



Organisation d'une comparaison interlaboratoires BTEX

**Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l’Air**

SURVEILLANCE DU BENZENE

**ORGANISATION D’UNE COMPARAISON INTERLABORATOIRES
BTEX**

**Claire Kaiser, Fabien Mary, Tatiana Macé (LCSQA-LNE)
Laura Crève, Stéphane Verlhac (LCSQA-INERIS)**

Octobre 2015



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

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

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
1. CONTEXTE	11
2. OBJECTIF DE L'ETUDE	11
3. RESULTATS DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRES	12
3.1 Liste des laboratoires participants	12
3.2 Comparaison portant sur l'analyse de tubes chargés par le LNE	12
3.2.1 Chargement des tubes	12
3.2.2 Paramètres analytiques.....	12
3.2.3 Estimation des incertitudes élargies sur les tubes analysés	13
3.2.4 Méthode de traitement des résultats.....	13
3.2.5 Résultats obtenus pour les tubes de Carbograph 4.....	14
3.2.6 Résultats obtenus pour les tubes de Carbopack X.....	18
3.2.7 Conclusion	22
3.3 Comparaison portant sur l'analyse de tubes chargés par l'INERIS.....	24
3.3.1 Chargement des tubes	24
3.3.2 Paramètres analytiques.....	24
3.3.3 Estimation des incertitudes élargies sur les tubes analysés	24
3.3.4 Méthode de traitement des résultats.....	24
3.3.5 Résultats obtenus pour les tubes Radiello.....	25
3.3.6 Résultats obtenus pour les tubes de Carbopack X.....	29
3.3.7 Conclusion	32
4. ANNEXES	35
4.1 Annexe 1 : Liste des laboratoires participants	35
4.2 Annexe 2 : Systèmes analytiques utilisés par les laboratoires	36
4.3 Annexe 3 : Méthodes d'étalonnage utilisées par les laboratoires	37
4.4 Annexe 4 : Paramètres analytiques utilisés par les laboratoires pour l'analyse des tubes.....	39
4.5 Annexe 5 : Incertitudes élargies estimées par les laboratoires sur les tubes analysés	41

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 en actif par le LNE en benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène par voie gazeuse à partir d'un mélange gazeux de référence du LNE,
- Analyse de tubes Radiello (Carbograph 4) chargés par l'INERIS sur site par prélèvement passif,
- Analyse de tubes (Carbopack X) chargés par l'INERIS par prélèvement actif sur site à l'aide d'un système de dopage « pieuvre ».

Les résultats de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse des tubes chargés par le LNE montrent que sur les sept laboratoires participants, cinq d'entre eux (A, C, E, F et G) obtiennent des résultats satisfaisants pour tous les composés sur les deux adsorbants (Carbograph 4 et Carbopack X). Les deux autres laboratoires (B et D) présentent des résultats souvent sous-estimés et dispersés.

Le laboratoire B sous-estime les masses chargées de l'ordre de 20 % en m-xylène, de 10 % pour les autres composés, et présente des résultats très dispersés en toluène (écarts relatifs compris entre – 13 et 62 %), et ce quel que soit l'adsorbant (Carbopack X ou Carbograph 4). Selon le calcul des écarts normalisés, les résultats sont satisfaisants pour l'analyse du benzène, de l'éthylbenzène et de l'o-xylène, un peu plus nuancés pour le toluène et le m-xylène.

Le laboratoire D montre des résultats dispersés (écarts relatifs aussi bien positifs que négatifs) et globalement sous-estimés pour la majorité des composés sur les deux adsorbants. Le composé m-xylène est particulièrement sous-estimé avec un écart relatif d'environ – 70 % et un écart normalisé de – 12. A partir du calcul des écarts normalisés, l'analyse du benzène peut être jugée comme juste, de même que l'o-xylène. Cela n'est pas le cas pour le toluène, l'éthylbenzène et le m-xylène.

Les résultats de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse des tubes chargés par l'INERIS montrent que sur les sept laboratoires participants, cinq d'entre eux (A, C, E, F et G) obtiennent des résultats satisfaisants pour tous les composés sur les deux adsorbants (Radiello 145 et Carbopack X). Quelques tubes ont cependant des résultats discutables. Etant 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 sont liées au chargement du tube en lui-même. En effet, le chargement sur site est une méthode de chargement moins reproductible que le chargement actif par voie gazeuse mis en place par le LNE.

Le laboratoire B présente des résultats globalement satisfaisants sur l'adsorbant Radiello 145 chargés sur site en passif, mais non satisfaisants pour ceux prélevés en actif sur l'adsorbant Carbopack X. Une forte sous-estimation des masses est constatée pour tous les composés.

Le laboratoire D obtient des résultats plus contrastés selon les composés et l'adsorbant. Par exemple le toluène est analysé de façon juste uniquement sur l'adsorbant Carbopack X ; le benzène et l'éthylbenzène sont analysés de façon juste uniquement sur l'adsorbant Radiello 145 ; l'o-xylène quant à lui est bien estimé sur les deux adsorbants. De plus, une très forte sous-estimation est toujours rencontrée pour le m+p-xylène. Cela laisse penser à un problème d'identification du pic ou un mauvais étalonnage.

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 145		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		-	-
G	X		X		X		X	

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

Benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m+p-xylène et o-xylène								
Laboratoire	Tubes chargés par le LNE				Tubes chargés par l'INERIS			
	Carbograph 4		Carbopack X		Radiello 145		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		-	-
G	X		X		X		X	

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 Certifiés (MRC).

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, 2013 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 par l’INERIS sur site par prélèvement passif,
- Analyse de tubes (Carbopack X) chargés par l’INERIS par prélèvement actif sur site à l’aide d’un système de dopage « pieuvre ».

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 chargés 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 (BTX/N2 0017) préparé par gravimétrie et contenant du benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène (le mélange gazeux 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 400 et 600 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 les laboratoires utilisent un thermodésorbeur couplé à un chromatographe en phase gazeuse doté d'un détecteur à ionisation de flamme, excepté le laboratoire D qui utilise comme détecteur un spectromètre de masse.

En ce qui concerne les méthodes d'étalonnage, elles diffèrent selon les laboratoires. Les laboratoires B, D et F ont choisi le dopage de tubes par chargement liquide et plus précisément par vaporisation, tandis que les laboratoires A, C, E et G 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.

Les incertitudes sont comprises entre 4 % (laboratoire E) et 20 % (laboratoires B et D).

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

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 de référence 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 de référence du composé déposé
 U_{ana} l'incertitude élargie (k=2) sur la masse déterminée analytiquement par le laboratoire
 U_{ref} l'incertitude élargie (k=2) sur la masse de référence 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

Le laboratoire G n'a rendu des résultats que pour 4 tubes car le cinquième tube a répondu comme s'il n'avait pas été chargé.

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 G) 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.

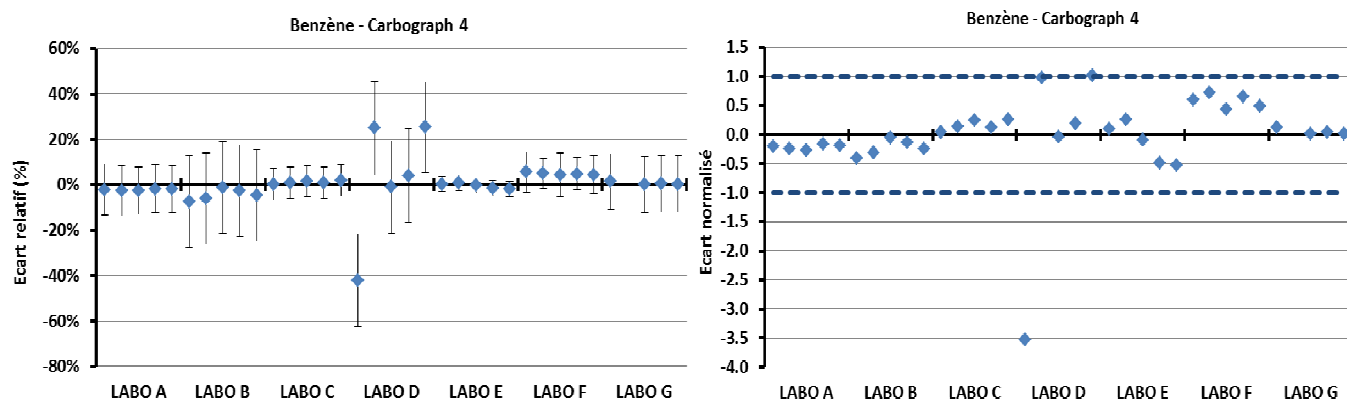


Figure 1 : a) Ecarts relatifs entre les masses de benzène analysées et celles déposées,
 b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Tous les laboratoires présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre – 7 et 6 %, et écarts normalisés < |1|) sauf le laboratoire D. Ce dernier présente des résultats très dispersés avec des écarts relatifs compris entre – 42 et 25 %. En tenant compte de l'écart normalisé, les résultats analytiques de 4 tubes sur 5 peuvent cependant être acceptés ; un seul des résultats analytiques est rejeté. Ceci s'explique par le fait que ses incertitudes élargies sont élevées (20 %).

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 G) 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.

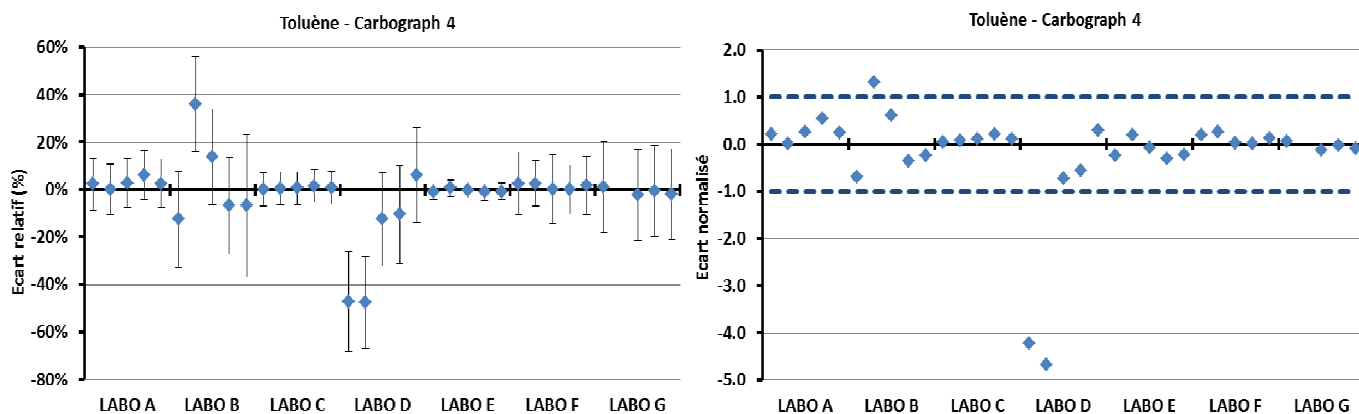


Figure 2 : a) Ecarts relatifs entre les masses de toluène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Les laboratoires A, C, E, F et G présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre – 2 et 6 %, et écarts normalisés < |1|).

Les laboratoires B et D montrent des résultats dispersés avec des écarts relatifs compris entre – 48 et 36 %. Il n'existe pas de tendance de sur- ou sous-estimation des masses chargées. Selon les écarts normalisés, les résultats analytiques obtenus pour 4 tubes sont acceptés pour le laboratoire B et pour 3 tubes pour le laboratoire D. Dans les deux cas ceci s'explique par le fait que les incertitudes élargies des deux laboratoires sont élevées (20 %).

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 G) 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.

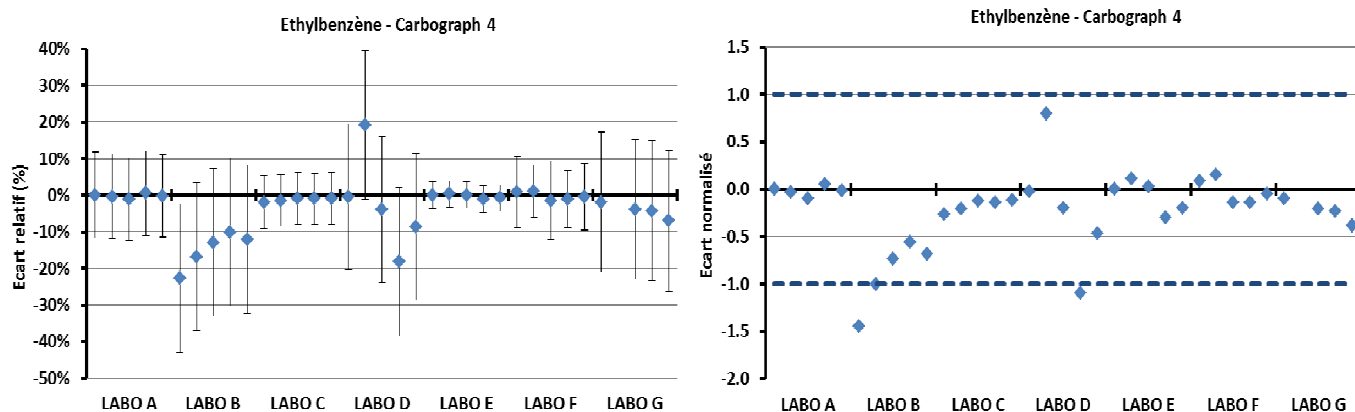


Figure 3 : a) Écarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées et celles déposées, b) Écarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Les laboratoires A, C, E, F et G présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre -7 et 1 %, et écarts normalisés $< |1|$).

Le laboratoire B sous-estime d'environ 15 % les masses chargées. Le calcul des écarts normalisés permettent d'accepter 4 tubes sur les 5 du fait des incertitudes élargies élevées du laboratoire (20 %).

Le laboratoire D présente toujours des résultats très dispersés avec des écarts relatifs compris entre -18 et 19 %. Selon les écarts normalisés, les résultats analytiques obtenus pour 4 des 5 tubes sont acceptés du fait des incertitudes élargies élevées du laboratoire (20 %).

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 G) 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.

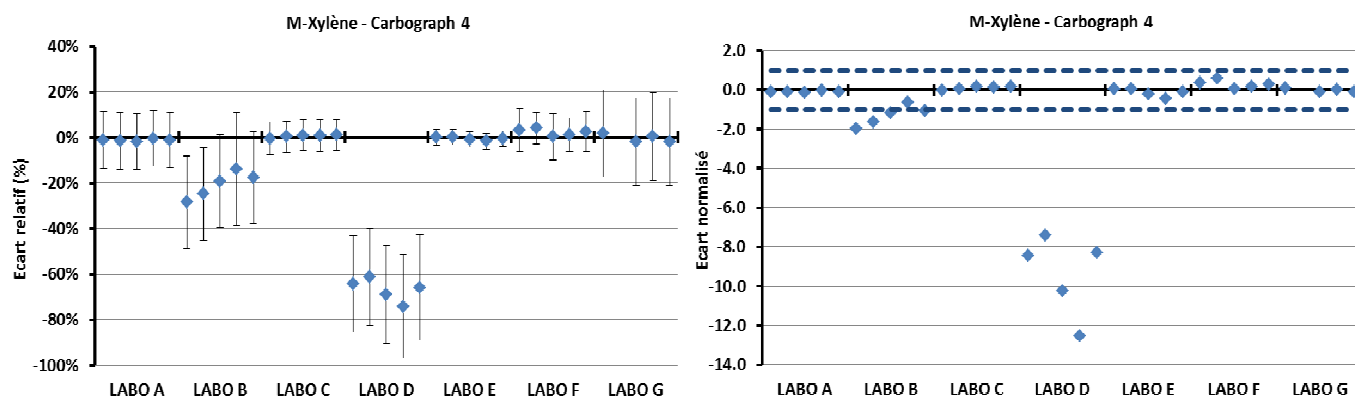


Figure 4 : a) Écarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées et celles déposées, b) Écarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Les laboratoires A, C, E, F et G présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre – 2 et 4 %, et écarts normalisés < |1|).

Le laboratoire B sous-estime d'environ 20 % les masses chargées. Le calcul des écarts normalisés ne permettent d'accepter qu'un seul tube.

Le laboratoire D sous-estime d'environ 70 % les masses chargées. Il est à noter que contrairement aux résultats sur les composés précédents, les résultats sont homogènes. Les écarts normalisés s'établissant en moyenne à – 10, environ, les résultats analytiques obtenus pour 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 G) 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.

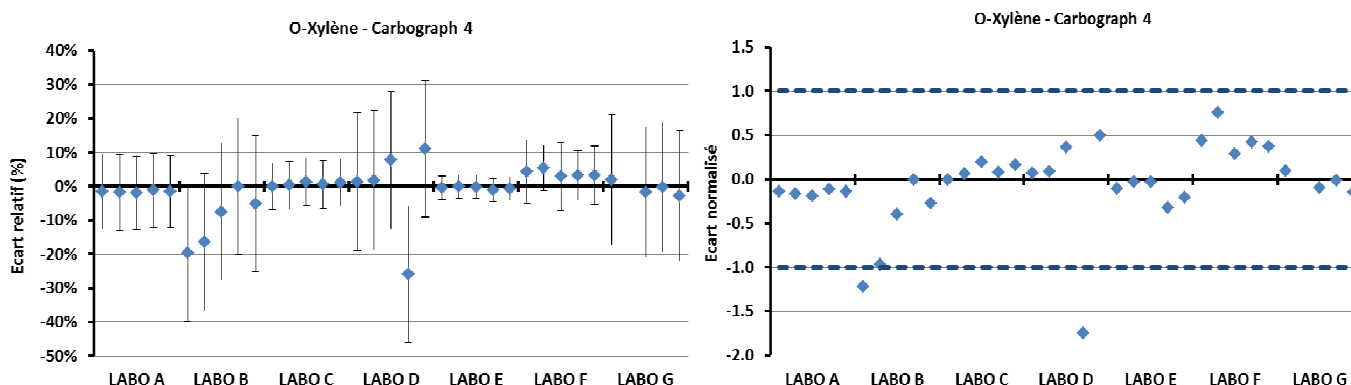


Figure 5 : a) Ecarts relatifs entre les masses d'o-xylène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbograph 4

Les laboratoires A, C, E, F et G présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre – 3 et 5 %, et écarts normalisés < |1|).

Le laboratoire B sous-estime les masses chargées jusqu'à 20% et présentent des résultats dispersés. Selon les écarts normalisés, les résultats analytiques obtenus pour 4 tubes sont acceptés du fait des incertitudes élargies élevées du laboratoire (20 %).

Le laboratoire D montre des résultats satisfaisants avec des écarts relatifs compris en 0 et 10 %, excepté pour un tube qui présente une forte sous-estimation (– 26 %) et un écart normalisé de – 1,7.

3.2.5.6 Synthèse

- ✓ Les laboratoires A, C, E, F et G ont obtenu des résultats justes aux incertitudes près, quel que soit le composé analysé.

- ✓ Le laboratoire B sous-estime les masses de tous les composés jusqu'à 28 %, excepté pour le toluène où les résultats sont très dispersés (écarts relatifs de – 12 à 36 %). Le calcul des écarts normalisés nous permet d'accepter tous les tubes de benzène, 4 tubes de toluène, d'éthylbenzène et d'o-xylène, et un seul de m-xylène. Ceci s'explique par les incertitudes élargies élevées du laboratoire (20 %).
- ✓ Le laboratoire D présente des résultats très dispersés (écarts relatifs aussi bien positifs que négatifs) pour tous les composés, excepté pour le m-xylène et l'o-xylène où les résultats sont relativement homogènes. Le composé m-xylène est particulièrement sous-estimé avec un écart relatif de – 70 %. Sur les cinq tubes analysés, les résultats analytiques obtenus pour 4 tubes sont acceptés pour le benzène, l'éthylbenzène et l'o-xylène, 3 pour le toluène, et aucun pour le m-xylène. Ceci s'explique par les incertitudes élargies élevées du laboratoire (20 %).

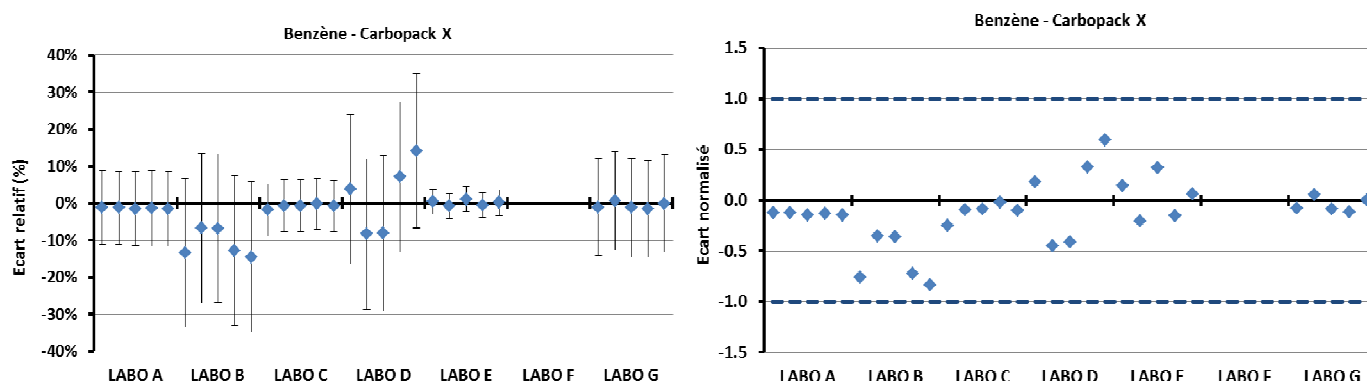
3.2.6 Résultats obtenus pour les tubes de Carbopack X

Le laboratoire F n'a pas souhaité participer à la comparaison sur cet adsorbant car il ne réalise aucune prestation d'analyses pour ses clients.

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 G) 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**

Tous les laboratoires présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre – 15 et 14 %, et écarts normalisés $< |1|$).

On note néanmoins que les résultats des laboratoires B et D sont plus dispersés que ceux des autres laboratoires.

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 G) 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.

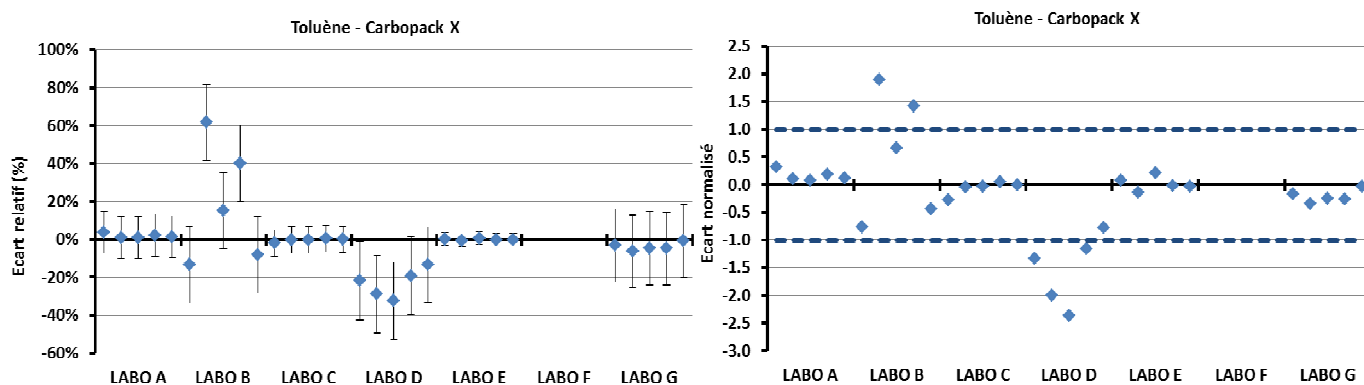


Figure 7 : a) Ecarts relatifs entre les masses de toluène analysées et celles déposées, b) Ecarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X

Les laboratoires A, C, E et G présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre - 6 et 4 %, et écarts normalisés $< |1|$).

Le laboratoire B montre des résultats très dispersés avec des écarts relatifs compris entre - 13 et 62 %. Selon les écarts normalisés, les résultats analytiques obtenus pour 3 des 5 tubes sont acceptés du fait des incertitudes élargies élevées du laboratoire (20 %).

Le laboratoire D sous-estime les masses chargées à hauteur d'environ 20 %. Le calcul des écarts normalisés montre que même si les incertitudes élargies du laboratoire sont élevées (20 %), seul un tube peut être considéré comme juste.

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 G) 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.

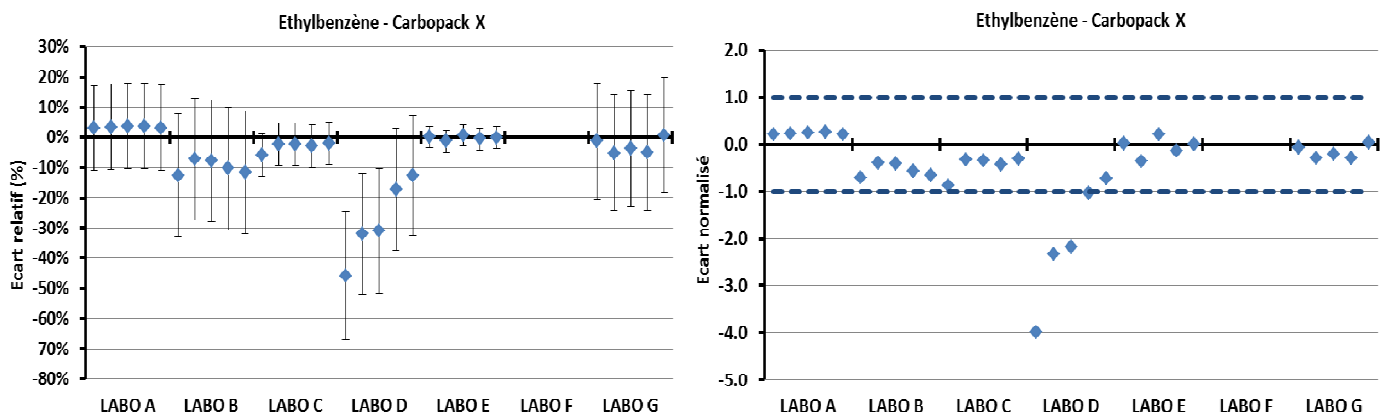


Figure 8 : a) Écarts relatifs entre les masses d'éthylbenzène analysées et celles déposées, b) Écarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X

Tous les laboratoires, excepté le laboratoire D, présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre – 13 et 4 %, et écarts normalisés $< |1|$).

Le laboratoire D montre des résultats dispersés et sous-estime les masses chargées entre – 46 et – 13 % ; les écarts normalisés atteignent jusqu'à – 4. Ainsi, seuls les résultats analytiques obtenus pour deux tubes sont acceptés.

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 G) 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.

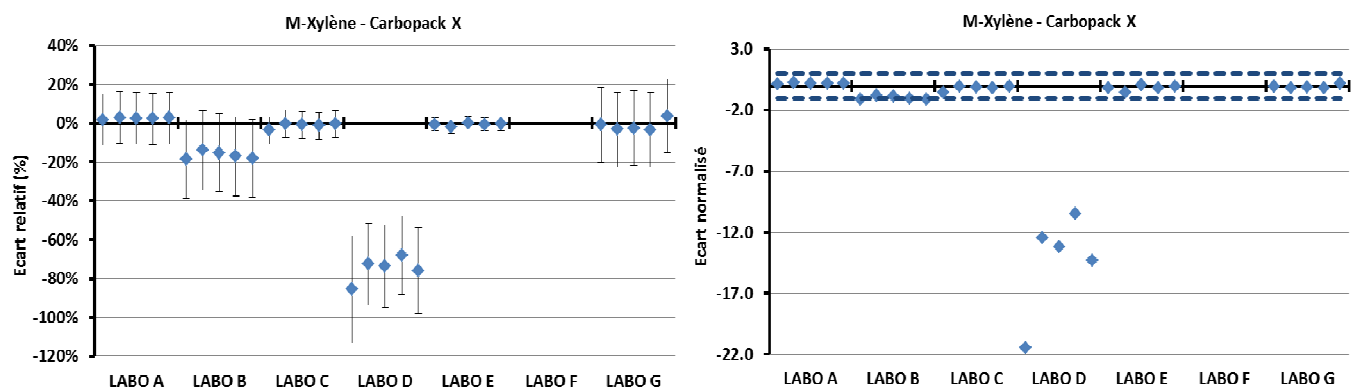


Figure 9 : a) Écarts relatifs entre les masses de m-xylène analysées et celles déposées, b) Écarts normalisés obtenus par les différents laboratoires sur Carbopack X

Les laboratoires A, C, E et G présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre – 4 et 4 %, et écarts normalisés $< |1|$).

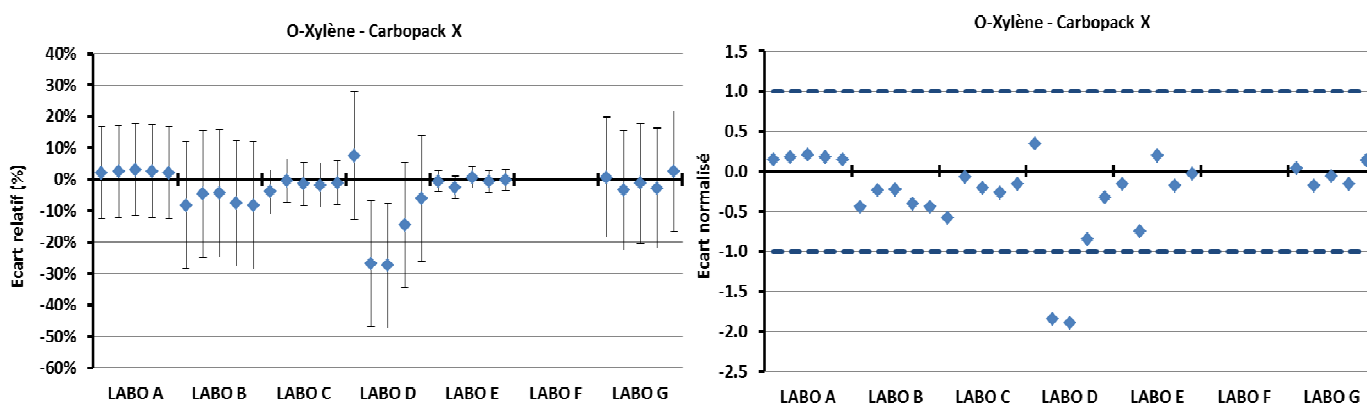
Le laboratoire B sous-estime d'environ 17 % les masses chargées. Selon les écarts normalisés, 3 tubes sur 5 sont justes. Ceci s'explique par le fait que les incertitudes élargies du laboratoire sont élevées (20 %).

Le laboratoire D sous-estime de 75 % les masses chargées, les écarts normalisés sont inférieurs à -10. Les résultats analytiques obtenus pour tous les tubes sont rejetés.

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 G) 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**

Tous les laboratoires, excepté le laboratoire D, présentent des résultats justes aux incertitudes près (écarts relatifs compris entre -8 et 3 %, et écarts normalisés $< |1|$).

Le laboratoire D présente des résultats dispersés avec des écarts relatifs compris entre -27 et 8 %, et des écarts normalisés de -1,9 à 0,4. De ce fait, les résultats analytiques obtenus pour deux des tubes sont rejetés.

3.2.6.6 Synthèse

- ✓ Les laboratoires A, C, E et G ont obtenu des résultats justes aux incertitudes près, quel que soit le composé analysé.
- ✓ Le laboratoire B sous-estime les masses de tous les composés jusqu'à 18 %, excepté pour le toluène où les résultats sont très dispersés (écarts relatifs de -13 à 62 %). Le calcul des écarts normalisés nous permet d'accepter tous les tubes de benzène, d'éthylbenzène et d'o-xylène, et seulement 3 tubes de toluène et de m-xylène ; ceci s'explique par les incertitudes élargies élevées du laboratoire (20 %).

- ✓ Le laboratoire D présente des résultats plutôt dispersés pour tous les composés. Le composé m-xylène est particulièrement sous-estimé avec un écart relatif de – 75 %. A partir du calcul des écarts normalisés, cela permet d'accepter tous les tubes de benzène, un de toluène, deux d'éthylbenzène, aucun de m-xylène et trois d'o-xylène ; ceci s'explique par les incertitudes élargies élevées du laboratoire (20 %).

3.2.7 Conclusion

Les résultats de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse des tubes (Carbograph 4 et Carbopack X) chargés par le LNE montrent que sur les sept laboratoires participants, cinq d'entre eux (A, C, E, F et G) présentent des résultats satisfaisants pour tous les composés. Cela est valable sur les deux adsorbants (Carbograph 4 et Carbopack X) pour les laboratoires A, C, E et G, et uniquement sur l'adsorbant Carbograph 4 pour le laboratoire F. En effet, ce dernier n'a pas souhaité participer à la comparaison sur l'adsorbant Carbopack X car il ne réalise aucune prestation d'analyses sur cet adsorbant pour ses clients.

Le laboratoire B sous-estime les masses chargées de l'ordre de 20 % en m-xylène et de 10 % pour les autres composés sur les deux adsorbants (Carbograph 4 et Carbopack X). Des résultats très dispersés sont observés sur le composé toluène également sur les deux adsorbants (écarts relatifs compris entre – 13 et 62 %). Le calcul des écarts normalisés permet d'accepter tous les tubes de benzène sur les deux adsorbants compte-tenu des incertitudes élargies élevées du laboratoire (20 %) ; cela est plus nuancé sur les quatre autres composés, en particulier le toluène et le m-xylène.

Le laboratoire D présente une dispersion de ses résultats (écarts relatifs aussi bien positifs que négatifs) pour tous les composés quel que soit l'adsorbant (Carbograph 4 ou Carbopack X). Il n'existe aucune tendance nette de sur- ou sous-estimation des masses, mis à part pour le composé m-xylène qui est particulièrement sous-estimé (écarts relatifs de – 70 %, écarts normalisés en moyenne de – 12). Cela laisserait penser à une mauvaise identification du pic. A partir du calcul des écarts normalisés, l'analyse du benzène peut être jugée comme juste, de même que l'o-xylène. Cela n'est pas le cas pour le toluène, l'éthylbenzène et le m-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	Carbographe 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		-	-
G	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	Carbographe 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		-	-
G	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 chargés par l'INERIS

Chaque participant a reçu 9 tubes à analyser.

- ✓ 1 tube non chargé (« blanc ») Radiello
- ✓ 1 tube non chargé (« blanc ») de Carbopack X
- ✓ 5 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 sur site par prélèvement passif.

Les tubes (Carbopack X) ont été chargés par prélèvement actif sur site à l'aide d'un système de dopage « pieuvre ».

3.3.2 Paramètres analytiques

De la même manière que pour les tubes chargés par le LNE (cf. paragraphe 3.2), 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 3.2), 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 sur site, 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
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. |

3.3.5 Résultats obtenus pour les tubes Radiello

Le laboratoire D n'a présenté des résultats que pour 3 des 5 tubes car deux tubes ont rencontré un problème analytique.

3.3.5.1 Benzène

La figure 11a présente les masses de benzène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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.

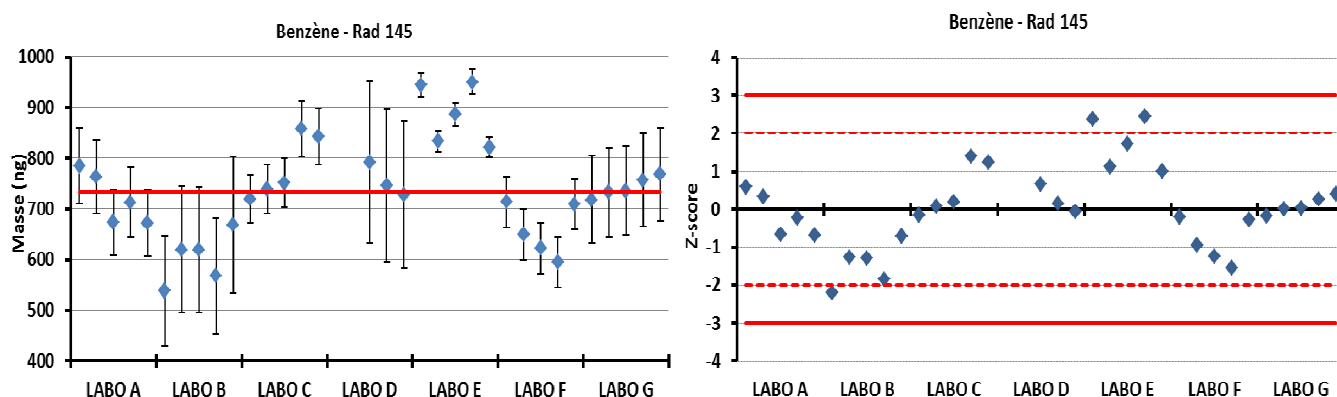


Figure 11 : a) Masses de benzène analysées par les différents laboratoires,
b) Z-scores associés

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

Le laboratoire B montre des résultats satisfaisants pour 4 tubes, le cinquième étant discutable (masse sous-estimée).

Le laboratoire E présente des résultats satisfaisants pour 3 tubes, les deux autres étant discutables (masses surestimées).

3.3.5.2 Toluène

La figure 12a présente les masses de toluène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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.

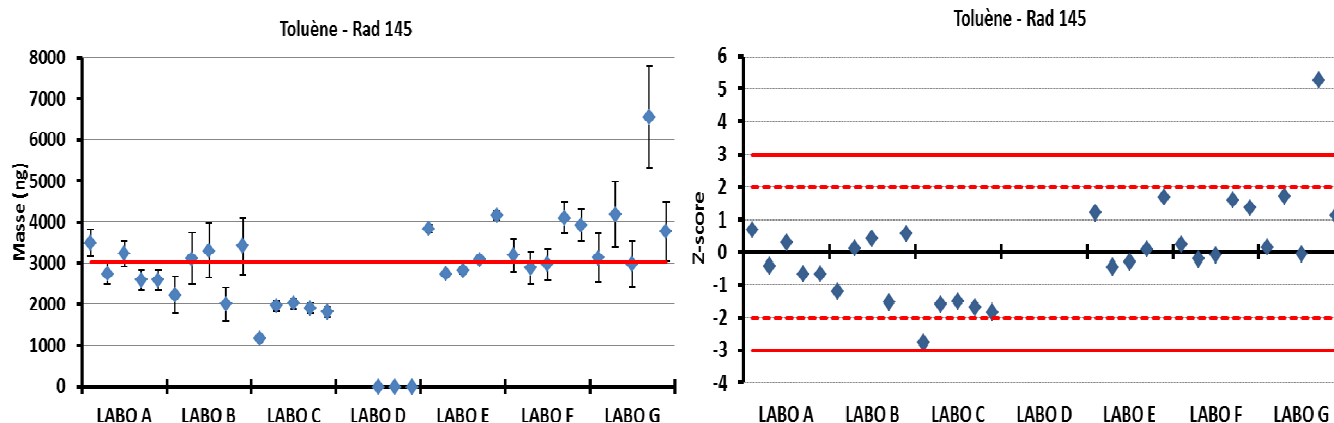


Figure 12 : a) Masses de toluène analysées par les différents laboratoires,
b) Z-scores associés

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

Les laboratoires C et G montrent des résultats satisfaisants pour 4 tubes, le cinquième étant discutable (masse respectivement sous-estimée et surestimée). Cela laisse penser à un problème de tube et non à un problème analytique dans la mesure où l'analyse de leurs 4 autres tubes est homogène.

Le laboratoire D a mesuré une masse de toluène inférieure à leur limite de quantification. Ce résultat est difficile à expliquer car la masse était très importante par rapport à ce qui était attendu. Quelques laboratoires se sont en effet retrouvés hors gamme d'étalonnage.

3.3.5.3 Éthylbenzène

La figure 13a présente les masses d'éthylbenzène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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.

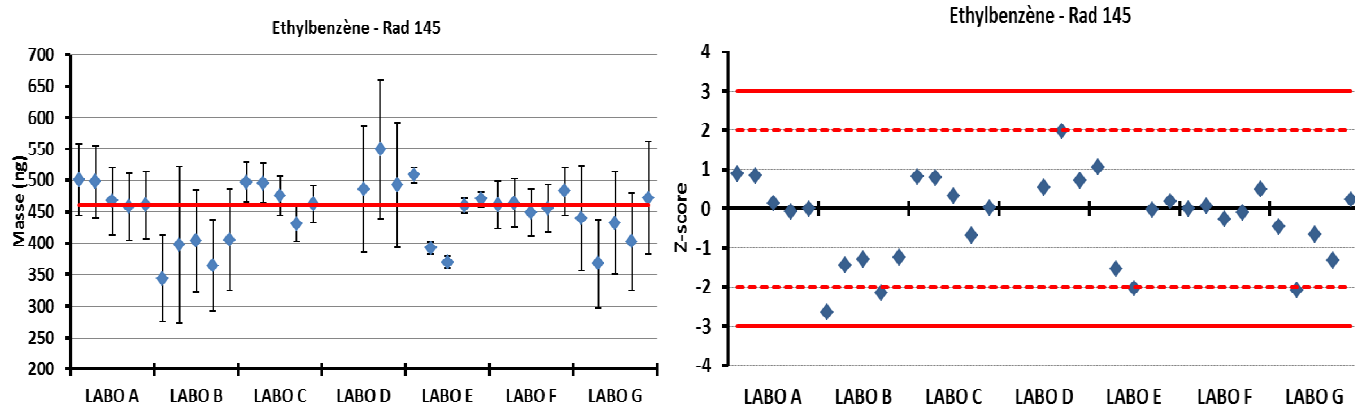


Figure 13 : a) Masses d'éthylbenzène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

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

Le laboratoire B présente des résultats satisfaisants pour 3 tubes, les deux autres étant discutables (masses sous-estimées).

Le laboratoire G montre des résultats satisfaisants pour 4 tubes, le cinquième étant discutable (masse sous-estimée).

3.3.5.4 M+P-xylène

La figure 14a présente les masses de m+p-xylène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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.

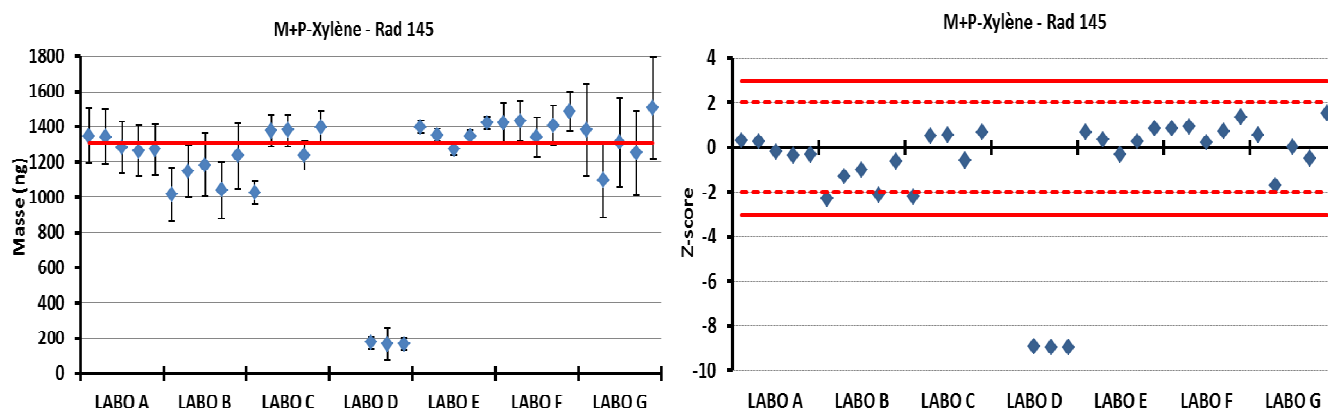


Figure 14 : a) Masses de m+p-xylène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

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

Le laboratoire B présente des résultats satisfaisants pour 3 tubes, les deux autres étant discutables (masses sous-estimées).

Le laboratoire C montre des résultats satisfaisants pour 4 tubes, le cinquième étant discutable (masse sous-estimée).

Le laboratoire D sous-estime énormément les masses avec des z-scores de – 9.

3.3.5.5 O-xylène

La figure 15a présente les masses d'o-xylène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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.

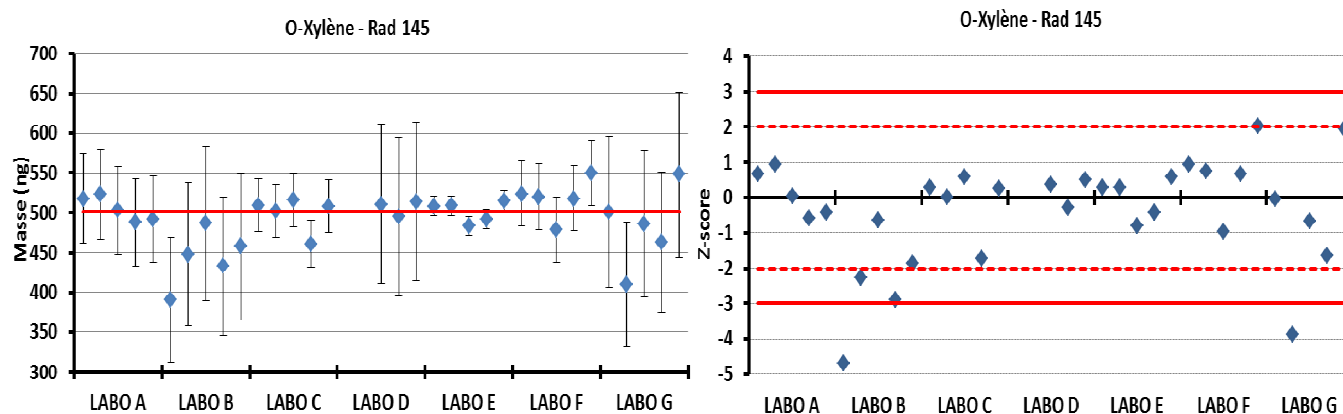


Figure 15 : a) Masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

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

Le laboratoire B présente des résultats satisfaisants pour 2 tubes, discutables pour deux autres et non satisfaisant pour le dernier (masses sous-estimées).

Le laboratoire G montre des résultats satisfaisants pour 4 tubes, le cinquième étant non satisfaisant (masse sous-estimée).

3.3.5.6 Synthèse

- ✓ Les résultats sont satisfaisants pour les laboratoires A, B, C, E, F et G. Quelques tubes disposent de résultats discutables ou non satisfaisants mais cela laisse plus penser à un problème sur le tube lui-même, qu'à un problème analytique.
- ✓ Le laboratoire D présente des résultats satisfaisants pour le benzène, l'éthylbenzène et l'o-xylène. Cependant, une très forte sous-estimation des masses est rencontrée pour le toluène et le m+p-xylène.

3.3.6 Résultats obtenus pour les tubes de Carbopack X

Le laboratoire F n'a pas souhaité participer à la comparaison sur cet adsorbant car il ne réalise aucune prestation d'analyses pour ses clients.

3.3.6.1 Benzène

La figure 16a présente les masses de benzène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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.

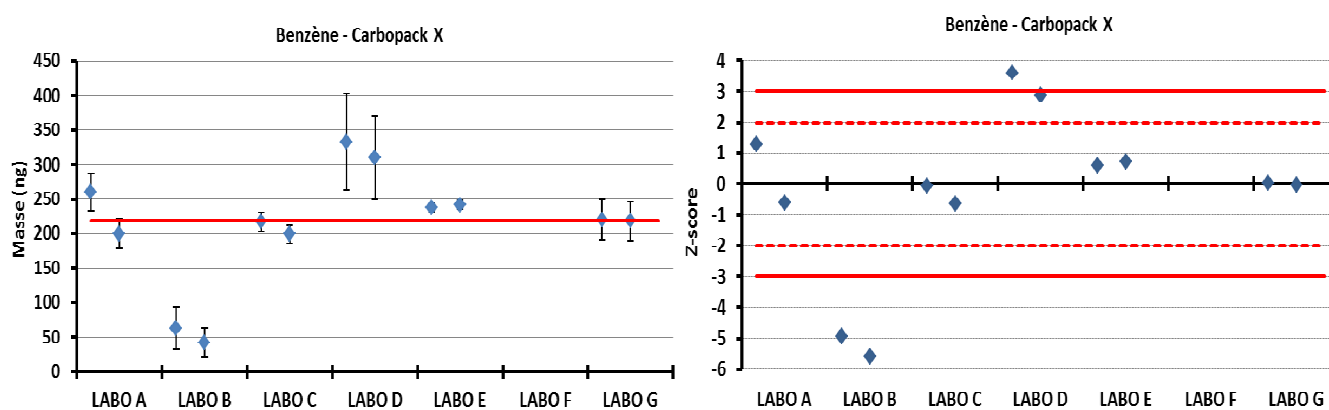


Figure 16 : a) Masses de benzène analysées par les différents laboratoires,
b) Z-scores associés

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

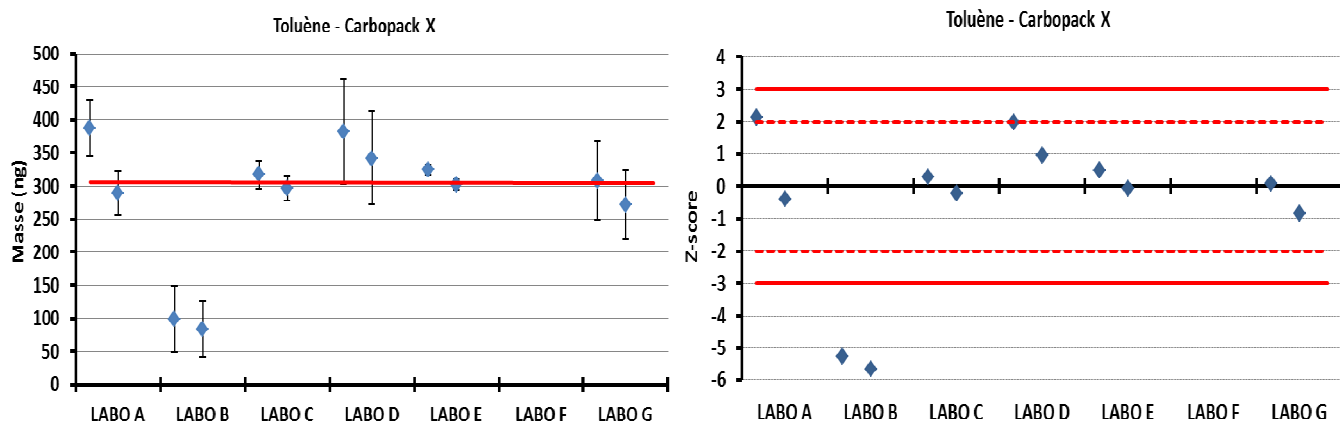
Le laboratoire B a ses deux résultats non satisfaisants (masses sous-estimées).

Le laboratoire D présente un résultat discutable, le second étant non satisfaisant (masse surestimée).

3.3.6.2 Toluène

La figure 17a présente les masses de toluène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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**

Le laboratoire A présente un résultat satisfaisant, le second étant discutable (masse surestimée).

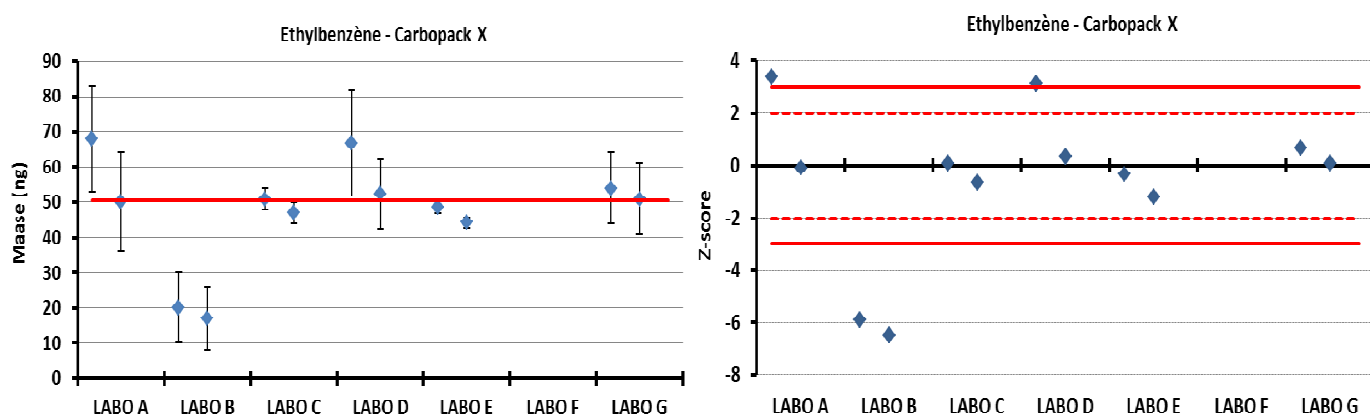
Le laboratoire B a ses deux résultats non satisfaisants (masses sous-estimées).

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

3.3.6.3 Éthylbenzène

La figure 18a présente les masses d'éthylbenzène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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**

Les laboratoires A et D présentent un résultat satisfaisant, le second étant non satisfaisant (masse surestimée).

Le laboratoire B a ses deux résultats non satisfaisants (masses sous-estimées).

Les laboratoires C, E et G ont obtenu des résultats satisfaisants car les z-scores sont compris entre -2 et 2.

3.3.6.4 M+P-Xylène

La figure 19a présente les masses de m+p-xylène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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.

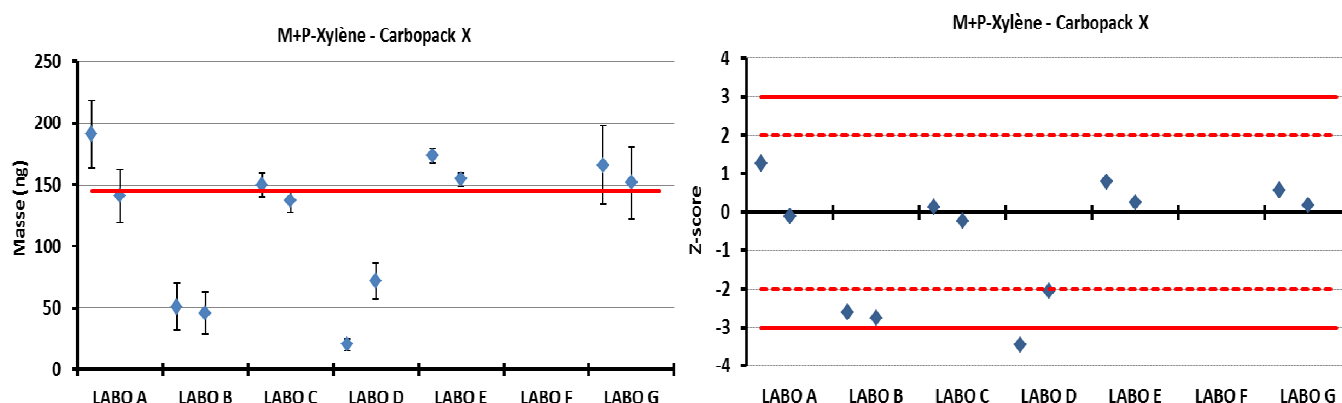


Figure 19 : a) Masses de m+p-xylène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

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

Le laboratoire B a ses deux résultats discutables (masses sous-estimées).

Le laboratoire D présente un résultat discutable, le second étant non satisfaisant (masses sous-estimées).

3.3.6.5 O-xylène

La figure 20a présente les masses d'o-xylène déterminées par chacun des laboratoires (A à G) auxquelles a été ajoutée la moyenne robuste (trait rouge). 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.

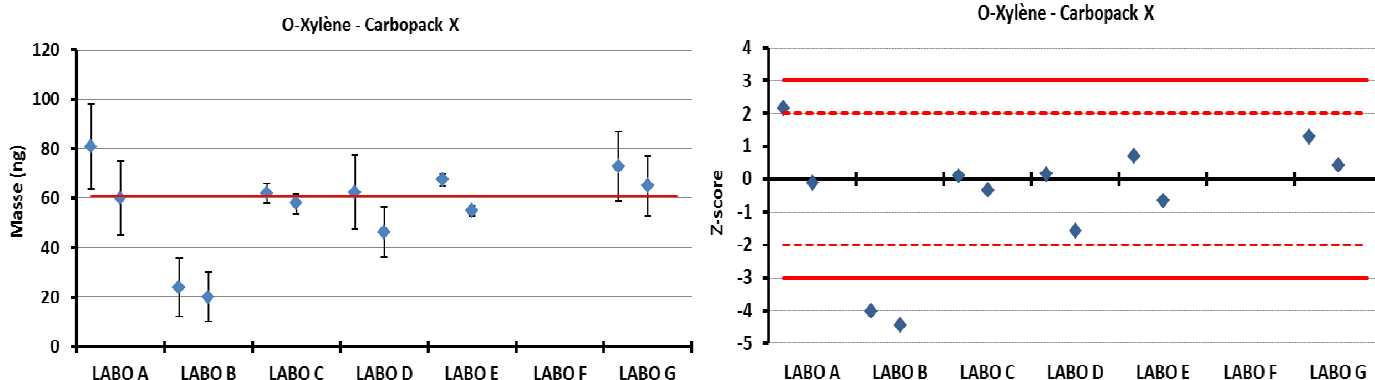


Figure 20 : a) Masses d'o-xylène analysées par les différents laboratoires, b) Z-scores associés

Le laboratoire A présente un résultat satisfaisant, le second étant discutable (masse surestimée).

Le laboratoire B a ses deux résultats non satisfaisants (masses sous-estimées).

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

3.3.6.6 Synthèse

Chaque laboratoire n'ayant reçu que deux tubes pour analyse, il est difficile de conclure quant à sa capacité à analyser des tubes passifs Radiello 145. En effet, selon leur exposition sur le site, ces derniers peuvent plus ou moins adsorber les molécules. Ainsi :

- ✓ Les résultats sont satisfaisants pour les laboratoires A, C, E et G.
- ✓ Les résultats sont non satisfaisants pour le laboratoire B avec une sous-estimation des masses pour tous les composés.
- ✓ Le laboratoire D donne des résultats satisfaisants pour le toluène et l'o-xylène, non satisfaisants pour les trois autres composés (sur- ou sous-estimation).

3.3.7 Conclusion

Les résultats de la comparaison interlaboratoires portant sur l'analyse des tubes (Radiello 145 et Carbopack X) chargés par l'INERIS montrent que sur les sept laboratoires participants, cinq d'entre eux (A, C, E, F et G) présentent des résultats satisfaisants pour tous les composés. Cela est valable sur les deux adsorbants (Radiello 145 et Carbopack X) pour les laboratoires A, C, E et G, et uniquement sur l'adsorbant Radiello 145 pour le laboratoire F. En effet, ce dernier n'a pas souhaité participer à la comparaison sur l'adsorbant Carbopack X car il ne réalise aucune prestation d'analyses sur cet adsorbant pour ses clients.

Le laboratoire B obtient des résultats globalement satisfaisants sur l'adsorbant Radiello 145 chargés sur site en passif, mais non satisfaisants pour ceux prélevés en actif sur l'adsorbant Carbopack X, et ce pour tous les composés (sous-estimation des masses).

Le laboratoire D montre des résultats plus contrastés selon les composés et l'adsorbant. Sur l'adsorbant Radiello 145, le benzène, l'éthylbenzène et l'o-xylène sont analysés de façon juste ; quant à l'adsorbant Carbopack X, il s'agit du toluène et de l'o-xylène. La sous-estimation du composé m+p-xylène est toujours très marquée. Il semble exister un problème d'identification du pic ou un mauvais étalonnage.

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	Radiello 145		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		-	-
G	X		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+p-xylène et o-xylène				
Laboratoire	Radiello 145		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		-	-
G	X		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 :

- Laboratoire Départemental des Eaux et d'Hygiène du Milieu (LDEHM)
- Mines Douai (MD)
- Laboratoire de chimie d'AIRPARIF
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS)
- Fondazione Salvatore Maugeri (FSM)
- GIE-LIC
- Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE)

4.2 Annexe 2 : Systèmes analytiques utilisés par les laboratoires

PARTICIPANTS	SYSTEME ANALYTIQUE		
	Thermodésorption	Chromatographe en phase gazeuse	Détection
LABO A	TurboMatrix 350 ATD Perkin Elmer	Clarus 500 Perkin Elmer	FID
LABO B	TurboMatrix 650 ATD Perkin Elmer	Clarus 500 Perkin Elmer	FID
LABO C	TurboMatrix 150 ATD Perkin Elmer	AutoSystem Perkin Elmer	FID
LABO D	TurboMatrix 650 ATD Perkin Elmer	Clarus 680 Perkin Elmer	MS
LABO E	TurboMatrix 350 ATD Perkin Elmer	Clarus 600 Perkin Elmer	FID
LABO F	TurboMatrix Perkin Elmer	Autosystem XL Perkin Elmer	FID
LABO G	TurboMatrix 350 ATD (CX) Turbomatrix TD (C4) Perkin Elmer	Clarus 500 (CX) Autosystem XL (C4) Perkin Elmer	FID

4.3 Annexe 3 : Méthodes d'étalonnage utilisées par les laboratoires

PARTICIPANTS	ETALONNAGE DU SYSTEME			
	Méthode d'étalonnage	Matériels utilisés	Mélanges utilisés / Fabricant	Gamme d'étalonnage
LABO A	Dopage par voie gazeuse à partir d'un mélange gazeux de BTEX	Banc de dopage composé de 3 RDM raccordés tous les ans par le LNE	B20 achetées chez Air liquide BTEX à 90 nmol/mol raccordée en BTO par leur laboratoire de métrologie (niveau 2) Incertitudes sur Benzène : 2 % Toluène : 2,1% O-xylène : 2,4 % BTEX à 10 nmol/mol raccordée au LNE pour le point à leur LQ	5 niveaux de concentration par composé (ng) : ➤ Benzène : 131 à 6567 (C4), 61 à 1489 (CX) ➤ Toluène : 155 à 7746 (C4), 72 à 1756 (CX) ➤ Ethylbenzène : 178 à 8924 (C4), 83 à 2023 (CX) ➤ M+p-xylène : 178 à 8924 (C4), 83 à 2023 (CX) ➤ O-xylène : 178 à 8924 (C4), 83 à 2023 (CX)
LABO B	Dopage par vaporisation d'une solution liquide (dépôt de 1 µL)	Non précisé	Solution mère à 10 mg/mL dans le méthanol avec chacun des constituants Pureté des composés > 0,99	Solutions étalons (filles) : - dilution de la solution mère dans du méthanol - gamme de 10 à 2000 µg/mL pour chaque composé
LABO C	Dopage par « aspiration » d'un mélange gazeux de BTEX Débit d'aspiration : 50 mL/min	RDM	Bouteille achetée chez Praxair, étalonnée par le LNE en juin 2013 (nmol/mol) Benzène : 30,23 ± 0,33 (k=2) Toluène : 29,07 ± 0,35 (k=2) Ethylbenzène : 28,08 ± 0,48 (k=2) M+p-xylène : 28,02 ± 0,39 (k=2) O-xylène : 31,79 ± 0,44 (k=2)	Etalonnage en 2 temps ➤ Vérification de la linéarité des composés <u>Tube LNE</u> : dopage de 20 à 140 min pour obtenir des masses en benzène de 100 à 700 ng <u>Tube INERIS</u> : dopage de 30 à 180 min pour obtenir des masses en benzène de 150 à 885 ng ➤ Dopage de 6 tubes / adsorbant <u>Tube LNE</u> : masses en benzène d'environ 500 ng <u>Tubes INERIS</u> : masses en benzène d'environ 800 ng (C4) et 200 ng (CX)

PARTICIPANTS	ETALONNAGE DU SYSTEME			
	Méthode d'étalonnage	Matériels utilisés	Mélanges utilisés / Fabricant	Gamme d'étalonnage
LABO D	Dopage par vaporisation d'une solution liquide	Non précisé	Solution mère à 100 µg/L avec chacun des constituants Pureté des composés entre 98,5 et 99,9 %	Non précisé
LABO E	Dopage par voie gazeuse à partir d'un mélange gazeux de BTEX	Banc de dopage composé de ➤ Boitier électronique Molbox ➤ Débitmètre DHI (Molbloc) ➤ RDM Bronkhorst	Mélange gazeux gravimétrique de référence préparé au LNE (nmol/mol) Benzène : 369,7 ± 1,5 (k=2) Toluène : 366,5 ± 1,5 (k=2) Ethylbenzène : 355,3 ± 4,3 (k=2) M-xylène : 360,5 ± 2,2 (k=2) O-xylène : 364,5 ± 2,2 (k=2)	6 niveaux de concentration par composé (ng) : ➤ Benzène : 100 à 2000 ➤ Toluène : 117 à 2340 ➤ Ethylbenzène : 130 à 2614 ➤ M+p-xylène : 132 à 2652 ➤ O-xylène : 133 à 2681
LABO F	Dopage par vaporisation d'une solution liquide	Dopage liquide réalisé au travers d'un injecteur chromatographique Caractéristiques de l'injection : ➤ Volume injecté : 1 µl ➤ T°C injecteur : 200°C ➤ Gaz vecteur : N₂ ➤ Débit : 60 mL/min ➤ Temps vaporisation : 2 min	Solution mère : 100 µL de chaque composé dans 10 mL de méthanol Pureté des différents composés : Benzène : 99,97 % Toluène : 99,92 % Ethylbenzène : 99,7 % M-xylène : 99,7 % P-xylène : 99,9 % O-xylène : 99,8 %	6 solutions étalons (solution mère incluse) par dilutions successives dans le méthanol de la solution mère Gamme de 0,044 à 8,8 mg/mL pour chaque composé
LABO G	Dopage par voie gazeuse à partir d'un mélange gazeux de BTEX	➤ Chambre de dilution ➤ RDM Brooks ➤ Préleveur UMEG GPS-T15	B50 achetée chez Air liquide BTEX à 1 µmol/mol raccordée par le LNE BTEX à 10 nmol/mol raccordée par le LNE pour contrôler la justesse	Non précisé

4.4 Annexe 4 : Paramètres analytiques utilisés 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
Piège préconcentration		-	-	80 mg de Carbopack B (60/80 mesh)	-	-	-	-
Désorption Primaire	Temps (min)	20	15	15	n/p	20	10	10 C4 / 15 CX
	Température tube (°C)	350 C4 400 CX	350 C4 400 CX	400	300	350 C4 370 CX	350	325 C4 400 CX
	Température piège (°C)	10	n/p	10	n/p	-30	2	n/p
	Débit de désorption (mL/min)	35	n/p	45	n/p	60	35	n/p
	Inlet split (mL/min)	35	n/p	0	n/p	100	50	n/p
Désorption secondaire	Temps (min)	20	5	15	n/p	17,5	1	n/p
	Température piège (°C)	350	350 C4 400 CX	350	n/p	325	290	325
	Gradient Temp (°C/s)	40	n/p	40	n/p	40	n/p	n/p
	Outlet split (mL/min)	15	n/p	15	n/p	40	20	n/p
Gaz vecteur		He	n/p	He	n/p	He	N ₂	n/p
Nature du piège		Air monitoring	n/p	n/p	n/p	Air monitoring	Tenax TA	Carbopack B Carbosieve SIII
Pression d'entrée (psi) / Débit de colonne (mL/min)		32,5 5	n/p	30 7	n/p	36,2 2,5	30 1,65	n/p

❖ **Paramètres des GC**

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

4.5 Annexe 5 : Incertitudes élargies estimées par les laboratoires sur les tubes analysés

Les incertitudes mentionnées correspondent à celles établies pour des masses en benzène d'environ 500 ng.

➤ 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	11	11	11	12	11
Laboratoire B	20	20	20	20	20
Laboratoire C	7	7	7	7	7
Laboratoire D	20	20	20	20	20
Laboratoire E	4	4	4	4	4
Laboratoire F	9	14	10	10	10
Laboratoire G	12	19	19	19	19

➤ Incertitudes élargies sur les tubes de Carpack 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	10	11	14	13	15
Laboratoire B	20	20	20	20	20
Laboratoire C	7	7	7	7	7
Laboratoire D	20	20	20	20	20
Laboratoire E	4	4	4	4	4
Laboratoire F	-	-	-	-	-
Laboratoire G	13	19	19	19	19

Le laboratoire B a estimé des incertitudes jusqu'à 50 % lorsque les masses des composés étaient inférieures à 100 ng.

➤ 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	X	X			X	X
Laboratoire B	X	X	X	X				
Laboratoire C	X	X		X	X			
Laboratoire D	n/p	n/p	n/p	n/p	n/p	n/p	n/p	n/p
Laboratoire E		X		X				X
Laboratoire F		X		X	X	X		
Laboratoire G	X	X	X	X				



direction et secrétariat du LCSQA

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