	668,0	584,26	-12,5%
584,5	511,02	-12,6%	666,5	586,10	-12,1%

**Tableau 5 : Résultats obtenus par le NPL pour les tubes de CarboGraph 4 chargés par le LNE**

<b>O-XYLENE</b>		
<b>Masse chargée LNE (ng)</b>	<b>Masse analysée NPL (ng)</b>	<b>Ecart relatif (%)</b>
665,0	567,01	-14,7%
666,1	588,72	-11,6%
666,4	587,02	-11,9%
664,8	584,73	-12,0%
665,3	578,86	-13,0%
666,0	583,70	-12,4%
666,0	589,22	-11,5%
666,1	579,90	-12,9%
666,0	585,33	-12,1%
664,5	587,83	-11,5%

**Tableau 5 (suite) : Résultats obtenus par le NPL pour les tubes de Carbograph 4 chargés par le LNE**

Le constat est le même que pour les tubes de Carbopack X et Carbopack B. Les écarts relatifs s'échelonnent de 9 % à 13 % selon les composés.

#### 7.4 RESULTATS DES TUBES CHARGES PAR LE NPL ET ANALYSES PAR LE LNE

Les masses déterminées par le LNE suite à l'analyse des tubes chargés par le NPL sur les deux adsorbants sont disponibles dans les tableaux 6 et 7 suivants. Les écarts relatifs entre les valeurs analytiques fournies par le LNE et les masses gravimétriques du NPL ont été calculées.

##### 7.4.1 Résultats des analyses pour le Carbopack B

<b>BENZENE</b>			<b>TOLUENE</b>		
<b>Masse chargée NPL (ng)</b>	<b>Masse analysée LNE (ng)</b>	<b>Ecart relatif (%)</b>	<b>Masse chargée NPL (ng)</b>	<b>Masse analysée LNE (ng)</b>	<b>Ecart relatif (%)</b>
430,96	433,37	0,6%	513,76	522,78	1,8%
444,17	484,75	1,0%	529,51	539,38	1,9%
429,64	431,87	0,5%	512,19	521,68	1,9%
441,28	446,77	1,2%	526,07	539,69	2,6%
433,42	437,29	0,9%	516,70	527,57	2,1%
436,00	436,60	0,1%	519,78	527,52	1,5%
426,70	428,34	0,4%	508,69	516,06	1,4%
601,09	317,08	-47,2%	716,59	381,27	-46,8%
439,12	440,78	0,4%	523,50	532,58	1,7%
447,42	447,71	0,1%	533,39	539,97	1,2%
<b>ETHYLBENZENE</b>			<b>M-XYLENE</b>		
<b>Masse chargée NPL (ng)</b>	<b>Masse analysée LNE (ng)</b>	<b>Ecart relatif (%)</b>	<b>Masse chargée LNE (ng)</b>	<b>Masse analysée LNE (ng)</b>	<b>Ecart relatif (%)</b>
597,32	619,23	3,7%	597,32	613,89	2,8%
615,63	639,64	3,9%	615,63	632,63	2,8%
595,49	619,18	4,0%	595,49	612,98	2,9%
611,63	637,41	4,2%	611,63	634,66	3,8%
600,73	625,82	4,2%	600,73	619,78	3,2%
604,31	625,59	3,5%	604,31	619,35	2,5%
591,42	611,45	3,4%	591,42	608,12	2,8%
833,13	450,89	-45,9%	833,13	448,14	-46,2%
608,64	630,48	3,6%	608,64	626,46	2,9%
620,14	638,95	3,0%	620,14	631,83	1,9%

**Tableau 6 : Résultats obtenus par le LNE pour les tubes de Carbopack B chargés par le NPL**

O-XYLENE		
Masse chargée NPL (ng)	Masse analysée LNE (ng)	Ecart relatif (%)
594,24	606,93	2,1%
612,46	629,37	2,8%
592,42	606,05	2,3%
608,48	627,85	3,2%
597,64	614,57	2,8%
601,20	614,26	2,2%
588,37	601,09	2,2%
828,84	442,88	-46,6%
605,50	619,77	2,4%
616,94	626,49	1,5%

**Tableau 6 (suite) : Résultats obtenus par le LNE pour les tubes de Carbopack B chargés par le NPL**

Mis à part le 8<sup>ème</sup> tube avec lequel on obtient un écart relatif aberrant (~ - 47 %), les écarts relatifs obtenus pour tous les autres tubes sont corrects. Il est à noter que les écarts relatifs sont légèrement plus importants pour l'éthylbenzène et les xylènes que pour le benzène (4 % contre 1 %).

#### 7.4.2 Résultats des analyses pour le Carbograph 4

BENZENE			TOLUENE		
Masse chargée NPL (ng)	Masse analysée LNE (ng)	Ecart relatif (%)	Masse chargée NPL (ng)	Masse analysée LNE (ng)	Ecart relatif (%)
466,99	460,33	-1,4%	556,72	555,82	-0,2%
462,74	464,44	0,4%	551,65	558,82	1,3%
451,23	448,85	-0,5%	537,93	542,89	0,9%
446,50	444,48	-0,5%	532,30	538,47	1,2%
415,76	451,18	8,5%	495,64	544,31	9,8%
460,79	454,06	-1,5%	549,33	548,26	-0,2%
459,91	457,74	-0,5%	548,28	553,42	0,9%
465,34	497,82	7,0%	554,76	601,04	8,3%
465,03	464,67	-0,1%	554,39	562,10	1,4%
476,55	477,98	0,3%	568,12	577,23	1,6%
ETHYLBENZENE			M-XYLENE		
Masse chargée NPL (ng)	Masse analysée LNE (ng)	Ecart relatif (%)	Masse chargée NPL (ng)	Masse analysée LNE (ng)	Ecart relatif (%)
647,27	660,34	2,0%	647,27	657,0	1,5%
641,37	665,36	3,7%	641,37	663,0	3,4%
625,42	644,46	3,0%	625,42	642,3	2,7%
618,87	639,16	3,3%	618,87	634,3	2,5%
576,25	645,85	12,1%	576,25	639,2	10,9%
638,67	651,38	2,0%	638,67	646,7	1,3%
637,45	656,65	3,0%	637,45	652,0	2,3%
644,98	715,04	10,9%	644,98	707,6	9,7%
644,55	666,67	3,4%	644,55	659,8	2,4%
660,52	685,92	3,8%	660,52	680,5	3,0%

**Tableau 7 : Résultats obtenus par le LNE pour les tubes de Carbograph 4 chargés par le NPL**

O-XYLENE		
Masse chargée NPL (ng)	Masse analysée LNE (ng)	Ecart relatif (%)
643,93	649,6	0,9%
638,06	655,2	2,7%
622,19	634,4	2,0%
615,68	629,6	2,3%
573,28	636,6	11,0%
635,38	640,6	0,8%
634,17	646,7	2,0%
641,66	703,4	9,6%
641,23	654,7	2,1%
657,11	674,1	2,6%

**Tableau 7 (suite) : Résultats obtenus par le LNE pour les tubes de Carbograph 4 chargés par le NPL**

Deux tubes (le 5<sup>ème</sup> et le 8<sup>ème</sup>) présentent des résultats plus importants que les autres, avec des écarts relatifs de 7 à 12 %. Pour les huit restants, les écarts relatifs sont compris - 1 et 4 %, avec une tendance à l'augmentation des écarts pour les composés les plus lourds.

## 7.5 CONCLUSION

Les tubes chargés par le LNE et analysés par le NPL montrent des écarts relatifs importants, de 6 à 13 % selon les adsorbants et les composés. Ces écarts pourraient s'expliquer par les méthodes d'étalonnage différentes entre le NPL et le LNE : en effet, le système analytique du NPL est étalonné avec des tubes chargés par voie liquide, alors que celui du LNE est étalonné avec des tubes chargés par voie gazeuse.

Pour les tubes chargés par le NPL et analysés par le LNE, il est observé des écarts relatifs moins importants (inférieurs à 4 %) quel que soient le composé et les adsorbants. Cependant, il est constaté que les écarts sont légèrement plus importants pour l'éthylbenzène et les xylènes que pour le benzène et le toluène.

Ainsi, ces essais démontrent que la correction de température effectuée par le NPL sur le débit de chargement des tubes a bien permis de réduire les écarts relatifs importants obtenus lors de la première comparaison.

Par conséquent, ces essais prouvent que le LNE et le NPL sont en accord au niveau chargement et analytique.

Les analyses et le chargement des tubes ayant été réalisés par le NPL aux mêmes dates, il nous a paru étrange d'obtenir d'une part des résultats corrects (tubes chargés par le NPL et analysés par le LNE) et de l'autre des résultats moins bons (tubes chargés par le LNE et analysés par le NPL). Nous avons alors cherché une explication auprès du NPL ; il s'est avéré que l'analyse et le chargement sont réalisés par deux entités différentes du NPL. Ainsi la correction de température qui a été apportée s'applique uniquement pour le chargement des tubes par voie gazeuse. Cela n'a engendré aucune modification au niveau analytique étant donné que l'étalonnage du chromatographe est réalisé par dopage liquide de tubes. Ceci peut expliquer le fait que les écarts relatifs pour les tubes chargés par le LNE et analysés par le NPL n'aient pas été améliorés depuis la dernière comparaison.

Il est à noter que le LNE organise actuellement une comparaison européenne dans le cadre d'EURAMET sur cette problématique.

Des tubes ont été chargés par le LNE et par le VSL (laboratoire de métrologie hollandais) fin 2011 avec des BTEX et sont en cours d'analyse par différents laboratoires de métrologie au niveau européen (METAS en Suisse, le NPL en Angleterre et le JRC en Italie).

Les résultats seront disponibles au cours du second semestre 2012.

## **8. ORGANISATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON**

### **8.1 OBJECTIF**

L'objectif de cet exercice inter-laboratoires est de tester l'aptitude des laboratoires à analyser différents types de tubes (passifs et actifs) susceptibles d'être utilisés par les AASQA pour effectuer leurs prélèvements.

Cet exercice est constitué de deux parties :

- Analyse de tubes (Carbopack X, Carbopack B, Carbograph 4) chargés par le LNE en benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène par voie gazeuse à partir de matériaux de référence gazeux du LNE,
- Analyse de tubes Radiello (Carbograph 4) chargés en benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène par prélèvement passif dans la chambre d'exposition de l'INERIS.

### **8.2 DEFINITIONS**

#### **8.2.1 Echantillonnage actif**

Le prélèvement actif consiste à faire adsorber un polluant ou un groupe de polluants gazeux ou particulaires à travers un tube à diffusion contenant un adsorbant, au moyen d'une pompe couplée à un débitmètre. Ce type de prélèvement convient pour réaliser des mesures de courtes durées.

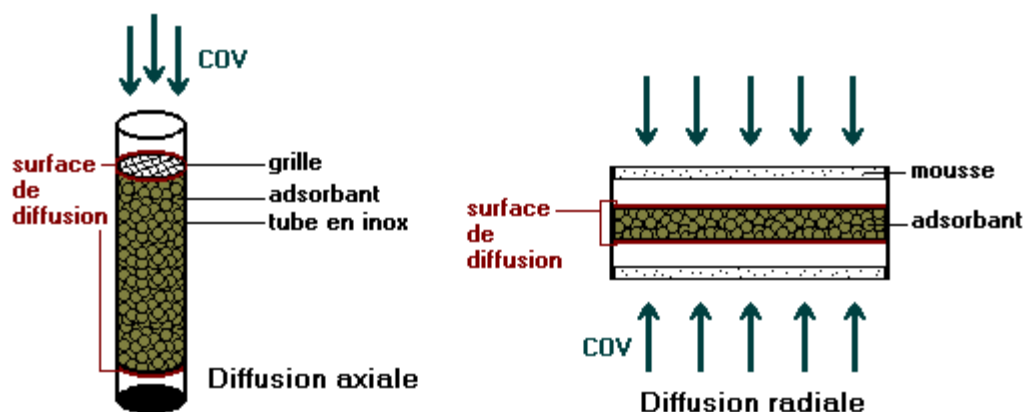
#### **8.2.2 Prélèvement passif**

Le prélèvement passif ne requiert aucune pompe, les composés diffusent naturellement de l'air ambiant vers la surface de l'adsorbant où ils sont captés et accumulés. Ce type de prélèvement nécessite donc un temps d'adsorption beaucoup plus long que pour un prélèvement actif.

Il existe deux types de tubes passifs : les tubes à diffusion axiale et les tubes à diffusion radiale (cf. figure 7).

**Suite du rapport page suivante**





**Figure 7 :** Schéma d'un tube passif à diffusion axiale et d'un tube passif à diffusion radiale

### 8.2.3 Matériau de référence gazeux

Le mélange de référence gazeux est préparé par gravimétrie. La méthode consiste à peser les masses des composés sous forme gazeuse ou liquide avant de les introduire dans une bouteille préalablement mise sous vide et pesée. Les concentrations molaires sont ensuite calculées à partir des différentes masses pesées et des masses molaires des différents constituants.

### 8.3 LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS

La liste des laboratoires ayant participé à l'exercice d'intercomparaison est disponible en Annexe 2. Pour préserver leur anonymat, un code confidentiel leur a été attribué.

### 8.4 EXERCICE D'INTERCOMPARAISON PORTANT SUR L'ANALYSE DE TUBES CHARGÉS PAR LE LNE

Chaque participant a reçu 18 tubes à analyser :

- ✓ 1 non chargé (« blanc ») de Carbopack X
- ✓ 1 non chargé (« blanc ») de Carbopack B
- ✓ 1 non chargé (« blanc ») de Carbograph 4
- ✓ 5 chargés par le LNE de Carbopack X
- ✓ 5 chargés par le LNE de Carbopack B
- ✓ 5 chargés par le LNE de Carbograph 4

Tous les tubes envoyés étaient fermés à l'aide de bouchons en laiton.

Aucune procédure d'analyse n'a été fournie car les tubes devaient être analysés par le laboratoire en suivant ses propres procédures d'étalonnage et d'analyse. Seul le sens de désorption a été imposé (cf. figure 2).

#### 8.4.1 Méthode de chargement des tubes

Les tubes de la marque TERA environnement contiennent 250 mg d'adsorbant (Carbograph 4 ou Carbopack B ou Carbopack X). Ils ont été chargés par le LNE par voie gazeuse à partir d'un matériau de référence gazeux (BTEX/N2 0003) préparé par gravimétrie contenant du benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène (le mélange ne contient pas de p-xylène ou seulement des traces). Les concentrations des constituants sont les suivantes :

- [benzène] :  $371,6 \pm 1,5$  nmol/mol
- [toluène] :  $368,3 \pm 1,5$  nmol/mol
- [éthylbenzène] :  $357,1 \pm 4,3$  nmol/mol
- [m-xylène] :  $362,3 \pm 2,2$  nmol/mol
- [o-xylène] :  $366,3 \pm 2,2$  nmol/mol

La méthode de chargement et le conditionnement des tubes ainsi que le calcul de la masse chargée et de son incertitude associée sont décrits au paragraphe 5.

Les chargements ont conduit à des masses en benzène comprises entre 450 et 550 ng.

#### 8.4.2 Paramètres analytiques

Chacun des participants a dû envoyer en même temps que ses résultats, des précisions quant à son système analytique, sa méthode d'étalonnage et son protocole analytique.

Tous les systèmes analytiques utilisés par les laboratoires participants sont synthétisés en Annexe 3. Tous utilisent un thermodésorbeur couplé à un chromatographe en phase gazeuse. Seul le détecteur varie selon les laboratoires. Deux d'entre eux (A et C) ont réalisé la détection et la quantification des composés à partir d'un spectromètre de masse, les six restants ont utilisé un détecteur à ionisation de flamme.

Concernant les méthodes d'étalonnage, elles diffèrent beaucoup plus selon les laboratoires. Il existe néanmoins une méthode qui a majoritairement été employée, celle par dopage de tubes d'adsorbant à partir d'un mélange gazeux (laboratoires B, C, D, F, H). Le chargement liquide par injection directe (solutions étalons faites à partir d'une solution mère certifiée) sur tubes d'adsorbant a été préféré par le laboratoire A. Enfin, le chargement liquide par vaporisation sur tubes d'adsorbant a été choisi par les laboratoires E et G.

Tous les détails des méthodes d'étalonnage sont disponibles en Annexe 4.

Enfin, le protocole analytique suivi par chacun des laboratoires pour l'analyse des tubes figure en Annexe 5.

#### 8.4.3 Estimation des incertitudes élargies sur les tubes analysés

Les laboratoires ont fourni avec les résultats des masses des différents composés, les incertitudes élargies correspondantes. L'annexe 6 regroupe les incertitudes élargies selon les laboratoires, les composés ainsi que les adsorbants. De manière générale, elles sont comprises entre 3 % (laboratoire H) et 20 % (laboratoire A) sauf pour le m-xylène où l'incertitude élargie atteint 40 %.

Les sources d'incertitudes prises en compte pour le calcul des incertitudes élargies ont également été spécifiées.

### 8.4.4 Méthode de traitement des résultats

Les résultats fournis par chacun des laboratoires ont été analysés de deux manières différentes : par écart relatif et par écart normalisé.

L'écart relatif a été calculé selon la formule suivante :

$$ER(\%) = \frac{m_{ana} - m_{ref}}{m_{ref}}$$

Avec :  $m_{ana}$  la masse du composé déterminée analytiquement par le laboratoire  
 $m_{ref}$  la masse gravimétrique du composé déposé

Chaque tube a ainsi été traité de façon individuelle.

L'écart normalisé a, quant à lui, été calculé selon la formule suivante :

$$EN = \frac{m_{ana} - m_{ref}}{\sqrt{U^2_{ana} + U^2_{ref}}}$$

Avec :  $m_{ana}$  la masse du composé déterminée analytiquement par le laboratoire  
 $m_{ref}$  la masse gravimétrique du composé déposé  
 $U_{ana}$  l'incertitude élargie sur la masse déterminée par le laboratoire  
 $U_{ref}$  l'incertitude élargie sur la masse gravimétrique du composé déposé

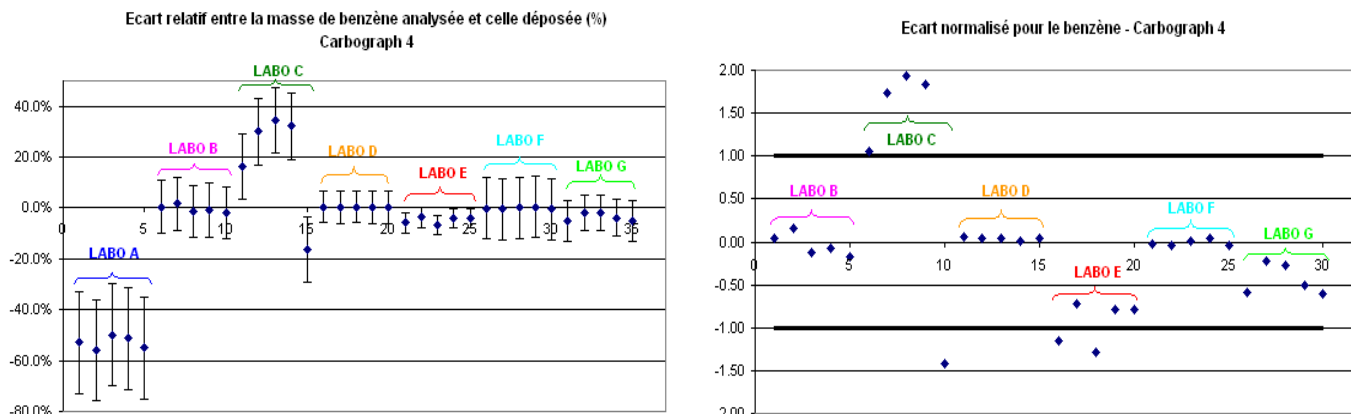
Pour que les résultats soient considérés comme justes, les écarts normalisés doivent être compris entre - 1 et 1.

### 8.4.5 Résultats obtenus pour les tubes de Carbograph 4

#### 8.4.5.1 Benzène

La figure 8a présente les écarts relatifs entre les masses de benzène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 8b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 8b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



**Figure 8 : a) Ecarts relatifs entre les masses de benzène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4**

Les écarts relatifs obtenus pour l'analyse du benzène sont satisfaisants pour les laboratoires B, D, F et G (entre - 6 et 2 %) aux incertitudes près. Cependant, pour les laboratoires A, C et E, il est observé des résultats moins justes.

Le laboratoire A sous estime fortement les masses chargées (- 50 %) tandis que le laboratoire C a des résultats très dispersés (de - 16 % à 34 %). Le calcul des écarts normalisés confirme la tendance de ces résultats. Il est à noter que ces deux laboratoires sont les deux seuls équipés en détection d'un spectromètre de masse, contrairement à tous les autres qui utilisent un détecteur à ionisation de flamme. Le problème pourrait donc s'expliquer par un problème d'étalonnage de l'instrument ou d'analyse. Néanmoins, pour ces deux laboratoires, l'analyse du blanc n'a montré aucune pollution.

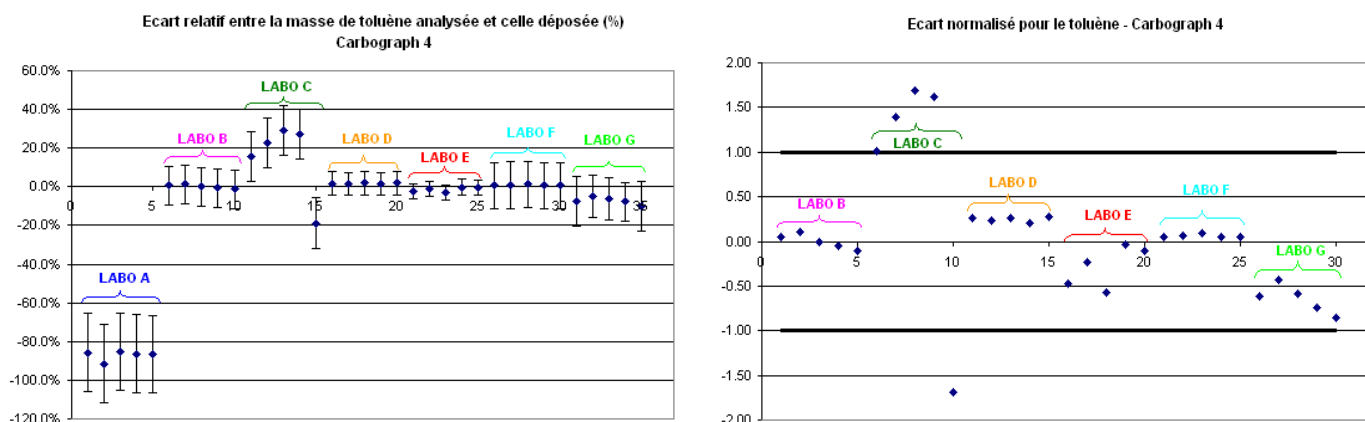
Le laboratoire E présente des résultats légèrement sous estimés (- 5 %). Le calcul des écarts normalisés permet cependant d'accepter trois des cinq tubes.

Compte-tenu des incertitudes données, tous les laboratoires excepté les laboratoires A, C et en partie le E ont obtenu des résultats corrects aux incertitudes près.

#### 8.4.5.2 Toluène

La figure 9a présente les écarts relatifs entre les masses de toluène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 9b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 9b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



**Figure 9 :** a) Ecarts relatifs entre les masses de toluène analysées et celles déposées,  
b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

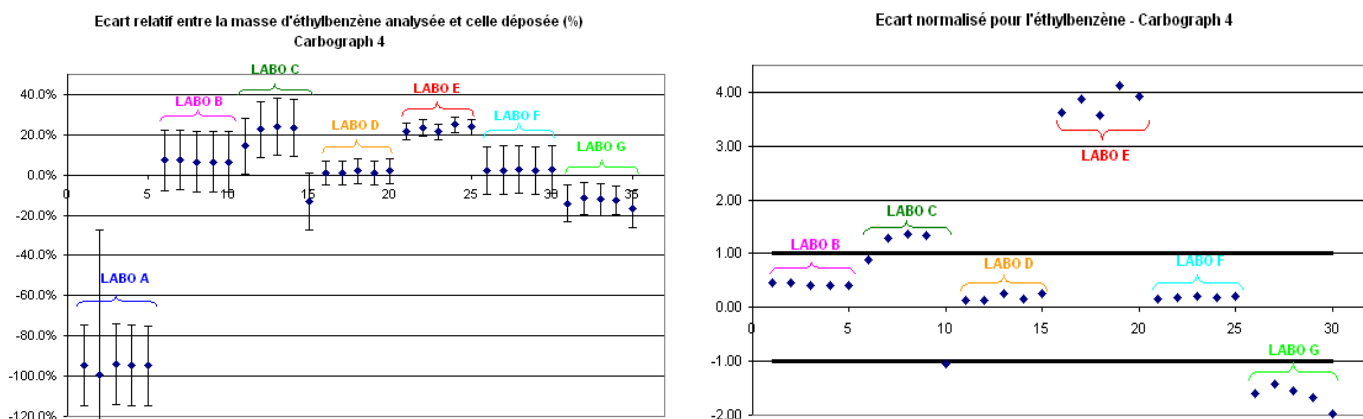
Les résultats obtenus pour le toluène par les différents laboratoires montrent la même tendance que pour le benzène pour les laboratoires A et C.

Le laboratoire A a analysé des masses bien inférieures à celles chargées, obtenant des écarts relatifs de - 85 %. Au vu des résultats, on peut considérer qu'il n'a pas détecté de toluène sur les tubes ou seulement des traces. Quant au laboratoire C, les résultats sont toujours dispersés (- 20 à 30 %) et non justes. Le laboratoire G a obtenu des écarts un peu plus importants que pour le benzène, aux alentours de 10 %, mais ils sont bien considérés comme corrects grâce aux calculs des écarts normalisés. Pour les laboratoires restants (B, D, E, F), les résultats sont satisfaisants (de - 3 à 2 %) aux incertitudes près.

### 8.4.5.3 Ethylbenzène

La figure 10a présente les écarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 10b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 10b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



**Figure 10 :** a) Ecarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

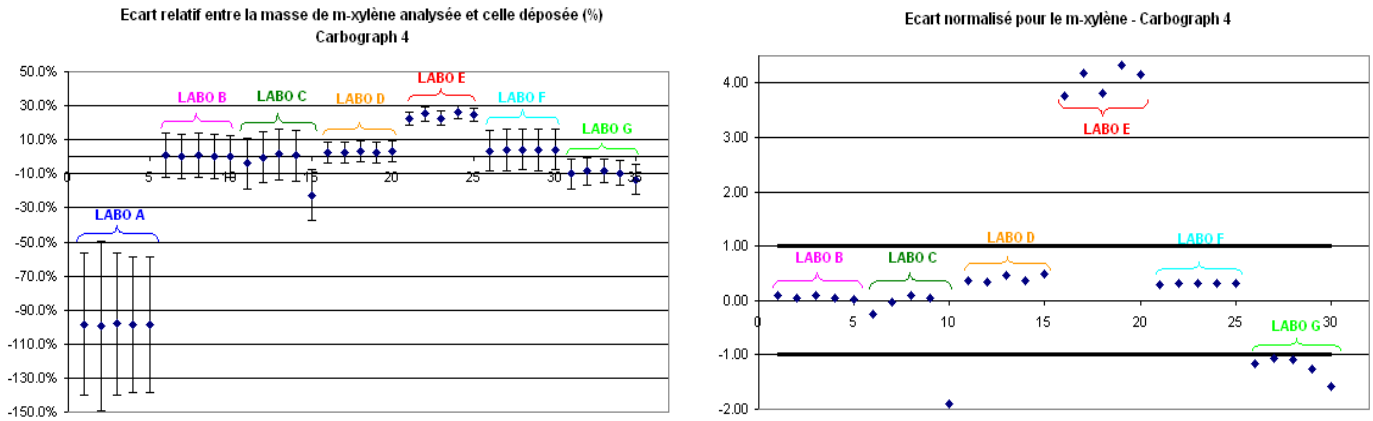
Les résultats pour l'éthylbenzène sont moins bons que pour les deux composés précédents. Le laboratoire A présente toujours des écarts relatifs très importants (- 95 %) et le laboratoire C toujours des résultats dispersés (- 13 % à 24 %). Le laboratoire E, contrairement aux analyses pour le benzène et le toluène, a des résultats nettement moins bons avec un écart relatif moyen de 24% et un écart normalisé d'environ 3,8. Le laboratoire G se situe également plus à l'écart avec un écart relatif moyen de - 15 % et un écart normalisé moyen de - 1,6.

Enfin, pour les laboratoires restants à savoir B, D et F, les résultats sont toujours bons (- 1 à 8 %) aux incertitudes près.

### 8.4.5.4 M-xylène

La figure 11a présente les écarts relatifs entre les masses du m-xylène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 11b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 11b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



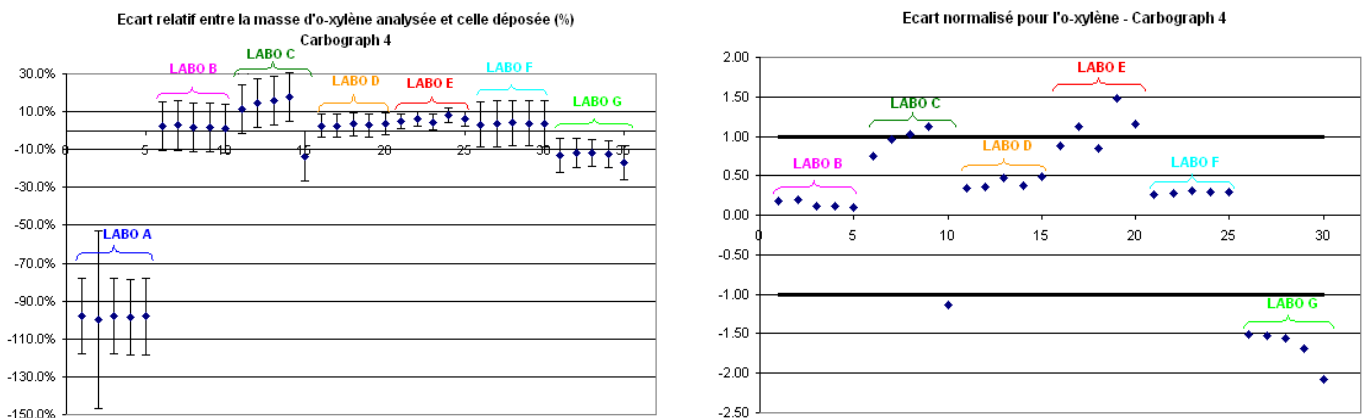
**Figure 11 :** a) Ecarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Comme pour les précédents composés, il peut être considéré que le laboratoire A n'a pas détecté de m-xylène, puisque les écarts relatifs se situent aux alentours de 100 %. Le laboratoire E comme précédemment présente des écarts importants, du même ordre de grandeur que pour l'éthylbenzène (25 %). Le laboratoire G mesure des masses légèrement inférieures à celles chargées (- 10 %) et malgré les incertitudes établies, le calcul des écarts normalisés ne nous permet pas de les accepter. Il est important de noter que le laboratoire C a obtenu de bons résultats pour le m-xylène (le cinquième tube a rencontré un problème de pertes de charge donc il ne faut pas en tenir compte pour tous les composés). Tous les laboratoires restants (B, D, F) montrent également des résultats cohérents (- 4 % et 4 %) au vu des incertitudes établies.

#### 8.4.5.5 O-xylène

La figure 12a présente les écarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 12b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 12b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



**Figure 12 :** a) Ecarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Les laboratoires B, D et F présentent des résultats satisfaisants aux incertitudes près. Les laboratoires C et E surestiment les masses chargées (respectivement 15 et 5 %) et seuls deux tubes sur les cinq peuvent être acceptés. Le laboratoire G sous estime les masses chargées (- 13 %). Enfin, le laboratoire A comme pour les autres composés n'a pas trouvé d'o-xylène dans les échantillons (écarts relatifs de - 95 %).

#### 8.4.5.6 Synthèse

L'exploitation des résultats obtenus par les participants sur les tubes de Carbograph 4 conduit aux conclusions suivantes :

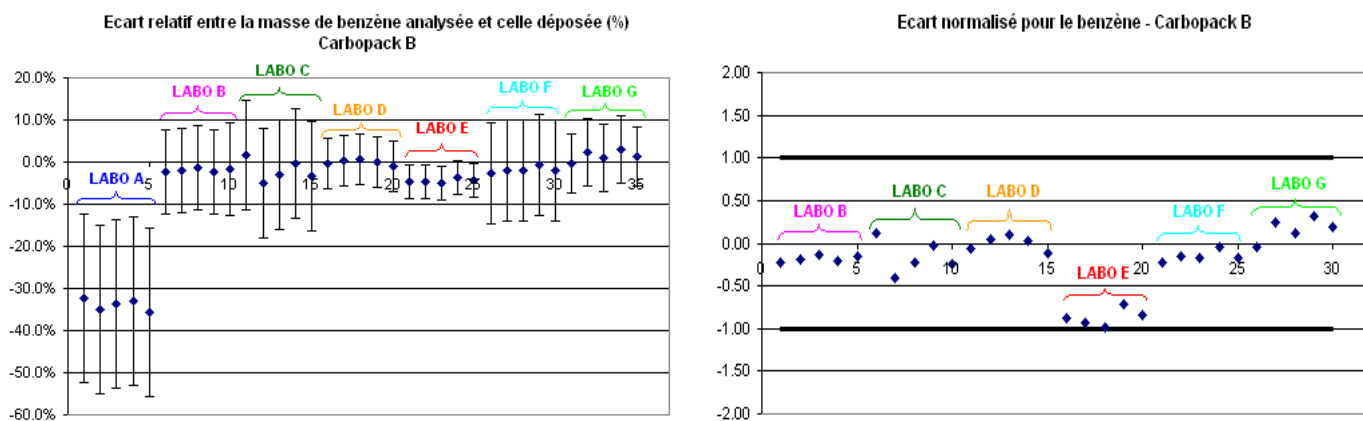
- ✓ Quelque soient les composés, les laboratoires B, D et F ont obtenu des résultats justes aux incertitudes près.
- ✓ Le laboratoire A a un problème de sensibilité avec son spectromètre de masse car les résultats montrent qu'ils n'ont pas ou très peu détecté les cinq composés. Le problème peut soit provenir soit d'un problème d'étalonnage du système analytique soit de la méthode d'analyse en elle-même. Etant donné le peu d'informations dont nous disposons (cf. Annexes 4 et 5), il est difficile d'expliquer les résultats obtenus.
- ✓ Le laboratoire C a également utilisé un spectromètre de masse pour la détection. On constate que les résultats sont relativement dispersés et qu'il a été rencontré un problème sur un tube, car la masse analysée est très inférieure à la masse chargée par rapport aux autres tubes analysés. Seules les masses obtenues pour le m-xylène et quelques tubes pour l'éthylbenzène et l'o-xylène sont correctes. L'analyse des autres composés conduit à des écarts relatifs compris entre 10 et 35 % et des écarts normalisés supérieurs à 1 ou inférieurs à - 1.
- ✓ Le laboratoire E a obtenu des résultats satisfaisants pour le toluène. Pour le benzène et l'o-xylène, malgré des écarts relatifs de respectivement - 5 et 5 %, les incertitudes sont trop faibles pour que les résultats puissent être tous considérés comme justes. Seuls deux tubes sur les cinq passent le test de l'écart normalisé. Pour l'éthylbenzène et le m-xylène, les écarts sont très importants avec 25 %.
- ✓ Le laboratoire G a obtenu des résultats satisfaisants pour le benzène et le toluène. Pour l'éthylbenzène, le m-xylène et l'o-xylène, les écarts sont assez importants avec -10 % : au vu des incertitudes et des calculs des écarts normalisés, les résultats ne peuvent pas être considérés comme justes.

### 8.4.6 Résultats obtenus pour les tubes de Carbopack B

#### 8.4.6.1 Benzène

La figure 13a présente les écarts relatifs entre les masses de benzène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 13b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 13b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



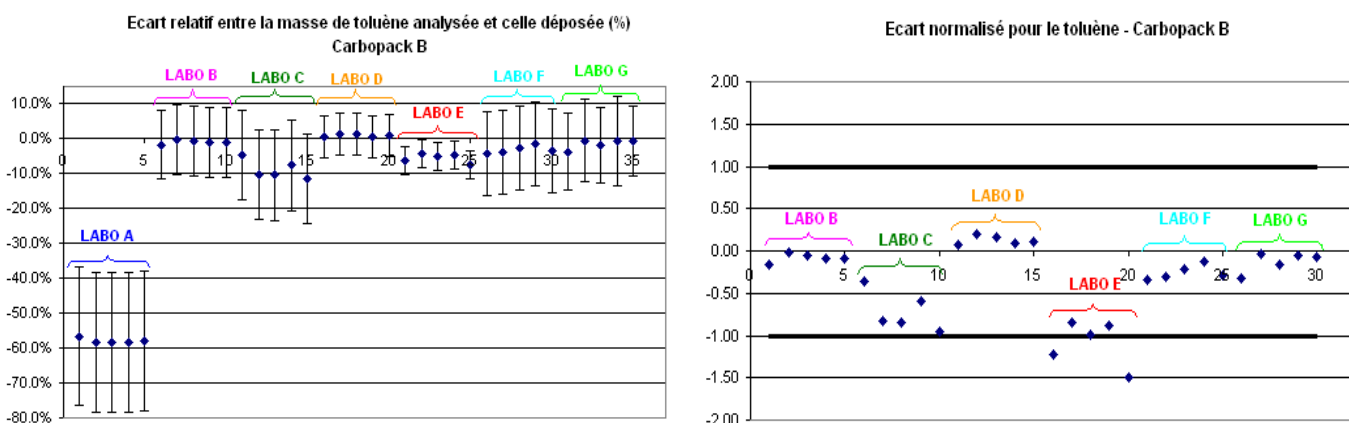
**Figure 13 : a) Ecarts relatifs entre les masses de benzène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carpack B**

Sur les sept laboratoires participants, compte tenu des incertitudes mentionnées, seul le laboratoire A n'a pas obtenu des résultats justes. Il présente néanmoins des résultats légèrement meilleurs (- 35 %) sur les tubes de Carpack B que sur ceux de Carbograph 4 (- 50 %). Tous les autres laboratoires (B, C, D, E, F et G) ont des écarts relatifs compris entre - 5 et 3 %. Le laboratoire C obtient toujours des résultats plus dispersés que les autres.

#### 8.4.6.2 Toluène

La figure 14a présente les écarts relatifs entre les masses de toluène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 14b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 14b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



**Figure 14 : a) Ecarts relatifs entre les masses de toluène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carpack B**

Les laboratoires ayant des bons résultats aux incertitudes près, sont les mêmes que ceux pour le benzène à l'exception du laboratoire E où seulement trois des tubes sont corrects. Les écarts relatifs se situent entre - 12 % et 2 %. Une dispersion plus forte est observée pour le laboratoire C (- 12 % à - 5 %). Le laboratoire A sous estime toujours les masses chargées avec des écarts relatifs de - 58 %. Il faut noter que les

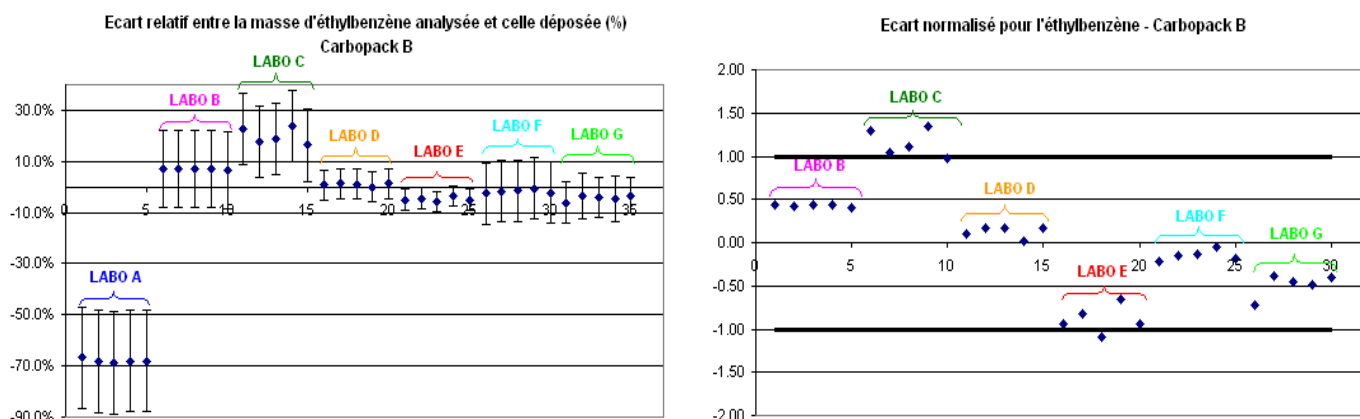


résultats sont meilleurs sur les tubes de Carbopack B que sur ceux de Carbograph 4 (- 85 %).

#### 8.4.6.3 Ethylbenzène

La figure 15a présente les écarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 15b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 15b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



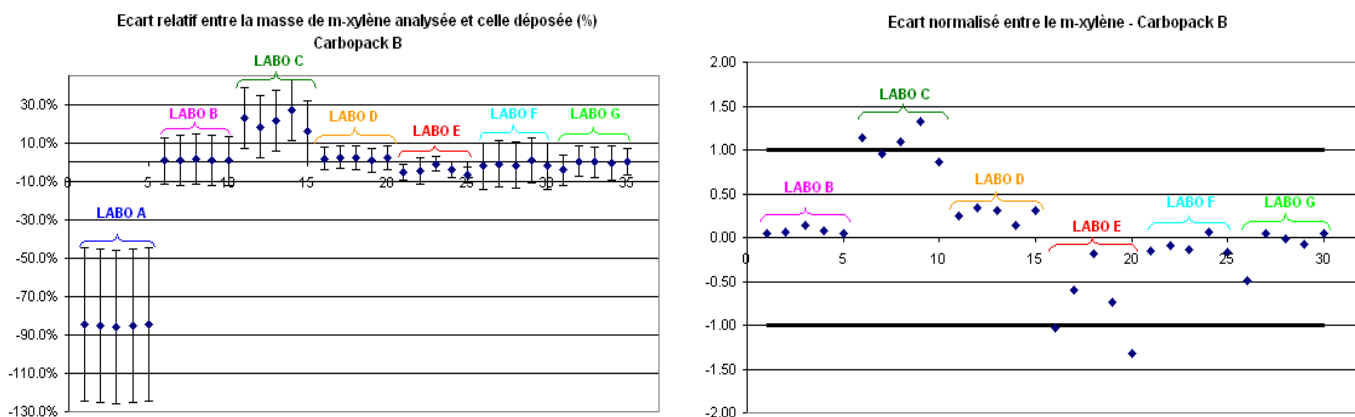
**Figure 15 : a) Ecarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack B**

Les résultats pour l'éthylbenzène sont légèrement moins bons que pour le toluène et le benzène. Le laboratoire C présente en effet des écarts relatifs plus importants de l'ordre de 20 %, n'obtenant plus des résultats considérables comme justes. Le laboratoire E se situe toujours à des écarts relatifs de - 5 %. Le laboratoire A présente également des écarts relatifs importants (- 70 %) bien qu'ils soient plus faibles qu'avec les tubes de Carbograph 4 (- 95 %). Enfin au vu des incertitudes établies, les laboratoires B, D, E en grande partie, F et G présentent des résultats satisfaisants avec des écarts compris entre - 6 % et 7 %.

#### 8.4.6.4 M-xylène

La figure 16a présente les écarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 16b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 16b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



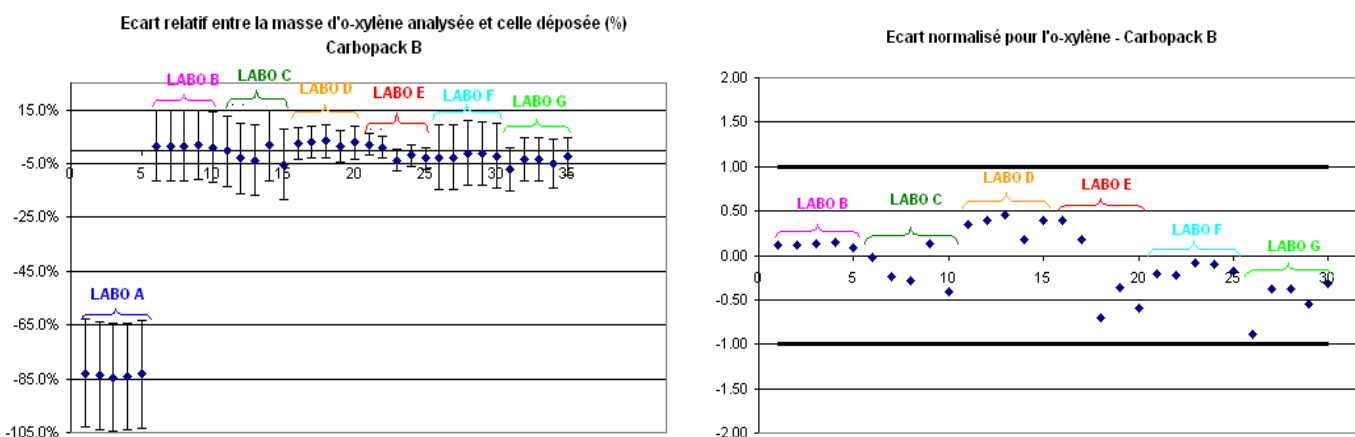
**Figure 16 : a) Ecarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack B**

Les résultats pour le m-xylène sont proches de ceux obtenus pour l'éthylbenzène. Les laboratoires A et C présentent en effet la même tendance (respectivement écart relatif important de - 85 % et dispersion des résultats de 16 à 27 %) et les autres laboratoires (B, D, F et G) obtiennent des bons résultats en tenant compte des incertitudes, avec des écarts relatifs compris entre - 7 à 3 %. Le laboratoire E est un peu à part car sur les cinq échantillons analysés, seuls trois peuvent être considérés comme corrects par le test des écarts normalisés.

#### 8.4.6.5 O-xylène

La figure 17a présente les écarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 17b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 17b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



**Figure 17 : a) Ecarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack B**

L'o-xylène est le composé qui donne les meilleurs résultats sur les tubes de Carbopack B. Mis à part le laboratoire A qui sous estime toujours fortement les masses avec un écart moyen de - 84 %, tous les autres laboratoires ont des écarts

relatifs avec des incertitudes associées permettant d'estimer les résultats comme corrects (de - 7 % à 4 %). Les laboratoires C et E obtiennent des masses dispersées mais les incertitudes établies sont suffisantes pour avoir des résultats justes.

#### 8.4.6.6 Synthèse

L'exploitation des résultats obtenus par les participants sur les tubes de Carbopack B conduit aux conclusions suivantes :

- ✓ Quelque soient les composés, les laboratoires B, D, F et G ont obtenu des résultats justes aux incertitudes près.
- ✓ Comme précédemment, le laboratoire A présente un problème de sensibilité avec son spectromètre de masse, bien que les écarts relatifs soient moins importants sur les tubes de Carbopack B (- 35 % pour le benzène et - 85 % pour les xylènes) que sur les tubes de Carbograph 4 (- 50 % pour le benzène et - 95 % pour les xylènes). La détection des composés est toujours relativement faible. Le problème peut soit provenir d'un problème d'étalonnage du système analytique soit de la méthode d'analyse en elle-même. Etant donné le peu d'informations dont nous disposons (cf. Annexes 4 et 5), il est difficile d'expliquer les résultats obtenus.
- ✓ Le laboratoire C est celui qui présente de manière générale les résultats les plus dispersés. Il est également doté d'un spectromètre de masse pour la détection des composés. Pour le benzène, le toluène et l'o-xylène, les masses déterminées sont correctes tandis que pour l'éthylbenzène et le m-xylène, elles ont été surestimées à hauteur d'environ 20 %.
- ✓ Le laboratoire E a obtenu des résultats satisfaisants pour le benzène, l'éthylbenzène et l'o-xylène. Pour les deux autres composés, l'écart relatif moyen reste relativement faible (- 5 %), mais comme l'incertitude associée est peu élevée, les résultats ne peuvent pas être tous considérés comme justes (cf. calculs des écarts normalisés).

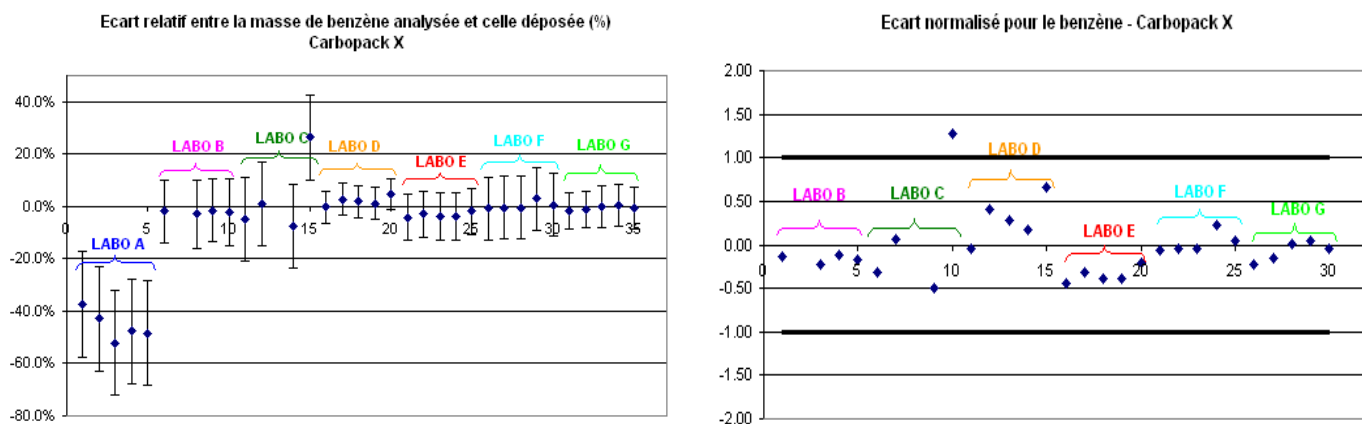
### 8.4.7 Résultats obtenus pour les tubes de Carbopack X

#### 8.4.7.1 Benzène

La figure 18a présente les écarts relatifs entre les masses de benzène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 18b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 18b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.

**Suite du rapport page suivante**



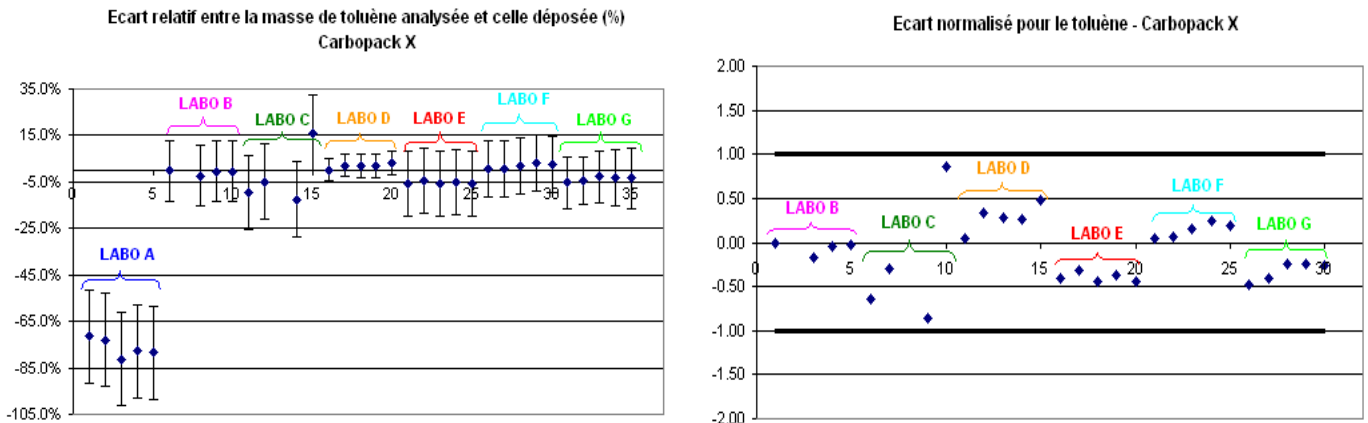
**Figure 18 : a) Ecarts relatifs entre les masses de benzène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X**

Mis à part le laboratoire A et quelques points aberrants, il est observé en tenant compte des incertitudes que les résultats sont justes pour tous les laboratoires (de - 9 % à 5 %). Seuls quatre résultats figurent pour le laboratoire B car l'un des points a été supprimé. Il présentait en effet pour chacun des composés une masse égale à deux fois la masse théorique chargée. Il doit s'agir d'un problème de chargement, le tube ayant vraisemblablement été chargé deux fois par erreur. Le laboratoire C n'a également que quatre résultats de tubes, l'un d'eux ayant lors de l'analyse révélé l'absence de BTEX. Le problème provient ainsi soit du tube en lui-même, soit d'un oubli de chargement (lien probable avec le tube chargé deux fois). On note néanmoins pour le laboratoire C, une forte dispersion entre les tubes (écarts relatifs compris entre - 8 et 26 %). Enfin, le laboratoire A présente des résultats toujours sous estimés à hauteur d'environ 50 %, comparables ainsi aux résultats obtenus sur les tubes de Carbograph 4. Il est également constaté que ses résultats sont plus dispersés sur Carbopack X que sur les deux adsorbants précédents.

#### 8.4.7.2 Toluène

La figure 19a présente les écarts relatifs entre les masses de toluène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 19b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 19b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



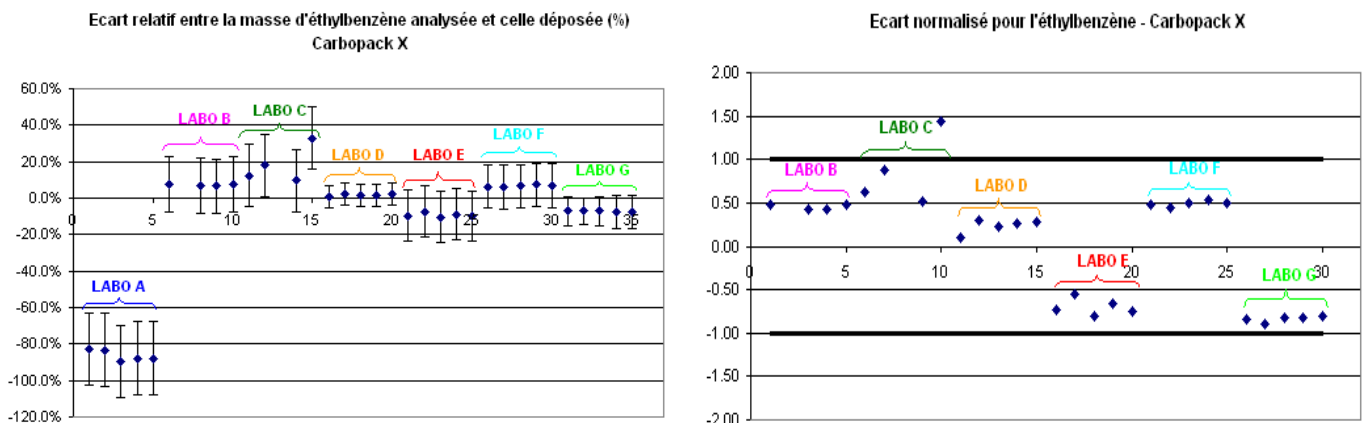
**Figure 19 :** a) Ecarts relatifs entre les masses de toluène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbo-pack X

Les mêmes remarques sont à faire pour les tubes manquants pour le laboratoire B et C. Dorénavant il n'en sera plus tenu compte. Tous les laboratoires ont obtenu des résultats justes (écarts relatifs de - 12 à 16 %) en tenant compte des incertitudes, excepté le laboratoire A pour lesquels des écarts relatifs importants d'environ - 80 % sont observés. Les résultats obtenus sont également légèrement plus dispersés que sur les deux autres adsorbants.

#### 8.4.7.3 Ethylbenzène

La figure 20a présente les écarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 20b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 20b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



**Figure 20 :** a) Ecarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbo-pack X

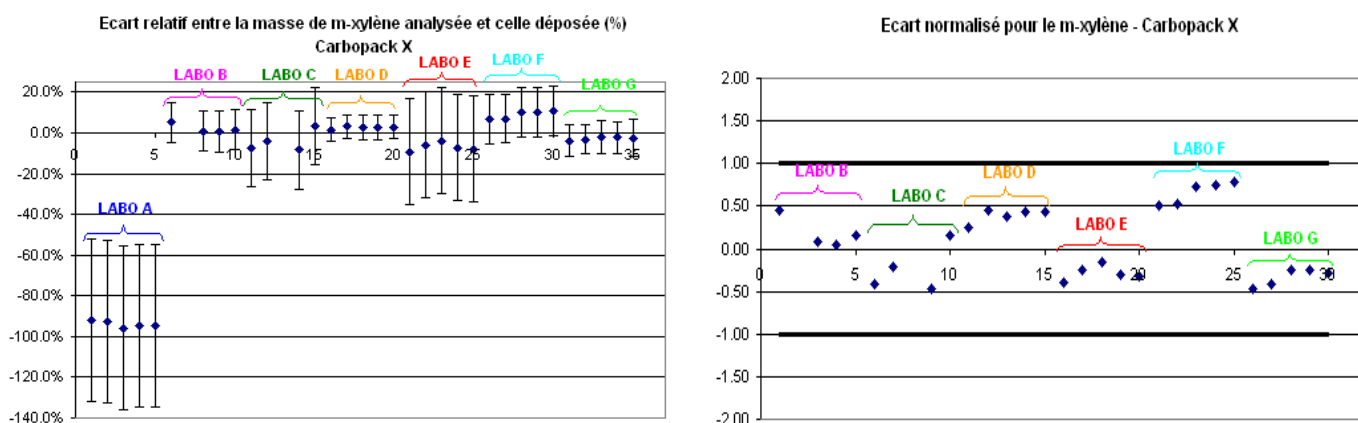
Les résultats sont légèrement moins bons que pour le benzène et le toluène (entre - 10 et 12 %) puisque les laboratoires C, E et G ont des écarts relatifs avec leurs incertitudes associées et des écarts normalisés beaucoup plus limites. Sur les quatre tubes analysés par le laboratoire C, un seul n'est pas correct et une grande

dispersion est observée (10 à 33 %). Enfin, le laboratoire A sous estime toujours les masses chargées avec des écarts relatifs - 85 %.

#### 8.4.7.4 M-xylène

La figure 21a présente les écarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 21b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 21b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



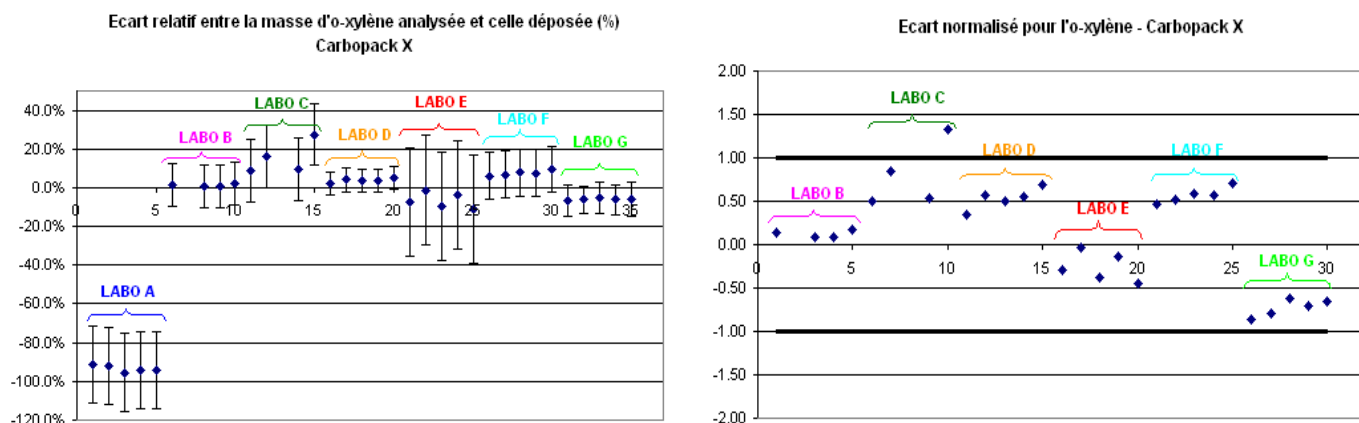
**Figure 21 :** a) Ecarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbo-pack X

Excepté le laboratoire A qui une fois de plus a sous estimé les masses de 95 %, tous les autres laboratoires présentent des résultats corrects avec des écarts relatifs de - 10 à 10 %. Le laboratoire F est plus limite qu'auparavant. La dispersion des résultats pour le laboratoire C est toujours présente. Pour le laboratoire G, les masses déterminées sont meilleures pour le m-xylène que pour l'éthylbenzène.

#### 8.4.7.5 O-xylène

La figure 22a présente les écarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires participants (laboratoires A à G) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). La figure 22b représente les écarts normalisés calculés pour chacun des laboratoires.

Du fait des écarts relatifs importants obtenus par le laboratoire A, nous n'avons pas fait figurer ses écarts normalisés sur la figure 22b, permettant ainsi de mieux visualiser les écarts normalisés des laboratoires B à G.



**Figure 22 : a) Ecarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X**

Il est observé pour l'o-xylène des écarts relatifs toujours satisfaisants (de - 11 à 16 %) en tenant compte des incertitudes associées, permettant ainsi à tous les laboratoires sauf le A et pour un tube du C d'avoir des résultats justes. Les laboratoires D et G présentent des résultats plus limites qu'auparavant en écarts relatifs mais ils restent tout à fait acceptables. Le laboratoire C présente toujours une forte dispersion (de 9 à 27 %). Enfin, les résultats du laboratoire A conduisent toujours à des écarts relatifs voisins de - 95 %.

#### 8.4.7.6 Synthèse

Tous les résultats des tubes ne sont pas à prendre en compte. En effet, un des tubes du laboratoire C a révélé lors de l'analyse être non chargé en BTEX, tandis que le laboratoire B a analysé un tube contenant deux fois plus de composés que prévu théoriquement. Il semblerait donc qu'il se soit produit un dysfonctionnement lors du chargement des tubes et que le même tube ait été chargé deux fois, occasionnant un autre tube à être « vide ». Pour ces raisons, ces deux tubes ne seront pas considérés.

L'exploitation des résultats obtenus par les participants sur les tubes de Carbopack X conduit aux conclusions suivantes :

- ✓ Quelque soient les composés, les laboratoires B, D, E, F et G ont obtenu des résultats justes aux incertitudes près.
- ✓ Le laboratoire A présente toujours un problème de sensibilité avec son spectromètre de masse. Les écarts relatifs déterminés sur les tubes de Carbopack X sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour les tubes de Carbograph 4 (- 50 % pour le benzène et - 95 % pour les xylènes). La détection des composés est toujours quasi nulle. Le problème peut soit provenir d'un problème d'étalonnage du système analytique soit de la méthode d'analyse en elle-même. Etant donné le peu d'informations dont nous disposons (cf. Annexes 4 et 5), il est difficile d'expliquer les résultats obtenus.
- ✓ Le laboratoire C a obtenu de meilleurs résultats pour le Carbopack X que pour les 2 autres adsorbants pour l'ensemble des composés. Toutefois, les résultats de ce laboratoire restent toujours très dispersés.

#### 8.4.8 Conclusion

Les résultats de l'intercomparaison montrent que sur les sept laboratoires, seul le laboratoire A présente des résultats très significativement différents des masses chargées sur les tubes pouvant aller jusqu'à des écarts relatifs entre les masses

analysées et les masses chargées de 100 % : ceci pourrait s'expliquer par une limite de détection trop élevée par rapport aux masses à analyser, et ce quelque soit l'adsorbant. Cependant, ceci pourrait également provenir d'un problème au niveau de la méthode d'analyse ou d'étalonnage.

Le laboratoire C présente des résultats dispersés pour une même série quelque soient les composés et les adsorbants. Par conséquent, pour le Carbograph 4, les résultats de ce laboratoire sont satisfaisants uniquement pour le m-xylène et quelques tubes pour l'éthylbenzène et l'o-xylène ; pour le Carbopack B, les résultats sont satisfaisants pour le benzène, le toluène et l'o-xylène, mais pas pour l'éthylbenzène et le m-xylène. Par contre, dans le cas du Carbopack X, tous les résultats obtenus sont justes excepté pour l'un des tubes de benzène, d'éthylbenzène et d'o-xylène.

Pour le Carbograph 4, le laboratoire E a obtenu des résultats satisfaisants pour le toluène. Pour le benzène et l'o-xylène, malgré des écarts relatifs de respectivement - 5 et 5 %, les incertitudes sont trop faibles pour que tous les résultats puissent être considérés comme justes (deux tubes sur cinq sont corrects). Pour l'éthylbenzène et le m-xylène, les écarts sont très importants avec 25 %. Pour le Carbopack B, il a obtenu des résultats satisfaisants pour le benzène, l'éthylbenzène et l'o-xylène. Pour les deux autres composés, l'écart relatif moyen reste relativement faible (- 5 %), mais seule une partie des masses analysées peuvent être considérées comme justes. Enfin, les résultats sont satisfaisants pour le Carbopack X pour l'ensemble des composés.

Pour le Carbograph 4, le laboratoire G a des résultats satisfaisants pour le benzène et le toluène. Pour l'éthylbenzène, le m-xylène et l'o-xylène, les écarts sont assez importants avec -10 % : au vu des incertitudes, les résultats ne peuvent pas être considérés comme justes. Par contre, pour le Carbopack B et le Carbopack X, les résultats sont satisfaisants pour l'ensemble des composés.

Les résultats obtenus pour le benzène lors de l'exercice d'intercomparaison sur les tubes chargés par le LNE sur trois adsorbants différents sont synthétisés pour l'ensemble des participants dans le tableau suivant.

Benzène						
Laboratoire	Carbograph 4		Carbopack B		Carbopack X	
	Résultats satisfaisants		Résultats satisfaisants		Résultats satisfaisants	
	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non
A		X		X		X
B	X		X		X	
C		X	X		X	
D	X		X		X	
E	X		X		X	
F	X		X		X	
G	X		X		X	

**Tableau 8 : Synthèse de l'exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse de tubes chargés par le LNE pour le benzène**



Les résultats obtenus pour l'ensemble des composés lors de l'exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse de tubes chargés par le LNE sont résumés pour tous les participants et les trois adsorbants dans le tableau ci-après.

Benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène						
Laboratoire	Carbograph 4		Carbopack B		Carbopack X	
	Résultats satisfaisants		Résultats satisfaisants		Résultats satisfaisants	
	Oui	Non	Oui	Non	Oui	Non
A		X		X		X
B	X		X		X	
C		X		X	X	
D	X		X		X	
E		X		X	X	
F	X		X		X	
G		X	X		X	

**Tableau 9 : Synthèse de l'exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse de tubes chargés par le LNE pour tous les composés**

#### 8.5 EXERCICE D'INTERCOMPARAISON PORTANT SUR L'ANALYSE DE TUBES PASSIFS RADIELLO CHARGES PAR L'INERIS

Chaque participant a reçu 5 tubes passifs à analyser. Il s'agit de tubes Radiello (Carbograph 4) à diffusion radiale. Ils ont été chargés en benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène par l'INERIS par prélèvement passif dans une chambre d'exposition à concentration constante, maîtrisée et contrôlée par un analyseur continu.

Selon les informations délivrées par l'INERIS, les masses de composés chargées sur les tubes d'adsorbant sont dans de l'ordre de :

- 500 ng pour le benzène,
- 4 à 5 fois plus pour le toluène soit 2000 à 2500 ng,
- la moitié pour l'éthylbenzène soit 250 ng,
- 500 ng pour le m-xylène,
- la moitié pour l'o-xylène soit 250 ng.

Tous les paramètres analytiques de chacun des participants sont disponibles en Annexes 3, 4 et 5. La détermination des incertitudes élargies est également disponible en Annexe 6.

Du fait que les masses théoriques chargées par l'INERIS ne sont pas connues, la moyenne robuste des points a été déterminée par le service statistique du LNE pour chaque composé, valeur s'approchant de la médiane. Le z-score a ensuite été calculé pour chacun des points selon la formule suivante :

$$z = \frac{x - X}{\sigma}$$

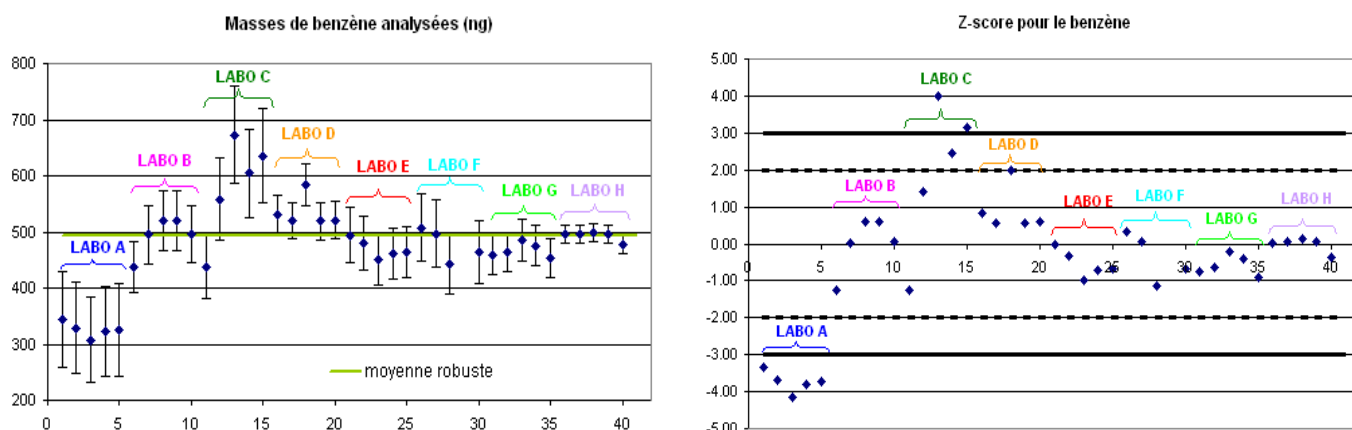
Avec : x la masse déterminée par le laboratoire  
X la moyenne robuste  
σ l'écart-type robuste

L'interprétation du z-score se fait de la façon suivante :

- Si  $|z| \leq 2$  le résultat est satisfaisant,
- Si  $2 < |z| < 3$  le résultat est discutable,
- Si  $|z| \geq 3$  le résultat est insatisfaisant.

### 8.5.1 Benzène

La figure 23 présente les masses de benzène déterminées par chacun des huit laboratoires (laboratoires A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait vert). Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). Sur la figure à droite, est reportée la valeur du z-score pour chacun des échantillons.



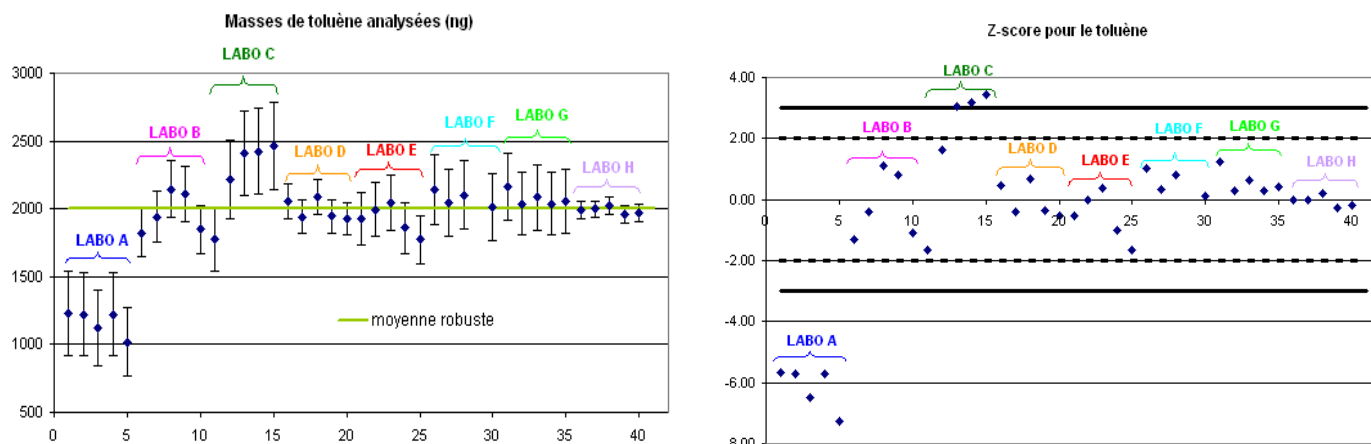
**Figure 23 :** Masses de benzène analysées par les différents laboratoires et z-score associés

Les laboratoires B, D, E, F, G et H ont des z-scores compris entre - 2 et 2 donc leurs résultats sont satisfaisants. Les laboratoires B, D et F présentent néanmoins des résultats plus dispersés. Le laboratoire C dans l'ensemble surestime la masse contenue dans les tubes puisque pour 4 des 5 tubes, le z-score est compris entre 1,4 et 4, rendant les résultats très limites voir non satisfaisants. Il est également important de noter que la dispersion des résultats est grande. Enfin, le laboratoire A sous estime les masses de benzène (z-scores inférieurs à - 3) et obtient des résultats non satisfaisants.

Ces deux derniers laboratoires utilisent la détection par spectromètre de masse donc cela suggère soit un problème d'étalonnage de leur instrument soit que la méthode d'analyse n'est pas assez sensible pour la détection de ces composés.

### 8.5.2 Toluène

La figure 24 présente les masses de toluène déterminées par chacun des huit laboratoires (laboratoires A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait vert). Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). Sur la figure à droite, est reportée la valeur du z-score pour chacun des échantillons.

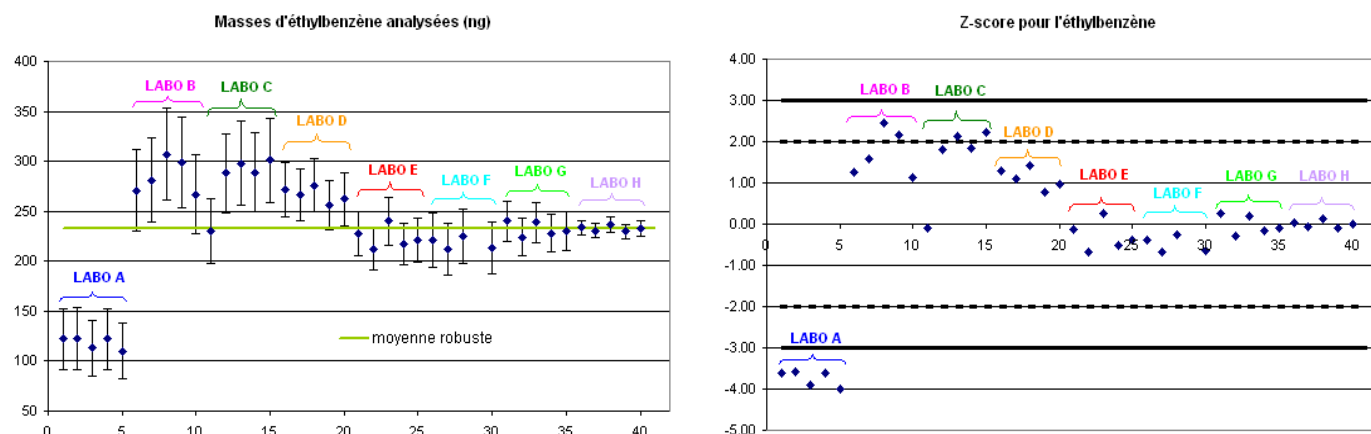


**Figure 24 :** Masses de toluène analysées par les différents laboratoires et z-score associés

Les laboratoires B, D, E, F, G et H obtiennent des z-scores compris entre - 2 et 2, ce qui implique que les masses de toluène déterminées sont satisfaisantes. Les laboratoires B et E présentent cependant des résultats plus dispersés. Le laboratoire C présente trois résultats sur cinq avec un z-score supérieur à 3 : les résultats ne sont donc pas satisfaisants, tout comme le laboratoire A avec des z-scores inférieurs à - 5.

### 8.5.3 Ethylbenzène

La figure 25 présente les masses d'éthylbenzène déterminées par chacun des huit laboratoires (laboratoires A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait vert). Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). Sur la figure à droite, est reportée la valeur du z-score pour chacun des échantillons.

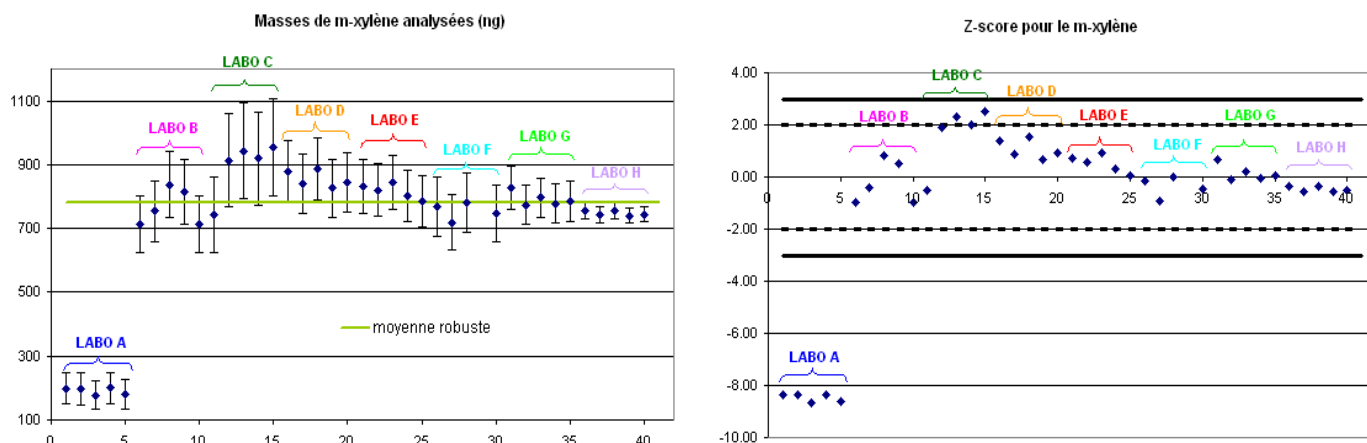


**Figure 25 :** Masses d'éthylbenzène analysées par les différents laboratoires et z-score associés

La figure 25 montre que les résultats d'éthylbenzène sont assez différents selon les laboratoires. Deux tendances se dégagent : la première avec les laboratoires B, C et D avec une masse aux alentours de 275 ng, et la seconde avec les laboratoires E, F, G et H avec une masse d'environ 230 ng. La moyenne robuste ayant été établie à 233 ng, les laboratoires E, F, G et H ont des résultats plus satisfaisants que les laboratoires B, C et D. Les z-scores des laboratoires B et C sont pour quelques tubes compris entre 2 et 3 donc discutables. Enfin, le laboratoire A présente toujours un problème de détection puisque ses z-score sont inférieurs à - 3.

### 8.5.4 M-xylène

La figure 26 présente les masses de m-xylène déterminées par chacun des huit laboratoires (laboratoires A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait vert). Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). Sur la figure à droite, est reportée la valeur du z-score pour chacun des échantillons.

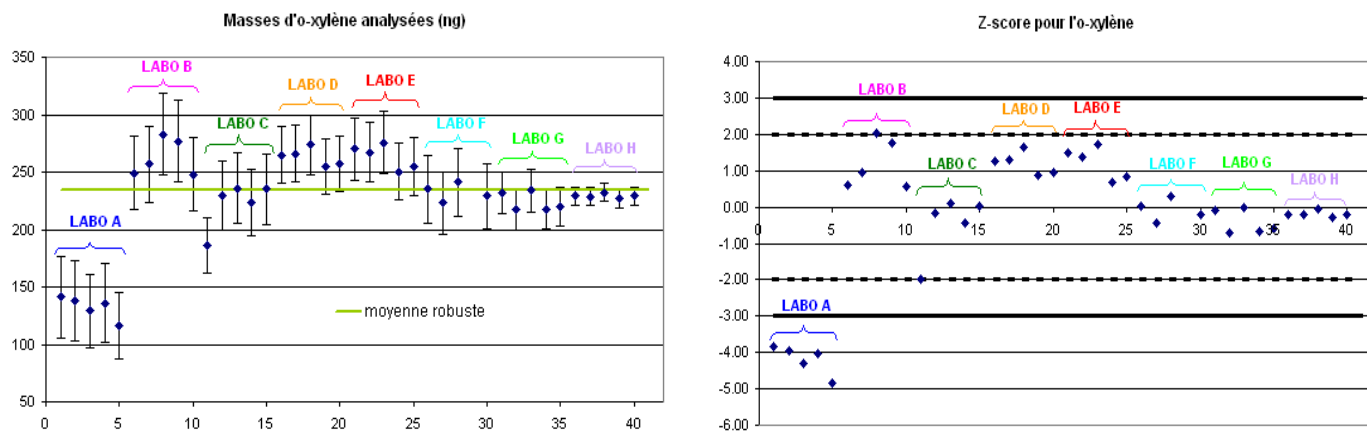


**Figure 26 :** Masses de m-xylène analysées par les différents laboratoires et z-score associés

La tendance entre les laboratoires est moins nette que pour les autres composés. Tous les laboratoires exceptés le A et le C ont obtenu des résultats satisfaisants. Le laboratoire C présente des z-scores compris entre 2 et 3 pour quatre des cinq tubes donc les résultats sont discutables. Enfin, le laboratoire A présente des résultats très éloignés de la masse moyenne avec des z-scores inférieurs à - 8.

### 8.5.5 O-xylène

La figure 27 présente les masses d'o-xylène déterminées par chacun des huit laboratoires (laboratoires A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait vert). Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires (cf. Annexe 6). Sur la figure à droite, est reportée la valeur du z-score pour chacun des échantillons.



**Figure 27 :** Masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires et z-score associés

Comme précédemment, il est observé deux groupes pour l'o-xylène. Le premier est constitué des laboratoires B, D et E et le second des laboratoires C, F, G et H. Dans

tous les cas, les résultats sont satisfaisants hormis pour le laboratoire A dont les z-scores se situent aux alentours de - 4.

### **8.5.6 Conclusion**

Les résultats sont satisfaisants pour les laboratoires B (hormis pour 2 tubes en éthylbenzène), D, E, F, G et H.

Le laboratoire A présente des z-scores supérieurs à 3 en valeur absolue pour tous les composés ; les résultats sont donc insatisfaisants. Les résultats montrent qu'il sous estime fortement les masses de BTEX (maximale pour le m-xylène).

Le laboratoire C présente des résultats tantôt discutables tantôt non satisfaisants sauf pour l'o-xylène où ils sont tous satisfaisants.

## **9. ETUDE DE STABILITE DE MATERIAUX DE REFERENCE CHARGES EN BTEX**

### **9.1 OBJECTIF**

Afin de s'assurer de la bonne conservation des analytes dans un matériau de référence, une étude de stabilité sur une période définie doit être entreprise. La durée de stabilité du matériau de référence une fois évaluée figurera sur le certificat délivré. C'est donc dans ce cadre qu'une étude de stabilité a été menée sur les matériaux de référence de Carbopack B, Carbopack X et Carbograph 4 chargés en benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène à partir d'un mélange gazeux gravimétrique dans l'azote afin de déterminer la stabilité des masses de ces composés sur une période de 2 ans.

### **9.2 MISE EN ŒUVRE**

Les matériaux de référence sont constitués de tubes d'adsorbant (trois types : Carbograph 4, Carbopack B et Carbopack X) sur lesquels a été chargée une masse connue de BTEX à partir d'un mélange gazeux de référence de BTEX (BTEX/N2 0003) fabriqué par gravimétrie au LNE. Les concentrations des constituants sont les suivantes :

- [benzène] :  $371,6 \pm 1,5$  nmol/mol
- [toluène] :  $368,3 \pm 1,5$  nmol/mol
- [éthylbenzène] :  $357,1 \pm 4,3$  nmol/mol
- [m-xylène] :  $362,3 \pm 2,2$  nmol/mol
- [o-xylène] :  $366,3 \pm 2,2$  nmol/mol

Le débit de chargement optimisé est fixé à 40 mL/min (cf. paragraphe 5).

L'étude de stabilité est réalisée à deux masses différentes : 500 ng et 2000 ng en benzène. Elle a nécessité le chargement et le conditionnement de 64 tubes par adsorbant. Le détail est disponible ci-dessous :

- 32 tubes de Carbograph 4 chargés en BTEX à 500 ng en benzène,
- 32 tubes de Carbopack X chargés en BTEX à 500 ng en benzène,
- 32 tubes de Carbopack B chargés en BTEX à 500 ng en benzène,
- 32 tubes de Carbograph 4 chargés en BTEX à 2000 ng en benzène,

- 32 tubes de Carbopack X chargés en BTEX à 2000 ng en benzène,
- 32 tubes de Carbopack B chargés en BTEX à 2000 ng en benzène.

Une fois le chargement effectué, le tube est fermé hermétiquement à l'aide de bouchons en laiton munis de férules en téflon et placés à 4 °C au réfrigérateur.

Selon des études antérieures, les masses de composés adsorbées sur les tubes ne sont pas significativement influencées par la température de stockage lorsque celle-ci est comprise entre 0 et 40°C. Néanmoins, il a été décidé de les conserver à une température de 4 ± 3°C afin de réduire le risque de pollution par d'autres contaminants organiques volatils.

Un premier lot a été analysé directement après le chargement, servant ainsi de référence. Les autres lots stockés sont analysés à différents intervalles à partir du changement initial : après 1, 3, 6, 9, 12, 18 et 24 mois (cf. Tableau 9).

Date d'analyse après chargement	Nombre de tubes dopés
Immédiate	4
Après 1 mois	4
Après 3 mois	4
Après 6 mois	4
Après 9 mois	4
Après 12 mois	4
Après 18 mois	4
Après 24 mois	4
<b>Total</b>	<b>32</b>

**Tableau 9 : Fréquence d'analyse et nombre de tubes chargés à analyser pour l'estimation de la stabilité des tubes**

### 9.3 METHODE ANALYTIQUE

Un étalonnage du système pour chacun des adsorbants est effectué lors de chaque analyse de lots de tubes.

Pour l'analyse des tubes chargés à 500 ng en benzène, l'étalonnage du système analytique est réalisé en chargeant 5 tubes à 520 ng en benzène avec un mélange gazeux de référence gravimétrique puis en les analysant par chromatographie en phase gazeuse et ceci pour chacun des trois adsorbants.

Pour l'analyse des tubes chargés à 2000 ng en benzène, l'étalonnage du système analytique est réalisé en chargeant 5 tubes à 2020 ng en benzène avec un mélange gazeux de référence gravimétrique puis en les analysant par chromatographie en phase gazeuse et ceci pour chacun des trois adsorbants.

Le système analytique utilisé pour la désorption et l'analyse des tubes chargés est le même que celui décrit dans le paragraphe 6.

Les paramètres analytiques sont les mêmes que ceux décrits dans le tableau 2 à l'exception de l'inlet split et de l'outlet split qui sont respectivement fixés à 100 et 40 mL/min. En effet, nous avons été contraints d'augmenter les splits, car nous avons constaté que le détecteur saturait pour la masse de 2000 ng en benzène.

Enfin, la désorption des tubes de Carbopack X se réalise à 370 °C tandis que celle pour les tubes de Carbopack B et Carbograph 4 a lieu à 350 °C.

#### **9.4 RESULTATS**

Les résultats sur les trois adsorbants seront présentés pour l'ensemble des tubes (500 ng et 2000 ng) à la fin de l'étude de stabilité (courant 2013).

#### **10. ANNEXES**

## 10.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011

### Etude n° 4/1 : SURVEILLANCE DU BENZENE

*Responsable de l'étude : LNE*

#### **Objectif**

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

#### **Contexte et travaux antérieurs**

De par leur nature et du fait de leur émission à proximité du sol, les polluants présents dans l'air ambiant que nous respirons peuvent constituer un risque potentiel pour la santé humaine à l'échelon local mais plus largement à l'échelon régional et global.

L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme est donc devenu une des préoccupations de la population : ceci ressort des sondages, des congrès, des manifestations... organisés sur les problèmes d'environnement aux niveaux national et international, ainsi que des recommandations de la nouvelle directive européenne unifiée relative à la qualité de l'air ambiant.

Localement, la surveillance de la qualité de l'air est confiée aux AASQA. Ce dispositif est un outil d'évaluation objective et pertinente de la qualité de l'air qui permet d'informer des situations critiques de pollution, de révéler les mécanismes qui les gouvernent, d'orienter et d'accompagner les actions de réduction.

Toutefois, la pertinence et les performances d'un tel dispositif de surveillance de l'air reposent sur la qualité des informations obtenues. Cette qualité des mesures peut être garantie de façon pérenne en mettant en œuvre les principes de base développés dans les référentiels d'assurance qualité et en mettant en place des méthodes de mesure impliquant un raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence.

Le principe du raccordement des mesures de qualité de l'air est alors le suivant :

- Le laboratoire de référence titre les étalons des AASQA en mettant en œuvre ses étalons de référence et délivre une concentration certifiée,
- Les AASQA étalonnent leurs systèmes d'analyse avec cette concentration certifiée,
- Les systèmes d'analyse ainsi étalonnés peuvent être ensuite utilisés pour effectuer des mesures dans l'air ambiant.

Cette procédure conduit à un dispositif de mesure étalonné de façon homogène et raccordé à un même étalon de référence sur l'ensemble du territoire français, ce qui garantit la traçabilité des mesures et permet de comparer les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et dans l'espace. Le LNE étant Laboratoire National de Métrologie, il a été mandaté dès 1991 pour développer les étalons de référence dans le domaine de la qualité de l'air.



Pour les composés NO, CO, COV toxiques et BTX (benzène, toluène et o-xylène), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques qui sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

Par contre, pour des composés tels que le NO<sub>2</sub> et le SO<sub>2</sub>, le LNE a développé des étalons de référence qui sont des mélanges gazeux de référence générés par perméation et utilisés ensuite pour raccorder les mélanges gazeux des AASQA.

Enfin, le LNE a mis en place des étalons de référence pour l'ozone qui sont des photomètres de référence provenant du NIST, utilisés pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

### **Travaux proposés pour 2011**

#### **1) ASSURANCE QUALITE (➤ ACTION LNE ET INERIS)**

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

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

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

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

Pour pérenniser cet exercice d'intercomparaison, il est proposé de l'organiser tous les 2 ans à l'image de ce qui est actuellement effectué dans le cas des métaux, des HAP, des polluants classiques (NO, O<sub>3</sub>...).

#### **2) METHODE DE REFERENCE (ECHANTILLONNAGE ACTIF) (➤ ACTION EMD ET INERIS)**

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

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

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

- En parallèle des campagnes de test décrites ci-dessus, l'influence de la quantité de charbon (Carbopack X) remplissant les tubes, sur la qualité de l'analyse des TEX en particulier, sera évaluée (action INERIS).
- A la demande d'AASQA, un stage sera organisé en 2011 avec pour objectif une formation à l'utilisation des analyseurs BTEX par les AASQA (action EMD).
- Suite aux résultats obtenus lors d'une campagne de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR avec deux préleveurs identiques mais l'un équipé d'une membrane Nafion et l'autre sans, afin d'évaluer l'utilité de la mise en place d'une membrane sur les préleveurs fonctionnant dans des conditions environnementales particulières (températures élevées couplées à une forte humidité) et aux essais complémentaires conduits à partir d'atmosphère simulée, il apparaît intéressant de terminer cette étude en complétant la campagne précédente par la mise en parallèle d'un analyseur automatique avec les deux préleveurs sur le terrain afin de s'assurer de la cohérence des teneurs en benzène évaluées par deux méthodes pouvant être considérées comme méthode de référence (action EMD).

### **3) METHODE INDICATIVE (ECHANTILLONNAGE PASSIF) (> ACTION EMD)**

En 2008, une campagne d'intercomparaison, réalisée à la station de L'Hôpital-Mairie de l'association ATMO Lorraine-Nord et impliquant les trois techniques de mesure du benzène (prélèvement actif sur tube de Carbopack X, échantillonneurs passifs Perkin Elmer et Radiello et analyseurs automatiques BTEX Chromatotec/FID) a montré des résultats contrastés pour le tube Radiello avec des mesures estivales en assez bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques et à l'inverse des mesures hivernales qui présentent une forte sous-estimation.

L'origine de cette sous-estimation a été identifiée comme étant des dépôts d'eau (gel, rosée) sur l'échantillonneur passif lié à des conditions météorologiques particulières (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%). En 2010 l'EMD a réalisé une série d'expositions de tubes Radiello sous ces conditions défavorables en chambre d'exposition et a établi des conditions analytiques (mise en œuvre d'un « inlet split » permettant de limiter la quantité d'échantillon envoyée vers le détecteur) mieux adaptées à l'analyse de ces échantillons.

L'EMD propose donc au cours de l'année 2011 de réaliser une campagne de mesure sur le terrain dans des conditions environnementales défavorables (conditions hivernales) avec comparaison des teneurs évaluées via la méthode de référence (analyseur automatique) et l'échantillonnage passif (échantillonneurs passifs Perkin Elmer et Radiello) afin de s'assurer à partir de mesures en atmosphère réelle de l'amélioration de l'accord entre les valeurs des analyseurs automatiques et de l'échantillonnage passif.

#### **4) MESURE DES COV PRECURSEURS DE L'OZONE (➤ ACTION EMD)**

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

#### **5) TRAVAUX DE SYNTHESE (➤ ACTION INERIS)**

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

#### **Renseignements synthétiques**

<b>Titre de l'étude</b>	<b>Surveillance du benzène</b>
Personne responsable de l'étude	Nadine LOCOGE (EMD), Laura CHIAPPINI (INERIS) et Tatiana MACE (LNE)
Travaux	Pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 250 INERIS : 350 EMD : 375
Heures de technicien	LNE : 450 INERIS : 250 EMD : 500
Document de sortie attendu	Rapports d'étude + guide de recommandations finalisés pour la mesure du benzène
Lien avec le tableau de suivi CPT	Demande AASQA 2010
Lien avec un groupe de travail LCSQA	CS HAP/Métaux/Benzène
Matériel acquis pour l'étude	Tubes vides Fourniture de gaz

## **10.2. ANNEXE 2 : LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS**

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

- ATMO Picardie
- Ecole des Mines de Douai
- Laboratoire de chimie d'Airparif
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS)
- Fondazione Salvatore Maugeri
- GIE-LIC
- 
- Micropolluants technologie SA
- Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) – uniquement pour les tubes chargés par l'INERIS

10.3. ANNEXE 3 : SYSTEMES ANALYTIQUES UTILISES PAR LES LABORATOIRES

PARTICIPANTS	SYSTEME ANALYTIQUE		
	Thermodésorption	Chromatographie en phase gazeuse	Détection
LABO A	Désorbeur Markes Unity	Agilent 6890-5973N	MS (tubes chargés par le LNE)
	Désorbeur Agilent Unity 1	Agilent 6890A	MS Agilent G2577A (tubes chargés par l'INERIS)
LABO B	ATD 350 Perkin Elmer	Clarus 500 Perkin Elmer	FID
LABO C	ATD TurboMatrix Perkin Elmer	Autosystem XL Perkin Elmer	Turbo Mass Quadripôle
LABO D	Turbomatrix ATD 150 Perkin Elmer	Thermo Trace GC 2000 Finnigan	FID
LABO E	ATD 650 Perkin Elmer	Clarus 500 Perkin Elmer	FID/MS FID pour la quantification
LABO F	TurboMatrix ATD 350 Perkin Elmer	Clarus 500 Perkin Elmer	FID
LABO G	TurboMatrix Perkin Elmer	Autosystem XL Perkin Elmer	FID
LABO H	ATD 350 Perkin Elmer	Clarus 600 Perkin Elmer	FID

10.4. ANNEXE 4 : METHODES D'ETALONNAGE UTILISEES PAR LES LABORATOIRES

PARTICIPANTS	ETALONNAGE DU SYSTEME			
	Méthode d'étalonnage	Matériels utilisés	Gamme étalonnage	Mélanges utilisés / Fabricant
<b>LABO A</b> (tubes chargés par le LNE)	Dopage par injection liquide d'1µl de solutions étalons directe sur les tubes d'adsorbant	Non précisé	Gamme étalonnage non précisée	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <b>Solution mère certifiée</b> 200 ng/µL dans méthanol, pureté : 99,9%</li> <li>➤ <b>Solution fille</b> 20 ng/µL (dilution dans méthanol)</li> <li>➤ <b>Solution fille-fille</b> 2 ng/µL (dilution dans méthanol)</li> </ul>
<b>LABO A</b> (tubes chargés par l'INERIS)	Dopage par injection liquide d'1µl de solutions étalons directe sur les tubes d'adsorbant	Non précisé	Gamme étalonnage : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 100 µg/mL</li> <li>➤ 500 µg/mL</li> <li>➤ 1000 µg/mL</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <b>Solution mère</b> (fournisseur LGC Standards) Sol à 2000 µg/mL de BTEX</li> <li>➤ <b>Solutions étalons</b> 100, 500 et 1000 µg/mL fabriquées à partir de la solution mère par dilution dans le méthanol</li> </ul>
<b>LABO B</b>	Dopage de tubes contenant soit 350 mg de Carbograph 4 soit 300 mg de Carbopack X par voie gazeuse	Banc de dopage composé de 3 RDM raccordés tous les ans au LNE	Variation du débit et du temps pour les deux adsorbants  <b>Carbograph 4</b> : 0,30 (15min), 100 (15min), 170 (15min), 300 (17min), 350 (30min), 400 (40min) mL/min <b>Carbopack X</b> : 0,30 (7min), 30 (15min), 66 (15min), 100 (15min), 133 (15min), 170 (15min) mL/min	B20 BTEX à env 90ppb de chaque composé / Air Liquide  Raccordé en BTO par un laboratoire de niveau 2 : Incertitudes sur Benzène : 2 % Toluène : 2,1% O-xylène : 2,2 %

PARTICIPANTS	ETALONNAGE DU SYSTEME			
	Méthode d'étalonnage	Matériels utilisés	Gamme étalonnage	Mélanges utilisés / Fabricant
<b>LABO C</b>	Dopage des tubes de Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4 par voie gazeuse (chargement direct) avec un mélange basse concentration	Débitmètres massiques de marque VÖGTLEN Instruments AG, type GSC-AUTS-DD22 pilotés par ordinateur	<p><b>Carbopack B et X :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Débit de 50 à 200 mL/min</li> <li>➤ Durée de 30 à 90 min</li> </ul> <p>=&gt; 4 niveaux de 150 à 2400 ng</p> <p><b>Carbograph 4 :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Débit de 50 à 100 mL/min</li> <li>➤ Durée de 10 à 80 min</li> </ul> <p>=&gt; 4 niveaux de 150 à 2400 ng</p>	<p><b>Carbopack X et B :</b> B20 BTEX / Air Liquide. Concentrations fabricant (nmol/mol) Bouteille raccordée par le LNE Benzène : <math>10,8 \pm 0,09</math> Toluène : <math>30,85 \pm 0,26</math> Ethylbenzène : <math>6,4 \pm 0,5</math> P-xylène : <math>12,9 \pm 1,0</math> O-xylène : <math>4,98 \pm 0,05</math></p> <p><b>Carbograph 4 :</b> B20 BTEX / Air Liquide. Concentrations fabricant (nmol/mol) Benzène : <math>92,2 \pm 1,9</math> Toluène : <math>271,3 \pm 2,1</math> Ethylbenzène : <math>49,4 \pm 4,0</math> P-xylène : <math>104,9 \pm 8,0</math> O-xylène : <math>45,51 \pm 0,26</math></p>
<b>LABO D</b>	<p>Dopage de tubes Perkin Elmer (Carbograph 4, Carbopack X et Carbopack B) par « aspiration » avec un mélange BTEX</p> <p>Débit d'aspiration : 50 mL/min</p>	Dopage par aspiration avec RDM	<p><b>2 étalonnages :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ le premier avec variation du temps de 10 à 140min pour avoir des masses en benzène allant de 50 à 700 ng (vérification linéarité des composés)</li> <li>➤ le deuxième en dopant 6 tubes de chaque adsorbant à une masse de 500ng en benzène</li> </ul>	<p>Bouteille Praxair Concentrations fabricant (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>) Benzène : 96,0 Toluène : 109,4 Ethylbenzène : 127,2 M,p-xylène : 125,0 O-xylène : 132,5</p> <p>Etalonnée par le LNE en benzène, toluène et o-xylène (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>): Benzène : 97,5 Toluène : 110,9 O-xylène : 127,6</p>

PARTICIPANTS	ETALONNAGE DU SYSTEME			
	Méthode d'étalonnage	Matériels utilisés	Gamme étalonnage	Mélanges utilisés / Fabricant
<b>LABO E</b>	Dopage de tubes contenant 350 mg d'un des adsorbants : Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4, par vaporisation d'1 µl de solution		6 niveaux de concentration pour chaque composé (ng): <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Benzène : 50, 10, 200, 500, 1000, 2000</li> <li>➤ Toluène : 150, 300, 600, 1500, 3000, 6000</li> <li>➤ Ethylbenzène : 25, 50, 100, 250, 500, 1000</li> <li>➤ M+p-xylènes : 25, 50, 100, 250, 500, 1000</li> <li>➤ O-xylène : 50, 100, 200, 500, 1000, 2000</li> </ul>	Solutions commerciales de pureté 0,999
<b>LABO F</b>	Dopage sur tubes avec dilution d'un mélange haute concentration	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Chambre de dilution</li> <li>➤ RDM brooks</li> <li>➤ Préleveur UMEG GPS-T15</li> </ul>	Non précisée	B50 BTEX à 1 ppm / Air Liquide Certificat fabricant : 10% Certificat Cofrac LNE : 3%
<b>LABO G</b>	Dopage de tubes contenant 250 mg d'un des adsorbants : Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4, par vaporisation d'une solution	<p>Dopage liquide réalisé au travers d'un injecteur chromatographique</p> <p><b>Caractéristiques de l'injection :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Volume injecté : 1 µl</li> <li>➤ T°C injecteur : 200°C</li> <li>➤ Gaz vecteur : N<sub>2</sub></li> <li>➤ Débit : 60 mL/min</li> <li>➤ Temps vaporisation : 2min</li> </ul>	6 solutions étalons (solution mère incluse) avec des intervalles de concentration de 0,044 à 8,8 mg/mL de chaque composé	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ <b>Solution mère :</b> 100 µL de chaque composé dans 10 mL de méthanol</li> <li>➤ <b>Solutions étalons</b> dilutions successives à partir de la mère dans le méthanol</li> <li><b>Pureté des différents composés :</b> Benzène : 99,97 % Toluène : 99,92 % Ethylbenzène : 99,7 % M-xylène : 99,7 % P-xylène : 99,9 % O-xylène : 99,8 %</li> </ul>
<b>LABO H</b>	Dopage de tubes contenant 250 mg d'adsorbant (Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4) par voie gazeuse avec mélange BTEX	<p>Banc de dopage composé de :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ boîtier électronique Molblox (MB électronique)</li> <li>➤ débitmètre de précision DHI (Molbloc de 100 mL/min)</li> <li>➤ RDM Bronkhorst de 100 mL/min</li> </ul>	5 niveaux d'étalons répétés 5 fois pour chaque adsorbant : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ 300 ng (x5)</li> <li>➤ 400 ng (x5)</li> <li>➤ 500 ng (x5)</li> <li>➤ 600 ng (x5)</li> <li>➤ 700 ng (x5)</li> </ul>	<p>Mélange de référence préparé par gravimétrie au LNE (environ 370 ppb)</p> <p>Concentration mélange (nmol/mol) :</p> <p>Benzène : 371,6 ± 1,5 Toluène : 368,3 ± 1,5 Ethylbenzène : 357,1 ± 4,3 M-xylène : 362,3 ± 2,2 O-xylène : 366,3 ± 2,2</p>



10.5. ANNEXE 5 : PARAMETRES ANALYTIQUES UTILISES PAR LES LABORATOIRES POUR L'ANALYSE DES TUBES

❖ Paramètres de désorption

n/p : non précisé

**CX** : Carbopack X

**C4** : Carbograph 4

**CB** : Carbopack B

Paramètres TD		LABO A	LABO B	LABO C	LABO D	LABO E	LABO F	LABO G	LABO H
Piège préconcentration		-	-	-	80 mg de Carbopack B (60/80 mesh)	-	-	-	-
Désorption Primaire	Temps (min)	6	20	25 C4 et CB 20 CX	15	20	10 C4 et CB 15 CX	10	20
	Température tube (°C)	300	350 C4 et CB 400 CX	350 C4 et CB 400 CX	400	350 C4 et CB 400 CX	325 C4 et CB 400 CX	350 (LNE) 320 (INERIS)	350 C4 et CB 370 CX
	Température piège (°C)	0	10	0	10	-30	n/p	2	-30
	Débit de désorption (mL/min)	n/p	35	50	45	50	n/p	35	60
	Inlet split (mL/min)	10	35	n/p	-	-	n/p	50	30
Désorption secondaire	Temps (min)	n/p	20	n/p	15	n/p	n/p	1	17,5
	Température piège (°C)	n/p	350	350	350	350	n/p	290	350
	Gradient Temp (°C/s)	n/p	40	n/p	40	40	n/p	n/p	40
	Outlet split (mL/min)	n/p	15	n/p	25	18	n/p	20	30
Gaz vecteur		n/p	He	n/p	He	n/p	n/p	N <sub>2</sub>	He
Nature du piège		n/p	Carbopack B	n/p	n/p	n/p	n/p	Tenax TA	« Air monitoring trap » Perkin Elmer
Pression d'entrée (PSI) / débit de colonne (mL/min)		n/p	32,5 psi 5 mL	n/p	21 psi 7 mL	2 mL	n/p	30 psi 1,65 mL	34,2 psi 2,5 mL

❖ Paramètres des GC

n/p : non précisé

**CX** : Carbopack X

**C4** : Carbograph 4

**CB** : Carbopack B

Paramètres TD	LABO A	LABO B	LABO C	LABO D	LABO E	LABO F	LABO G	LABO H
Température de la ligne de transfert (°C)	n/p	220	250	250	225	n/p	200	220
Temp vanne (°C)	n/p	200	220	220	n/p	n/p	200	215
Type de colonne	n/p	Elite 1 100% diméthylsiloxane Perkin Elmer <b>dimensions:</b> 60 m x 0,32 mm x 5 µm	n/p	Colonne capillaire silice fondue type RTX1 <b>dimensions:</b> 105 m x 0,53 mm x 3 µm	n/p	n/p	J&W PONA 50 m x 0,2 mm x 0,5 µm	VB-5 (5% Phényl) Methylpolysiloxane
Programmation temp GC (°C)	n/p	40°C (3min) 7,5°C/min jusqu'à 100 (5min) 5°C/min jusqu'à 170 15°C/min jusqu'à 250 (4min)	n/p	35°C (10min) 5°C/min jusqu'à 140 15°C/min jusqu'à 250	n/p	2 min à 40°C 8°C/min jusqu'à 200°C	35°C (1min) 6°C/min jusqu'à 110°C 20°C/min jusqu'à 220°C (2min)	30°C 20°C/min jusqu'à 60°C (8min) 10°C/min jusqu'à 110°C 20°C/min jusqu'à 170°C (5min)
Nombre de désorption du tube	n/p	1 pour C4 2 CX et CB	2	n/p	n/p	1	1	2
FID	Débit H <sub>2</sub> (mL/min)	n/p	45	-	35	n/p	n/p	45
	Débit air (mL/min)	n/p	450	-	350	n/p	n/p	450
	Temp (°C)	n/p	250	-	250	n/p	n/p	250
MS	Utilise la MS mais pas d'info dessus	-	Utilise la MS mais pas d'info dessus	-	-	-	-	-

10.6. ANNEXE 6 : INCERTITUDES ELARGIES ESTIMEES PAR LES LABORATOIRES SUR LES TUBES ANALYSES

➤ Incertitudes élargies sur les tubes de Carbograph 4

Laboratoires participants	Incertitude élargie relative pour le benzène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour le toluène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour l'éthylbenzène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour le m-xylène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour l'o-xylène U (k=2) (%)
Laboratoire A	20	20	20	40-50	20
Laboratoire B	10	10	15	13	13
Laboratoire C	13	13	14	15	13
Laboratoire D	6	6	6	6	6
Laboratoire E	4	4	4	4	4
Laboratoire F	12	12	12	12	12
Laboratoire G	7-8	10-13	8-9	7-9	7-9
Laboratoire H	3	3	3	3	3

➤ Incertitudes élargies sur les tubes de Carbopack B

Laboratoires participants	Incertitude élargie relative pour le benzène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour le toluène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour l'éthylbenzène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour le m-xylène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour l'o-xylène U (k=2) (%)
Laboratoire A	20	20	20	40	20
Laboratoire B	10	10	15	13	13
Laboratoire C	13	13	14	16	13
Laboratoire D	6	6	6	6	6
Laboratoire E	4	4	4	4	4
Laboratoire F	12	12	12	12	12
Laboratoire G	7-8	10-13	8-9	8-9	7-9
Laboratoire H	3	3	3	3	3

➤ Incertitudes élargies sur les tubes de Carbopack X

Laboratoires participants	Incertitude élargie relative pour le benzène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour le toluène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour l'éthylbenzène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour le m-xylène U (k=2) (%)	Incertitude élargie relative pour l'o-xylène U (k=2) (%)
Laboratoire A	20	20	20	40	20
Laboratoire B	12-13	13	15	10	11
Laboratoire C	16	16	17	19	16
Laboratoire D	6	5	6	6	6
Laboratoire E	9	14	14	26	28
Laboratoire F	12	12	12	12	12
Laboratoire G	7-8	10-13	7-9	7-9	7-9
Laboratoire H	3	3	3	3	3

➤ Sources d'incertitudes prises en compte pour le calcul des incertitudes élargies sur les trois adsorbants

Laboratoires participants	Linéarité	Répétabilité de la méthode d'analyse	Dérive analytique	Etalons	Efficacité de désorption	Courbe d'étalonnage	Intégrations des pics chromatographiques	Blanc
Laboratoire A		X			X			
Laboratoire B	X	X	X	X			X	X
Laboratoire C	n/p	n/p	n/p	n/p	n/p	n/p	n/p	n/p
Laboratoire D	X	X		X	X			
Laboratoire E	X	X	X	X	X			
Laboratoire F	X	X	X	X	X			
Laboratoire G		X		X		X		
Laboratoire H		X		X				X

n/p : non précisé