

Chimie

Chemistry

1. Introduction

Dans ce domaine de métrologie, les missions sont confiées à la Division Métrologie Chimique du LNE. Quatre sous-domaines, correspondant aux disciplines classiques de la chimie, sont couverts par des activités métrologiques : gaz, inorganique, organique, et électrochimie. Il est important de noter que ces subdivisions deviennent artificielles car les champs d'application apparaissent comme plus pertinents au regard des enjeux sociétaux où la métrologie chimique joue un rôle considérable : protection du consommateur, qualité de l'environnement et santé par exemple.

2. Métrologie dans le domaine des gaz

2.1. Pureté des gaz

Dans le domaine de la métrologie des gaz, de nombreux laboratoires nationaux de métrologie préparent des mélanges gazeux de référence en mettant en oeuvre la méthode gravimétrique. Cette méthode (norme ISO 6142) consiste à peser des masses de composés sous forme gazeuse ou liquide et à les introduire dans une bouteille préalablement mise sous vide et pesée. Les concentrations molaires sont calculées à partir des masses pesées et des masses molaires des différents constituants. La justesse de la concentration du mélange gazeux dépend de façon significative de la pureté des composés purs utilisés. Le niveau de pureté est classiquement obtenu par quantification des impuretés majeures présentes dans les composés « purs ». La justesse de la concentration du mélange gazeux préparé par voie gravimétrique et l'incertitude associée dépendent alors de la concentration des impuretés présentes dans les composés purs, et, à degré moindre, de la méthode de quantification utilisée.

Dans ce contexte d'intérêt général, le LNE pilote une comparaison Euromet (n° 867 *Analysis of the impurities in pure and balance gases used to prepare primary standard gas mixtures by gravimetric method*) qui vise à mesurer les concentrations d'impuretés dans un composé gazeux pur. Ses homologues britanniques (NPL) et néerlandais (NMI) participent à cet exercice. Le composé gazeux pur analysé est de l'azote et les impuretés recherchées sont le CO, le CO₂, le CH₄ et l'O₂ (à environ 400 nmol/mol). Des mélanges gazeux sont préparés d'une part par le fabricant de gaz Air Liquide, et d'autre part par le LNE en mettant en oeuvre la méthode gravimétrique. La validation de la

préparation de ces mélanges gazeux de référence est réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour CO, CO₂ et CH₄, et par électrochimie pour O₂. Les mélanges sont actuellement analysés par les partenaires du projet.

2.2. Génération de gaz étalon d'éthanol

Cette étude a des retombées très appliquées dans le domaine de l'éthylométrie, pour l'étalonnage des éthylomètres. Le LNE utilise actuellement une méthode de fabrication de mélanges de référence gazeux par gravimétrie qui donne des mélanges qui ne sont pas forcément stables dans le temps.

La méthode proposée consiste à générer un mélange gazeux d'éthanol dans l'air en mesurant le débit d'éthanol liquide avec un régulateur de débitmètre massique, en le vaporisant par chauffage, et en diluant l'éthanol pur vaporisé avec un gaz de complément tel que l'air. Le LNE poursuit le développement d'un tel système de génération de gaz étalon d'éthanol, à partir d'éthanol liquide pur vaporisé, dans une gamme de concentration allant de 30 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ jusqu'à 1 200 $\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$. La concentration d'éthanol générée dans l'air repose sur l'ajustement des débits des différents gaz et liquide et sur la pureté de l'éthanol utilisé. L'étude des paramètres métrologiques de la méthode a été initiée avec, en particulier, la détermination de la reproductibilité sur deux jours, en mesurant l'écart sur les concentrations générées. La figure 1 montre que les courbes de générations, correspondant à deux jours différents, convergent vers une même teneur. Les concentrations en éthanol générées par le système sont donc reproductibles.

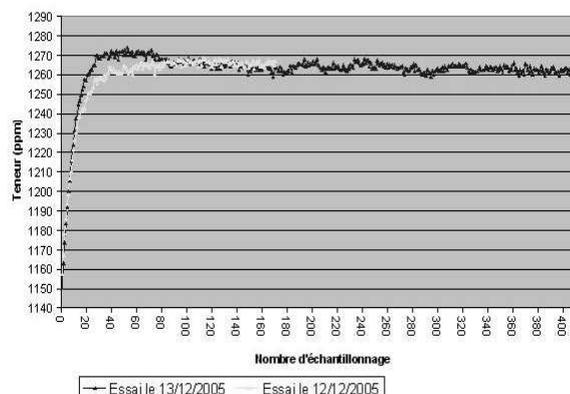


Fig. 1. – Concentration générée en éthanol sur deux jours.

La stabilité de la génération du gaz étalon obtenue actuellement est de l'ordre de 0,2 % relatif. L'incertitude relative aux débits est de l'ordre de 0,8 % ; l'incertitude sur la concentration en éthanol sera alors de l'ordre de 1 % pour des concentrations supérieures à 100 $\mu\text{mol/mol}$ et de 2 % pour les faibles concentrations. La justesse des concentrations générées devra être éprouvée. Les concentrations calculées (par rapport de dilution) seront comparées à des mélanges fabriqués par voie gravimétrique, méthode de référence.

3. Analyse organique

3.1. Détermination des pesticides dans des matrices environnementales et agroalimentaires

Les pesticides représentent de nombreuses substances actives (herbicides, fongicides, insecticides, etc.) largement utilisées en agriculture et qui migrent dans les eaux et dans les céréales et produits dérivés (matrices agroalimentaires). Il apparaît essentiel de développer des méthodes primaires d'analyse de pesticides dans des matrices environnementales (eaux) et agroalimentaires (céréales et produits de consommation). La méthode primaire consiste à mettre en œuvre la dilution isotopique avec la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC/MS-MS), dont le schéma de principe est montré figure 2.

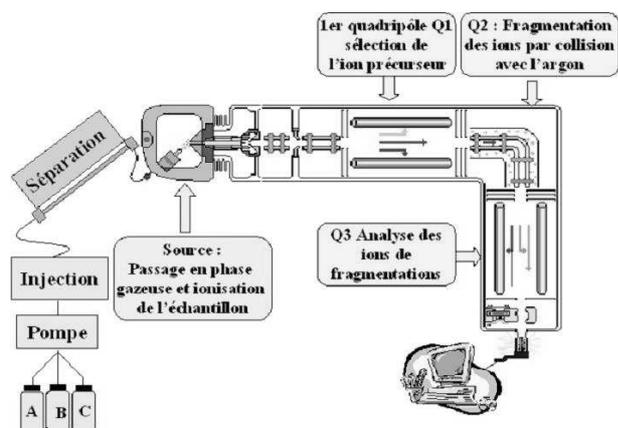


Fig. 2. – Principe de la spectrométrie de masse en tandem.

Le système HPLC-MS en tandem a été mis en opération. L'appareil est maîtrisé et la technique ainsi que la méthode ont été validées par un essai inter laboratoire, portant sur l'analyse de pesticides dans les eaux, avec des laboratoires de terrain experts dans le domaine. Cet essai fait partie du projet européen AquaTerra (projet intégré du 6^e programme cadre européen dans le domaine de l'environnement, 2004-2009). Les molécules concernées étaient l'atrazine, la déséthylatrazine, la déisopropylatrazine, l'isoproturon et l'acétochlore, à analyser dans des eaux ultra-pures et dans 3 eaux souterraines. Certains échantillons ont été dopés à des niveaux de concentrations faibles et moyens. Les résultats ont été exprimés sous forme de z-scores.

Le LNE a obtenu des résultats très satisfaisants (z-scores compris entre -0,5 et +0,5) et cela quel que soit le composé recherché, le type d'eau ou le niveau de concentration de pesticides.

Concernant l'analyse des pesticides dans des matrices agroalimentaires (céréales, biscuits...) par HPLC/MS-MS, les méthodes d'analyse sont en cours de développement avec la mise au point des méthodes d'extraction, de purification, de séparation chromatographique et de quantification.

Cette étude fait l'objet d'une thèse en collaboration avec l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielle de la Ville de Paris).

3.2. Préparation d'étalons de référence pour la qualité de l'air intérieur

Ces dernières années de nombreuses études épidémiologiques ont été initiées, au niveau français, dans les milieux clos ou semi-clos, pour évaluer le niveau d'exposition du public aux composés organiques volatils (COV).

Le LNE mène depuis plusieurs années des études visant à la préparation d'étalons de référence pour la qualité de l'air intérieur. Cela recouvre le développement d'un système d'analyse automatique des échantillonneurs passifs, de méthodes d'analyse quantitative des COV et la préparation de matériaux de référence.

La détermination des COV repose sur un piégeage de ces composés dans des tubes à diffusion (échantillonneurs passifs) suivi d'une analyse après désorption des composés (analyse par GC-MS chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse). La méthode de quantification des COV dans l'air a été mise en place. Le thermodésorbiteur couplé à la chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse peut être utilisé comme moyen d'analyse. La dilution isotopique a été mise en place à partir de mélanges gazeux et liquide, elle devrait permettre d'obtenir des incertitudes de mesures très faibles.

Concernant la préparation des matériaux de références, deux méthodes de dopage des échantillonneurs passifs ont été mises en œuvre :

- le dopage liquide, où les étalons sont préparés par gravimétrie sous forme liquide puis sont ensuite injectés et vaporisés dans un flux gazeux chauffé et entraînés sur un tube passif ;
- le dopage gazeux où l'étalon est préparé sous forme gazeuse (en bouteille) et est directement injecté sur le tube à diffusion.

Le dopage gazeux n'a pas encore présenté de résultats prometteurs mais beaucoup de points restent à optimiser, tels que la gestion de la pression de chargement et la limitation des volumes morts au niveau des tubes.

La méthode de dopage liquide présente l'avantage de pouvoir ajouter facilement d'autres composés dans le matériau de référence. Il convient néanmoins d'améliorer la répétabilité du chargement.

4. Analyse inorganique

4.1. Apport des méthodes de référence aux laboratoires d'analyse

Cette étude initiée en 2004 a pour objectifs d'officialiser la démarche du LNE de raccorder les résultats de campagnes inter laboratoires et de structurer un partenariat avec des organisateurs d'essais d'aptitude. Le LNE a participé à une campagne d'essais d'aptitude du circuit 34 du BIPEA (Bureau Interprofessionnel d'Etudes Analytiques), « analyse physico-chimique des eaux ». Il a fourni des valeurs de référence pour deux paramètres, le mercure et le sélénium, en mettant en œuvre la dilution isotopique.

Il a été constaté l'absence de biais entre les deux méthodes d'estimation de la valeur de référence, c'est-à-dire la moyenne robuste des laboratoires et la dilution isotopique. Le BIPEA envisage d'étendre la participation du LNE à d'autres paramètres lors de prochaines campagnes. Les matrices Eaux douces, Eaux résiduaires et Céréales ont été retenues.

La priorité se situe sur l'analyse des métaux dans des céréales, de types orge et tournesol, pour lesquels la dispersion des résultats est trop grande pour pouvoir déterminer une valeur assignée.

La démarche du LNE a été bien comprise et acceptée par les organisateurs d'essais d'aptitude contactés à ce jour et cela en dépit des risques éventuels de biais entre les valeurs de référence et la moyenne robuste des laboratoires. Au niveau international, bien que des initiatives de ce type soient prises par certains autres laboratoires nationaux de métrologie, le LNE reste très en avance sur ce thème par rapport à la plupart de ses homologues étrangers.

4.2. Analyse inorganique par ICP/MS

La participation du LNE à des campagnes du CCQM (Comité Consultatif pour la Quantité de Matière du CIPM, Comité International des Poids et Mesures) a pour objectifs de poursuivre la validation de la dilution isotopique comme méthode de référence, mise en œuvre avec l'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry*), de développer les compétences dans les domaines environnemental et agroalimentaire et aussi d'étendre la reconnaissance internationale par la soumission de CMC (*Calibration and Measurement Capabilities*), c'est-à-dire des déclarations d'aptitude en matière de mesures et d'étalonnages.

Le LNE a participé à la comparaison CCQM K43, analyses de As, Hg, Se, Pb et méthyl-mercure dans des tissus de saumon, qui correspond au dosage de métaux toxiques à des seuils respectant la directive européenne *EC Regulation* (466/2001). Par ailleurs, les produits de la mer sont une source importante de sélénium qui est un agent anti-cancérogène. Douze LNMs ont participé à cette campagne. Le LNE a analysé les quatre éléments mais n'a pas fourni les résultats obtenus sur le plomb (suspicion

d'hétérogénéité entre flacons confirmée par un autre participant). L'arsenic a été analysé par la méthode des ajouts dosés avec standard interne et les autres éléments par dilution isotopique.

Les résultats du LNE sont très satisfaisants pour l'arsenic et le mercure. Pour le sélénium les résultats apparaissent un peu trop forts pour cette campagne alors qu'ils coïncidaient très bien avec la valeur de référence de la campagne précédente (CCQM P39, tissus de thon). Compte tenu de la teneur 10 fois plus faible du sélénium dans la campagne CCQM K44, la correction de l'interférence due à l'oxyde de zinc a vraisemblablement été sous-estimée.

Le LNE a également participé à la campagne CCQM K44 (et P70), analyses de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb et Zn dans une boue résiduaire. La commission européenne favorise l'utilisation de boues destinées à l'épandage en tant qu'engrais pour l'agriculture. Cependant une directive 86/278/EEC spécifie les teneurs maximales des métaux contenus dans ces boues. Le matériau de cette campagne se situe à ces seuils.

Compte tenu des travaux de validation de la dilution isotopique multi-élémentaire effectués sur un matériau de référence certifié de boue (CRM 144R de l'IRMM), le LNE a participé à la CCQM K44 pour l'analyse par dilution isotopique du Cr, Cu, Ni, Pb et Zn et à la P70 pour le Hg. Moins d'une dizaine de LNMs ont participé à cette campagne ce qui pose problème pour la détermination de la valeur de référence.

Les résultats du LNE sont très satisfaisants et se situent tous dans l'intervalle de confiance de la valeur de référence. La figure 3 montre les résultats du LNE par rapport à ses homologues pour l'analyse du cuivre.

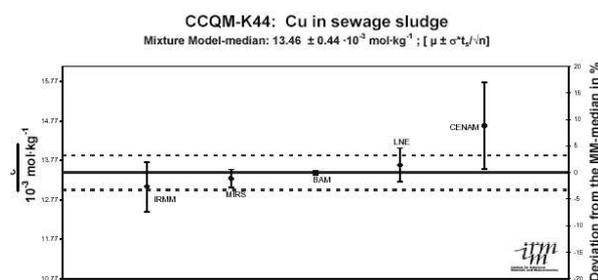


Fig. 3. – Résultats de l'analyse du cuivre dans une boue.

L'ensemble de ces comparaisons clés permet au LNE d'élargir ses compétences dans les domaines environnemental et agroalimentaire et donc de proposer de nouvelles CMCs. Ces comparaisons renforcent également la légitimité du LNE à fournir des valeurs de référence aux organisateurs d'inter comparaisons au niveau national.

4.3. Electrochimie

Les principaux objectifs consistaient à valider le banc de mesure de conductivité électrique basé sur la cellule de Jones à partir de solutions de chlorure de potassium et à

comparer les performances des cellules de Jones et de Van der Pauw dans leur domaine de mesure commun.

Les études menées en 2005 ont été principalement consacrées à la validation du banc primaire pour les mesures des conductivités comprises entre $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ et $10 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. Cette validation a permis d'évaluer les moyens de mesures électriques. Les premiers essais réalisés avec la cellule de Jones en configuration 4 électrodes sont très prometteurs et confirment l'intérêt d'un montage à 4 électrodes par rapport à 2 électrodes : dans un montage à 4 électrodes, les électrodes prélevant le potentiel ne sont théoriquement pas traversées par un courant. Elles ne présentent, par conséquent, pas d'impédance de double couche liée à l'interface électrolyte/électrode.

Dans le domaine des très faibles conductivités (inférieures à $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$), de nouvelles améliorations ont été apportées lors de la mise en œuvre de la cellule de Van der Pauw (fig. 4). Celles-ci conduisent à une diminution sensible des incertitudes de mesure. Les résultats obtenus à des conductivités de l'ordre de $0,01 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ sont conformes aux objectifs fixés (incertitude voisine de 1 % avec ce type de cellule).

Il reste, cependant, de nombreux points à expliquer concernant l'application même du principe de Van der Pauw dans un milieu électrolytique. Ces points sont examinés au cours de l'action d'incitation menée avec le Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques du CNRS.



Fig. 4. – Cellule de Van der Pauw.

Pour la comparaison entre la cellule de Jones et la cellule de Van der Pauw, sur leur domaine commun de mesure, des essais ont été réalisés avec une solution de KCl à 10^{-3} M et régulation des cellules dans un bain d'huile. Les premiers résultats montrent une bonne cohérence entre les mesures dans les deux cellules. Il est à noter que les mesures avec la cellule de Van der Pauw sont légèrement plus justes que celles de la cellule de Jones.