



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



### Surveillance du benzène

### Comparaison interlaboratoires

NOVEMBRE 2013

*Claire Kaiser, Fabrice Marioni,  
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 et de l'Énergie (MEDDE) 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**

**Surveillance du benzène  
Comparaison interlaboratoires**

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

**Claire KAISER  
Fabrice MARIONI  
Christophe SUTOUR  
Tatiana MACE**

**Convention : 2200784778**

**Novembre 2013**

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

**DIRECTION DES RISQUES CHRONIQUES**

**Unités**

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

**Surveillance du benzène**  
**Comparaison interlaboratoires**

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

**Laura CHIAPPINI  
Sébastien FABLE  
Eva LEOZ**

**Programme 2013  
N°: 136026**

**Novembre 2013**

## RESUME

L'objectif de cette étude était d'organiser une comparaison interlaboratoires 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, à partir de leur propre méthode d'analyse.

Cette comparaison interlaboratoires était constituée de trois parties :

- Analyse de tubes (Carbopack X, 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, p-xylène et o-xylène par prélèvement passif dans la chambre d'exposition de l'INERIS,
- Analyse de tubes (Carbopack X) chargés par l'INERIS sur site à l'aide d'un préleveur automatique.

**Les résultats de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse des tubes chargés par le LNE** montrent que sur les sept laboratoires ayant rendu des résultats, cinq d'entre eux (B, C, D, E, F) présentent des résultats satisfaisants pour tous les composés sur les deux adsorbants (Carbograph 4 et Carbopack X). Les deux autres laboratoires (A et H) présentent des résultats significativement différents des masses chargées. Des écarts relatifs jusqu'à - 72 % ont été obtenus.

Le laboratoire A présente des résultats dispersés quelque soit le type d'adsorbant et le composé. De plus, ils sont souvent sous-estimés, en particulier pour l'éthylbenzène, le m-xylène et l'o-xylène où les écarts normalisés peuvent atteindre - 12 (o-xylène sur Carbopack X). Il faut cependant noter que pour le benzène et le toluène sur Carbopack X, les résultats sont justes et non dispersés. Le laboratoire A a indiqué qu'il avait désorbé les tubes dans le mauvais sens ; ceci explique vraisemblablement la dispersion des résultats et les écarts obtenus.

Le laboratoire H sous-estime les masses chargées de benzène, toluène, éthylbenzène et m-xylène jusqu'à 30 % quel que soit l'adsorbant (Carbopack X ou Carbograph 4). De meilleurs résultats sont obtenus pour l'o-xylène, permettant d'accepter quelques tubes.

**Les résultats de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse des tubes chargés par l'INERIS** sont globalement satisfaisants pour les six laboratoires ayant rendu des résultats, et ce pour tous les composés sur les deux adsorbants (Radiello et Carbopack X). Quelques tubes des laboratoires B, C, E et F présentent des z-scores supérieurs à |3|, mais étant donné que ces mêmes laboratoires ont fourni des résultats justes lors de la comparaison avec les tubes chargés par le LNE, cela nous laisse penser que ces erreurs ne proviennent pas d'un problème analytique mais plutôt d'un problème survenu lors du chargement de ces tubes. En effet, le chargement en chambre et sur site sont des méthodes de chargement moins reproductibles que le chargement actif par voie gazeuse mis en place par le LNE.

**Les résultats obtenus lors de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse de tubes chargés par le LNE et par l'INERIS sont résumés pour l'ensemble des participants dans les 2 tableaux ci-après.**

Le premier porte uniquement sur les résultats obtenus pour le benzène qui est le composé réglementé dans la directive européenne 2008/50/CE.

Benzène								
Laboratoire	Tubes chargés par le LNE				Tubes chargés par l'INERIS			
	Carbograph 4		Carbopack X		Radiello		Carbopack X	
	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	-	-	-	-	-	-	-	-
H		X		X	X		-	-

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 chargés par l'INERIS			
	Carbograph 4		Carbopack X		Radiello		Carbopack X	
	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	-	-	-	-	-	-	-	-
H		X		X	X		-	-

# SOMMAIRE

<b>1. CONTEXTE .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJECTIF DE L'ETUDE .....</b>	<b>1</b>
<b>3. RESULTATS DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRES .....</b>	<b>1</b>
3.1. LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS .....	1
3.2. COMPARAISON PORTANT SUR L'ANALYSE DE TUBES CHARGES PAR LE LNE .....	2
3.2.1 <i>Chargement des tubes</i> .....	2
3.2.2 <i>Paramètres analytiques</i> .....	2
3.2.3 <i>Estimation des incertitudes élargies sur les tubes analysés</i> .....	2
3.2.4 <i>Méthode de traitement des résultats</i> .....	3
3.2.5 <i>Résultats obtenus pour les tubes de Carbograph 4</i> .....	3
3.2.6 <i>Résultats obtenus pour les tubes de Carbopack X</i> .....	7
3.2.7 <i>Conclusion</i> .....	11
3.3. COMPARAISON PORTANT SUR L'ANALYSE DE TUBES CHARGES PAR L'INERIS .....	12
3.3.1 <i>Chargement des tubes</i> .....	12
3.3.2 <i>Paramètres analytiques</i> .....	12
3.3.3 <i>Estimation des incertitudes élargies sur les tubes analysés</i> .....	13
3.3.4 <i>Méthode de traitement des résultats</i> .....	13
3.3.5 <i>Résultats obtenus pour les tubes Radiello</i> .....	13
3.3.6 <i>Résultats obtenus pour les tubes de Carbopack X</i> .....	16
3.3.7 <i>Conclusion</i> .....	20
<b>4. ANNEXES.....</b>	<b>21</b>
4.1. ANNEXE 1 : LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS .....	21
4.2. ANNEXE 2 : SYSTEMES ANALYTIQUES UTILISES PAR LES LABORATOIRES .....	22
4.3. ANNEXE 3 : METHODES D'ETALONNAGE UTILISEES PAR LES LABORATOIRES .....	23
4.4. ANNEXE 4 : PARAMETRES ANALYTIQUES UTILISES PAR LES LABORATOIRES POUR L'ANALYSE DES TUBES.....	26
4.5. ANNEXE 5 : INCERTITUDES ELARGIES ESTIMEES PAR LES LABORATOIRES SUR LES TUBES ANALYSES.....	28

## **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).

Lors de travaux précédents, le LNE a développé une méthode de chargement de tubes adsorbant en BTEX. Cette méthode a depuis été validée par une comparaison nationale en 2011 et une comparaison européenne en 2012.

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

L'objectif de cette étude était d'organiser une comparaison interlaboratoires 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, à partir de leur propre méthode d'analyse.

Cette comparaison interlaboratoires était constituée de trois parties :

- Analyse de tubes (Carbopack X, 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, p-xylène et o-xylène par prélèvement passif dans la chambre d'exposition de l'INERIS,
- Analyse de tubes (Carbopack X) chargés par l'INERIS sur site à l'aide d'un préleveur automatique.

## **3. RESULTATS DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRES**

### **3.1. LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS**

La liste des laboratoires ayant participé à la comparaison interlaboratoires est disponible en Annexe 1.

Pour préserver leur anonymat, une lettre confidentielle leur a été attribuée.



### 3.2. COMPARAISON PORTANT SUR L'ANALYSE DE TUBES CHARGES PAR LE LNE

Chaque participant a reçu 12 tubes à analyser :

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

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.

#### 3.2.1 Chargement des tubes

Les tubes de la marque TERA Environnement contiennent 250 mg d'adsorbant (Carbograph 4 ou Carbopack X). Ils ont été chargés par le LNE par voie gazeuse à partir d'un matériau de référence gazeux (BTEX/N2 0017) préparé par gravimétrie et 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] :  $369,7 \pm 1,5$  nmol/mol
- [toluène] :  $366,5 \pm 1,5$  nmol/mol
- [éthylbenzène] :  $355,3 \pm 4,3$  nmol/mol
- [m-xylène] :  $360,5 \pm 2,2$  nmol/mol
- [o-xylène] :  $364,5 \pm 2,2$  nmol/mol

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

#### 3.2.2 Paramètres analytiques

Il a été demandé à chacun des participants d'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 2. Tous utilisent un thermodésorbiteur couplé à un chromatographe en phase gazeuse doté d'un détecteur à ionisation de flamme.

En ce qui concerne les méthodes d'étalonnage, elles diffèrent selon les laboratoires. Les laboratoires A, E et H ont choisi le dopage de tubes par chargement liquide et plus précisément par vaporisation, tandis que les laboratoires B, C, D et F ont opté pour le dopage par voie gazeuse à partir d'un mélange gazeux.

Tous les détails des méthodes d'étalonnage sont disponibles en Annexe 3.

Enfin, le protocole analytique suivi par chacun des laboratoires pour l'analyse des tubes figure en Annexe 4.

#### 3.2.3 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 5 regroupe les incertitudes élargies selon les laboratoires, les composés ainsi que les adsorbants. A noter que le laboratoire H a estimé uniquement l'incertitude sur le benzène lors de la validation de sa méthode. Ainsi, les incertitudes données pour les autres composés correspondent à celles du benzène.

Les incertitudes sont comprises entre 4 % (laboratoire F) et 15 % (laboratoire C) sauf pour le m-xylène et l'o-xylène où l'incertitude atteint 26 % pour le laboratoire E.

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

NB : Les incertitudes élargies qui figureront sur les graphiques présentant les résultats sont une combinaison de l'incertitude analytique donnée par chaque laboratoire (Annexe 5) et de l'incertitude de chargement calculée par le LNE.

### 3.2.4 Méthode de traitement des résultats

Les résultats fournis par chaque laboratoire 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 :

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

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.

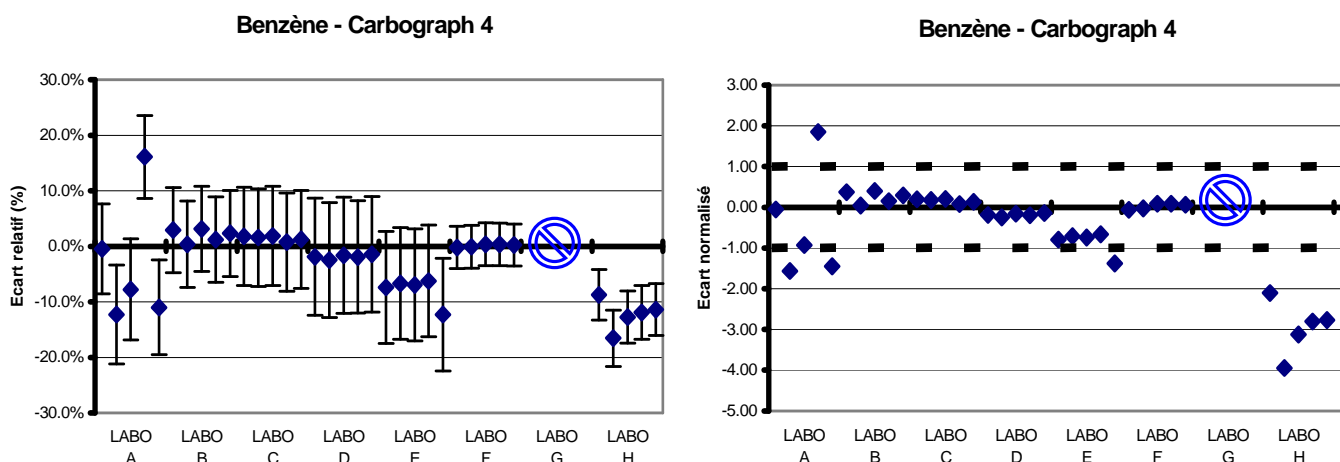
### 3.2.5 Résultats obtenus pour les tubes de Carbograph 4

Aucun résultat ne figure pour le laboratoire G, car il n'a pas été capable d'analyser les tubes, ne possédant pas de thermodesorbeur.

#### 3.2.5.1 Benzène

La figure 1a présente les écarts relatifs entre les masses de benzène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées ( $k=2$ ) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 1b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



**Figure 1 :** a) Ecarts relatifs entre les masses de benzène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Les laboratoires B, C, D et F présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre - 3 et 3 %).

Le laboratoire E sous-estime les masses chargées de l'ordre de 7 % sauf pour un tube où l'écart est plus important (12 %). Dans ce cas, le calcul de l'écart normalisé nous fait rejeter ce tube.

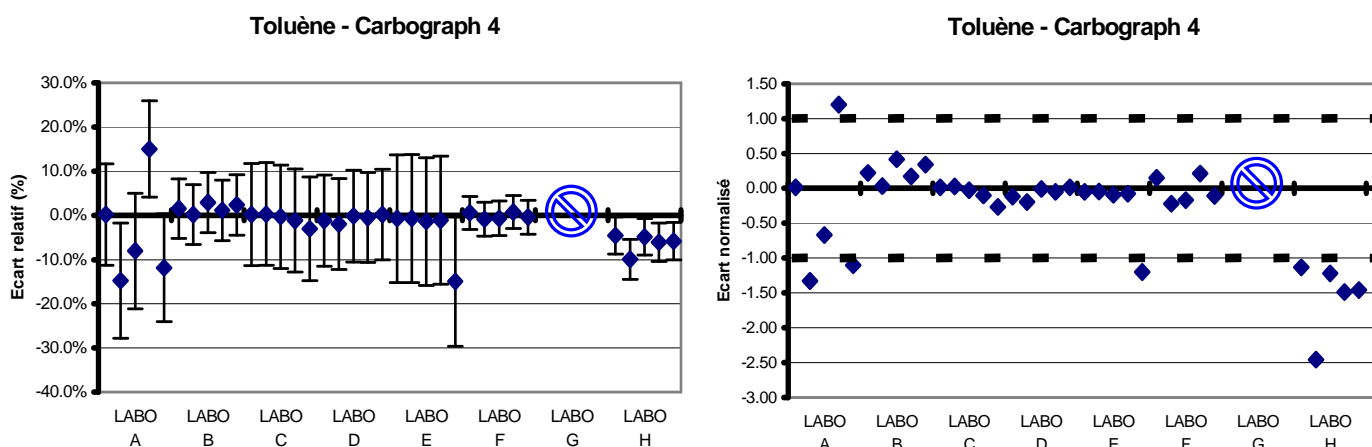
Le laboratoire A montre des résultats très dispersés avec des écarts relatifs de - 12 à 16 %. Ainsi, selon les écarts normalisés, seuls 2 tubes sont acceptés.

Le laboratoire H sous-estime de 12 % les masses chargées, les écarts normalisés s'établissant à - 3. Dans ce cas, tous les tubes sont rejetés.

### 3.2.5.2 Toluène

La figure 2a présente les écarts relatifs entre les masses de toluène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées ( $k=2$ ) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 2b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



**Figure 2 :** a) Ecarts relatifs entre les masses de toluène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Les laboratoires B, C, D, E (hormis un tube) et F présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre  $-3$  et  $3$  %). Un des tubes du laboratoire E est rejeté car son écart normalisé se situe à  $-1,2$ . La même chose étant observée pour le benzène pour ce tube et la répétabilité du laboratoire étant bonne, cela nous laisse penser qu'il y a eu un problème sur le tube.

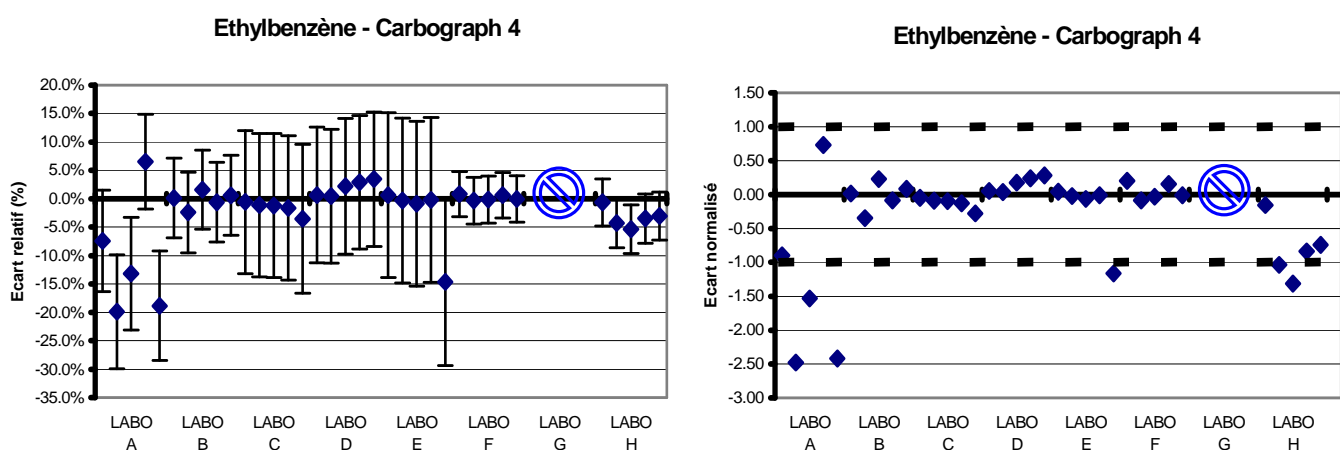
Le laboratoire A montre des résultats très dispersés avec des écarts relatifs de  $-15$  à  $15$  %. Ainsi, selon les écarts normalisés, seuls 2 tubes sont acceptés.

Le laboratoire H sous-estime de  $6$  % les masses chargées, les écarts normalisés s'établissant en moyenne à  $-1,5$ . Dans ce cas, tous les tubes sont rejetés.

### 3.2.5.3 Ethylbenzène

La figure 3a présente les écarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées ( $k=2$ ) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 3b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



**Figure 3 :** a) Ecarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Les laboratoires B, C, D, E (hormis un tube) et F présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre  $-3,5$  et  $3,5$  %). Un des tubes du laboratoire E présente toujours un écart normalisé supérieur aux autres.

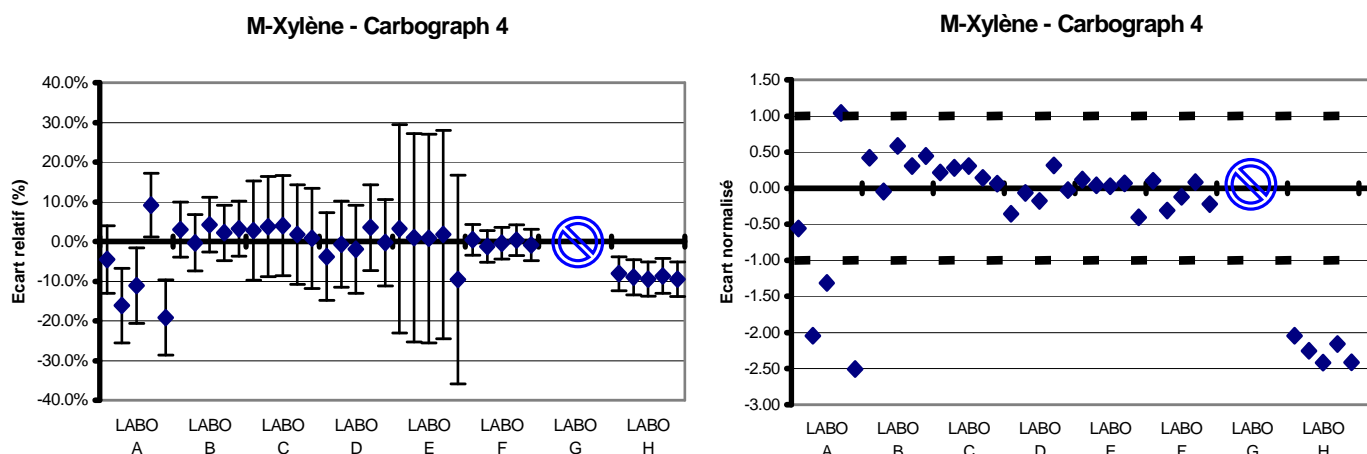
Le laboratoire A montre des résultats très dispersés avec des écarts relatifs de  $-20$  à  $6,5$  %. Ainsi, selon les écarts normalisés, seuls 2 tubes sont acceptés.

Le laboratoire H sous-estime de  $4$  % les masses chargées. Les écarts normalisés s'établissant aux alentours de  $-1$ , trois tubes sur les 5 sont acceptés.

### 3.2.5.4 M-xylène

La figure 4a présente les écarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées ( $k=2$ ) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 4b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



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

Les laboratoires B, C, D, E et F présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre - 10 et 4 %).

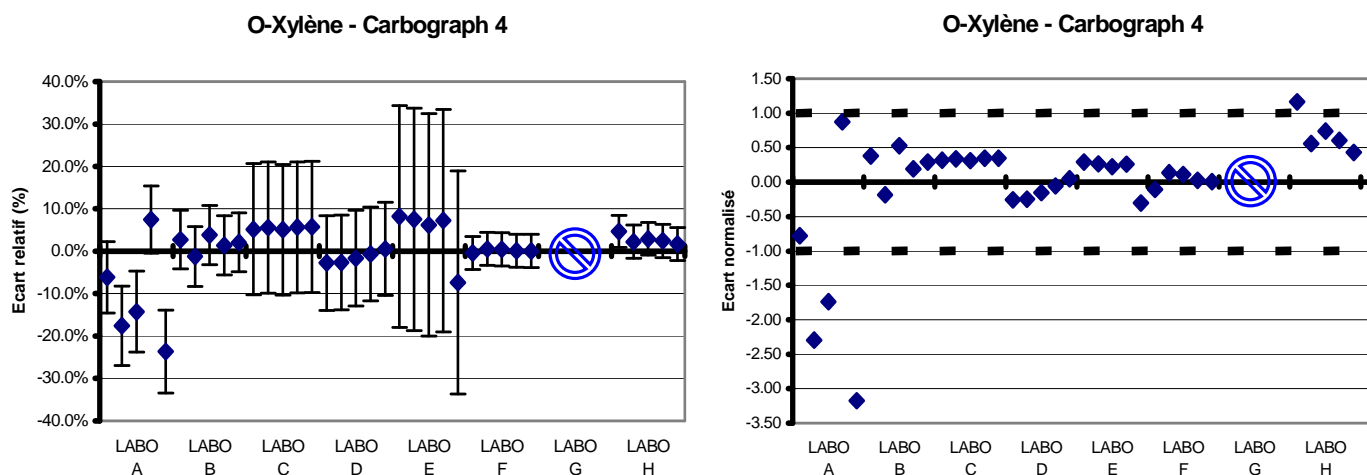
Le laboratoire A montre des résultats très dispersés avec des écarts relatifs de - 19 à 9 %. Ainsi, selon les écarts normalisés, seul un tube est accepté.

Le laboratoire H sous-estime de 9 % les masses chargées, les écarts normalisés s'établissant en moyenne à - 2,3. Dans ce cas, tous les tubes sont rejetés.

### 3.2.5.5 O-xylène

La figure 5a présente les écarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées (k=2) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 5b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



**Figure 5 :** 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, C, D, E et F présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre - 8 et 8 %).

Le laboratoire A montre des résultats très dispersés avec des écarts relatifs de - 24 à 7 %. Ainsi, selon les écarts normalisés, seuls 2 tubes sont acceptés.

Le laboratoire H surestime de 3 % les masses chargées. D'après les écarts normalisés, quatre tubes sur cinq ont obtenu des résultats satisfaisants.

### 3.2.5.6 Synthèse

- ✓ Les laboratoires B, C, D, E, F ont obtenu des résultats justes aux incertitudes près, quel que soit le composé analysé excepté le laboratoire E où un tube a été sous-estimé pour le benzène, toluène et éthylbenzène.
- ✓ Le laboratoire A présente des résultats très dispersés avec des écarts relatifs jusqu'à 24 %. Sur les cinq tubes analysés, un maximum de deux est accepté par composé, les autres ayant des écarts normalisés supérieurs à |1|. Le laboratoire nous a fait savoir qu'il avait désorbé les tubes dans le mauvais sens ; ceci explique vraisemblablement la dispersion des résultats et les écarts obtenus.
- ✓ Le laboratoire H sous-estime les masses de tous les composés jusqu'à 12 % sauf pour l'o-xylène où il les surestime légèrement (3 %). Le calcul des écarts normalisés nous fait rejeter les 5 tubes de benzène, toluène, m-xylène, 2 tubes d'éthylbenzène, et un seul tube d'o-xylène. Ces résultats sont surprenants dans la mesure où les conditions analytiques et d'étalonnage sont très proches de ceux du laboratoire E.

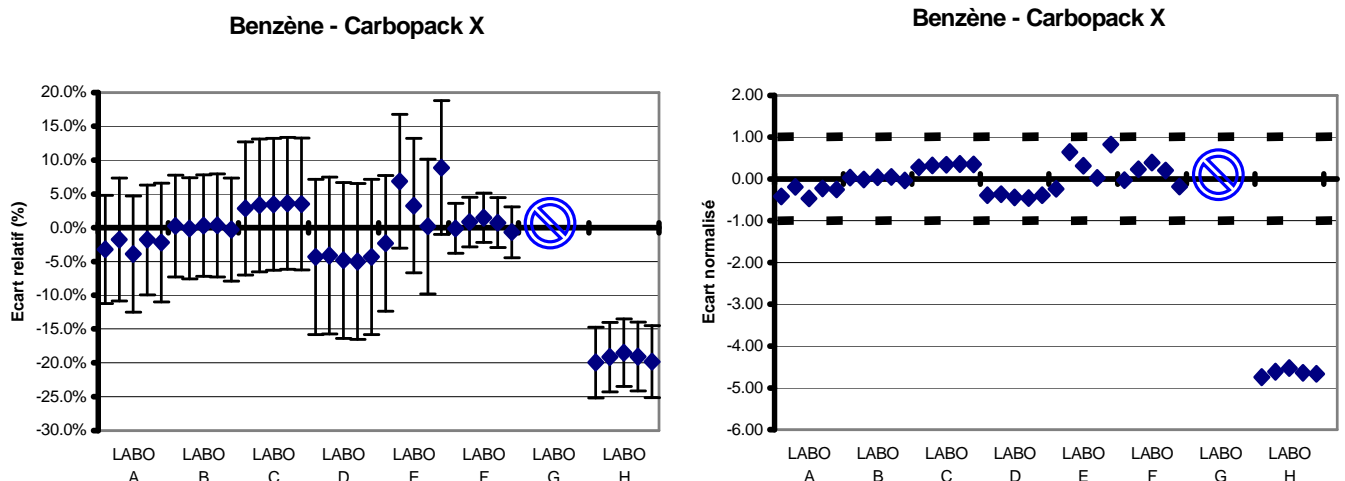
### 3.2.6 Résultats obtenus pour les tubes de Carbopack X

Aucun résultat ne figure pour le laboratoire G, car il n'a pas été capable d'analyser les tubes, ne possédant pas de thermodésorbeur.

#### 3.2.6.1 Benzène

La figure 6a présente les écarts relatifs entre les masses de benzène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées ( $k=2$ ) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 6b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



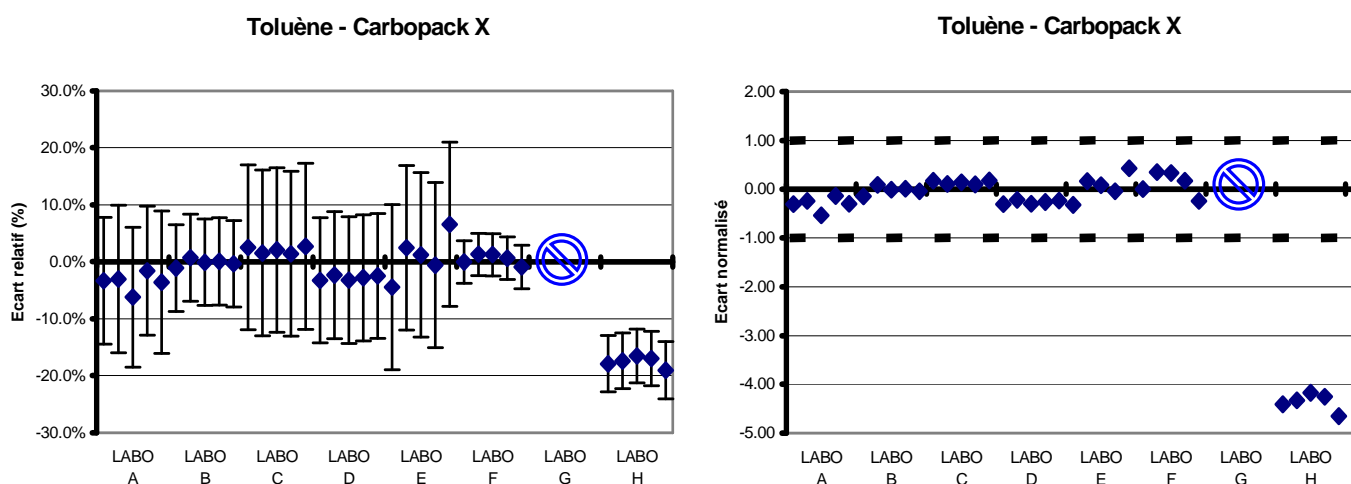
**Figure 6 :** a) Ecarts relatifs entre les masses de benzène analysées et celles déposées,  
b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X

Mis à part le laboratoire H qui sous-estime les masses de benzène à hauteur de 20 % (écarts normalisés de - 4,5), tous les résultats des autres laboratoires sont justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre - 5 et 9 %). On note néanmoins que le laboratoire E présente une dispersion plus forte de ses résultats que les autres laboratoires (écarts relatifs compris entre - 2 et 9 %).

### 3.2.6.2 Toluène

La figure 7a présente les écarts relatifs entre les masses de toluène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées (k=2) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 7b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



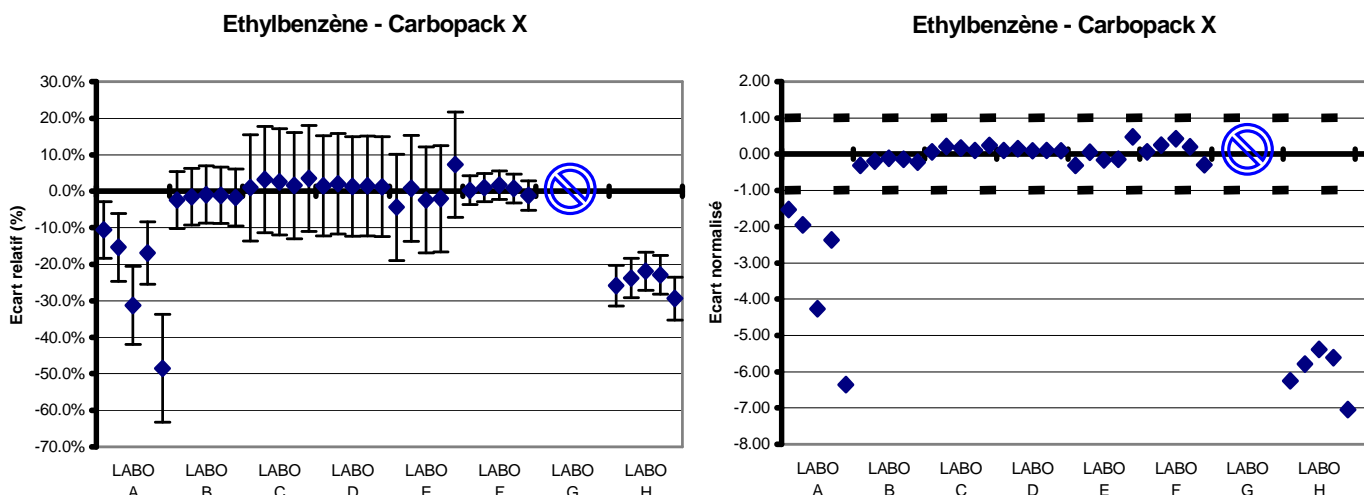
**Figure 7 :** a) Ecarts relatifs entre les masses de toluène analysées et celles déposées,  
b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X

Mis à part le laboratoire H qui sous-estime les masses de toluène à hauteur de 18 % (écarts normalisés de - 4), tous les résultats des autres laboratoires sont justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre - 6 et 7 %). Comme pour le benzène, on constate que le laboratoire E présente une dispersion plus forte de ses résultats que les autres laboratoires (écarts relatifs compris entre - 4 et 7 %).

### 3.2.6.3 Ethylbenzène

La figure 8a présente les écarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées (k=2) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 8b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



**Figure 8 : a) Ecarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X**

Le laboratoire A présente des résultats non justes et très dispersés (écarts relatifs compris entre - 49 et - 11%).

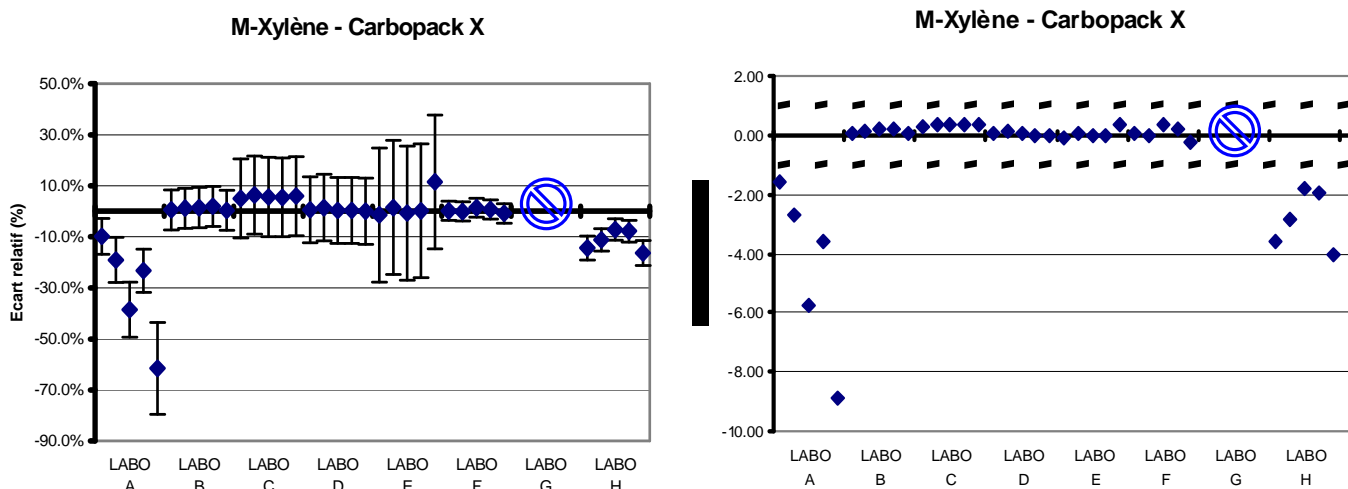
Le laboratoire H sous-estime toujours les masses chargées à hauteur de 30 % (écarts normalisés de - 6).

Les autres laboratoires (B, C, D, E, F) disposent de résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre - 4 et 7 %). La dispersion des résultats du laboratoire E est toujours plus marquée.

### 3.2.6.4 M-xylène

La figure 9a présente les écarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées (k=2) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 9b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



**Figure 9 : a) Ecarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X**



Le laboratoire A présente des résultats non justes et très dispersés (écarts relatifs compris entre – 62 et – 10%).

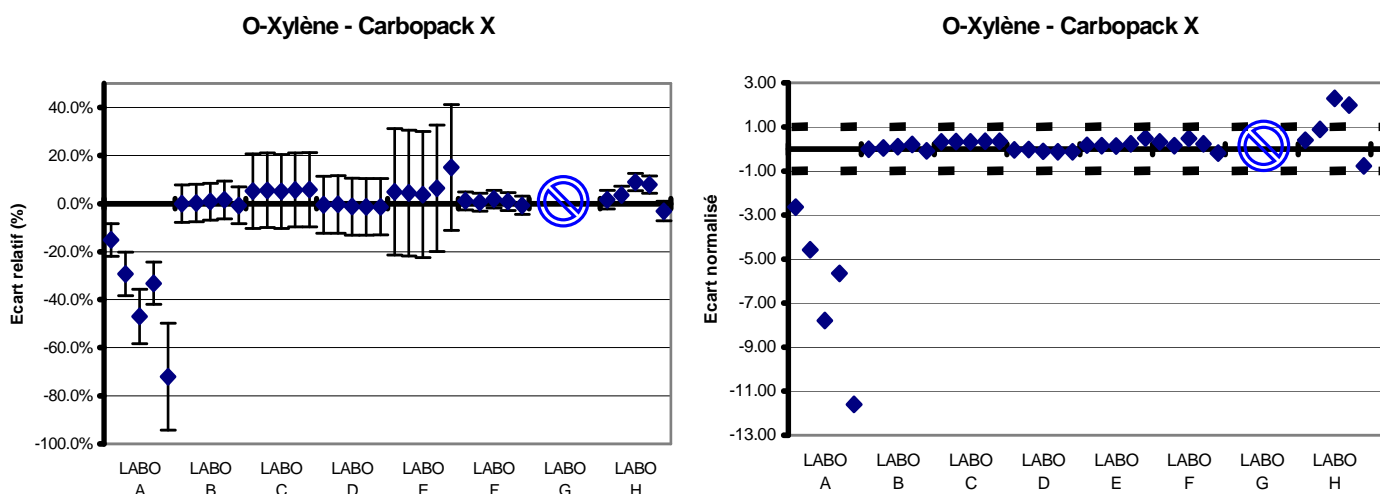
Le laboratoire H sous-estime toujours les masses chargées à hauteur d'environ 10 % (écarts normalisés de – 3).

Les autres laboratoires (B, C, D, E, F) disposent de résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre – 1 et 12 %).

### 3.2.6.5 O-xylène

La figure 10a présente les écarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires participants (A à H) et celles chargées par le LNE. Les barres d'erreurs indiquées (k=2) tiennent compte de la contribution des deux sources d'incertitudes : celles analytiques données par chacun des laboratoires (cf. Annexe 5) et celles de chargement déterminées par le LNE.

La figure 10b représente l'écart normalisé associé à chaque tube.



**Figure 10 :** a) Ecarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X

Le laboratoire A présente des résultats non justes et très dispersés (écarts relatifs compris entre – 72 et – 15%).

Tous les autres laboratoires disposent de résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre – 3 et 15 %) sauf le laboratoire H où deux de ces tubes ont un écart normalisé supérieur à 2.

### 3.2.6.6 Synthèse

- ✓ Les laboratoires B, C, D, E et F ont obtenu des résultats justes aux incertitudes près, quel que soit le composé analysé. On notera cependant que le laboratoire E a une dispersion de ses résultats plus importante que les autres laboratoires.
- ✓ Le laboratoire A présente des résultats justes en benzène et en toluène, mais pas pour les trois autres composés où les écarts normalisés sont inférieurs à – 1. De plus, pour ces trois composés, la dispersion des résultats est importante (écarts relatifs compris entre – 72 et – 10 %). Le laboratoire nous a fait savoir qu'il avait désorbé les tubes dans le mauvais sens ; ceci explique vraisemblablement la dispersion des résultats et les écarts obtenus.

- ✓ Le laboratoire H sous-estime les masses de benzène, toluène, éthylbenzène et m-xylène de 10 à 30 %. Pour l'o-xylène, trois tubes sont justes aux incertitudes près et les deux autres ont une masse surestimée de 8 % (écarts normalisés de 2). Ces résultats sont surprenants dans la mesure où les conditions analytiques et d'étalonnage sont très proches de ceux du laboratoire E.

### 3.2.7 Conclusion

Les résultats de la comparaison interlaboratoires montrent que sur les sept laboratoires ayant fourni des résultats, cinq d'entre eux (B, C, D, E, F) présentent des résultats satisfaisants pour tous les composés sur les deux adsorbants (Carbograph 4 et Carbopack X). Il est à noter qu'un tube sur Carbograph 4 du laboratoire E sous-estime de 10 à 15 % les masses chargées alors que les 4 autres tubes sont justes. Cela laisse penser soit à une anomalie sur le tube en question soit à un problème analytique lors du passage de ce tube.

Le laboratoire A présente une forte dispersion de ses résultats quel que soit l'adsorbant. Le calcul des écarts normalisés permet d'accepter 2 tubes par composé pour l'adsorbant Carbograph 4. Des écarts relatifs importants sont constatés pour l'éthylbenzène, le m-xylène et l'o-xylène sur Carbopack X (écarts normalisés < - 1 pour tous les tubes). Les extrema sont obtenus pour l'o-xylène avec jusqu'à - 72 % (écart normalisé de - 12). Cependant pour le benzène et le toluène, les résultats sont justes et non dispersés. Le laboratoire A nous a fait savoir qu'il avait désorbé les tubes dans le mauvais sens ; ceci explique vraisemblablement la dispersion des résultats et les écarts obtenus.

Le laboratoire H sous-estime les masses chargées de benzène, toluène, éthylbenzène et m-xylène jusqu'à 30 % que ce soit sur l'adsorbant Carbopack X ou Carbograph 4. Cependant pour l'o-xylène, les masses sont légèrement surestimées. Le calcul des écarts normalisés nous permet d'accepter uniquement quelques tubes : sur Carbopack X, 3 tubes pour l'o-xylène ; sur Carbograph 4, 3 tubes pour l'éthylbenzène et 4 tubes pour l'o-xylène.

Les résultats obtenus pour le benzène lors de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse de tubes chargés par le LNE sont résumés dans le tableau ci-après.

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

**Tableau 1 : Synthèse de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse de tubes chargés par le LNE pour le benzène**

Les résultats obtenus pour l'ensemble des composés lors de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse de tubes chargés par le LNE sont résumés dans le tableau ci-après.

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

**Tableau 2 :** Synthèse de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse de tubes chargés par le LNE pour l'ensemble des composés

### 3.3. COMPARAISON PORTANT SUR L'ANALYSE DE TUBES CHARGES PAR L'INERIS

Chaque participant a reçu 7 tubes à analyser.

- ✓ 1 tube non chargé (« blanc ») Radiello
- ✓ 1 tube non chargé (« blanc ») de Carbopack X
- ✓ 3 tubes Radiello chargés par l'INERIS
- ✓ 2 tubes de Carbopack X chargés par l'INERIS

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.

#### 3.3.1 Chargement des tubes

Les tubes (Radiello 145) ont été chargés par prélèvement passif dans une chambre d'exposition à concentration constante, maîtrisée et contrôlée par un analyseur.

Selon les informations fournies par l'INERIS, les masses de benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène, p-xylène et o-xylène chargées sont comprises entre 800 et 1200 ng.

Les tubes (Carbopack X) ont été chargés par prélèvement actif sur site à l'aide d'un préleveur automatique.

L'INERIS a estimé les masses chargées sur les tubes « inférieures à 1000 ng ».

#### 3.3.2 Paramètres analytiques

De la même manière que pour les tubes chargés par le LNE (4.2), tous les paramètres analytiques des laboratoires participants sont disponibles en Annexes 2, 3 et 4.

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

De la même manière que pour les tubes chargés par le LNE (cf. paragraphe 4.2), les incertitudes et sources d'incertitudes prises en compte par les laboratoires sont disponibles en Annexe 5.

### 3.3.4 Méthode de traitement des résultats

Le chargement des tubes ayant eu lieu par prélèvement passif ou prélèvement actif non quantifié, les masses théoriques chargées ne sont pas connues précisément. Ainsi, la moyenne robuste (valeur s'approchant de la médiane) a été déterminée. Le z-score a ensuite été calculé pour chacun des tubes selon la formule suivante :

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

Avec : x la masse déterminée par le laboratoire  
 X la moyenne robuste  
 $\sigma$  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.

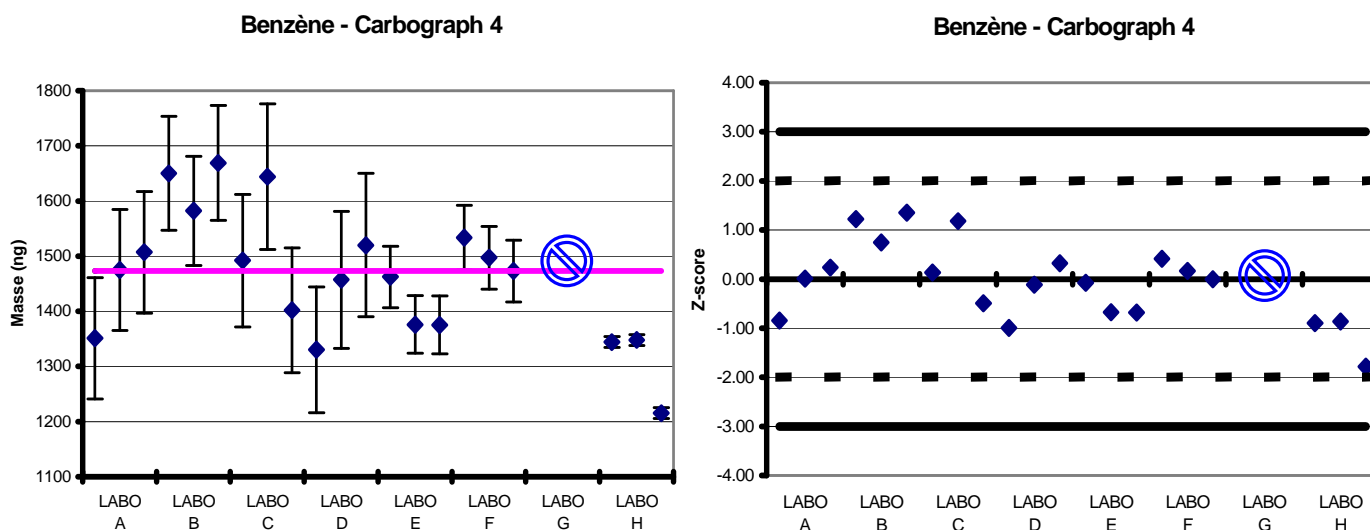
### 3.3.5 Résultats obtenus pour les tubes Radiello

Aucun résultat ne figure pour le laboratoire G car il n'a pas été capable d'analyser les tubes, ne possédant pas de thermodésorbueur.

#### 3.3.5.1 Benzène

La figure 11a présente les masses de benzène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques ( $k=2$ ) données par les laboratoires (cf. Annexe 5).

La figure 11b représente la valeur du z-score de chaque tube.

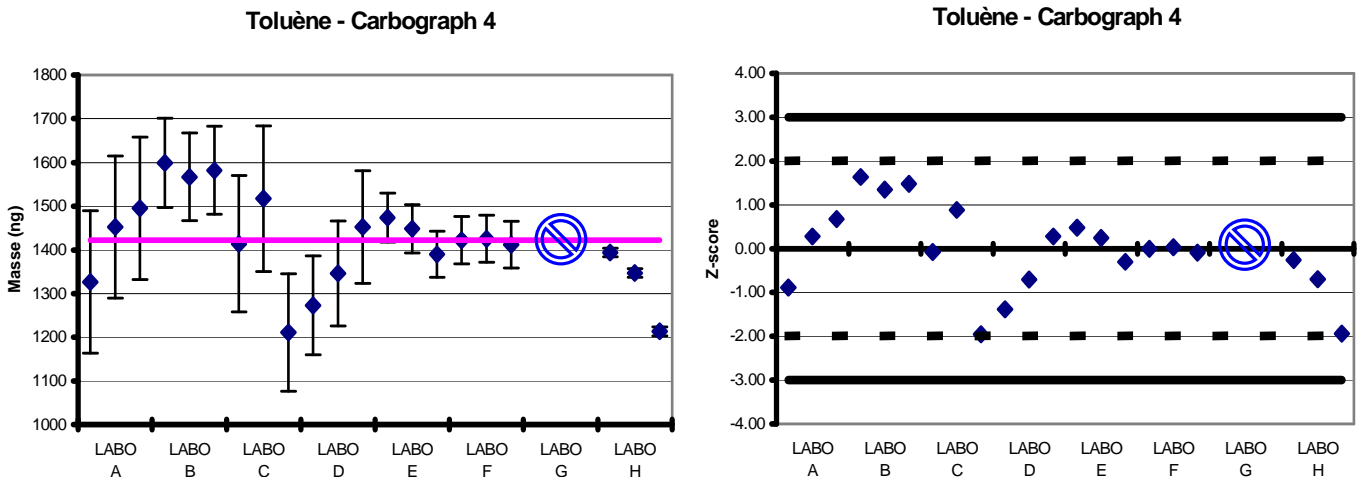


**Figure 11 : a) Masses de benzène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés**

Tous les laboratoires ont obtenu des résultats satisfaisants, car les z-scores sont compris entre -2 et 2. Ils sont dans l'ensemble assez dispersés quel que soit le laboratoire.

### 3.3.5.2 Toluène

La figure 12a présente les masses de toluène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques (k=2) données par les laboratoires (cf. Annexe 5). La figure 12b représente la valeur du z-score de chaque tube.

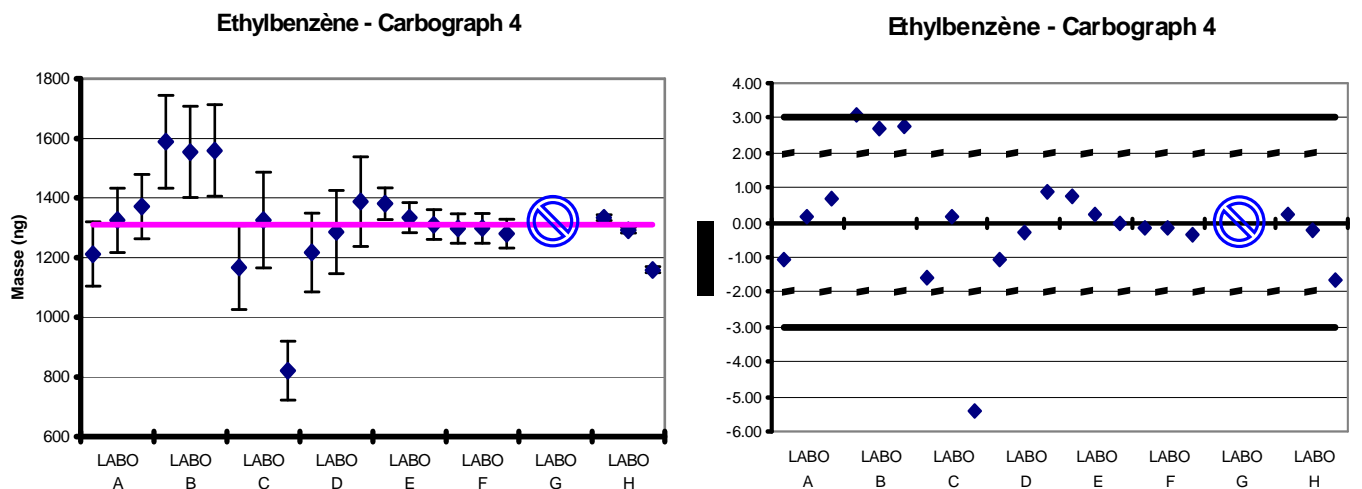


**Figure 12 :** a) Masses de toluène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

Tous les laboratoires ont obtenu des résultats satisfaisants, car les z-scores sont compris entre -2 et 2. Ils sont dans l'ensemble assez dispersés quel que soit le laboratoire.

### 3.3.5.3 Éthylbenzène

La figure 13a présente les masses d'éthylbenzène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques (k=2) données par les laboratoires (cf. Annexe 5). La figure 13b représente la valeur du z-score de chaque tube.



**Figure 13 :** a) Masses d'éthylbenzène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

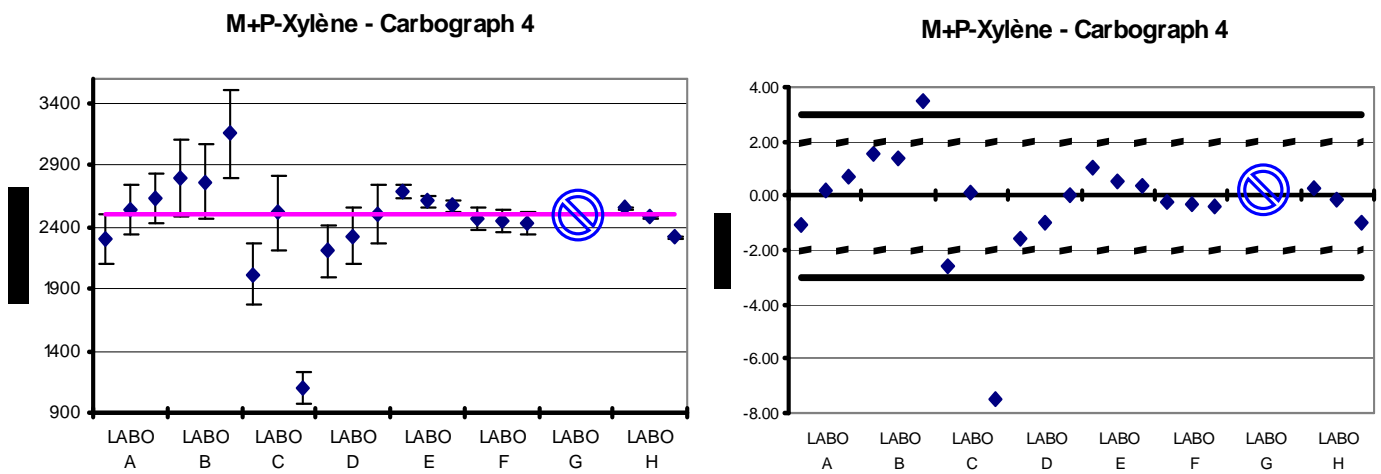
Les laboratoires A, D, E, F, H ont obtenu des résultats satisfaisants, car les z-scores sont compris entre -2 et 2.

Le laboratoire C présente des résultats dispersés : deux tubes ont leur z-score compris en -2 et 2 tandis que le troisième tube possède un z-score inférieur à -5. Enfin, le laboratoire B montre des résultats discutables voire insatisfaisants, car ses z-scores sont supérieurs à 2,7.

### 3.3.5.4 M+P-xylène

La figure 14a présente les masses de m+p-xylène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques ( $k=2$ ) données par les laboratoires (cf. Annexe 5).

La figure 14b représente la valeur du z-score de chaque tube.



**Figure 14 :** a) Masses de m+p-xylène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

Les laboratoires A, D, E, F, H ont obtenu des résultats satisfaisants car les z-scores sont compris entre -2 et 2.

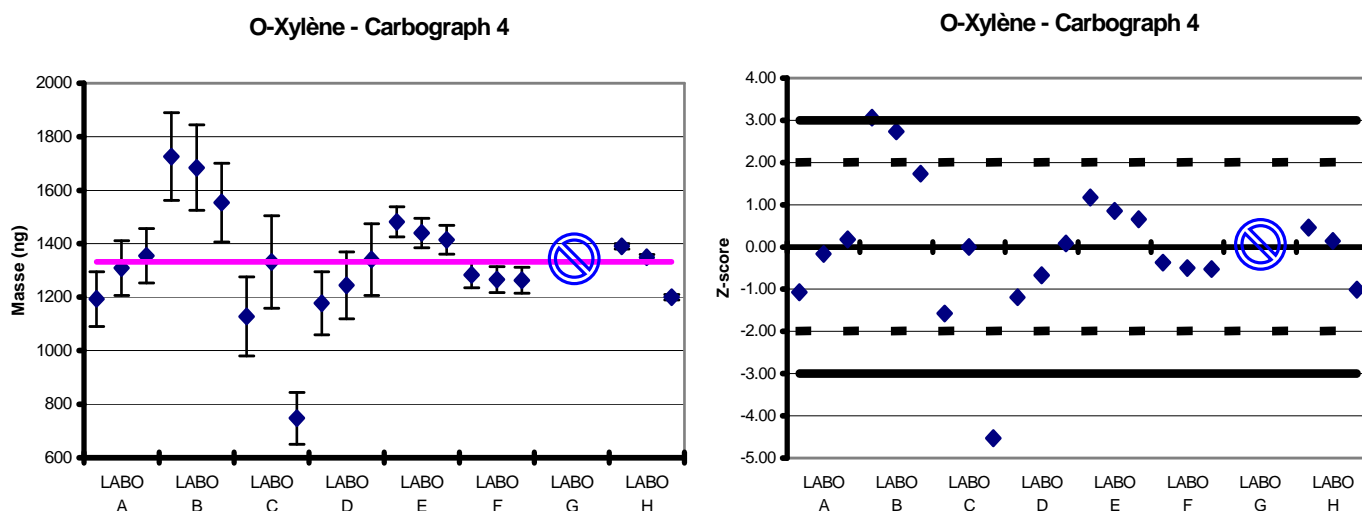
Le laboratoire B a deux résultats satisfaisants et un non satisfaisant.

Le laboratoire C présente toujours des résultats très dispersés puisqu'il a un résultat satisfaisant, un discutable et un non satisfaisant (sous estimation des masses chargées).

### 3.3.5.5 O-xylène

La figure 15a présente les masses d'o-xylène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques ( $k=2$ ) données par les laboratoires (cf. Annexe 5).

La figure 15b représente la valeur du z-score de chaque tube.



**Figure 15 :** a) Masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

Les laboratoires A, D, E, F, H ont obtenu des résultats satisfaisants, car les z-scores sont compris entre -2 et 2.

Le laboratoire C présente toujours des résultats dispersés dont deux sont satisfaisants et le dernier non satisfaisant (sous-estimation).

Le laboratoire B quant à lui a une tendance à la surestimation. Un seul tube a été analysé juste, les deux autres ayant un résultat discutable ou non satisfaisant.

### 3.3.5.6 Synthèse

- ✓ Les résultats sont satisfaisants pour les laboratoires A, D, E, F, H.
- ✓ Les laboratoires B et C présentent des résultats dispersés et satisfaisants uniquement pour le benzène et le toluène. Pour l'éthylbenzène, le m+p-xylène et l'o-xylène, un tube ou 2 (selon le composé) sur les trois analysés donnent des résultats satisfaisants. Le laboratoire B surestime les masses chargées et le laboratoire C les sous-estime par rapport à la moyenne robuste qui a été établie.

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

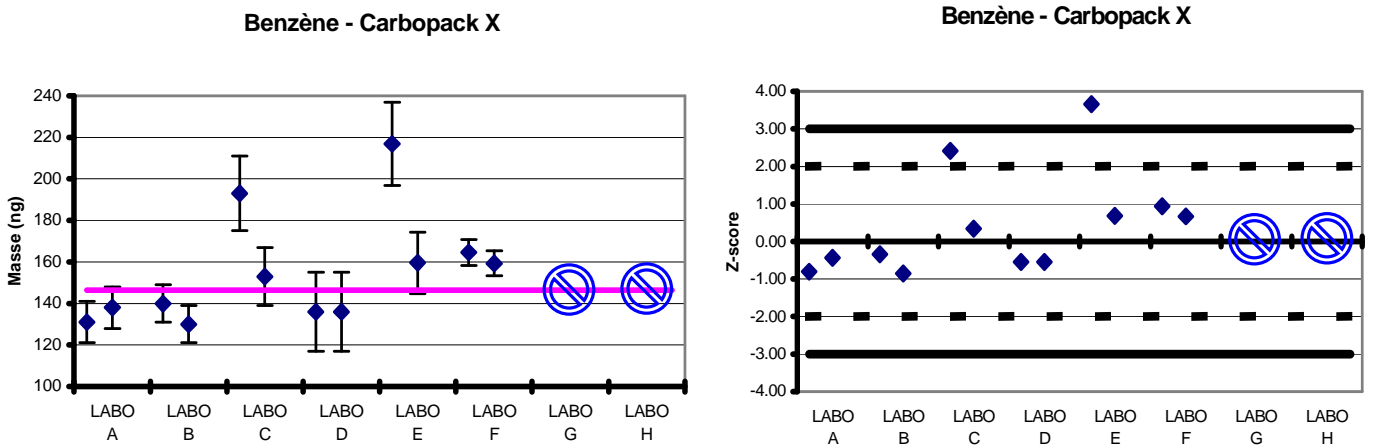
Aucun résultat ne figure pour le laboratoire G car il n'a pas été capable d'analyser les tubes, ne possédant pas de thermodésorbteur.

Le laboratoire H n'a pas pu analyser les tubes non plus, car leur thermodésorbteur n'était plus disponible lorsqu'ils ont reçu ces tubes.

#### 3.3.6.1 Benzène

La figure 16a présente les masses de benzène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques ( $k=2$ ) données par les laboratoires (cf. Annexe 5).

La figure 16b représente la valeur du z-score de chaque tube.



**Figure 16 :** a) Masses de benzène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

Les laboratoires A, B, D, F ont obtenu des résultats satisfaisants, car les z-scores sont compris entre -2 et 2.

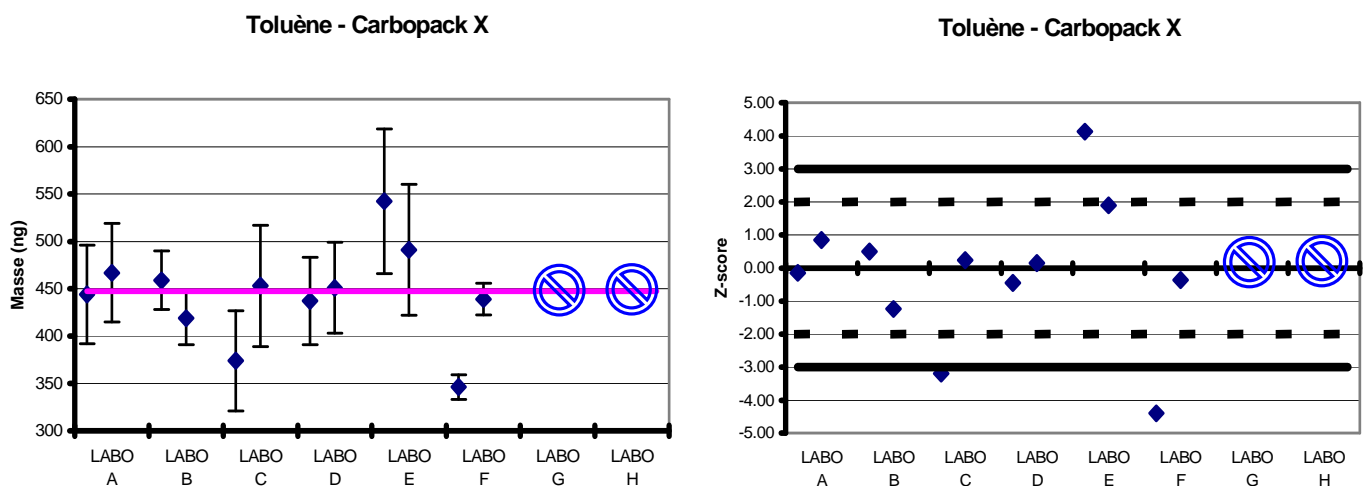
Le laboratoire C a un résultat satisfaisant et un résultat discutable.

Le laboratoire E présente un résultat satisfaisant, le deuxième étant non satisfaisant. Notons que ces deux laboratoires ont obtenu des résultats dispersés et surestimés par rapport à la moyenne robuste établie.

### 3.3.6.2 Toluène

La figure 17a présente les masses de toluène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques (k=2) données par les laboratoires (cf. Annexe 5).

La figure 17b représente la valeur du z-score de chaque tube.



**Figure 17 :** a) Masses de toluène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

Les laboratoires A, B, D ont obtenu des résultats satisfaisants, car les z-scores sont compris entre -2 et 2.

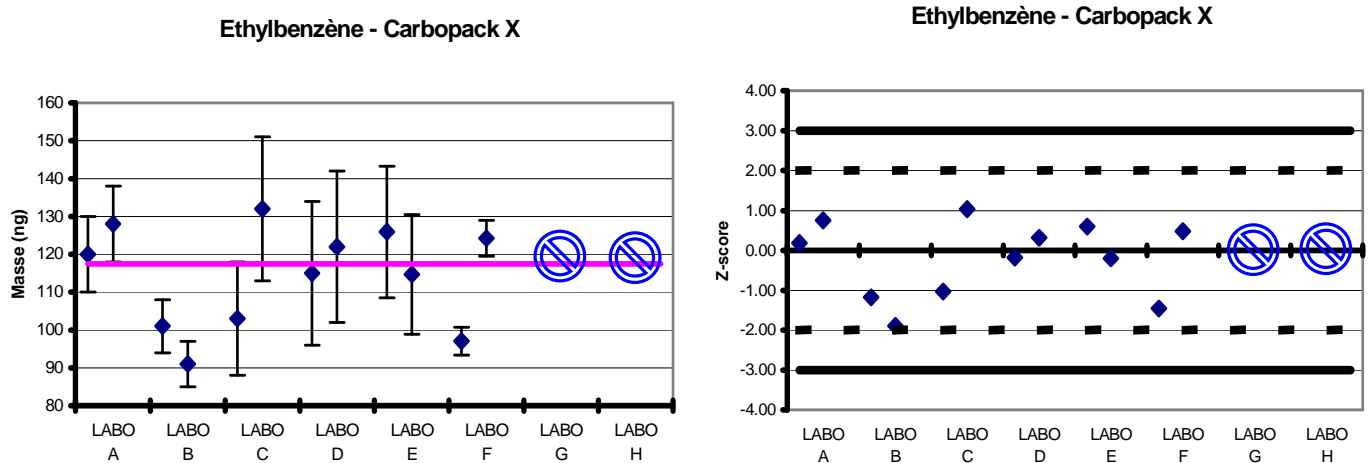


Les laboratoires C, E et F présentent un résultat satisfaisant, le deuxième étant non satisfaisant. Les laboratoires C et F ont une tendance à la sous-estimation tandis que le laboratoire E tend à surestimer les masses chargées. De plus, leurs résultats sont plus dispersés.

### 3.3.6.3 Éthylbenzène

La figure 18a présente les masses d'éthylbenzène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques ( $k=2$ ) données par les laboratoires (cf. Annexe 5).

La figure 18b représente la valeur du z-score de chaque tube.



**Figure 18 :** a) Masses d'éthylbenzène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

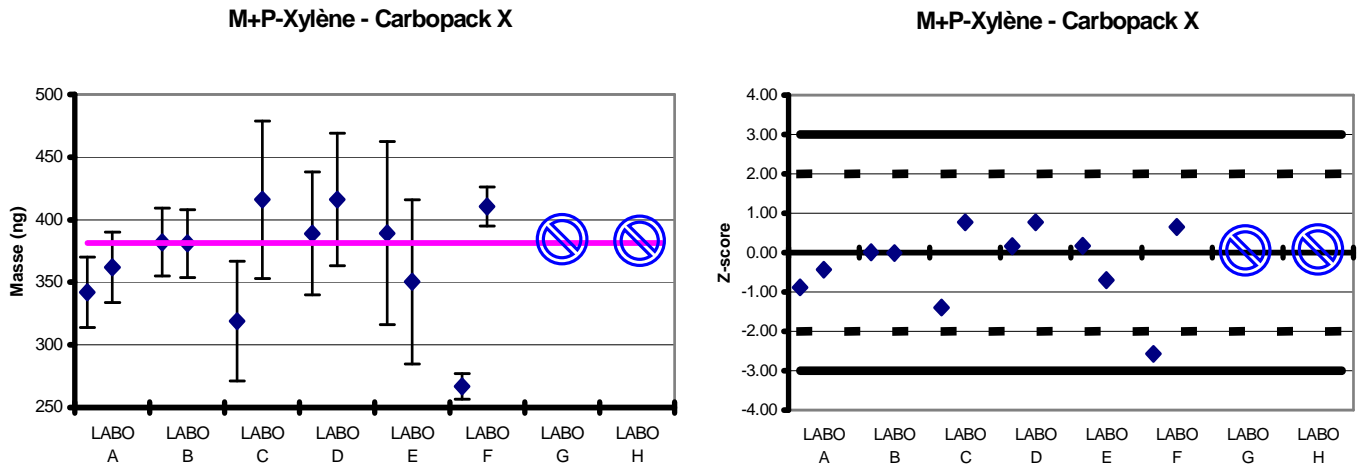
Tous les laboratoires ont obtenu des résultats satisfaisants, car les z-scores sont compris entre -2 et 2.

Notons que les laboratoires C et F présentent des résultats plus dispersés.

### 3.3.6.4 M+P-Xylène

La figure 19a présente les masses de m+p-xylène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques ( $k=2$ ) données par les laboratoires (cf. Annexe 5).

La figure 19b représente la valeur du z-score de chaque tube.



**Figure 19 :** a) Masses de m+p-xylène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

Tous les laboratoires excepté le laboratoire F ont obtenu des résultats satisfaisants, car les z-scores sont compris entre -2 et 2.

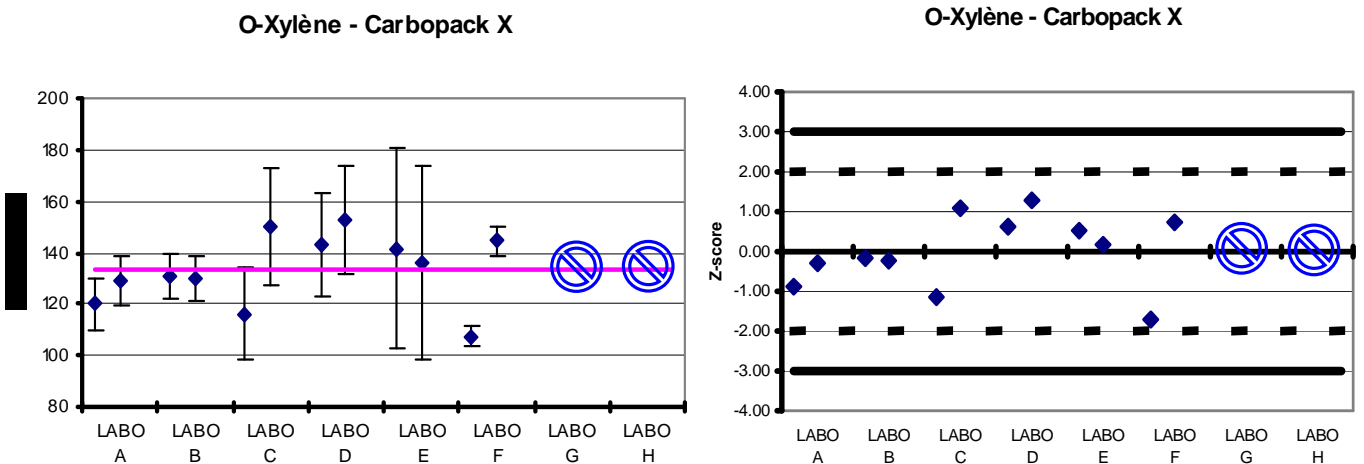
Le laboratoire F présente un résultat satisfaisant, le deuxième étant non satisfaisant (masse très sous-estimée par rapport aux autres).

Comme précédemment, les laboratoires C et F montrent des résultats plus dispersés.

### 3.3.6.5 O-xylène

La figure 20a présente les masses d'o-xylène déterminées par chacun des laboratoires (A à H) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait mauve). Les barres d'erreurs indiquées correspondent aux incertitudes analytiques (k=2) données par les laboratoires (cf. Annexe 5).

La figure 20b représente la valeur du z-score de chaque tube.



**Figure 20 :** a) Masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

Tous les laboratoires ont obtenu des résultats satisfaisants, car les z-scores sont compris entre -2 et 2.

Comme précédemment, les laboratoires C et F montrent des résultats plus dispersés.

### 3.3.6.6 Synthèse

✓ Les résultats sont satisfaisants pour les laboratoires A, B et D.

- ✓ Les laboratoires C et E présentent des résultats satisfaisants pour l'éthylbenzène, le m+p-xylène et l'o-xylène. Un seul tube est satisfaisant sur les 2 pour le benzène et le toluène.
- ✓ Le laboratoire F présente des résultats satisfaisants pour le benzène, l'éthylbenzène et l'o-xylène. Un seul tube est satisfaisant sur les 2 pour le toluène et le m+p-xylène.
- ✓ De façon générale, les laboratoires C et F montrent des résultats plus dispersés que les autres laboratoires.

### 3.3.7 CONCLUSION

Les résultats de la comparaison interlaboratoires montrent que sur les six laboratoires ayant fourni des résultats, deux d'entre eux (A et D) présentent des résultats satisfaisants pour tous les composés sur les deux adsorbants (Carbograph 4 et Carbopack X).

Les laboratoires B, C, E et F présentent dans l'ensemble des résultats justes également quel que soit l'adsorbant. Cependant, on notera quelques exceptions pour certains tubes et certains composés où seul un tube (ou deux) est juste sur les 2 ou 3 analysés. Etant donné que ces mêmes laboratoires ont fourni des résultats justes lors de la comparaison avec les tubes chargés par le LNE sur les mêmes adsorbants, cela nous laisse penser que ces « erreurs » ne proviennent pas des laboratoires d'analyse mais plutôt du chargement. En effet, le chargement passif en chambre et le chargement actif sur site sont des méthodes de chargement moins contrôlées en concentration et donc moins robustes que la méthode mise en place par le LNE.

Les résultats obtenus pour le benzène lors de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse de tubes chargés par le l'INERIS sont résumés dans le tableau ci-après.

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

**Tableau 3 : Synthèse de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse de tubes chargés par l'INERIS pour le benzène**

Les résultats obtenus pour l'ensemble des composés lors de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse de tubes chargés par l'INERIS sont résumés dans le tableau ci-après.

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

**Tableau 4 : Synthèse de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse de tubes chargés par l'INERIS pour tous les composés**

#### 4. ANNEXES

##### 4.1. ANNEXE 1 : LISTE DES LABORATOIRES PARTICIPANTS

Les laboratoires ayant participé à la comparaison interlaboratoires sont les suivants :

- Passam AG
- Ecole des Mines de Douai (EMD)
- Laboratoire de chimie d'AIRPARIF
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) – équipe CIME
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS) – équipe RESA
- Fondazione Salvatore Maugeri
- GIE-LIC
- Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE)

## 4.2. ANNEXE 2 : SYSTEMES ANALYTIQUES UTILISES PAR LES LABORATOIRES

PARTICIPANTS	SYSTEME ANALYTIQUE		
	Thermodésorption	Chromatographie en phase gazeuse	Détection
LABO A	TurboMatrix Perkin Elmer	Autosystem XL Perkin Elmer	FID
LABO B	TurboMatrix ATD 150 Perkin Elmer	AutoSystem Perkin Elmer	FID
LABO C	TurboMatrix ATD 350 Perkin Elmer	Clarus 500 Perkin Elmer	FID
LABO D	ATD 350 (CX) Turbomatrix TD (C4) Perkin Elmer	Clarus 500 (CX) Autosystem XL (C4) Perkin Elmer	FID
LABO E	ATD 650 Perkin Elmer	Clarus 500 Perkin Elmer	FID
LABO F	TurboMatrix ATD 350 Perkin Elmer	Clarus 600 Perkin Elmer	FID
LABO G	-	-	-
LABO H	ATD 650 Perkin Elmer	System 450 Perkin Elmer	FID

4.3. ANNEXE 3 : METHODES D'ETALONNAGE UTILISEES PAR LES LABORATOIRES

PARTICIPANTS	ETALONNAGE DU SYSTEME			
	Méthode d'étalonnage	Matériels utilisés	Gamme étalonnage	Mélanges utilisés / Fabricant
LABO A	Dopage de tubes contenant 250 mg d'adsorbant (Carbopack X ou Carbograph 4) par vaporisation d'une solution	Dopage liquide réalisé au travers d'un injecteur chromatographique  <b>Caractéristiques de l'injection :</b> <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 : 2 min</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>
LABO B	Dopage de tubes Perkin Elmer (Carbograph 4 ou Carbopack X) par « aspiration » d'un mélange BTEX  Débit d'aspiration : 100 mL/min	Dopage par aspiration avec RDM	Etalonnage en 2 temps  <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Vérification de la linéarité des composés <u>Tube LNE</u> : variation du temps de dopage de 10 à 70 min pour obtenir des masses en benzène de 100 à 700 ng <u>Tube INERIS</u> : dopage de 30 à 180 min, masses en benzène de 300 à 1770 ng ET dopage de 10 à 30 min, masses en benzène de 50 à 160 ng</li> <li>➤ Dopage de 6 tubes / adsorbant <u>Tube LNE</u> : masses en benzène d'environ 500ng <u>Tubes INERIS</u> : masses en benzène d'environ 1600 ng (C4) et 130 ng (CX)</li> </ul>	Bouteille Praxair étalonnée par le LNE (ppb)  Benzène : 30,23 ± 0,33 Toluène : 29,07 ± 0,35 Ethylbenzène : 28,08 ± 0,48 M+p-xylène : 28,02 ± 0,39 O-xylène : 31,79 ± 0,44

PARTICIPANTS	ETALONNAGE DU SYSTEME			
	Méthode d'étalonnage	Matériels utilisés	Gamme étalonnage	Mélanges utilisés / Fabricant
<b>LABO C</b>	Dopage par voie gazeuse à partir 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 précisé	B50 Air liquide BTEX à 1 ppm Certificat fabricant : 10% et raccordée au LNE
<b>LABO D</b>	Dopage par voie gazeuse de tubes contenant 350 mg de Carbograph 4 ou 300 mg de Carbopack X	Banc de dopage composé de 3 RDM raccordés tous les ans au LNE	5 niveaux de concentration par composé (ng) : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Benzène : 131 à 656 (C4) , 61 à 1489 (CX)</li> <li>➤ Toluène : 155 à 7746 (C4) , 72 à 1756 (CX)</li> <li>➤ Ethylbenzène : 178 à 8924 (C4), 83 à 2023 (CX)</li> <li>➤ M+p-xylène : 178 à 8924 (C4), 83 à 2023 (CX)</li> <li>➤ O-xylène : 178 à 8924 (C4) , 83 à 2023 (CX)</li> </ul>	B20 Air liquide BTEX à 90ppb raccordée en BTO par leur laboratoire de niveau 2  Incertitudes sur Benzène : 2 % Toluène : 2,1% O-xylène : 2,4 %
<b>LABO E</b>	Dopage de tubes contenant 350 mg d'adsorbant (Carbopack X ou Carbograph 4) par vaporisation d'1µL de solution	Non précisé	6 niveaux de concentration par composé (ng) : <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Benzène : 50 à 2000</li> <li>➤ Toluène : 50 à 2000</li> <li>➤ Ethylbenzène : 50 à 2000</li> <li>➤ M+p-xylènes : 50 à 2000</li> <li>➤ O-xylène : 50 à 2000</li> </ul>	Pureté des composés liquides : 0,999

PARTICIPANTS	ETALONNAGE DU SYSTEME			
	Méthode d'étalonnage	Matériels utilisés	Gamme étalonnage	Mélanges utilisés / Fabricant
LABO F	Dopage par voie gazeuse de tubes contenant 250 mg d'adsorbant (Carbopack X ou Carbograph 4) à partir d'un mélange BTEX	Banc de dopage composé de <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Boitier électronique Molbox</li> <li>➤ Débitmètre DHI (Molbloc)</li> <li>➤ RDM Bronkhorst</li> </ul>	5 niveaux (C4) – 4 niveaux (CX) de concentration par composé (ng) <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Benzène : 450 à 1500 (C4) , 150 à 550 (CX)</li> <li>➤ Toluène : 525 à 1750 (C4) , 175 à 645 (CX)</li> <li>➤ Ethylbenzène : 590 à 1960 (C4), 200 à 720 (CX)</li> <li>➤ M+p-xylène : 600 à 1990 (C4), 200 à 730 (CX)</li> <li>➤ O-xylène : 600 à 2000 (C4), 200 à 740 (CX)</li> </ul>	Mélange gazeux gravimétrique de référence préparé au LNE (ppb)  Benzène : 369,7 ± 1,5 Toluène : 366,5 ± 1,5 Ethylbenzène : 355,3 ± 4,3 M-xylène : 360,5 ± 2,2 O-xylène : 364,5 ± 2,2
LABO G	-	-	-	-
LABO H	Dopage de tubes par piégeage de solutions  Dépôt de 1 µL	Non précisé	7 niveaux de concentration par composé (ng/mL) :  de 50 à 2000	Pureté des composés purs : > 99%



4.4. ANNEXE 4 : PARAMETRES ANALYTIQUES UTILISES PAR LES LABORATOIRES POUR L'ANALYSE DES TUBES

❖ Paramètres de désorption

n/p : non précisé

**CX** : Carbopack X

**C4** : Carbograph 4

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)	10	15	10 C4 15 CX	20	20	20	-	15
	Température tube (°C)	350	400	325 C4 400 CX	350 C4 400 CX	350 C4 400 CX	350 C4 370 CX	-	350
	Température piège (°C)	2	10	n/p	10	-30	-30	-	-30
	Débit de désorption (mL/min)	35	45	n/p	35	50	60	-	50
	Inlet split (mL/min)	50	-	n/p	35	0	100	-	0
Désorption secondaire	Temps (min)	1	15	n/p	20	n/p	17,5	-	10
	Température piège (°C)	290	350	325	350	350	325	-	350
	Gradient Temp (°C/s)	n/p	40	n/p	40	40	40	-	40
	Outlet split (mL/min)	20	28	n/p	15	18	40	-	18
Gaz vecteur		N <sub>2</sub>	He		He	n/p	He	-	He
Nature du piège		Tenax TA	n/p	Carbopack B Carbosieve SIII	Carbopack B (CX) Air monitoring (C4)	n/p	Air monitoring trap	-	
Pression d'entrée (psi) / Débit de colonne (mL/min)		30 1,65	20 5	n/p	32,5 (CX) 42 (C4) 5 (CX & C4)	- 2	36,2 2,5	-	- 2

❖ **Paramètres des GC**

n/p : non précisé

**CX** : Carbo-pack X

**C4** : Carbograph 4

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)		200	210	200	220		225	220	-	225
Temp vanne (°C)		200	210	n/p	200		n/p	215	-	225
Type de colonne		J&W PONA 50 m x 0,2 mm x 0,5 µm	RTX1 105 m x 0,53 mm x 3 µm	Rxi-1ms	CX Elite 1 60 m x 0,32 mm x 5 µm	C4 Elite 1 60 m x 0,25 mm x 5 µm	n/p	VB-5 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm	-	Rxi-1ms 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Programmation temp GC (°C)		35°C (1min) 6°C/min jusqu'à 110°C 20°C/min jusqu'à 220°C (2min)	35°C (10min) 5°C/min jusqu'à 140°C 15°C/min jusqu'à 250°C (10min)	40°C (2min) 8°C/min jusqu'à 200°C	40°C (3min) 7,5°C/min jusqu'à 100°C (5min) 5°C/min jusqu'à 170°C 15°C/min jusqu'à 250°C (4min)	45°C (10min) 7,5°C/min jusqu'à 170°C 15°C/min jusqu'à 200°C (10min)	n/p	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)	-	40°C (10min) 7,5°C/min jusqu'à 150°C 20°C/min jusqu'à 320°C (0.5min)
Nombre de désorption du tube		1	n/p	1	1		n/p	2	-	1
FID	Débit H <sub>2</sub> (mL/min)	n/p	40	n/p	45		n/p	45	-	n/p
	Débit air (mL/min)	n/p	400	n/p	450		n/p	450	-	n/p
	Temp (°C)	250	250	n/p	250		n/p	250	-	n/p

4.5. ANNEXE 5 : 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	8	12	9	9	9
Laboratoire B	7	6	6	6	6
Laboratoire C	8	11	12	12	13
Laboratoire D	10	10	11	11	11
Laboratoire E	10	14	14	26	26
Laboratoire F	4	4	4	4	4
Laboratoire G	-	-	-	-	-
Laboratoire H	(10 ng)	(10 ng)	(10 ng)	(10 ng)	(10 ng)

Laboratoire H : Les incertitudes données pour les composés autres que le benzène n'ont pas été déterminées. Elles correspondent à celles obtenues pour le benzène lors de la validation de la méthode.

➤ Incertitudes élargies sur les tubes de Carbo-pack 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	8	12	9	9	9
Laboratoire B	7	7	7	7	7
Laboratoire C	9	14	14	15	15
Laboratoire D	11	11	13	13	12
Laboratoire E	10	14	14	26	26
Laboratoire F	4	4	4	4	4
Laboratoire G	-	-	-	-	-
Laboratoire H	(10 ng)	(10 ng)	(10 ng)	(10 ng)	(10 ng)

