

Chimie

Chemistry

1. Introduction

Dans ce domaine de métrologie, les missions sont confiées au LNE (Division Métrologie Chimique) pour les quatre sous-domaines (gaz, inorganique, organique et électrochimie).

2. Analyse des gaz

Le laboratoire s'est engagé dans le développement d'étalons de référence pour le gaz naturel, afin de garantir la traçabilité des mesures effectuées par les laboratoires industriels et les laboratoires de terrain. Ces mélanges gazeux, préparés de manière gravimétrique, comportent les 11 constituants majeurs du gaz naturel. La préparation consiste à introduire successivement, dans une bouteille sous vide, une masse connue de chacun des constituants, selon la norme ISO 6142. 5 pré-mélanges sont utilisés et les composés sous forme liquide (pentane et hexane) sont introduits à l'aide d'une seringue. La préparation d'un tel mélange demande un mois. Les impuretés des constituants sont prises en compte dans le calcul des concentrations et de leurs incertitudes, sur la base des informations données par les fabricants de gaz.

Pour valider la méthode de préparation des mélanges de référence et la technique analytique, le LNE a participé à une comparaison clé du CCQM (CCQM-K23) portant sur plusieurs types de mélanges à 7 constituants. Le travail a consisté à préparer des mélanges gazeux de référence, validés par analyse chromatographique en phase gazeuse, puis à déterminer la concentration molaire des constituants de mélanges distribués par le laboratoire pilote (NMi). Après des modifications apportées dans le mode de préparation et une optimisation de la méthode analytique, les mélanges gazeux de la comparaison K23 ont pu être validés. Les concentrations analytiques sont proches des valeurs de référence du laboratoire pilote et les incertitudes relatives, au maximum 0,7 %, ont été jugées acceptables.

Le laboratoire a poursuivi ses études sur la détermination de la pureté des gaz, élément important dans la maîtrise des incertitudes. Un protocole analytique a été mis au point permettant de doser les impuretés présentes dans du méthane « pur », servant à la préparation de mélanges de référence du gaz naturel. Un nouvel équipement, chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur de grande sensibilité, a été utilisé pour doser les impuretés majeures comme l'oxygène, l'azote, et les oxydes de carbone à des concentrations de quelques

nanomoles par litre. L'appareil s'est montré parfaitement opérationnel pour ces analyses, il reste néanmoins à déterminer ses caractéristiques métrologiques (répétabilité, reproductibilité, linéarité, robustesse) afin de quantifier toutes les sources d'incertitudes.

Le LNE a participé à une comparaison bilatérale avec le Centre de métrologie et d'accréditation finlandais (MIKES). Quatre étalons de transfert de type Molbloc ont été préalablement étalonnés par le LNE pour couvrir une large gamme de débits, puis comparés aux étalons du MIKES. Les écarts obtenus entre les deux laboratoires, inférieurs à 0,10 %, ont confirmé l'exactitude des moyens d'étalonnage du MIKES.

3. Analyse inorganique

Le protocole métrologique de la dilution isotopique (méthode primaire de référence en métrologie chimique) implique une approche mono-élémentaire afin d'optimiser l'ensemble des paramètres opératoires. L'ICP/MS, technique instrumentale permettant de mettre en œuvre la dilution isotopique, présente des capacités d'analyse multi-élémentaire. Des essais préliminaires ont indiqué que l'approche multi-élémentaire dégradait la stabilité des mesures de rapport isotopique du spectromètre de masse à haute résolution. Cette dégradation est inhérente à l'instrument (paramètres de balayage et d'acquisition) et l'étude s'est poursuivie avec l'ICP/MS quadripolaire. Un matériau de référence de tissus de moule, BCR 278R, a été analysé pour tester la justesse du dosage de métaux lourds. Les résultats obtenus pour la détermination du plomb, du cuivre et du zinc, en parfait accord avec les valeurs certifiées, ont permis de montrer qu'il est possible d'appliquer le protocole de la dilution isotopique par ICP/MS à l'analyse multi-élémentaire. Des campagnes de comparaisons internationales sont prévues sur une dizaine d'éléments pour confirmer la possibilité d'effectuer des raccordements multi-paramètres.

Une étude de démonstration, le projet METREAU mené dans le cadre du réseau innovation technologique du Ministère de la Recherche (RITEAU), a clairement indiqué l'intérêt qu'il y a, pour un organisateur d'essai d'aptitude, à raccorder les résultats de ses campagnes par une méthode de référence primaire comme la dilution isotopique. Une démarche a été initiée auprès de 3 organisateurs français en vue de leur fournir des valeurs de référence. Une première collaboration a été effectuée avec le BIPEA (Bureau Interprofessionnel d'Etudes Analytiques) en fournissant des valeurs de référence

obtenues par dilution isotopique ICP/MS pour deux paramètres (mercure et sélénium) dans une eau de consommation. Les résultats ont montré qu'il n'y a pas de biais entre les deux méthodes d'estimation de la valeur assignée (méthode statistique de l'organisateur et dilution isotopique).

4. Analyse organique

Les pesticides constituent une pollution majeure des milieux aquatiques mais les laboratoires d'analyse des eaux ne disposent pas de matériaux de référence à matrice pour valider leurs méthodes. Une large part de l'activité du laboratoire, appuyée par une action d'incitation avec l'ESPCI (Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de la ville de Paris) a été consacrée à monter un ensemble métrologique cohérent pour répondre à cette problématique. Une méthode de référence pour la détermination des pesticides dans les eaux a été développée, un matériau de référence à matrice a été préparé et une campagne de comparaison interlaboratoire a été conduite avec des laboratoires experts pour valider l'utilisation de ce matériau de référence par les laboratoires de terrain.

La méthode primaire de dilution isotopique a été mise en œuvre par la technique de chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse (DI-HPLC/MS) pour l'analyse de pesticides courants : triazines (et produits de dégradation) et phénylurées. La méthode chromatographique a été préalablement développée avec un détecteur à barrette de diodes puis la spectrométrie de masse a été mise en œuvre puis validée avec des eaux de rivière. Un protocole d'extraction des pesticides de l'eau a été également développé.

Dans le cadre du développement des activités dans le domaine du dosage des micropolluants organiques, le laboratoire a participé avec succès à une campagne d'essais interlaboratoires du CCQM (CCQM-P31a et

P31b) portant sur l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB) en solution dans un solvant.

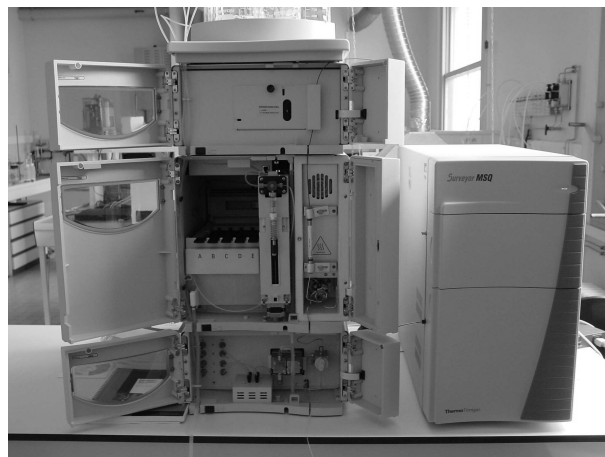


Fig. 1. - Système de couplage chromatographie liquide haute performance-spectrométrie de masse, pour l'analyse des pesticides.

5. Electrochimie

Concernant le domaine de la pHmétrie, le laboratoire a participé en 2004, pour la première fois, à une comparaison CCQM (CCQM-P52) sur le matériau carbonate. Le LNE a obtenu des résultats très satisfaisants, tant sur sa capacité à préparer la solution qu'à mesurer le pH du tampon de carbonates. Compte-tenu de la moindre expérience du LNE, l'incertitude élargie reste supérieure à celles de ses meilleurs homologues. Le LNE a désormais des CMCs pour la gamme de pH de 3,8 à 10,2.

Afin d'élargir encore la gamme de solutions de référence, il est envisagé de certifier une solution tampon de potassium tetroxalate de pH = 1,6 .