

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'Ecole 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, sous la coordination technique de l'ADEME et 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 la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable 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.

RESUME

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTX (benzène, toluène, xylènes) afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

Dans cette optique, il a été fait une ***synthèse des différentes actions menées pour maintenir les étalons de référence et pour améliorer les procédures mises en œuvre.***

Des ***études plus spécifiques*** ont également été menées.

La première étude porte sur le ***développement de mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ et de NO₂ à 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner des mélanges gazeux basse concentration (quelques centaines de nmol/mol).***

L'expérience acquise lors des étalonnages en SO₂ et en NO₂ montre que le débit de certains tubes à perméation décroît au cours du temps. Par conséquent, cette méthode pourrait permettre d'améliorer ***la qualité des étalonnages réalisés, mais également de disposer de méthodes complémentaires.***

Les résultats montrent que, sur un an d'essais :

- ü la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO₂ dans l'azote diminue au cours du temps.
- ü la concentration du premier mélange gazeux de référence gravimétrique de NO₂ dans l'air décroît légèrement au cours du temps, tandis que celle du second mélange gazeux a tendance à se stabiliser au cours du temps.

Ces résultats étant insuffisants pour pouvoir statuer de façon précise sur la stabilité dans le temps de ces mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ et de SO₂ à 10 µmol/mol, il sera nécessaire de poursuivre l'étude en 2007.

Les essais consisteront à fabriquer de nouveaux mélanges gazeux, puis à suivre l'évolution de leur concentration au cours du temps.

La seconde étude porte sur le ***développement de mélanges gazeux de référence gravimétriques pour les COV toxiques***, afin de pouvoir assurer la traçabilité des mesures de COV toxiques effectuées par les AASQA.

Les résultats obtenus en 2005 et en 2006 montrent que :

- ü Les ***concentrations en dichlorométhane, en dichloroéthane, en benzène, en trichloroéthylène, en tétrachloroéthylène et en styrène des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 µmol/mol restent stables sur un an ;***
- ü Les concentrations des mélanges gazeux à environ 1 µmol/mol préparés par ***le LNE et par le NPL ne sont pas significativement différentes, ce qui montre une bonne justesse des mélanges gazeux préparés par le LNE.***

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 µmol/mol pourront donc être utilisés comme étalons de référence pour titrer des mélanges gazeux du commerce basse concentration (quelques nmol/mol).

Par conséquent, ***cette étude a permis de confirmer notre potentiel technique en matière de préparation de mélanges gazeux complexes et de montrer la fiabilité et la robustesse de la méthode d'analyse développée pour six COV toxiques.***

SOMMAIRE

1. OBJECTIF	1
2. MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX	1
2.1. Objectif	1
2.2. Maintien des étalons de référence	1
2.3. Amélioration des étalons de référence	4
3. SYNTHESE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES PREPARES EN 2006	28
3.1. Objectif	28
3.2. Principe	28
3.3. Schéma de la rampe de fabrication	28
3.4. Description succincte du mode opératoire	29
3.5. Calcul de la concentration des composés	30
3.6. Bilan de la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques pour l'année 2006	30
4. DEVELOPPEMENT DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LES COMPOSES SO₂ ET NO₂	40
4.1. Objectif	40
4.2. Evaluation de la stabilité de mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO ₂ dans l'azote sur un an	41
4.3. Evaluation de la stabilité de mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO ₂ dans l'air sur un an	42
4.4. Conclusion	44

5. DEVELOPPEMENT DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LES COV TOXIQUES.....	45
5.1. But	45
5.2. Rappel des conclusions de l'étude 2005	45
5.3. Objectif de l'étude menée en 2006.....	46
5.4. Principe	46
5.5. Matériel requis	46
5.6. Mélanges gazeux de référence gravimétriques	46
5.7. Modification de la méthode analytique	49
5.8. Etude des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 µmol/mol	52
5.9. Etude des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol	58
5.10. Conclusion	66
 6. ANNEXES.....	 66
6.1. Annexe 1 : Programme de travail 2006	67
6.2. Annexe 2 : Exemples de chromatogrammes	70

1. OBJECTIF

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTX (benzène, toluène, xylènes) afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

NOTE 1 Le programme de travail défini initialement pour l'année 2006 est fourni en annexe 1.

NOTE 2 La convention LNE/MEDD pour 2006 n'étant parvenue au LNE qu'au mois d'août 2006, le nouveau photomètre NIST n'a pu être commandé qu'en septembre 2006 et n'est pas réceptionné à ce jour.

Les heures d'ingénieur et de technicien prévues dans cette étude ont été mises à profit pour réaliser l'étude explicitée au paragraphe 6.2. de la présente étude et pour approfondir les essais réalisés dans le cadre de la mise en place d'étalons de référence pour les COV toxiques (cf. paragraphe 5. de la présente étude).

2. MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

2.1. OBJECTIF

Dans le cadre du maintien et de l'amélioration des étalons de référence, cette étude a pour objectif de faire un point sur les actions mises en œuvre pour maintenir un bon niveau de qualité des étalons de référence.

2.2. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE

2.2.1 Maintien des étalons de référence nationaux SO₂, NO₂ et BTX

Les étalons de référence nationaux développés par le LNE dans le cadre du LCSQA pour le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont des tubes à perméation : leur principe de fonctionnement est basé sur la méthode de perméation en phase gazeuse.

Des tubes à perméation de BTX peuvent être également utilisés pour valider la préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques de BTX qui sont ensuite mis en œuvre comme étalons de référence lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des réseaux de mesure.

2.2.1.1. Pesée mensuelle des tubes à perméation

Les tubes à perméation de SO₂, de NO₂ et de BTX sont stockés soit dans un bain d'eau régulé à 30°C, soit dans un four thermostaté à 30°C et sont constamment balayés par de l'azote.

Chaque mois, ces tubes à perméation sont sortis du bain d'eau et du four et sont pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs débits de perméation.

En 2006, ces tubes à perméation ont été pesés chaque mois pour déterminer leur débit de perméation qui est calculé à partir des masses mesurées et du temps écoulé entre deux pesées.

NB : Il est à noter que le LNE dispose également de 2 tubes à perméation de SO₂ et de NO₂ placés chacun dans un système appelé « Balance à suspension électromagnétique ». Ces tubes ne sont pas pesés tous les mois, puisque l'avantage de ces systèmes est de pouvoir peser ces tubes à perméation en continu.

2.2.1.2. Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO₂

L'étalon de référence pour le SO₂ est un mélange gazeux de référence généré de façon dynamique par le biais d'un tube à perméation : cet étalon est mis en œuvre pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure.

En 2004, de nombreux problèmes sont survenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2 (Cf. Etude n°1 de 2004 « Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage »).

Après analyse des problèmes rencontrés, il a été décidé de mettre en place une procédure de vérification hebdomadaire du débit des tubes à perméation SO₂ avant leur utilisation pour le raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 des niveaux 2.

Cette procédure consiste à comparer un mélange gazeux généré avec un tube à perméation avec un autre mélange gazeux de référence, qui pour l'instant, est un mélange gazeux généré avec un autre tube à perméation.

2.2.2. Etalonnage des matériels mis en œuvre

Dans le cadre du maintien des étalons de référence et conformément à notre accréditation COFRAC, les procédures techniques prévoient l'étalonnage de certains matériels selon une périodicité déterminée.

Quelques exemples sont donnés ci-après :

- ü Etalonnage annuel des débitmètres Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des réseaux de mesure,
- ü Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- ü Etalonnage annuel des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- ü Etalonnage annuel du capteur mesurant la pression, la température et l'humidité environnante,
- ü Détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NOx tous les 6 mois...

2.2.3. Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés

2.2.3.1. Vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro

Le LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

Comme les spécifications fournies par le fabricant de gaz Air Liquide notamment en CO sont relativement importantes (de l'ordre de 100 nmol/mol), il a été décidé de déterminer précisément les concentrations des impuretés majeures de l'air zéro N57 POL, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau tous les mois.

Les essais consistent à réaliser un spectre infrarouge de l'air zéro à analyser dans un domaine de nombres d'onde compris entre 500 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier.

Ce spectre est ensuite comparé à des spectres de référence des composés CO, CO₂ et H₂O afin de quantifier les concentrations en CO, CO₂ et H₂O dans l'air zéro à analyser.

2.2.3.2. Vérification mensuelle de la qualité de l'azote en bouteille

Le LNE utilise de l'azote en bouteille de pureté 99,9999 % (N60) provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

De même que pour l'air zéro N57 POL en bouteille, la qualité de l'azote N60 en bouteille est vérifiée périodiquement, en mesurant les impuretés majeures, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau.

Le principe est identique à celui décrit au paragraphe 2.4.1.

2.2.3.3. Vérification mensuelle de la qualité de l'air comprimé épuré

Le LNE utilise de l'air zéro comprimé épuré pour alimenter les générateurs d'ozone 49CPS (TEI) des niveaux 2 lors des étalonnages.

Par conséquent, le LNE a mis en place une procédure de vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro comprimé épuré.

Cette procédure consiste à comparer l'air zéro comprimé épuré à de l'air zéro N57 POL (Air Liquide) en utilisant le photomètre de référence NIST de la façon suivante :

- ü Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et dans la voie « Air Zéro »,
- ü Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et de l'air N57 POL dans la voie « Air Zéro »,
- ü Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air N57 POL dans la voie « Ozone » et de l'air comprimé épuré dans la voie « Air Zéro ».

Dans le cas où un écart entre les différentes concentrations, aux incertitudes près, est constaté, le filtre à particules du photomètre NIST et la cartouche de charbon actif sont mis en cause et changés, si nécessaire.

2.3. AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE

2.3.1. Modification de la procédure au vu des préconisations de la norme ISO 6142

2.3.1.1. Introduction

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à peser des masses de composés sous forme gazeuse ou liquide qui sont ensuite introduits dans une bouteille préalablement mise sous vide et pesée.

Actuellement, une correction de poussée de l'air est effectuée sur chaque pesée, car des pesées simples sont réalisées.

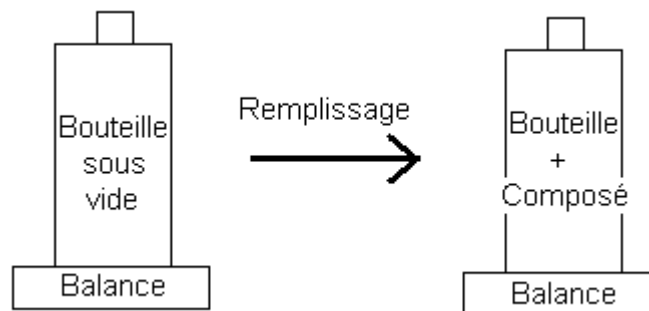


Figure 1 : Principe des pesées simples

La procédure consiste à :

- ü Effectuer 10 pesées de la bouteille sous vide ;
- ü Effectuer 10 pesées de la bouteille dans laquelle le composé a été introduit ;
- ü Soustraire la masse de la bouteille sous vide à celle de la bouteille contenant le composé pour obtenir la masse de composé introduit ;
- ü Effectuer une correction de poussée de l'air sur la masse du composé, pour tenir compte de la variation de la valeur de la poussée de l'air entre les pesées de la bouteille sous vide et de la bouteille contenant le composé.

Cette correction de poussée de l'air impliquant des mesures de température, de pression, d'humidité et ayant une influence assez négligeable sur la justesse des masses, il a été envisagé de modifier la procédure actuelle dans le but de la simplifier.

2.3.1.2. Objectif

L'objectif de cette étude consiste donc à définir les modifications à apporter à la procédure actuelle de préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques dans l'optique de remplacer les pesées simples par des doubles pesées, ce qui permettra de ne plus faire de correction de poussée de l'air sur les pesées et d'être conforme à la norme internationale ISO 6142 "Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method" (2001).

2.3.1.3. Principe

Dans le principe des doubles pesées, les masses de gaz sont déterminées par des différences de pesées entre la bouteille utilisée pour préparer le mélange gazeux et une bouteille tare, ces 2 bouteilles ayant des volumes quasi-identiques, ce qui permet de compenser les variations de poussée de l'air et donc de ne pas corriger les pesées de la poussée de l'air.

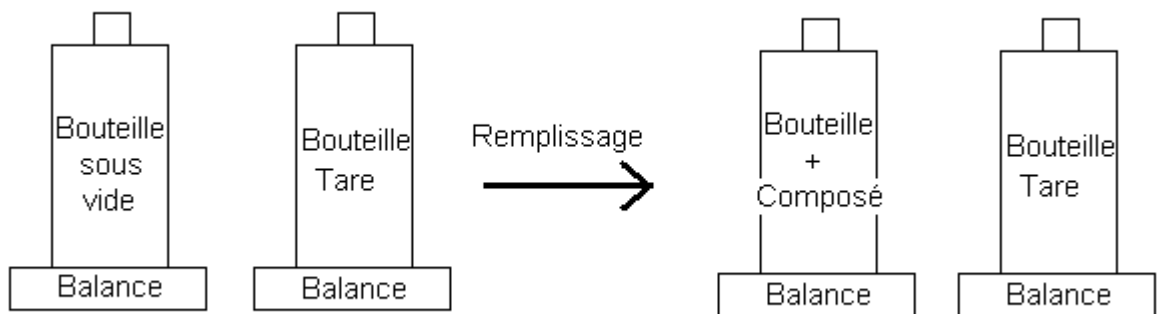


Figure 2 : Principe des doubles pesées

La procédure consiste à :

- ü Effectuer deux pesées de la bouteille sous vide ;
- ü Effectuer deux pesées de la bouteille tare ;
- ü Soustraire la pesée de la bouteille tare à celle de la bouteille sous vide (ΔX_1) ;
- ü Effectuer deux pesées de la bouteille dans laquelle le composé a été introduit ;
- ü Effectuer deux pesées de la bouteille tare ;
- ü Soustraire la pesée de la bouteille tare à celle de la bouteille contenant le composé (ΔX_2) ;

La masse de composé introduit dans la bouteille s'obtient par la formule suivante :

$$M_2 - M_1 = (\rho X_2 - \rho X_1) \left(1 - \frac{a}{r_0} \right) + \rho a (V_B - V_T) - dj \quad (1)$$

Avec :

- ΔX_1 le résultat de la comparaison avec la bouteille tare, bouteille sous vide,
- ΔX_2 le résultat de la comparaison avec la bouteille tare, bouteille remplie,
- δ_j l'erreur de justesse de la balance correspondant à la masse de gaz introduit,
- Δa la variation de la masse volumique de l'air entre la première et la seconde comparaison avec la bouteille tare,
- V les volumes des bouteilles.

La différence de volume entre la bouteille tare et la bouteille utilisée pour préparer le mélange gazeux entraîne une erreur, puisque $\Delta(V_B - V_T) \neq 0$.

Toutefois, cette erreur étant très faible, il convient de ne pas faire de correction de volume et de traduire cet écart de volume qu'il peut y avoir entre la bouteille tare et la bouteille utilisée pour préparer le mélange gazeux en termes d'incertitude.

Par conséquent, ceci implique de connaître la dispersion de l'ensemble des volumes des bouteilles de gaz utilisées pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques.

2.3.1.4. Estimation de la dispersion des volumes des bouteilles de gaz utilisées

Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre pour mesurer les volumes des bouteilles de gaz et estimer l'incertitude de dispersion sur ces volumes.

2.3.1.4.1. 1^{ère} méthode

Une première méthode a consisté à plonger des bouteilles de gaz sous vide dans un volume d'eau.

La connaissance de l'augmentation du niveau d'eau ΔL et du diamètre Φ du volume d'eau permet de calculer les volumes des bouteilles de gaz.

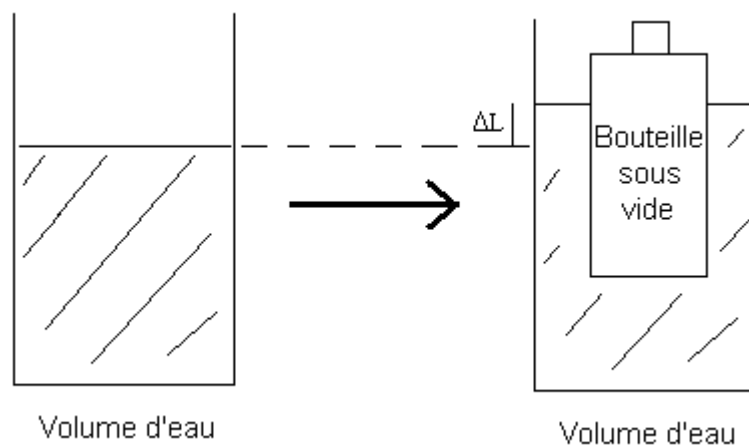


Figure 3 : Détermination des volumes des bouteilles de gaz en les plongeant dans un volume d'eau

Les résultats conduisent à une incertitude de dispersion élevée, car les écarts-types sur ΔL et sur Φ sont importants.

Par conséquent, il a été décidé de mettre en œuvre d'autres méthodes plus précises.

2.3.1.4.2. 2^{ème} méthode

Une seconde méthode a consisté à réaliser des pesées hydrostatiques des bouteilles de gaz.

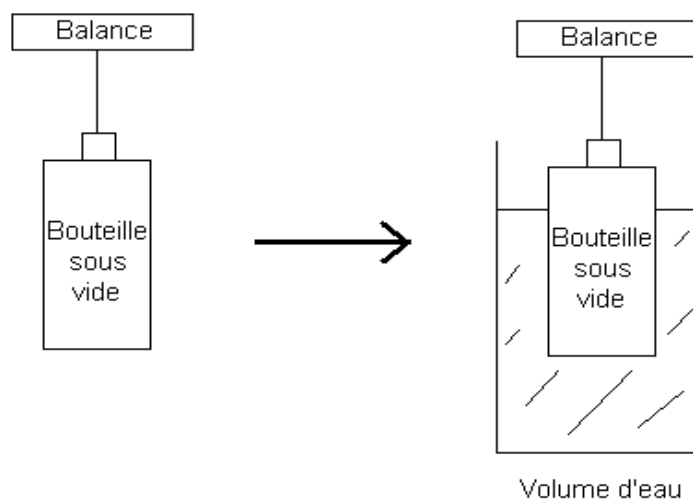


Figure 4 : Détermination des volumes par pesées hydrostatiques des bouteilles de gaz

Les bouteilles de gaz sont pesées dans l'air, puis dans l'eau. Dans ce cas, le volume des bouteilles de gaz peut être calculé par la formule suivante :

$$m = (X_2 - X_1) + (a_1 - a_2) \times V \quad (2)$$

Avec : m la masse de la bouteille de gaz,
 X_1 la masse de la bouteille dans l'air,
 X_2 la masse de la bouteille dans l'eau,
 a_1 la masse volumique de l'air,
 a_2 la masse volumique de l'eau,
 V le volume de la bouteille de gaz.

Cette méthode conduisait comme précédemment à des mesures de volumes assez dispersées.

2.3.1.4.3. 3^{ème} méthode

Après réflexions et en s'appuyant sur les préconisations techniques de la division spécialisée dans la métrologie des masses au LNE, il a été considéré que la dispersion des volumes des bouteilles de gaz peut être assimilée à celles des pesées des bouteilles de gaz, à condition que la masse volumique des bouteilles de gaz utilisées pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques soit identique d'une bouteille à l'autre, ce qui est le cas ici.

Par conséquent, cette troisième méthode a conduit à peser différentes bouteilles de gaz (cf. tableau ci-après).

Bouteille B10									
Fabricant	LUXFER (Messer France)			LUXFER (AIR LIQUIDE)			S.M.G. (Air PRODUCTS)		
N° de la bouteille	2043806	2043780	2043779	7060 1991	7060 1988	7060 1395	08890325 E	08889825 E	08890725 E
Pesée (g)	14938	14967	14938	14120	14095	14124	14889	14889	14889
Moyenne (g)	14 948			14 113			14889		
Ecart-type (%)	0,11			0,11			0		

Tableau 1 : Détermination de la dispersion des volumes des bouteilles de gaz par pesées des bouteilles de gaz

Le terme $\rho_a(V_B - V_T)$ représente la correction de poussée de l'air à appliquer. Sauf tempête, la masse volumique de l'air sur plusieurs jours ne varie pas de plus de 1 %, ce qui conduit à :

$$\rho_a = 0,01 \times 1,2 \text{ g/l}$$

$$\rho_a = 0,012 \text{ g/l}$$

Au vu des résultats du tableau 1, la variation de volume entre la bouteille utilisée pour préparer le mélange gazeux et une bouteille tare est estimée au maximum à 1% relatif, d'où :

$$\rho_V = 0,01 \times 14 \text{ litre}$$

$$\rho_V = 0,14 \text{ litre}$$

Dans ces conditions, cette correction ($\rho_a * \rho_V$) reste inférieure à 2 mg, ce qui est négligeable.

Toutefois, cette non correction de 2 mg sera traduite en termes d'incertitude dans le budget global d'incertitude.

2.3.1.5. Estimation de la répétabilité des pesées

Pour estimer la répétabilité des pesées, différentes masses de gaz comprises entre 50 et 1600 g ont été pesées 10 fois de suite (ces masses sont des masses typiquement pesées lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-après.

Masse de la pesée (g)	50	200	1000	1600
Ecart-type (mg)	16	22	8	33

Tableau 2 : Détermination de la répétabilité des pesées

Les résultats montrent que l'écart-type maximum de répétabilité est égal à 33 mg : cet écart-type sera majoré à 40 mg pour des masses comprises entre 50 et 1600 g.

2.3.1.6. Description de la nouvelle procédure de pesée

A la suite de ces expérimentations, une nouvelle procédure de pesée conforme aux préconisations de la norme internationale ISO 6142 "Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method" (2001) a été définie et est décrite dans les paragraphes ci-après.

2.3.1.6.1. Données

- ü Matière constitutive de la bouteille de gaz : Aluminium/Inox
- ü Masse de la bouteille de gaz : 14000 g
- ü Masse de gaz : comprise entre 50 g et 2000 g
- ü Utilisation d'une balance de résolution 2 mg
- ü Salle climatisée à $21\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$

2.3.1.6.2. Pesée des bouteilles

La bouteille utilisée pour préparer le mélange gazeux est comparée deux fois à la bouteille tare, avant son utilisation (sous vide), puis après son remplissage (sous pression).

La masse de la bouteille tare doit être rigoureusement constante, car elle est définie comme étant une bouteille de référence.

Il n'est pas nécessaire de connaître avec précision la masse de cette bouteille tare.

Chaque comparaison de la bouteille utilisée pour préparer le mélange gazeux à la bouteille tare comporte quatre pesées successives :

1. Pesée de la bouteille tare → lecture sur la balance : **T1**
2. Pesée de la bouteille → lecture sur la balance : **B1**
3. Pesée de la bouteille → lecture sur la balance : **B2**
4. Pesée de la bouteille tare → lecture sur la balance : **T2**

Entre la première et la seconde pesée de la bouteille utilisée pour préparer le mélange gazeux, celle-ci est retirée de la balance, puis re-déposée sur le plateau après quelques secondes.

Il ne faut pas remettre l'indication de la balance à zéro entre les quatre pesées.

Le résultat d'une telle comparaison permet de connaître l'écart d'indication ΔX entre la bouteille utilisée pour préparer le mélange gazeux et la bouteille tare.

$$\Delta X = \frac{B1 - T1 - T2 + B2}{2} \quad (3)$$

Ce processus est effectué avec la bouteille sous vide et avec la bouteille contenant le composé.

2.3.1.6.3. Masse de gaz

La masse de gaz introduit dans la bouteille utilisée pour préparer le mélange gazeux est :

$$M_2 - M_1 = (\Delta X_2 - \Delta X_1) \left(1 - \frac{a}{r_0} \right) + \Delta a (V_B - V_T) - dj \quad (4)$$

Avec :

- ΔX_1 le résultat de la comparaison avec la bouteille tare, bouteille sous vide,
- ΔX_2 le résultat de la comparaison avec la bouteille tare, bouteille remplie,
- δj l'erreur de justesse de la balance correspondant à la masse de gaz introduit,
- Δa la variation de la masse volumique de l'air entre la première et la seconde comparaison avec la tare,
- V les volumes des bouteilles.

D'après le paragraphe 2.3.1.4., le terme $\Delta a (V_B - V_T)$ reste inférieur à 2 mg, ce qui est négligeable.

Toutefois, cette non correction de 2 mg sera traduite en termes d'incertitude dans le budget global d'incertitude.

Le terme $\left(1 - \frac{a}{r_0} \right)$ est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4}$ et sera négligé.

Par conséquent, l'équation (4) prend l'expression suivante :

$$m_g = \Delta X_2 - \Delta X_1 - dj \quad (5)$$

2.3.1.6.4. Etalonnage de la balance

L'étalonnage de la balance doit être effectué en tenant compte des conditions particulières de son utilisation. Cet étalonnage consiste à déterminer l'erreur de justesse δj de la balance pour une variation de masse correspondant à celle du gaz. Cet étalonnage nécessite de disposer d'étalons de classe E2, étalonnés avec une incertitude élargie égale au tiers de l'erreur maximale tolérée sur les poids.

La procédure préconisée est la suivante :

- ü La bouteille tare utilisée pour les pesées des bouteilles est déposée sur le plateau de la balance et y demeure tout le temps de l'étalonnage.
- ü L'indication X_1 correspondant à la bouteille tare est relevée (éventuellement après avoir taré la balance).
- ü Un étalon de masse est déposé sur le plateau et l'indication X_2 correspondante est relevée.
- ü L'étalon est retiré du plateau et l'indication correspondant à la bouteille tare seule X_3 est relevée.

- ü L'erreur de justesse δ_j de la balance pour une variation de masse correspondant à l'étalon de masse conventionnelle C_E est donnée par :

$$dj = x_2 - \frac{x_1 + x_3}{2} - C_E \quad (6)$$

Un contrôle systématique de la justesse de la balance est effectué.

2.3.1.6.5. Calcul d'incertitude

Le calcul d'incertitude sur les masses de gaz pesées est résumé dans le tableau ci-après.

La répétabilité des pesées retenue est de 40 mg (cf. paragraphe 2.3.1.5.).

Compte tenu de la forme et des valeurs des masses pesées, l'effet d'excentration est considéré comme négligeable. On veillera cependant à toujours bien centrer la charge sur le plateau de la balance.

Dans ces conditions, l'incertitude-type composée sur la masse m_g de gaz est de 60 mg pour une masse de gaz de 2000 g.

COMPOSANTE	ORIGINE	INCERTITUDE-TYPE	VALEUR
Pesée ΔX_1 de la bouteille Sous vide	Résolution de l'indication à vide	$u_d = \frac{a}{\sqrt{3}}$	1,2 mg
	Résolution de l'indication en charge	$u_d = \frac{a}{\sqrt{3}}$	1,2 mg
	Répétabilité des pesées	$u_R = S(\Delta X)$	40 mg
Pesée ΔX_2 de la bouteille Remplie	Résolution de l'indication à vide	$u_d = \frac{a}{\sqrt{3}}$	1,2 mg
	Résolution de l'indication en charge	$u_d = \frac{a}{\sqrt{3}}$	1,2 mg
	Répétabilité des pesées	$u_R = S(\Delta X)$	40 mg
Détermination de la justesse	Résolution avec la tare seule	$u_d = \frac{a}{\sqrt{3}}$	1,2 mg
	Résolution avec la tare + l'étalon	$u_d = \frac{a}{\sqrt{3}}$	1,2 mg
	Répétabilité de pesée de l'étalon	$u_R = S(\Delta X)$	20 mg
	Incertitude d'étalonnage de l'étalon (1kg)	$u_e(C_E)$	0,5 mg
	Pérennité de la valeur de l'étalon	$u_t(C_E)$	0,5 mg
Excentration de la charge	$ X_i - X_c _{\max}$ = différence maximale des indications	$\frac{ X_i - X_c _{\max}}{\sqrt{6}}$	négligeable
Correction de poussée de l'air non effectuée	variation Δa de la masse volumique de l'air inférieure à 1 %	$? a(V_B - V_T)$	2 mg
INCERTITUDE - TYPE COMPOSEE		$u(\text{pesée}) = u(M) = \sqrt{\sum u_i^2}$	60 mg
INCERTITUDE ELARGIE (k = 2)		120 mg	

Tableau 3 : Bilan des composantes d'incertitude-type sur la masse de gaz

2.3.2. Développement de technique chromatographiques pour l'analyse des impuretés dans les gaz purs

2.3.2.1. Objectif

Dans le cadre de la détermination de la pureté des gaz utilisés dans la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, le but de cette étude est de développer une procédure permettant l'analyse de traces de composés masqués par la matrice en décomposant l'injection de l'échantillon en deux parties.

Cette décomposition est possible par le couplage de deux colonnes. Seule la partie de l'injection contenant l'impureté à analyser arrive alors dans le détecteur.

L'étude sera menée pour la détermination de la teneur en méthane dans une matrice azote et différents couplages de colonnes seront réalisés afin de déterminer le meilleur système à mettre en œuvre.

2.3.2.2. Principe

Cette étude est réalisée en utilisant un chromatographe à détection d'ionisation d'hélium (PDHID).

La technique du "Heart cutting" vise à éliminer la majeure partie de la matrice avant l'introduction du gaz à analyser dans la colonne analytique afin de permettre une meilleure séparation entre l'impureté et la matrice.

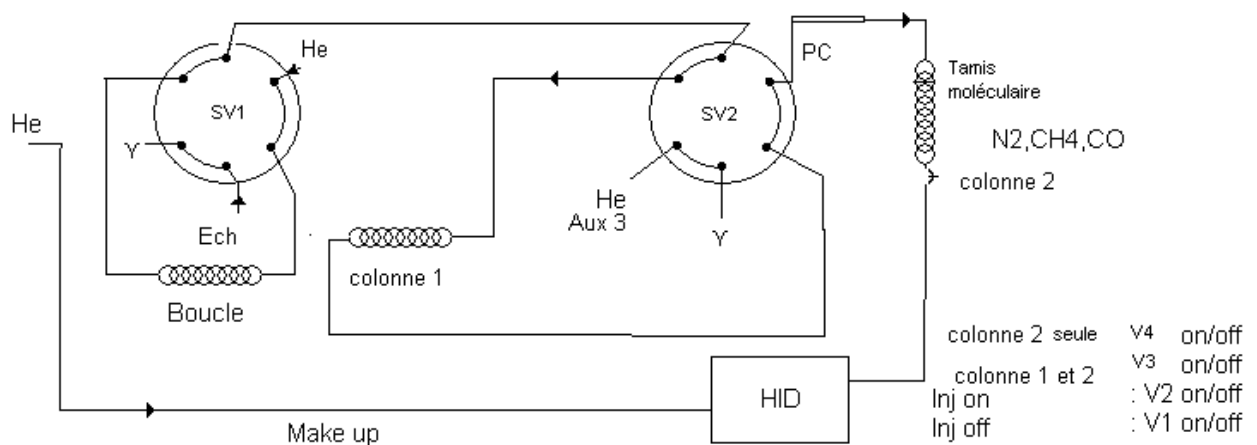


Figure 5 : Schéma du montage

Le changement de position des vannes sera noté "basculement de vanne".

La position de la vanne SV2 permet de placer ou non, la colonne 1 entre la vanne d'injection et la colonne analytique, noté ici colonne 2.

L'échantillon est injecté (configuration notée « Colonne 1 et 2 ») préalablement sur une pré-colonne, colonne 1, permettant d'éliminer la majeure partie de la matrice (configuration notée « Colonne 2 seule ») puis, est réinjecté dans la colonne analytique juste avant la sortie de l'impureté de la pré-colonne (configuration notée « Colonne 1 et 2 ») pour permettre l'analyse de l'impureté.

2.3.2.3. Mise en place du système

Lors du montage, toutes les lignes en acier inoxydable sont contaminées par l'air ambiant ; il convient donc de s'assurer initialement de la dépollution du système.

Les caractéristiques de la colonne 2 sont les suivantes : tamis moléculaire 5A; 25 μm ; 30 m*.053 mm.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- ü Débit de la colonne : 10,2 ml/min,
- ü Débit du make up global : 40 ml/min,
- ü Température de la colonne : 40 °C,
- ü Volume de la boucle d'échantillonnage : 250 μl .

Dans ces conditions, le signal du détecteur est de 0,36 nA et le bruit de fond de 0,15 μV .

De plus, ces caractéristiques permettent de visualiser l'absence d'entrée d'air dans cette configuration.

2.3.2.4. Interférences rencontrées lors du changement de configuration du système

De fortes perturbations du signal sont observées lorsque l'on passe d'une configuration « colonne 2 seule » à la configuration « colonne 1 et 2 », ce qui peut fausser les résultats d'analyse.

Des tests ont donc été effectués afin de comprendre la raison de ces pics parasites.

Lors de ces essais, la colonne 1 est une colonne dont les caractéristiques sont les suivantes : tamis moléculaire 5A, 25 μm ; 30 m*.053 mm (COL0052).

La colonne analytique est la colonne COL0021.

Le basculement manuel de la vanne SV2, sans injection d'échantillon, met en évidence une relation entre le temps pendant lequel le système est en configuration « colonne 2 seule », et l'intensité des pics parasites observés.

Ces perturbations semblent d'intensité constante au-delà de 2 minutes en configuration « colonne 2 seule ».

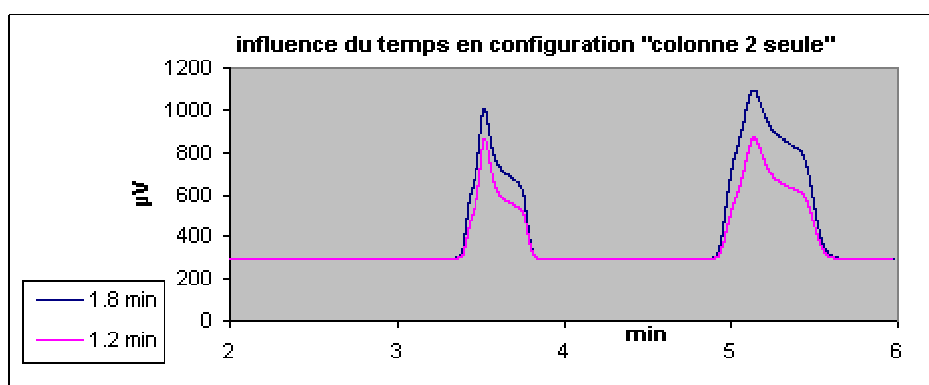


Figure 6 : Influence du temps en configuration "Colonne 2 seule"

Il est à noter que lorsque la ligne auxiliaire est purgée, la perturbation est légèrement diminuée.

2.3.2.4.1. Contrôle de la colonne 1

- Ø Mesure du débit auxiliaire : lors du changement de configuration, le débit de la colonne 1 est perturbé. Il varie de 70 ml/min à 9 ml/min en approximativement 30 s. De plus, la colonne 1 est soumise à des variations de pression lorsque la configuration du système change, ce qui est susceptible d'entraîner d'une part, des dégradations au niveau de la colonne et d'autre part, des relargages de particules dans les canalisations et dans la vanne SV2.
- Ø L'intensité des interférences varie en fonction du débit de l'hélium auxiliaire dans la colonne 1. Des impuretés semblent se concentrer sur la première colonne et se réinjecter dans la deuxième simultanément à l'échantillon.

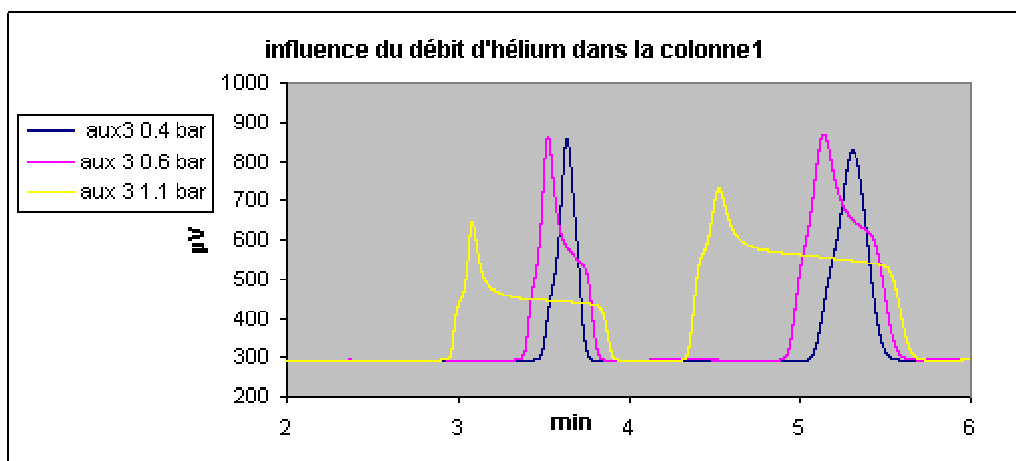


Figure 7: Influence du débit d'hélium dans la colonne 1

- Ø Une connexion de la colonne 1 directement sur le détecteur a permis de mettre en évidence une fuite liée au manomètre de la bouteille d'hélium auxiliaire. Après changement du détendeur, la perturbation est toujours présente mais nettement plus faible.
- Ø La permutation des deux colonnes a permis de constater la même perturbation quelle que soit la colonne placée dans le circuit auxiliaire. La perturbation provient de la ligne auxiliaire : canalisations en acier inoxydable ou vanne SV2.

2.3.2.4.2. Contrôle des vannes

- Ø Le chauffage des vannes à 100°C n'a aucune incidence, ce qui montre qu'il n'y a pas de condensation à l'intérieur des vannes.
- Ø Les vannes sont basculées par pression par l'intermédiaire d'air. Ce dernier est remplacé par de l'hélium afin de tester l'étanchéité dans la vanne. La perturbation est toujours observée, quel que soit le gaz utilisé pour le changement de position des vannes.

- Ø L'alignement de la vanne SV2 est contrôlé. Le joint du rotor de celle-ci, pouvant entraîner ce phénomène, est remplacé. Aucune amélioration n'est observée.
- Ø Aucune pollution n'étant observée lors de l'injection de l'échantillon avec la vanne SV1, le circuit installé sur la vanne SV2 est transféré sur la vanne SV1, L'intensité des pics parasites observée est identique à celle observée sur la vanne SV2.

2.3.2.4.3. Contrôle de la ligne auxiliaire connectée à la colonne 1

Le circuit associé à chaque vanne est pratiquement identique, ce qui ne permet pas de justifier ces interférences ; seule la partie de ligne intégrant la colonne 1 est différente.

Lors de ces tests, les caractéristiques de la colonne 2 sont les suivantes : tamis moléculaire 5A 50µm; 50 m*0.53mm (COL0028).

Cette colonne a permis de confirmer le fait que les pics parasites provenaient de l'air.

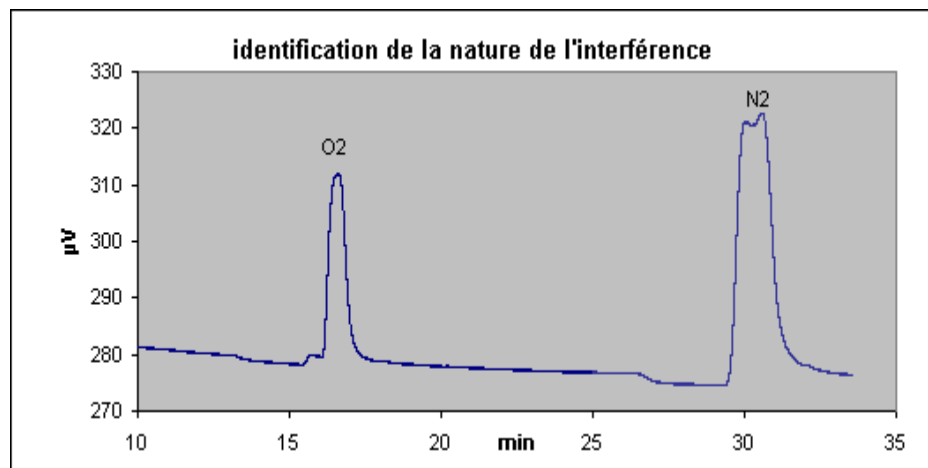


Figure 8 : Identification de la nature de l'interférence

L'hélium auxiliaire est directement relié à la vanne sans passer par l'auxiliaire 3 : cet essai n'a aucune incidence sur la perturbation.

Ø Enlèvement de la colonne 1 et influence du débit auxiliaire

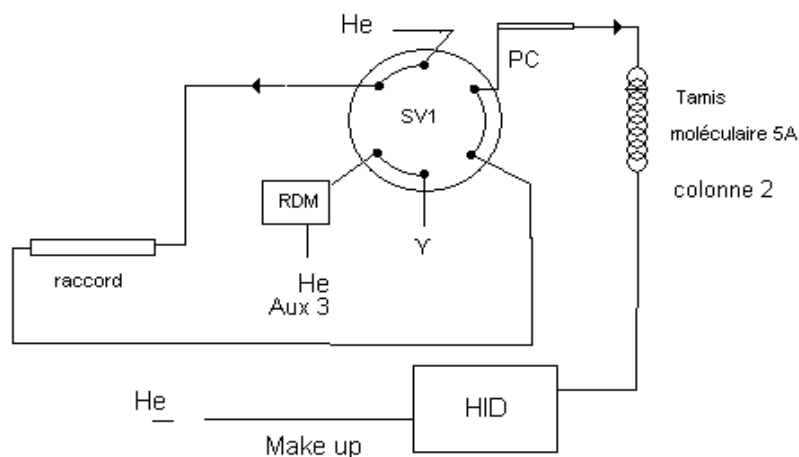


Figure 9 : Schéma du montage sans la colonne 1

La perturbation apportée par le basculement en configuration « colonne 2 seule » est nettement moins importante sans la colonne 1 dans les mêmes conditions de débit d'hélium : ceci montre que la colonne 1 emmagasine l'air qu'elle récupère. Cela explique deux phénomènes observés :

- ü l'augmentation de l'intensité des pics parasites avec le temps de séjour en configuration « colonne 2 seule »,
- ü le phénomène de palier qui doit correspondre à la saturation en air de la colonne 1.

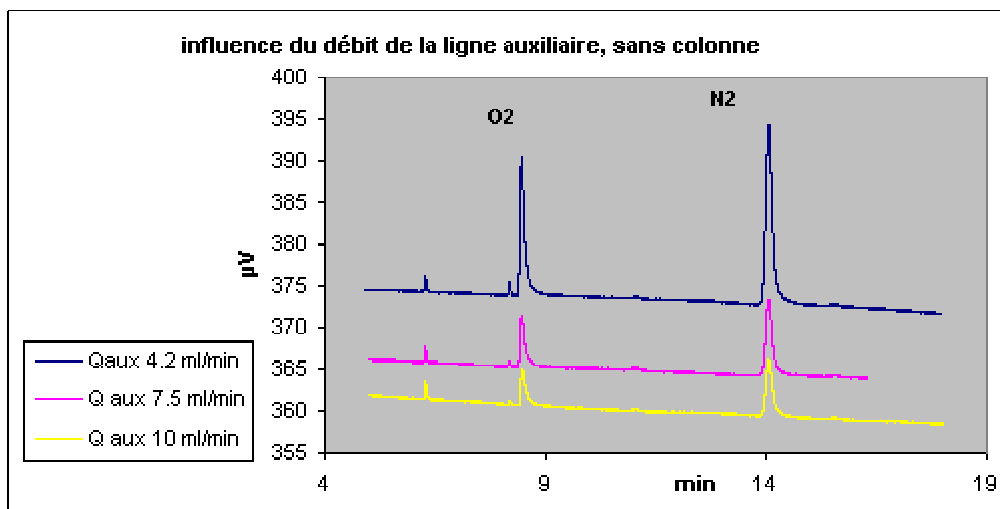


Figure 10 : Influence du débit de la ligne auxiliaire, sans colonne

La pollution en air est fonction du débit de l'hélium auxiliaire. Lorsque le débit d'hélium comme dans la boucle d'échantillonnage est fixé à 40 ml/min, il est donc 4 fois plus important et la perturbation n'est plus observée.

- Ø Lors du test précédent, la longueur de la ligne est celle nécessaire à la connexion de la colonne 1.
Le changement de configuration est réalisé ici en limitant la longueur de la ligne auxiliaire à son minimum.

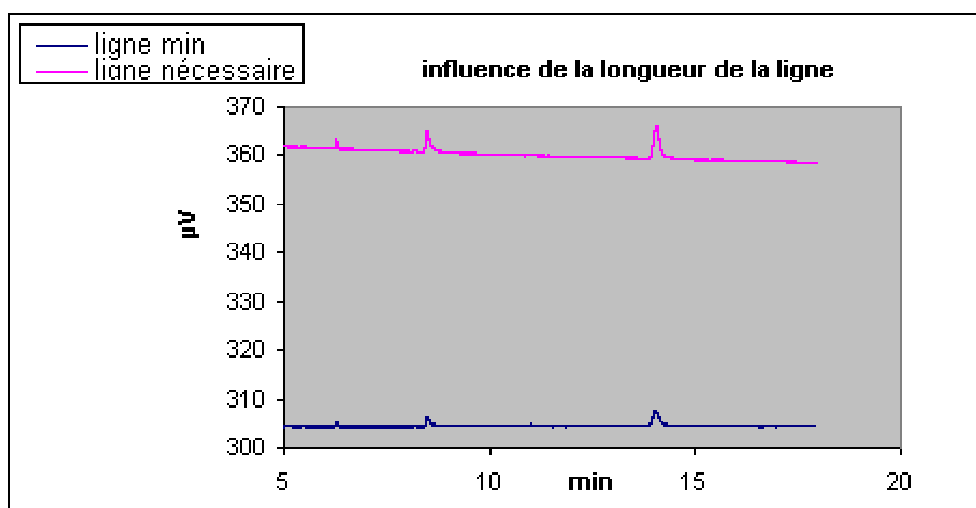


Figure 11 : Influence de la longueur de la ligne

Plus la ligne est courte, plus la quantité d'air entrant dans la colonne 2 est faible.

Il ne s'agit donc pas d'une fuite, mais d'une rétention d'air le long de la canalisation. Cet air est plus ou moins entraîné en fonction du débit dans la ligne auxiliaire.

La colonne 1 retient une quantité d'air et l'injecte dans la colonne 2.

2.3.2.4.4. Conclusion

Les interférences observées sont liées à la nature des canalisations et le phénomène de rétention est donc présent dans le système complet.

Par conséquent, des tubes en acier inoxydable traité « silcosteel » ont été approvisionnés.

2.3.2.5. Mise en œuvre de la méthode du "Heart cutting"

2.3.2.5.1. Couplage de 2 colonnes Tamis 5 A, 25µm

Le circuit du système est installé en mode "Heart cutting".

Les deux colonnes sont identiques : épaisseur de phase 25µm, dimensions 30 m*0.53mm (Colonne 1 COL0052 ; Colonne 2 COL0021).

Les conditions opératoires sont celles définies précédemment :

- ü La consigne de l'Aux3 est de 1,1 bars,
- ü Le débit de la colonne 1 est de 9 ml/min,
- ü Le débit d'échantillonnage est de 40 ml/min.

Le programme de basculement des vannes est établi en injectant un étalon à 180 $\mu\text{mol/mol}$ d'impuretés dans hélium.

L'injection de méthane pur confirme la position du pic chromatographique.

Ordre	Time min
Injection	0
Config « colonne 2 seule »	0,2
Config, « colonne 1 et 2 »	4,3

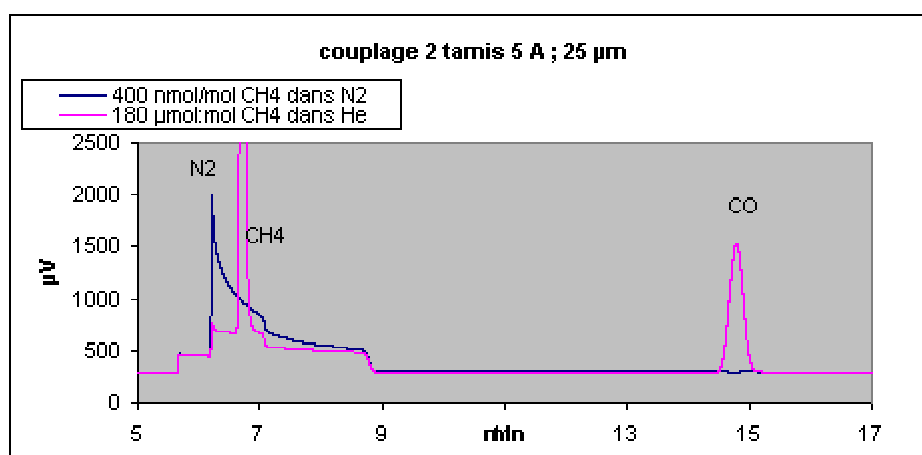


Figure 12 : Couplage des 2 colonnes "Tamis moléculaire"

La figure ci-dessus montre que le pic d'azote n'est pas gaussien : en effet, il apparaît sectionné.

De plus, une concentration de 400 nmol/mol de méthane n'est pas détectée. Dans ces conditions opératoires, la limite de détection du méthane est approximativement de 3 $\mu\text{mol/mol}$. Cette limite est calculée d'après la réponse de 180 $\mu\text{mol/mol}$ de méthane dans l'hélium.

Un test réalisé avec une injection sur les deux colonnes en ligne ne permet pas une meilleure séparation du méthane avec l'azote. Le temps d'analyse est simplement allongé.

La méthode du "Heart cutting" comprenant deux colonnes Tamis moléculaire 5A, 25 μm , a amélioré la limite de détection du méthane dans l'azote en comparaison avec une analyse sur une seule colonne identique, mais ne permet pas l'analyse de traces.

2.3.2.5.2. Couplage de colonnes Haysep A/ tamis moléculaire 5A

Le but du couplage d'une colonne de tamis moléculaire 5A avec une colonne Haysep A est de perturber l'élution des composés et de permettre une séparation différente de celle obtenue précédemment.

L'ordre d'élution des composés dans cette colonne est différent de l'ordre d'élution dans une colonne tamis moléculaire : en effet, l'azote est élué plus rapidement.

Ce couplage permettrait donc d'améliorer la résolution entre le pic chromatographique de la matrice et celui du méthane.

Les caractéristiques de la colonne 1 qui est une colonne Haysep A sont les suivantes : 30 m*0.53 mm ; 20 μ m (COL0032).

La colonne 2 est la colonne tamis moléculaire 5A référencée COL0021.

Le débit d'hélium de la ligne auxiliaire est de 5 ml/min pour éviter une dégradation de la colonne Haysep A.

Le débit d'hélium dans la colonne analytique est de 9 ml/min.

La température de la colonne est de 25 °C.

Les autres conditions opératoires sont inchangées.

Le bruit de fond est de 0,15 μ V, ce qui est le bruit de fond habituellement trouvé.

Le programme de basculement des vannes est établi en injectant un étalon à 180 μ mol/mol d'impuretés dans l'hélium.

L'injection de méthane pur confirme la position du pic chromatographique.

Ordre	Time min
Injection	0
Config « colonne 2 seule »	0,3
Config, « colonne 1 et 2 »	5,5

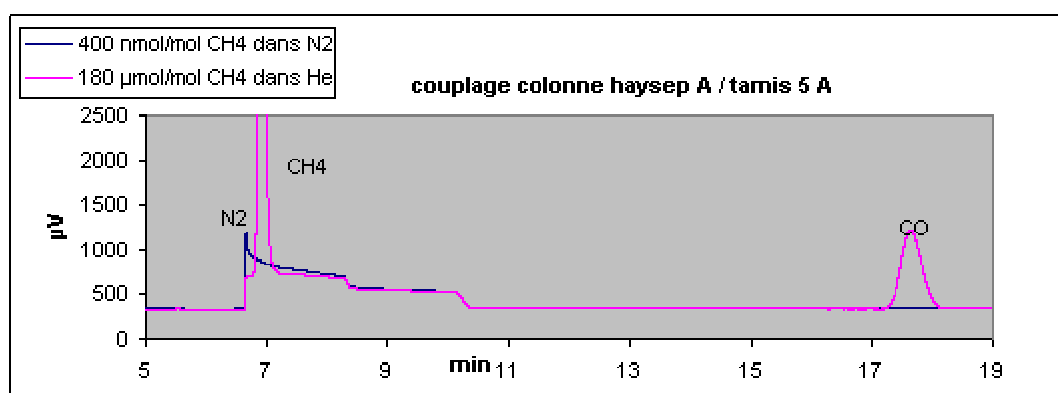


Figure 13 : Couplage de colonnes Haysep A/ tamis moléculaire 5A

Le pic résiduel de l'azote est plus faible que lors du couplage des 2 colonnes tamis 5A, 25 μ m.

L'ordre d'élution dans la colonne 1 a permis une meilleure séparation du méthane avec l'azote.

Cependant, une concentration de 400 nmol/mol de méthane n'est toujours pas détectée.

Dans ces conditions opératoires, la limite de détection du méthane est approximativement de 4 μ mol/mol. Cette limite est calculée d'après la réponse de 180 μ mol/mol de méthane dans l'hélium.

Ce couplage de colonnes Haysep A/ tamis moléculaire 5A n'a donc pas amélioré la limite de détection du méthane dans l'azote par rapport au couplage des deux colonnes tamis moléculaire 25 μ m.

Par conséquent, ce couplage ne permet pas l'analyse de traces du méthane dans l'azote.

2.3.2.5.3. Couplage de colonnes tamis 5A 25µm/ tamis 5A 50 µm

Le but de coupler deux colonnes "tamis moléculaire" est d'optimiser la séparation des composés avec une phase de tamis moléculaire d'épaisseur plus importante.

Caractéristiques des colonnes :

- ü Colonne 1 : Tamis moléculaire 5A référencée COL0052, d'épaisseur de phase 25 µm et de dimensions 25m*0.53mm.
- ü Colonne 2 : Tamis moléculaire 5A référencée COL0028 d'épaisseur de phase 50 µm et de dimensions 50m*0.53mm. Cette colonne est fragile, car sa phase se tasse au cours du temps créant une diminution du débit du gaz vecteur.

Ce couplage ne permet plus l'insertion d'une perte de charge en amont de la colonne 2.

Le débit d'hélium de la ligne auxiliaire est de 10 ml/min.

Le débit d'hélium dans la colonne analytique est de 10 ml/min.

Le volume de la boucle d'échantillonnage est de 50 µl.

La température de chauffage des colonnes est de 70 °C.

Les autres conditions opératoires sont inchangées.

Toutes les lignes en acier inoxydable sont remplacées par des lignes en acier inoxydable traitées « silcosteel ».

Le programme de basculement des vannes est établi en injectant un étalon à 180 µmol/mol d'impuretés dans l'hélium.

Ordre	Time min
Injection	0
Config « colonne 2 seule »	0,5
Config. « colonne 1 et 2 »	1,2

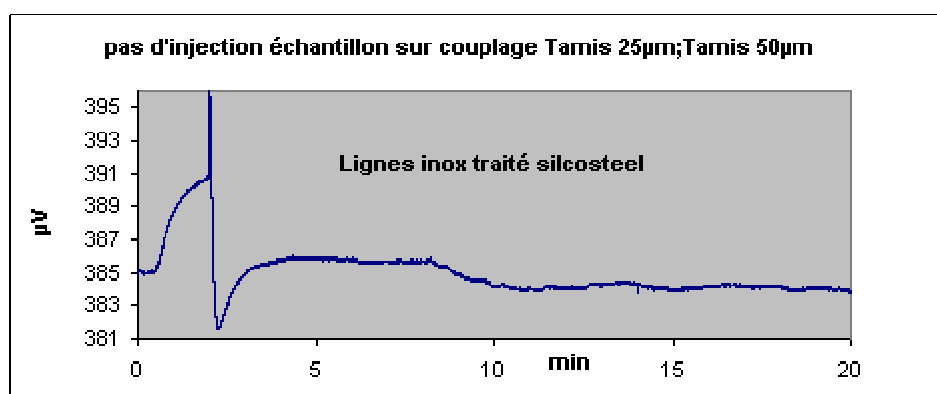


Figure 14 : Chromatogramme sans injection d'échantillon
(couplage de 2 colonnes de tamis moléculaire)

L'amplitude de la perturbation associée au changement de configuration est de l'ordre de 0,5 µV, ce qui est négligeable en comparaison avec celle obtenue précédemment avec des canalisations classiques en acier inoxydable : le traitement « silcosteel » est donc efficace.

Le signal du détecteur est inférieur à 0,3 nA, ce qui montre qu'auparavant, l'air accumulé le long des parois avait une influence négative sur le signal du détecteur.

Le léger décrochement provient certainement d'une différence de conditionnement des deux colonnes.

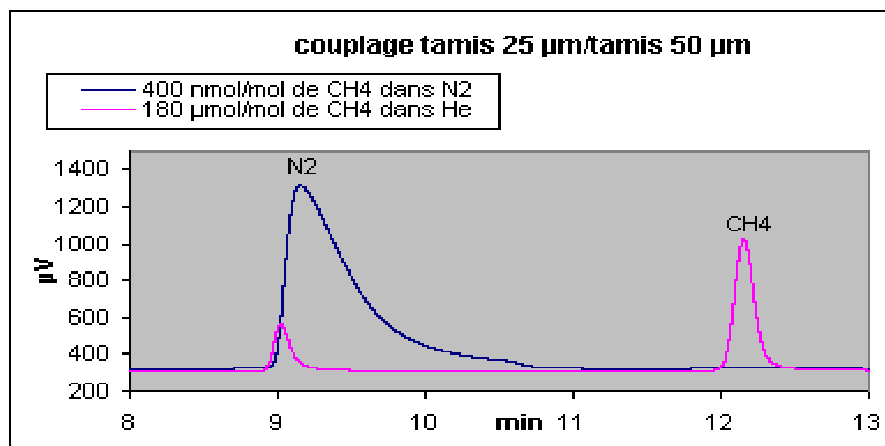


Figure 15 : Chromatogramme obtenu en injectant un échantillon avec couplage de 2 colonnes de tamis moléculaire

Les résultats montrent que le méthane est beaucoup mieux séparé de l'azote et qu'une concentration de 400 nmol/mol de méthane est détectée.

Toutefois, un interférent ne permet pas de réaliser une analyse quantitative. Les résultats semblent montrer que cet interférent est du krypton, composé dont le temps de rétention est très proche de celui du méthane.

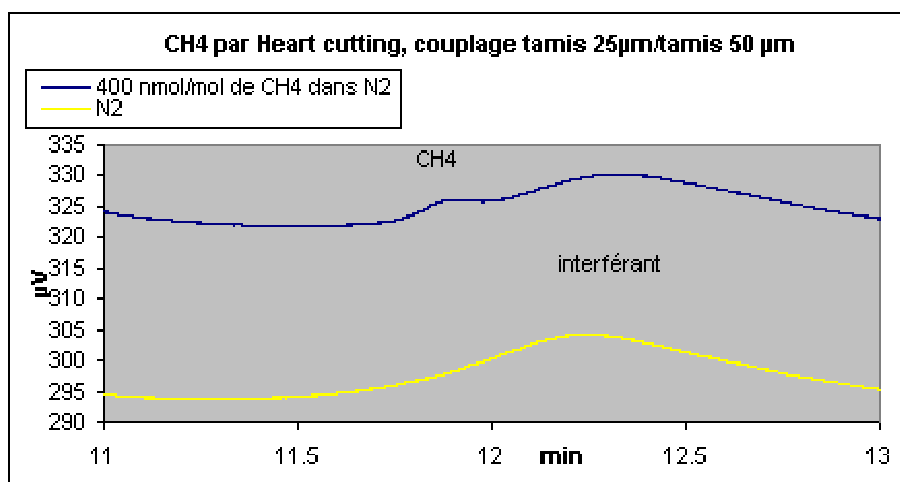


Figure 16 : Analyse du méthane par la technique du "Heart cutting" avec couplage de 2 colonnes de tamis moléculaire

Ce couplage ne permet donc pas l'analyse du méthane dans l'azote, mais il a permis de visualiser une autre impureté.

2.3.2.5.4. Inversion des colonnes de tamis moléculaire

Cet essai est réalisé en inversant les deux colonnes utilisées lors du couplage précédent.

Un changement de configuration permet d'inverser le sens d'élution de la colonne 1 juste avant la sortie de l'impureté de la pré-colonne pour obliger cette partie de l'injection à effectuer un double trajet dans la colonne 1 et donc optimiser la séparation des composés, azote, méthane, krypton.

Pendant l'élution dans l'autre sens, les composés se séparent à nouveau en fonction de l'affinité avec la phase.

Le basculement de la première colonne est effectué pendant que la majeure partie de l'azote entre dans la colonne 2.

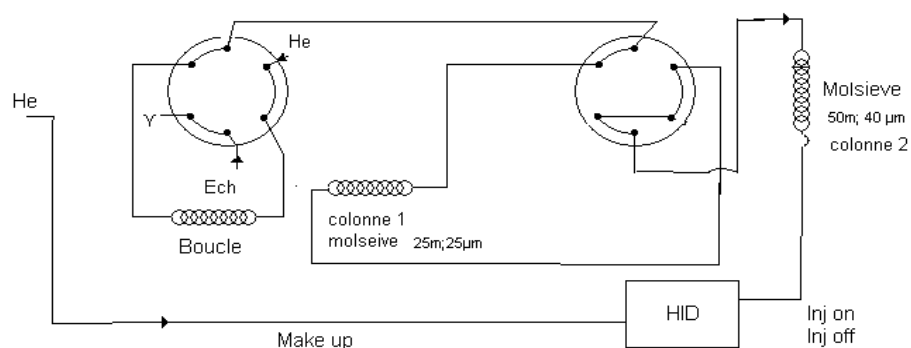


Figure 17 : Schéma du montage avec les 2 colonnes de tamis moléculaire

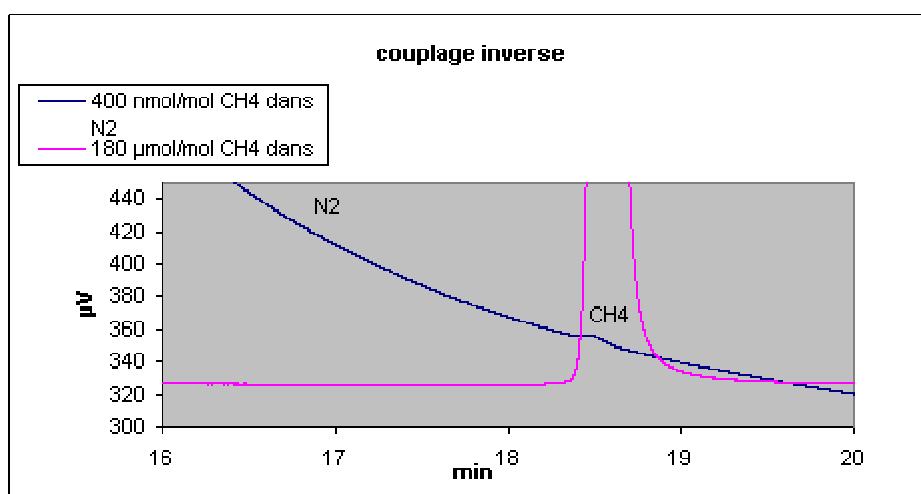


Figure 18 : Couplage inversé des 2 colonnes de tamis moléculaire

Un pic chromatographique est détecté, mais son intégration est difficile, car il se situe malgré le décalage en temps, dans la traînée du pic d'azote.

La surface de ce pic chromatographique est importante au vu de la réponse de 180 $\mu\text{mol/mol}$ dans l'hélium, mais il y a coélution entre le méthane et le krypton. Cela est confirmé lors de l'injection d'azote haute pureté, puisqu'il est constaté la présence d'un pic plus faible répondant à ce temps de rétention.

Par conséquent, l'analyse du méthane à l'état de traces n'est pas réalisable dans ces conditions opératoires.

2.3.2.6. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence un problème de pollution des lignes en acier inoxydable par l'air. Toutes les canalisations ont donc été remplacées par des tubes en acier inoxydable traités « silcosteel ». Cette modification a permis :

- Ø D'obtenir une stabilité du signal plus rapidement lors d'une analyse de la teneur en oxygène et en azote.
- Ø De pouvoir réaliser des analyses nécessitant un basculement d'une colonne vers une autre sans perturbation trop importante (back-flush, analyse simultanée du CO_2 ...), sachant que les 2 colonnes sont placées, dans la présente configuration, après la même vanne, ce qui limite les perturbations de pression apportées par la vanne elle-même.

Toutefois, la mise en série de deux colonnes nécessite un équilibrage des débits et une bonne concordance entre le signal délivré par les 2 colonnes (à contrôler en connectant les deux colonnes séparément au détecteur). De plus, ce système fragilise la 2^{ème} colonne à cause des coups de pression, ce qui peut entraîner une dégradation de sa phase et parfois des obturations dans les canalisations.

Cette étude a permis d'optimiser la technique du "Heart cutting".

Le système le plus performant est le couplage entre 2 colonnes de tamis moléculaire 5A, 25 μm (Col0052) et de tamis moléculaire 5A, 50 μm (COL0028).

Les résultats montrent qu'après optimisation, cette technique permet de séparer correctement la matrice du méthane.

Néanmoins, la présence d'un pic parasite ayant le même temps de rétention que le méthane fausse l'analyse et rend impossible la quantification du méthane à l'état de traces dans l'azote : cette impureté supplémentaire est très certainement du krypton. Par contre, pour des concentrations élevées, l'analyse du méthane est tout à fait réalisable.

En conclusion, pour la détermination de la pureté de l'azote utilisés dans la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, la technique du "Heart cutting" reste une analyse qualitative.

Pour des concentrations plus élevées, cette technique pourra être mise en oeuvre à condition que l'impureté considérée ne soit pas masquée par un interférent.

2.3.3. Développement d'un banc de mise sous vide des bouteilles

La fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques nécessite de faire un vide poussé dans les bouteilles dans lesquelles seront ensuite préparés ces mélanges gazeux.

Jusqu'en 2005, la même rampe de fabrication servait :

- ü à faire le vide dans les bouteilles de gaz,
- ü à fabriquer les mélanges gazeux de référence gravimétriques à proprement dit.

De ce fait, lorsque le vide était réalisé dans les bouteilles de gaz, aucun mélange gazeux de référence gravimétrique ne pouvait être préparé, ce qui faisait perdre un temps non négligeable.

Pour cette raison, il a été proposé en 2006 de développer un banc exclusivement réservé à la mise sous vide des bouteilles, utilisées ensuite pour la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Par conséquent, au début de l'année 2006, les plans d'un dispositif pour réaliser le vide dans les bouteilles de gaz, complètement indépendant de la rampe de fabrication initiale, ont été réalisés.

Puis, les matériels pour effectuer le montage (pompe à vide, tubes en acier inoxydable, raccords...) ont été commandés et approvisionnés.

Le dispositif a été ensuite monté au cours du premier semestre 2006 et est maintenant complètement opérationnel.

Ce banc est représenté sur les 3 figures ci-après.



Figure 19 : Vue 1 du banc de mise sous vide des bouteilles



Figure 20 : Vue 2 du banc de mise sous vide des bouteilles



Figure 21 : Vue 3 du banc de mise sous vide des bouteilles

2.3.4. Améliorations apportées à l'environnement des balances à suspension électromagnétiques

Le LNE a développé des étalons de référence pour des composés tels que le NO_2 , le SO_2 ... qui sont des mélanges gazeux de référence générés par perméation.

Deux balances à suspension électromagnétique sont actuellement utilisées pour générer des mélanges gazeux dynamiques de SO_2 et de NO_2 par perméation. Toutefois, les essais effectués ont montré que ces systèmes étaient très sensibles aux perturbations induites par l'environnement.

Par conséquent, au cours de l'année 2006, le LNE a mis en place des enceintes de protection thermique pour isoler les balances à suspension électromagnétique des perturbations résultant de l'environnement (fluctuations de la température, courants d'air...).

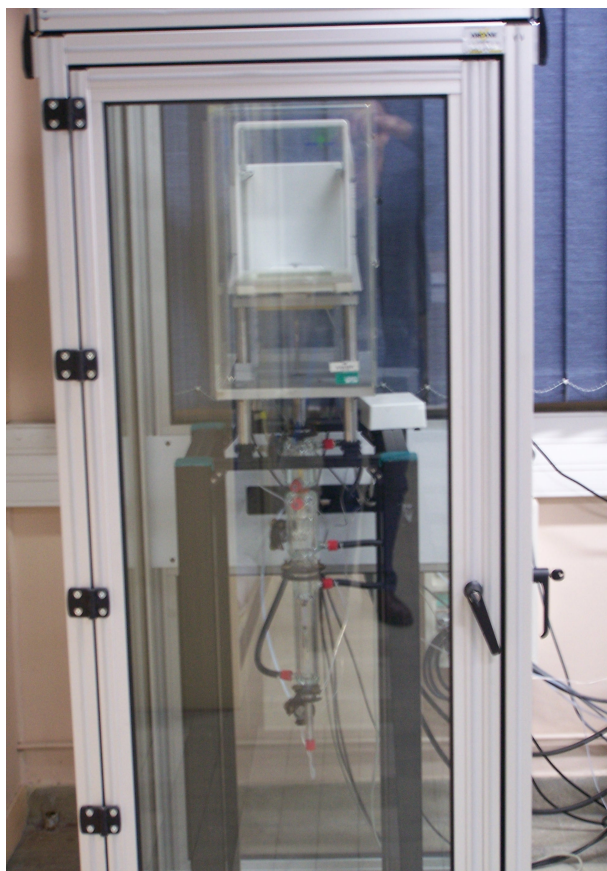


Figure 22 : Vue globale de la balance à suspension électromagnétique placée dans une enceinte de protection thermique

3. SYNTHÈSE DES MÉLANGES GAZEUX DE RÉFÉRENCE GRAVIMÉTRIQUES PRÉPARÉS EN 2006

Les étalons de référence pour le NO, le CO et les BTX (benzène, toluène et o-xylène) sont des mélanges gazeux de référence préparés par la méthode gravimétrique par le LNE.

Par conséquent, pour réaliser les étalonnages prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2006), le LNE doit préparer, puis valider chaque année des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

3.1. OBJECTIF

Cette étude a pour objectif de faire un point sur les mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés en 2006.

3.2. PRINCIPE

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à peser des masses de composés sous forme gazeuse ou liquide qui sont ensuite introduites 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.

3.3. SCHEMA DE LA RAMPE DE FABRICATION

La rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques a été assemblée par le LNE et est schématisée ci-après.

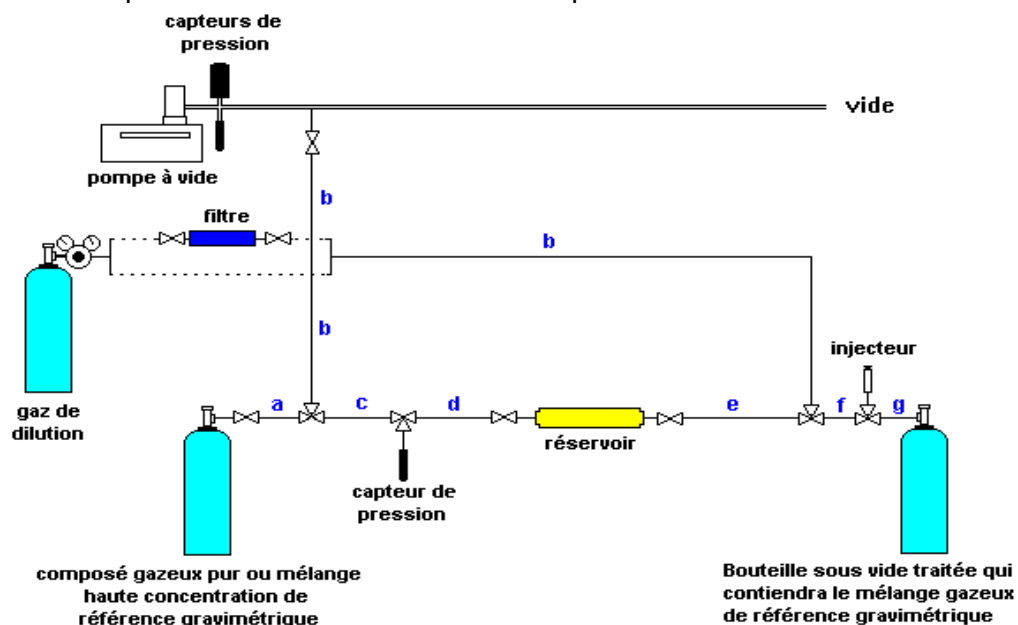


Figure 23 : Schéma de la rampe de fabrication

3.4. DESCRIPTION SUCCINCTE DU MODE OPERATOIRE

3.4.1. Pour les BTX

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » de benzène, de toluène ou d'o-xylène sont les suivantes :

- Ø La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique et la bouteille du gaz de dilution sont placées dans la rampe de fabrication.
- Ø Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique grâce à une pompe turbomoléculaire.
- Ø La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- Ø Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- Ø Une quantité de benzène, de toluène ou d'o-xylène liquide pur est prélevée avec une seringue et pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°2 ».
- Ø La seringue est positionnée dans l'injecteur et son contenu est vaporisé dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique par l'intermédiaire du septum.
- Ø Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est réalisé avec le gaz de dilution à la pression désirée.
- Ø La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

Ces mélanges gazeux sont ensuite dilués de façon gravimétrique en utilisant la même rampe de fabrication afin d'obtenir des mélanges gazeux de référence gravimétriques « basse concentration » (environ 2 $\mu\text{mol/mol}$ de benzène, de toluène ou d'o-xylène dans l'azote).

3.4.2. Pour NO et CO

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » de NO ou de CO sont les suivantes :

- Ø La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique et la bouteille du gaz de dilution sont placées dans la rampe de fabrication.
- Ø Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique grâce à une pompe turbomoléculaire.
- Ø La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- Ø Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- Ø Une quantité de NO ou de CO gazeux pur est introduite dans le réservoir qui après avoir été retiré de la rampe de fabrication est pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°3 ».

- Ø Le réservoir est replacé dans la rampe de fabrication et son contenu est injecté dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique.
- Ø Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est réalisé avec le gaz de dilution à la pression désirée.
- Ø La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

Ces mélanges gazeux sont ensuite dilués de façon gravimétrique en utilisant la même rampe de fabrication afin d'obtenir des mélanges gazeux de référence gravimétriques « basse concentration » (environ 400 µmol/mol de CO dans l'azote et environ 10 µmol/mol de NO dans l'azote).

3.5. CALCUL DE LA CONCENTRATION DES COMPOSES

Les masses des différents composés et du gaz de dilution sont déterminées à partir des différentes pesées effectuées.

La concentration molaire gravimétrique C_A du composé A dans le mélange gazeux de référence est calculée en utilisant la formule suivante :

$$C_A = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}}$$

Avec : m_A la masse de composé A introduite
 M_A la masse molaire du composé A
 m_i la masse de chaque composé i, $i=1, \dots, n$ introduite
 M_i la masse molaire de chaque composé i, $i=1, \dots, n$

3.6. BILAN DE LA PREPARATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR L'ANNEE 2006

3.6.1. Composé NO

3.6.1.1. Préparation de 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote à environ 10 µmol/mol (NO/N2 0043 et NO/N2 0044)

La préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote à environ 10 µmol/mol (NO/N2 0043 et NO/N2 0044) a nécessité les étapes décrites sur le logigramme ci-après.

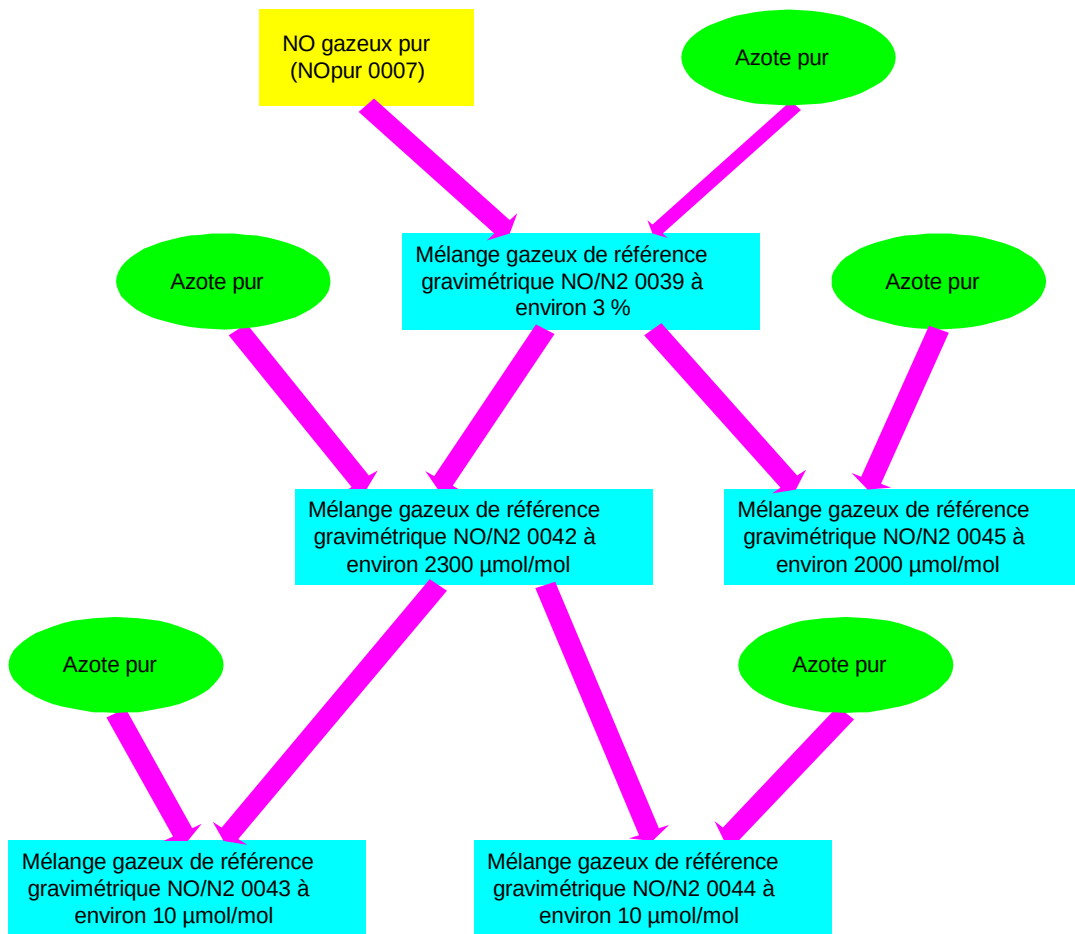


Figure 24 : Préparation de 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote à environ 10 µmol/mol (NO/N2 0043 et NO/N2 0044)

Etape 1 : Détermination des impuretés majeures présentes dans le NO gazeux pur utilisé pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Les principales impuretés présentes dans le monoxyde d'azote (NO) pur sont le dioxyde d'azote (NO₂), le protoxyde d'azote (N₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), la vapeur d'eau (H₂O) et l'azote (N₂).

- ü Les concentrations en N₂O, en NO₂, en CO₂ et en H₂O sont déterminées par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infra-rouge à transformée de fourrier modèle FTS 175C fabriqué par la société BIO RAD. La résolution spectrale est de 0,5 cm⁻¹ et le détecteur est un détecteur MCT (mercure cadmium tellure) refroidi à l'azote liquide.

La cellule à gaz (société Spectra) a un trajet optique de 11 cm.

Un spectre infrarouge du NO pur à analyser est réalisé dans un domaine de nombres d'onde compris entre 500 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹ à l'aide du spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier.

Ce spectre est ensuite comparé à des spectres de référence de chacun des composés (N₂O, NO₂, CO₂ et H₂O) afin de les identifier et de les quantifier.

- Les concentrations en N_2 sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatographe en phase gazeuse est un chromatographe Hewlett Packard modèle 6890 équipé d'un détecteur de type catharomètre et d'une colonne remplie de tamis moléculaire.

Le chromatographe en phase gazeuse est étalonné avec un mélange gazeux de référence gravimétrique de N_2 .

Le NO pur à analyser est ensuite injecté dans le chromatographe en phase gazeuse.

La concentration en N_2 dans le NO pur à analyser est calculée à partir des surfaces des pics chromatographiques.

En 2006, le NO gazeux pur référencé NOpur 0007 a été utilisé pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote.

Les résultats de l'analyse du NO gazeux pur (NO 0007) sont donnés ci-après.

Impureté	Concentration (en $\mu\text{mol/mol}$)
N_2	149
NO_2	9
N_2O	48,0
CO_2	25
H_2O	0

Tableau 4 : Concentrations des impuretés majeures du NO gazeux pur (NOpur 0007)

Ces résultats permettent de déterminer la pureté du NO gazeux pur (NOpur 0007), ainsi que son incertitude élargie, soit :

- Pureté : 0,999769 %
- Incertitude élargie : 0,00003 %

Etape 2 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0042 et NO/N2 0045

La préparation des mélanges gazeux à environ 2000 $\mu\text{mol/mol}$ a nécessité la préparation d'un mélange gazeux intermédiaire, ce qui a conduit à une fabrication en 3 étapes qui sont les suivantes :

- Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0039 à environ 3 % à partir de NO gazeux pur (NOpur 0007) et d'azote pur,
- Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0039 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0042 à environ 2000 $\mu\text{mol/mol}$,
- Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0039 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0045 à environ 2000 $\mu\text{mol/mol}$.

Cette fabrication en 3 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique	Incertitude élargie
04/05/2006	NO/N2 0039 (Mélange intermédiaire)	NO : 3,038009 % NOx : 3,038009 %	NO : 0,000006 % NOx : 0,000006 %
19/05/2006	NO/N2 0042	NO : 2279,2 µmol/mol NOx : 2279,2 µmol/mol	NO : 4,6 µmol/mol NOx : 4,6 µmol/mol
21/06/2006	NO/N2 0045	NO : 2032 µmol/mol NOx : 2032 µmol/mol	NO : 11 µmol/mol NOx : 11 µmol/mol

Tableau 5 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote NO/N2 0042 et NO/N2 0045

Etape 3 : Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0042 et NO/N2 0045

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0042 et NO/N2 0045 a été ensuite validée en comparant les 2 mélanges gazeux entre eux : le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0042 a été comparé au mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0045 en utilisant le spectrophotomètre infra-rouge à transformée de fourrier modèle FTS 175C (BIO RAD) avec la cellule à gaz (société Spectra) ayant un trajet optique de 11 cm.

Valeurs gravimétriques (µmol/mol)		Valeurs analytiques (µmol/mol)		$\frac{ C_{Gravi} - C_{Analy} }{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
2279,2	4,6	2270	23	Oui

Tableau 6 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0042 en considérant le mélange gazeux NO/N2 0045 comme étalon de référence

Les résultats montraient que la préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0042 et NO/N2 0045 pouvait être validée.

Etape 4 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0043 et NO/N2 0044

Les mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0043 et NO/N2 0044 à environ 10 µmol/mol ont été préparés par dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0042 à environ 2000 µmol/mol avec de l'azote pur.

Cette fabrication en 2 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
13/06/2006	NO/N2 0043	NO : 11,246 NOx : 11,246	NO : 0,023 NOx : 0,023
20/06/2006	NO/N2 0044	NO : 10,129 NOx : 10,129	NO : 0,021 NOx : 0,021

Tableau 7 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote NO/N2 0043 et NO/N2 0044

Etape 5 : Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0043 et NO/N2 0044

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0043 et NO/N2 0044 a dû être ensuite validée.

Ceci a été réalisé en comparant les mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0043 et NO/N2 0044 avec un mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0028 préparé antérieurement par l'intermédiaire d'un analyseur 42C (TEI) dont le principe est basé sur la technique de la chimiluminescence.

Référence	Valeurs gravimétriques ($\mu\text{mol/mol}$)		Valeurs analytiques ($\mu\text{mol/mol}$)		$\frac{C_{\text{Gravi}} - C_{\text{Analy}}}{\sqrt{u^2(C_{\text{Gravi}}) + u^2(C_{\text{Analy}})}} \leq 2$
	Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
NO/N2 0043	11,246	0,023	11,272	0,021	Oui
NO/N2 0044	10,129	0,021	10,139	0,020	Oui

Tableau 8 : Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0043 et NO/N2 0044

Les résultats montraient que la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0043 et NO/N2 0044 pouvait être validée et donc que ces mélanges gazeux pouvaient être ensuite utilisés pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

3.6.1.2. Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ (NO/N2 0041)

Etape 1 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0041

Le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0041 à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ a été préparé à partir d'un mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0027 à environ 2000 $\mu\text{mol/mol}$ préparé antérieurement.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
12/08/2004	NO/N2 0027 (Mélange intermédiaire)	NO : 125,33 NOx : 125,34	NO : 0,12 NOx : 0,12
16/05/2006	NO/N2 0041	NO : 11,166 NOx : 11,167	NO : 0,022 NOx : 0,022

Tableau 9 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote NO/N2 0041

Etape 2 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0041

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0041 a dû être ensuite validée.

Ceci a été réalisé en comparant le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0041 avec un mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0028 préparé antérieurement par l'intermédiaire d'un analyseur 42C (TEI) dont le principe est basé sur la technique de la chimiluminescence.

Référence	Valeurs gravimétriques ($\mu\text{mol/mol}$)		Valeurs analytiques ($\mu\text{mol/mol}$)		$\frac{C_{\text{Gravi}} - C_{\text{Analy}}}{\sqrt{u^2(C_{\text{Gravi}}) + u^2(C_{\text{Analy}})}} \leq 2$
	Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
NO/N2 0041	11,166	0,022	11,132	0,021	Non

Tableau 10 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0041

Les résultats montraient que la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0041 ne pouvait pas être validée et donc que ce mélange gazeux ne pouvait pas être ensuite utilisé pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

Les résultats pourraient s'expliquer par l'ancienneté du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0027 préparé en 2004, dont la concentration a pu évoluer dans le temps.

3.6.2. Composé CO

Aucun mélange gazeux de référence gravimétrique de CO dans l'azote n'a été préparé en 2006.

3.6.3. Composé C₆H₆

Etape 1 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Ben/N2 0016 et Ben/N2 0018

La préparation de 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques de C₆H₆ dans l'azote à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$ (Ben/N2 0016 et Ben/N2 0018) a nécessité l'utilisation d'un mélange gazeux intermédiaire Ben/N2 0009 préparé antérieurement en 2003, ce qui conduit à une fabrication dont les étapes sont les suivantes :

- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0009 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0016 à environ 2 µmol/mol,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0009 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0018 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication en 2 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
04/11/2003	Ben/N2 0009 (Mélange intermédiaire)	86,284	0,047
21/11/2005	Ben/N2 0016	2,2756	0,0046
13/02/2006	Ben/N2 0018	2,0620	0,0042

Tableau 11 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de benzène dans l'azote Ben/N2 0016 et Ben/N2 0018

Etape 2 : Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Ben/N2 0016 et Ben/N2 0018

La validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de benzène dans l'azote consiste à les titrer à intervalles de temps réguliers, car l'expérience montre que la concentration de ce type de mélanges gazeux est susceptible d'évoluer au cours du temps.

Par conséquent, ces 2 mélanges gazeux ont été analysés plusieurs fois par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID durant 5 mois pour le mélange gazeux Ben/N2 0016 et durant 3 mois pour le mélange gazeux Ben/N2 0018.

Les résultats n'ayant montré aucun écart significatif entre les concentrations gravimétrique et analytique, la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques a pu être validée le 26/04/2006 pour le mélange gazeux Ben/N2 0016 et le 15/05/2006 pour le mélange gazeux Ben/N2 0018 ; ces mélanges gazeux ont ensuite pu être utilisés pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

3.6.4. Composé Toluène

Trois mélanges gazeux de référence gravimétriques de toluène dans l'azote à environ 2 µmol/mol (Tol/N2 0009, Tol/N2 0010 et Tol/N2 0011) ont été préparés.

Etape 1 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0009, Tol/N2 0010 et Tol/N2 0011

La préparation des 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques de toluène dans l'azote à environ 2 µmol/mol (Tol/N2 0009, Tol/N2 0010 et Tol/N2 0011) a nécessité l'utilisation d'un mélange gazeux intermédiaire Tol/N2 0005 préparé antérieurement en 2003, ce qui conduit à une fabrication dont les étapes sont les suivantes :

- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0005 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0009 à environ 2 µmol/mol,

- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0005 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0010 à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0005 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0011 à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$.

Ces fabrications sont résumées dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
22/09/2005	Tol/N2 0005 (Mélange intermédiaire)	46,065	0,093
24/01/2006	Tol/N2 0009	2,1819	0,0045
15/06/2006	Tol/N2 0010	2,0613	0,0042
11/07/2006	Tol/N2 0011	2,1566	0,0044

Tableau 12 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de toluène dans l'azote Tol/N2 0009, Tol/N2 0010 et Tol/N2 0011

Etape 2 : Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0009, Tol/N2 0010 et Tol/N2 0011

La validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de toluène dans l'azote consiste à les titrer à intervalles de temps réguliers, car, comme pour le benzène, l'expérience montre que la concentration de ce type de mélanges gazeux est susceptible d'évoluer au cours du temps.

Par conséquent, ces 3 mélanges gazeux ont été analysés plusieurs fois par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID durant plusieurs mois.

Les conclusions sont les suivantes :

- ü Pour le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0009, les résultats n'ayant montré aucun écart significatif entre les concentrations gravimétrique et analytique, la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0009 a pu être validée le 07/03/2006 ; ce mélange gazeux a ensuite pu être utilisé pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure.
- ü Pour le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0010, les résultats ayant montré des écarts significatifs entre les concentrations gravimétrique et analytique, la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0010 n'a pu être validée et ce mélange gazeux a dû être réformé.
- ü Pour le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0011, les analyses doivent être poursuivies pour pouvoir disposer de résultats sur un laps de temps suffisant, afin de pouvoir conclure sur la stabilité dans le temps de sa concentration.

3.6.5. Composé o-xylène

3.6.5.1. Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-xylène dans l'azote à environ 40 $\mu\text{mol/mol}$ (Oxyl/N2 0003)

Un mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-xylène dans l'azote à environ 40 $\mu\text{mol/mol}$ (Oxyl/N2 0003) a été préparé à partir d'o-xylène liquide pur (BTEX 0030) et d'azote pur.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
18/10/2005	Oxyl/N2 0003	40,077	0,081

Tableau 13 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique o-xylène dans l'azote Oxyl/N2 0003

3.6.5.2. Préparation de 3 mélanges gazeux de référence gravimétrique d'o-xylène dans l'azote à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$ (Oxyl/N2 0003)

Trois mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-xylène dans l'azote à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$ (Oxyl/N2 0005, Oxyl/N2 0006 et Oxyl/N2 0007) ont été préparés.

Etape 1 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Oxyl/N2 0005, Oxyl/N2 0006 et Oxyl/N2 0007

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-xylène dans l'azote à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$ (Oxyl/N2 0005, Oxyl/N2 0006 et Oxyl/N2 0007) a nécessité l'utilisation du mélange gazeux intermédiaire Oxyl/N2 0003 préparé comme indiqué ci-dessus, ce qui conduit à une fabrication dont les étapes sont les suivantes :

- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0003 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0005 à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0003 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0006 à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0003 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0007 à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$.

Ces fabrications sont résumées dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
18/10/2005	Oxyl/N2 0003 (Mélange intermédiaire)	40,077	0,081
05/12/2005	Oxyl/N2 0005	2,1490	0,0044
15/02/2006	Oxyl/N2 0006	2,0814	0,0043
31/03/2006	Oxyl/N2 0007	2,0711	0,0042

**Tableau 14 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques
Oxyl/N2 0005, Oxyl/N2 0006 et Oxyl/N2 0007**

Etape 2 : Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Oxyl/N2 0005, Oxyl/N2 0006 et Oxyl/N2 0007

La validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-xylène dans l'azote consiste à les titrer à intervalles de temps réguliers, car, comme pour le benzène et le toluène, l'expérience montre que la concentration de ce type de mélanges gazeux est susceptible d'évoluer au cours du temps.

Par conséquent, ces 3 mélanges gazeux ont été analysés plusieurs fois par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID durant plusieurs mois.

Pour les 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques Oxyl/N2 0005, Oxyl/N2 0006 et Oxyl/N2 0007, les résultats n'ayant montré aucun écart significatif entre les concentrations gravimétrique et analytique, la préparation de ces 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques a pu être validée le 19/01/2006 pour le mélange gazeux Oxyl/N2 0005, le 03/08/2006 pour le mélange gazeux Oxyl/N2 0006 et le 26/06/2006 pour le mélange gazeux Oxyl/N2 0007 ; ces mélanges gazeux ont ensuite pu être utilisés pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

3.6.6. Conclusion

Pour pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2006, le LNE/LCSQA a préparé 15 mélanges gazeux de référence gravimétriques qui sont répertoriés dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
04/05/2006	NO/N2 0039	NO : 3,038009 % NOx : 3,038009 %	NO : 0,000006 % NOx : 0,000006 %	Mélange intermédiaire
19/05/2006	NO/N2 0042	NO : 2279,2 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 2279,2 $\mu\text{mol/mol}$	NO : 4,6 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 4,6 $\mu\text{mol/mol}$	Mélange intermédiaire
21/06/2006	NO/N2 0045	NO : 2032 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 2032 $\mu\text{mol/mol}$	NO : 11 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 11 $\mu\text{mol/mol}$	Mélange intermédiaire
13/06/2006	NO/N2 0043	NO : 11,246 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 11,246 $\mu\text{mol/mol}$	NO : 0,023 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 0,023 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
20/06/2006	NO/N2 0044	NO : 10,129 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 10,129 $\mu\text{mol/mol}$	NO : 0,021 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 0,021 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
16/05/2006	NO/N2 0041	NO : 11,166 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 11,167 $\mu\text{mol/mol}$	NO : 0,022 $\mu\text{mol/mol}$ NOx : 0,022 $\mu\text{mol/mol}$	Non Validé
21/11/2005	Ben/N2 0016	2,2756 $\mu\text{mol/mol}$	0,0046 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
13/02/2006	Ben/N2 0018	2,0620 $\mu\text{mol/mol}$	0,0042 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
24/01/2006	Tol/N2 0009	2,1819 $\mu\text{mol/mol}$	0,0045 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
15/06/2006	Tol/N2 0010	2,0613 $\mu\text{mol/mol}$	0,0042 $\mu\text{mol/mol}$	Non Validé
11/07/2006	Tol/N2 0011	2,1566 $\mu\text{mol/mol}$	0,0044 $\mu\text{mol/mol}$	En cours
18/10/2005	Oxyl/N2 0003	40,077 $\mu\text{mol/mol}$	0,081 $\mu\text{mol/mol}$	Mélange intermédiaire
05/12/2005	Oxyl/N2 0005	2,1490 $\mu\text{mol/mol}$	0,0044 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
15/02/2006	Oxyl/N2 0006	2,0814 $\mu\text{mol/mol}$	0,0043 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
31/03/2006	Oxyl/N2 0007	2,0711 $\mu\text{mol/mol}$	0,0042 $\mu\text{mol/mol}$	Validé

Tableau 15 : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude LNE/LCSQA « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2006.

4. DEVELOPPEMENT DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LES COMPOSES SO₂ ET NO₂

4.1. OBJECTIF

L'expérience acquise lors des étalonnages en SO₂ et en NO₂ montre que le débit de certains tubes à perméation décroît au cours du temps.

Par conséquent, pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés, mais également pour disposer de méthodes complémentaires, l'objectif est de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ et de NO₂ ayant une concentration de l'ordre de 10 $\mu\text{mol/mol}$ destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 à 200 nmol/mol et en NO₂ de l'ordre de 200 à 800 nmol/mol.

L'étude menée en 2005 avait consisté à préparer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ dans l'azote et de NO₂ dans l'air (cf. rapport LNE/LCSQA intitulé « Maintien et amélioration des étalons de référence » de Novembre 2005), puis à valider leur préparation en utilisant des méthodes analytiques.

Cependant, la validation complète de la préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique implique une évaluation de la stabilité de sa concentration au cours du temps : ceci a été effectué en étalonnant régulièrement les mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ dans l'azote et de NO₂ dans l'air au cours de l'année 2006.

Les résultats obtenus sont reportés dans les paragraphes ci-après.

4.2. EVALUATION DE LA STABILITE DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO₂ DANS L'AZOTE SUR UN AN

Les résultats obtenus en 2005 montrent que seule la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016 avait pu être validée.

La concentration de ce mélange gazeux est reportée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
13/09/2005	SO ₂ /N ₂ 0016	11,795	0,026

Tableau 16 : Concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO₂ dans l'azote (SO₂/N₂ 0016)

Puis, pour évaluer sa stabilité au cours du temps, ce mélange gazeux de référence gravimétrique de SO₂ a été étalonné régulièrement au cours de l'année 2006.

L'analyse du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016 a été réalisée en utilisant la méthode de perméation.

La procédure consiste à étalonner l'analyseur 43C (TEI) avec un mélange gazeux dynamique ayant une concentration de l'ordre de 300 nmol/mol généré à partir d'un tube à perméation.

Puis, le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016 a été dilué pour obtenir également un mélange gazeux de l'ordre de 300 nmol/mol et sa concentration a été mesurée.

Connaissant les débits de dilution et la concentration mesurée, la concentration analytique du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016 a pu être calculée.

Les concentrations analytiques déterminées pour le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016 sont reportées dans le tableau et sur le graphe ci-après.

Date	Concentration analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie ($\mu\text{mol/mol}$)	Ecart relatif anal-gravi (%)
21/09/2005	11,723	0,13	0,61
24/11/2005	11,673	0,13	-1,03
25/11/2005	11,759	0,13	-0,31
20/12/2005	11,724	0,13	-0,60
23/02/2006	11,68	0,14	-0,97
20/04/2006	11,55	0,14	-2,08
25/04/2006	11,54	0,14	-2,16
21/06/2006	11,63	0,14	-1,40
07/09/2006	11,54	0,14	-2,16
14/11/2006	11,59	0,13	-1,74%

Tableau 17 : Suivi de la stabilité dans le temps du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO_2 dans l'azote (SO_2/N_2 0016)

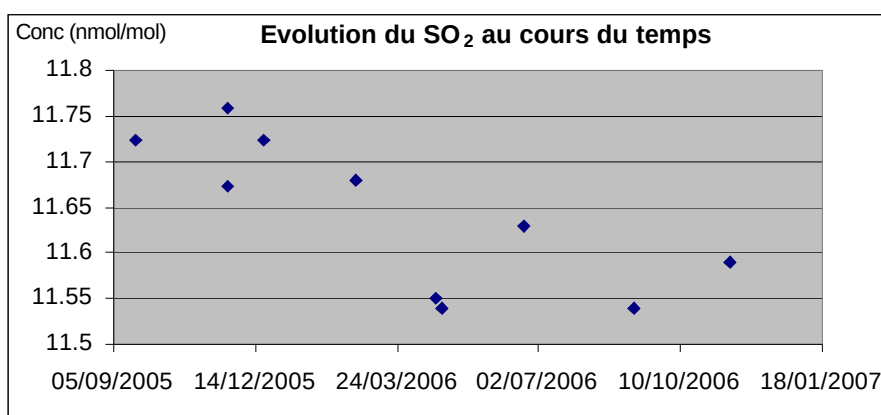


Figure 25 : Représentation de l'évolution au cours du temps de la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO_2 dans l'azote (SO_2/N_2 0016)

Les résultats montrent que, sur un an d'essais, la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique SO_2/N_2 0016 diminue au cours du temps.

Par conséquent, pour pouvoir statuer de façon précise sur la stabilité dans le temps de ces mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO_2 à $10 \mu\text{mol/mol}$, il sera nécessaire de poursuivre cette étude en 2007.

Les essais consisteront à fabriquer de nouveaux mélanges gazeux, puis à suivre l'évolution de leur concentration au cours du temps.

4.3. EVALUATION DE LA STABILITE DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE NO_2 DANS L'AIR SUR UN AN

Les résultats obtenus en 2005 montrent que seule la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO_2/Air 0009 et NO_2/Air 0012 avait pu être validée.

Les concentrations de ces 2 mélanges gazeux sont reportées dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
29/08/2005	NO2/Air 0009	10,116	0,055
06/09/2005	NO2/Air 0012	12,06	0,14

Tableau 18 : Concentration des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ dans l'air (NO2/Air 0009 et NO2/Air 0012)

Puis, pour évaluer sa stabilité au cours du temps, ces mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ ont été étalonnés régulièrement au cours de l'année 2006.

L'analyse des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO2/Air 0009 et NO2/Air 0012 a été réalisée en utilisant un mélange gazeux de référence gravimétrique à 1178 $\mu\text{mol/mol}$ validé par rapport à un mélange gazeux du NIST comme étalon de référence et le spectrophotomètre FTS 175C (BIO RAD) comme moyen analytique.

Les essais ont consisté à :

- ü Générer un mélange gazeux dynamique à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique à 1178 $\mu\text{mol/mol}$,
- ü Déterminer le spectre Infra-Rouge de ce mélange gazeux dynamique,
- ü Injecter chaque mélange gazeux de NO₂ préparé,
- ü Déterminer le spectre de chaque mélange gazeux de NO₂ préparé.

La concentration analytique de chaque mélange gazeux de NO₂ préparé est déterminée en comparant le spectre du mélange gazeux de NO₂ préparé et celui du mélange gazeux dynamique à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ généré par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique à 1178 $\mu\text{mol/mol}$.

Les concentrations analytiques déterminées pour les mélanges gazeux de référence gravimétriques NO2/Air 0009 et NO2/Air 0012 sont reportées dans le tableau et sur les graphes ci-après.

Référence	Date	Concentration analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie ($\mu\text{mol/mol}$)	Ecart relatif anal-gravi (%)
NO2/Air 0009	30/09/2005	10,09	0,20	-0,26
	10/01/2006	10,03	0,20	-0,85
	27/07/2006	9,92	0,20	-1,94
	21/09/2006	9,95	0,20	-1,64
NO2/Air 00012	30/09/2005	11,88	0,24	-1,49
	19/01/2006	11,62	0,24	-3,65
	27/04/2006	11,66	0,24	-5,64
	27/07/2006	11,55	0,24	-4,23
	21/09/2006	11,64	0,24	-3,48

Tableau 19 : Suivi de la stabilité dans le temps des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ dans l'air

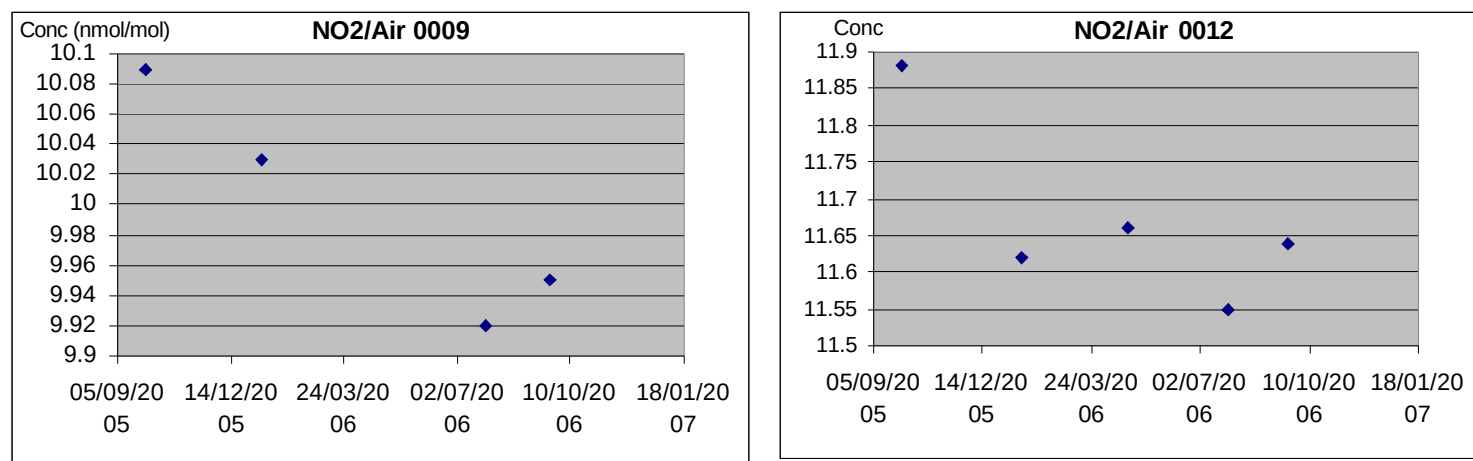


Figure 26 : Représentation de l'évolution au cours du temps de la concentration des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ dans l'air

Les résultats montrent :

- ü une légère décroissance de la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique NO₂/Air 0009 et une stabilisation de la concentration du mélange gazeux NO₂/Air 0012 sur un an d'essais.
- ü un écart de concentration entre les valeurs gravimétriques et analytiques pour les 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques NO₂/Air 0009 et NO₂/Air 0012.

Toutefois, pour pouvoir statuer de façon précise sur la stabilité dans le temps de ces mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ à 10 µmol/mol, il sera nécessaire de poursuivre l'étude en 2007.

Les essais consisteront à fabriquer de nouveaux mélanges gazeux, puis à suivre l'évolution de leur concentration au cours du temps.

4.4. CONCLUSION

Dans l'ensemble, les résultats semblent montrer un manque de stabilité de la concentration des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ dans l'air et de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol, sur un an d'essais.

Par conséquent, pour pouvoir statuer de façon précise sur la stabilité dans le temps de ces mélanges gazeux de référence gravimétriques, il sera nécessaire de poursuivre l'étude en 2007.

Les essais consisteront à fabriquer de nouveaux mélanges gazeux, puis à suivre l'évolution de leur concentration au cours du temps.

5. DEVELOPPEMENT DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LES COV TOXIQUES

5.1. BUT

Actuellement, la problématique des composés organiques volatils (COV) est de plus en plus abordée par les médias. Certains de ces composés présentent des risques pour la santé ; d'autres en se dégradant peuvent perturber les équilibres chimiques et être précurseurs de polluants tels que l'ozone. Ces composés n'étant pas anodins pour l'homme et pour l'environnement, un certain nombre sont soumis à une réglementation très précise.

De ce fait, les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) se voient confier des mesures de COV toxiques, par des organismes tels que les collectivités locales...

Par conséquent, depuis 2005, le LNE/LCSQA développe des étalons de référence afin de pouvoir assurer la traçabilité des mesures de COV toxiques effectuées par les AASQA.

5.2. RAPPEL DES CONCLUSIONS DE L'ETUDE 2005

L'étude menée en 2005 a permis de développer :

- ü Des étalons de référence pour 6 COV toxiques (dichlorométhane, 1-2 dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$,
- ü Des étalons de référence pour 4 COV toxiques (dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol ,
- ü Une méthode d'étalonnage des mélanges gazeux du commerce de COV toxiques à environ 20 nmol/mol utilisés par les réseaux de mesure pour étalonner leur chromatographes.

Cependant, en 2005, la justesse de la méthode n'avait pas pu être évaluée, le LNE/LCSQA ne disposant pas d'étalons provenant d'un autre laboratoire de métrologie.

De plus, la validation complète des étalons de référence de COV toxiques comprend une étape de suivi de leur stabilité au cours du temps ; or, la concentration des mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ et à environ 20 nmol/mol préparés en 2005 n'avait pu être suivie que sur 6 mois, ce qui est insuffisant pour pouvoir estimer leur stabilité au cours du temps.

5.3. OBJECTIF DE L'ETUDE MENE EN 2006

L'étude menée en 2006 a donc consisté à évaluer :

- ü La justesse des étalons de référence développés par le LNE/LCSQA en les comparant avec un mélange gazeux de référence acheté au NPL (Angleterre),
- ü La stabilité dans le temps des mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 1 µmol/mol et à environ 20 nmol/mol préparés en 2005.

5.4. PRINCIPE

Le chromatographe en phase gazeuse est étalonné avec un mélange gazeux de référence pour les différents composés.

Le mélange gazeux à titrer est ensuite injecté dans le chromatographe étalonné.

Les concentrations du mélange gazeux à titrer sont calculées à partir des surfaces des pics chromatographiques et de la concentration du mélange gazeux de référence.

5.5. MATERIEL REQUIS

L'appareillage utilisé est un chromatographe "varian 3800" de la société VARIAN muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un piège froid (adsorbant : Tenax GR, CAR B, CS III).

Le gaz vecteur est de l'hélium de pureté supérieure à 99,9995 %.

Le détecteur à ionisation de flamme est alimenté par de l'air (99,9997 %) et de l'hydrogène (99,999 %). Un make-up est assuré par de l'azote de pureté supérieure à 99,9999 %.

La colonne utilisée est une colonne capillaire CP-SIL 5CB WCOT Fused Silica, de longueur 30 m, de diamètre intérieur 0,32 mm et d'épaisseur de phase 5 µm.

5.6. MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

5.6.1. Mélanges gazeux préparés en 2005

En 2005, plusieurs mélanges gazeux avaient été préparés (cf. rapport LNE/LCSQA intitulé « Etude sur la mise en place d'étalons de référence pour les COV toxiques » de Novembre 2005).

Les mélanges gazeux préparés en 2005 et qui ont été utilisés dans cette étude sont résumés ci-après.

Date de préparation	Référence	Composé	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
21/02/2005	COV 0002	Benzène	1,208 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		Styrène	1,200 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		Dichlorométhane	1,162 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		1,2-dichloroéthane	1,212 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		Trichloroéthylène	1,176 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		Tétrachloroéthylène	1,211 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
28/02/2005	COV 0004	Benzène	1,193 $\mu\text{mol/mol}$	0,011 $\mu\text{mol/mol}$
		Styrène	1,164 $\mu\text{mol/mol}$	0,011 $\mu\text{mol/mol}$
		Dichlorométhane	1,167 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		1,2-dichloroéthane	1,196 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		Trichloroéthylène	1,178 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		Tétrachloroéthylène	1,187 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
15/09/2005	COV 0005	Benzène	23,57 $\mu\text{mol/mol}$	0,41 $\mu\text{mol/mol}$
		Styrène	23,42 $\mu\text{mol/mol}$	0,41 $\mu\text{mol/mol}$
		Dichlorométhane	22,66 $\mu\text{mol/mol}$	0,40 $\mu\text{mol/mol}$
		1,2-dichloroéthane	23,64 $\mu\text{mol/mol}$	0,41 $\mu\text{mol/mol}$
		Trichloroéthylène	22,94 $\mu\text{mol/mol}$	0,40 $\mu\text{mol/mol}$
		Tétrachloroéthylène	23,64 $\mu\text{mol/mol}$	0,41 $\mu\text{mol/mol}$
19/09/2005	COV 0006	Benzène	23,71 nmol/mol	0,42 nmol/mol
		Styrène	23,13 nmol/mol	0,41 nmol/mol
		Dichlorométhane	23,18 nmol/mol	0,41 nmol/mol
		1,2-dichloroéthane	23,76 nmol/mol	0,42 nmol/mol
		Trichloroéthylène	23,41 nmol/mol	0,41 nmol/mol
		Tétrachloroéthylène	23,58 nmol/mol	0,42 nmol/mol

Tableau 20 : Synthèse des mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques préparés en 2005

5.6.2. Mélanges gazeux préparés en 2006

De nouveaux mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques ont été préparés en 2006, car certains mélanges gazeux préparés en 2005 étaient en fin de vie.

Date de préparation	Référence	Composé	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
17/02/2005	COV 0001 (Mélange gazeux intermédiaire)	Benzène	31,315	0,037
		Styrène	31,111	0,037
		Dichlorométhane	30,107	0,051
		1,2-dichloroéthane	31,411	0,037
		Trichloroéthylène	30,478	0,035
		Tétrachloroéthylène	31,403	0,035
25/09/2006	COV 0008	Benzène	1,153	0,012
		Styrène	1,146	0,012
		Dichlorométhane	1,109	0,012
		1,2-dichloroéthane	1,157	0,012
		Trichloroéthylène	1,123	0,012
		Tétrachloroéthylène	1,157	0,012
28/09/2006	COV 0009	Benzène	1,197	0,012
		Styrène	1,189	0,012
		Dichlorométhane	1,151	0,012
		1,2-dichloroéthane	1,201	0,013
		Trichloroéthylène	1,165	0,012
		Tétrachloroéthylène	1,200	0,013

Tableau 21 : Synthèse des mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ préparés en 2006

Date de préparation	Référence	Composé	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
28/02/2005	COV 0004 (Mélange gazeux intermédiaire)	Benzène	1,193 $\mu\text{mol/mol}$	0,011 $\mu\text{mol/mol}$
		Styrène	1,164 $\mu\text{mol/mol}$	0,011 $\mu\text{mol/mol}$
		Dichlorométhane	1,167 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		1,2-dichloroéthane	1,196 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		Trichloroéthylène	1,178 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
		Tétrachloroéthylène	1,187 $\mu\text{mol/mol}$	0,012 $\mu\text{mol/mol}$
07/07/2006	COV 0007	Benzène	24,79 nmol/mol	0,41 nmol/mol
		Styrène	24,19 nmol/mol	0,40 nmol/mol
		Dichlorométhane	24,24 nmol/mol	0,40 nmol/mol
		1,2-dichloroéthane	24,84 nmol/mol	0,40 nmol/mol
		Trichloroéthylène	24,48 nmol/mol	0,40 nmol/mol
		Tétrachloroéthylène	24,66 nmol/mol	0,40 nmol/mol

Tableau 22 : Synthèse des mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à environ 20 nmol/mol préparés en 2006

5.7. MODIFICATION DE LA METHODE ANALYTIQUE

La méthode d'analyse utilisée porte l'intitulé « COV3 » et est décrite dans le rapport LNE/LCSQA intitulé « Etude sur la mise en place d'étalons de référence pour les COV toxiques » de Novembre 2005.

Cependant, il s'est avéré que le temps d'analyse de la méthode COV3 était trop long. En effet, chaque analyse durait environ 25 minutes (selon le temps de refroidissement). Par conséquent, il était nécessaire d'essayer de le diminuer sans changer la fiabilité de la méthode, afin de pouvoir analyser plus de mélanges gazeux dans une même journée et de faire davantage d'analyses pour chaque mélange gazeux.

Plusieurs voies pouvaient être envisagées pour raccourcir cette durée :

- ü augmenter la température avant le 1^{er} pic chromatographique,
- ü changer la rampe de température pour les pics chromatographiques suivants,
- ü amorcer la descente en température juste après la sortie du dernier composé.

Mais, ceci :

- ü sans déformer les pics chromatographiques,
- ü en conservant une bonne séparation des composés,
- ü en gardant une allure gaussienne des pics chromatographiques,
- ü en ne perdant pas de sensibilité.

Après optimisation du processus de mesure, les essais ont permis d'aboutir à la méthode chromatographique COV3bis (cf. Annexe 2) en mai 2006.

5.7.1. Description de la méthode chromatographique COV3bis

5.7.1.1. Prélèvement

L'échantillon est prélevé à un débit de 50 ml/min grâce à un débitmètre massique pendant 5 minutes : la pression est régulée en sortie à 1050 mbar.

5.7.1.2. Adsorbant/piège froid

L'adsorbant est un tube rempli de Tenax GR, CAR B,CS III afin de piéger les différents composés.

Pendant la phase de prélèvement de l'échantillon (5 minutes), l'adsorbant est maintenu à une température de -20°C afin de faciliter la fixation des molécules contenues dans l'échantillon.

5.7.1.3. Désorption et injection

Le piège froid est chauffé rapidement de -20 à +150 °C et maintenu à cette température pendant 1,40 minutes. Puis, un backflush à 200°C est effectué durant 2,50 minutes.

5.7.1.4. Programmation en température du four

La programmation en température du four à partir de l'injection est la suivante :

- ü 50°C pendant 6 minutes,
- ü 20°C/min jusqu'à 150°C,
- ü 150°C pendant 2 minutes,
- ü 20°C/min jusqu'à 50°C.

5.7.1.5. Détection

Le détecteur est maintenu à une température de 150°C et la flamme alimentée par de l'air et de l'hydrogène.

5.7.2. Répétabilité de la méthode COV3bis

Les essais de répétabilité ont été effectués en injectant 10 fois de suite le même mélange gazeux de COV toxiques.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène	Styrène
	25890,2	65693,4	194621,9	63908,9	66334,3	228941,1
	25980,7	65933,4	195203,4	64105,3	66624,1	230894,5
	25908,3	65817,6	194999,4	64065,0	66518,1	231196,6
	25911,0	65810,7	194968,6	64029,3	66397,5	229088,2
	25878,8	65709,2	194521,7	63911,8	66310,3	229348,2
	25869,1	65840,7	194914,5	64011,7	66391,8	230044,4
	25858,5	65828,2	194960,6	64101,7	66592,0	230304,2
	25900,1	65906,7	195112,4	64157,7	66489,6	231543,3
	25874,3	65838,0	194991,8	64125,3	66649,1	231089,7
	25816,6	65755,2	194747,1	64024,8	66407,1	229455,0
	25852,3	65876,3	195039,9	64113,1	66607,7	232342,6
Moyenne	25885,4	65819,0	194916,5	64050,4	66483,8	230386,2
Ecart-type	39,9	72,0	196,4	79,1	116,6	1062,5
Ecart en %	0,15	0,11	0,10	0,12	0,18	0,46

Tableau 23 : Estimation de la répétabilité de la méthode chromatographique COV3bis

Les surfaces des composés obtenus par la méthode chromatographique COV3bis sont un peu plus faibles qu'avec la méthode chromatographique COV3 (jusqu'à 4%), sauf pour le styrène.

Toutefois, les écart-types de répétabilité restent du même ordre de grandeur que ceux de la méthode chromatographique COV3.

5.7.3. Validation de la méthode COV3bis

La validation de la méthode chromatographique COV3bis a été effectuée en comparant l'analyse de mélanges gazeux réalisée avec les 2 méthodes chromatographiques COV3 et COV3bis.

		Mélange gazeux COV 0002					
Méthode	Date	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène	Styrène
COV3	01/08/2005	1,161	1,210	1,205	1,181	1,202	1,194
	02/08/2005	1,157	1,208	1,198	1,172	1,187	1,182
	04/08/2005	1,166	1,209	1,207	1,182	1,198	1,179
	29/11/2005	1,166	1,214	1,210	1,186	1,207	1,193
	13/12/2005	1,172	1,213	1,215	1,178	1,202	//
	16/01/2006	1,171	1,210	1,212	1,175	1,197	//
	20/01/2006	1,165	1,211	1,210	1,186	1,208	1,185
	Moyenne	1,165	1,211	1,208	1,180	1,200	1,187
	Ecart-type	0,005	0,002	0,006	0,005	0,007	0,007

Méthode	Date	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène	Styrène
COV3bis	11/05/2006	1,175	1,216	1,215	1,178	1,200	//
	11/05/2006	1,165	1,213	1,207	1,184	1,199	1,191
	12/05/2006	1,171	1,215	1,217	1,180	1,205	//
	12/05/2006	1,164	1,213	1,208	1,185	1,200	1,196
	Moyenne	1,169	1,214	1,212	1,182	1,201	1,194
	Ecart-type	0,005	0,001	0,005	0,003	0,003	0,004

Tableau 24 : Validation de la méthode chromatographique COV3bis en analysant le mélange gazeux COV 0002 (les valeurs sont exprimées en $\mu\text{mol/mol}$)

		Mélange gazeux D647375 NPL				
Méthode	Date	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène
COV3	08/12/2005	0,965	0,980	0,996	1,056	0,975
	13/12/2005	0,962	0,979	0,994	1,048	0,977
	16/01/2006	0,962	0,981	0,997	1,051	0,981
	19/01/2006	0,963	0,978	0,993	1,053	0,973
	Moyenne	0,963	0,980	0,995	1,052	0,977
	Ecart-type	0,001	0,001	0,002	0,003	0,003

Méthode	Date	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène
COV3bis	11/05/2006	0,959	0,977	0,994	1,048	0,979
	11/05/2006	0,962	0,977	0,993	1,055	0,969
	12/05/2006	0,963	0,978	0,993	1,046	0,975
	12/05/2006	0,964	0,979	0,992	1,054	0,967
	Moyenne	0,962	0,978	0,993	1,051	0,973
	Ecart-type	0,002	0,001	0,001	0,004	0,006

Tableau 25 : Validation de la méthode chromatographique COV3bis en analysant le mélange gazeux D647375 NPL (les valeurs sont exprimées en $\mu\text{mol/mol}$)

Les résultats montrent que les analyses réalisées en utilisant les 2 méthodes chromatographiques COV3 et COV3bis ne sont pas significativement différentes.

Par conséquent, ces essais permettent de valider la méthode chromatographique COV3bis.

5.8. ETUDE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES A ENVIRON 1 µMOL/MOL**5.8.1. Evaluation de la stabilité dans le temps des mélanges gazeux**

La stabilité dans le temps des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 µmol/mol est déterminée en titrant régulièrement les mélanges gazeux COV 0002 et COV 0004.

Date	Mélange gazeux COV 0002 (Valeurs exprimées en µmol/mol)											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
01/08/05	1,161	0,012	1,210	0,016	1,205	0,014	1,181	0,017	1,202	0,031	1,194	0,028
02/08/05	1,157	0,013	1,208	0,016	1,198	0,014	1,172	0,016	1,187	0,025	1,182	0,033
04/08/05	1,166	0,014	1,209	0,013	1,207	0,013	1,182	0,013	1,198	0,014	1,179	0,027
29/11/05	1,166	0,012	1,214	0,013	1,210	0,012	1,186	0,012	1,207	0,013	1,193	0,019
13/12/05	1,172	0,024	1,213	0,025	1,215	0,024	1,178	0,023	1,202	0,026	//	//
16/01/06	1,171	0,024	1,210	0,025	1,212	0,024	1,175	0,023	1,197	0,025	//	//
20/01/06	1,165	0,012	1,211	0,013	1,210	0,012	1,186	0,013	1,208	0,014	1,185	0,024
11/05/06	1,175	0,025	1,216	0,025	1,215	0,025	1,178	0,023	1,200	0,026	//	//
11/05/06	1,165	0,014	1,213	0,013	1,207	0,014	1,184	0,014	1,199	0,015	1,191	0,022
12/05/06	1,171	0,025	1,215	0,025	1,217	0,025	1,180	0,023	1,205	0,026	//	//
12/05/06	1,164	0,014	1,213	0,015	1,208	0,014	1,185	0,014	1,200	0,014	1,196	0,020
10/07/06	1,170	0,024	1,219	0,026	1,214	0,024	1,178	0,022	1,203	0,025	//	//
11/07/06	1,173	0,024	1,219	0,025	1,215	0,024	1,178	0,023	1,203	0,025	//	//
11/07/06	1,163	0,012	1,207	0,013	1,207	0,012	1,186	0,012	1,203	0,013	1,185	0,019
12/07/06	1,177	0,024	1,222	0,025	1,224	0,025	1,187	0,023	1,212	0,025	//	//
12/07/06	1,167	0,012	1,210	0,013	1,212	0,012	1,191	0,012	1,207	0,013	1,183	0,014
14/09/06	1,175	0,024	1,217	0,025	1,216	0,025	1,181	0,023	1,205	0,025	//	//
14/09/06	1,166	0,012	1,211	0,013	1,212	0,013	1,190	0,012	1,207	0,013	1,186	0,014
18/09/06	1,174	0,024	1,219	0,025	1,220	0,025	1,184	0,023	1,208	0,025	//	//
18/09/06	1,167	0,012	1,211	0,013	1,210	0,013	1,188	0,013	1,204	0,013	1,185	0,020

	étalonnage par COV 0004
	étalonnage par D647375 NPL

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène	Styrène
Moyenne Analytique (µmol/mol)	1,168	1,213	1,212	1,183	1,203	1,187
Ecart-type analytique (%)	0,45	0,34	0,47	0,43	0,44	0,46
Concentration gravi (µmol/mol)	1,162	1,212	1,208	1,176	1,211	1,200
Incertitude gravi (µmol/mol)	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
Ecart entre Conc. anal et Conc. gravi (%)	0,52	0,08	0,33	0,60	-0,66	-1,08

Tableau 26 : Stabilité dans le temps du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002

Date	Mélange gazeux 0004 (Valeurs exprimées en $\mu\text{mol/mol}$)											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
01/08/05	1,168	0,012	1,198	0,016	1,196	0,014	1,173	0,017	1,195	0,030	1,170	0,027
02/08/05	1,172	0,013	1,200	0,016	1,203	0,014	1,182	0,017	1,211	0,025	1,182	0,033
04/08/05	1,163	0,014	1,199	0,013	1,194	0,012	1,172	0,012	1,200	0,014	1,185	0,027
29/11/05	1,163	0,012	1,194	0,012	1,191	0,012	1,168	0,012	1,191	0,013	1,171	0,019
08/12/05	1,174	0,024	1,195	0,025	1,198	0,024	1,171	0,022	1,181	0,025	//	//
19/01/06	1,175	0,024	1,198	0,025	1,201	0,024	1,174	0,022	1,183	0,025	//	//
20/01/06	1,164	0,012	1,197	0,012	1,191	0,012	1,169	0,013	1,190	0,014	1,178	0,025
11/05/06	1,177	0,025	1,199	0,025	1,201	0,025	1,172	0,024	1,188	0,025	//	//
11/05/06	1,164	0,014	1,195	0,013	1,194	0,014	1,170	0,014	1,199	0,015	1,173	0,022
12/05/06	1,174	0,025	1,198	0,026	1,202	0,025	1,174	0,023	1,191	0,025	//	//
12/05/06	1,165	0,014	1,195	0,015	1,193	0,013	1,169	0,014	1,197	0,014	1,168	0,020
11/07/06	1,177	0,024	1,208	0,025	1,202	0,024	1,170	0,022	1,187	0,025	//	//
11/07/06	1,166	0,012	1,201	0,012	1,194	0,012	1,168	0,012	1,195	0,012	1,178	0,019
12/07/06	1,178	0,024	1,209	0,025	1,205	0,024	1,174	0,022	1,192	0,025	//	//
12/07/06	1,162	0,012	1,198	0,012	1,189	0,012	1,163	0,012	1,191	0,012	1,181	0,015
14/09/06	1,175	0,024	1,202	0,025	1,197	0,024	1,168	0,022	1,185	0,025	//	//
14/09/06	1,163	0,012	1,197	0,012	1,189	0,012	1,164	0,012	1,191	0,012	1,178	0,014
18/09/06	1,175	0,024	1,205	0,025	1,203	0,024	1,174	0,022	1,191	0,025	//	//
18/09/06	1,162	0,012	1,197	0,013	1,191	0,012	1,166	0,012	1,194	0,013	1,178	0,020

	étalonnage par COV 0002
	étalonnage par D647375 NPL

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène	Styrène
Moyenne analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	1,169	1,199	1,197	1,171	1,192	1,177
Ecart-type analytique (%)	0,52	0,35	0,44	0,37	0,57	0,46
Concentration gravi ($\mu\text{mol/mol}$)	1,167	1,196	1,193	1,178	1,187	1,164
Incertitude gravi ($\mu\text{mol/mol}$)	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,011
Ecart entre Conc. anal et Conc. gravi (%)	0,17	0,25	0,34	-0,59	0,42	1,12

Tableau 27 : Stabilité dans le temps du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004

Les résultats montrent que :

- ü **les concentrations des mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002 et COV 0004 à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ sont très stables dans le temps** (de l'ordre de 0,5 % sur un an pour tous les composés),
- ü **les écarts entre les concentrations analytique et gravimétrique des mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002 et COV 0004 à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ sont inférieurs à 0,7 % pour le dichlorométhane, le**

***dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène
et de l'ordre de 1 % pour le styrène ;***

- ü les modifications apportées à la méthode chromatographique n'ont pas eu d'influence sur les concentrations analytiques.

5.8.2. Evaluation de la justesse des mélanges gazeux

Un mélange gazeux référencé D647375 a été acheté au NPL. Ce mélange gazeux de référence comporte les 7 constituants suivants : le 1,3-butadiène, le dichlorométhane, le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène.

Il est à noter qu'il n'a pas été possible d'obtenir du styrène dans ce mélange gazeux.

La justesse des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 µmol/mol est déterminée :

- ü en titrant régulièrement le mélange gazeux de référence du NPL en utilisant les mélanges gazeux COV 0002 et COV 0004 pour étalonner le chromatographe en phase gazeuse ;
- ü en comparant la concentration analytique mesurée à la concentration gravimétrique donnée par le NPL.

Date	Mélange gazeux D647375 NPL									
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloroéthylène		Tétrachloroéthylène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
08/12/05	0,965	0,010	0,980	0,011	0,996	0,010	1,056	0,011	0,975	0,011
19/01/06	0,963	0,010	0,978	0,011	0,993	0,010	1,053	0,011	0,973	0,010
11/05/05	0,962	0,011	0,977	0,011	0,993	0,011	1,055	0,013	0,969	0,011
12/05/05	0,964	0,011	0,979	0,012	0,992	0,011	1,054	0,012	0,967	0,011
11/07/05	0,962	0,010	0,971	0,010	0,993	0,010	1,057	0,011	0,970	0,010
12/07/05	0,961	0,010	0,970	0,010	0,990	0,010	1,054	0,011	0,966	0,010
14/09/06	0,963	0,010	0,975	0,011	0,996	0,010	1,059	0,011	0,972	0,010
18/09/06	0,964	0,010	0,973	0,011	0,992	0,010	1,053	0,011	0,967	0,010

(les valeurs sont exprimées en µmol/mol)

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloroéthylène	Tétrachloroéthylène
Moyenne analytique (µmol/mol)	0,963	0,975	0,993	1,055	0,970
Ecart-type analytique (%)	0,14	0,38	0,20	0,20	0,33
Concentration gravi (µmol/mol)	0,97	0,98	1,00	1,05	0,97
Incertitude gravi (µmol/mol)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ecart entre Conc. anal et Conc. gravi (%)	-0,72	-0,47	-0,69	0,49	-0,01

Tableau 28 : Analyse du mélange gazeux de référence du NPL en étalonnant le chromatographe avec le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0004

Date	Mélange gazeux D647375 NPL									
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
13/12/05	0,962	0,010	0,979	0,010	0,994	0,010	1,048	0,011	0,977	0,011
16/01/06	0,962	0,010	0,981	0,011	0,997	0,010	1,051	0,011	0,981	0,010
11/05/06	0,959	0,011	0,977	0,010	0,994	0,011	1,048	0,012	0,979	0,011
12/05/06	0,963	0,011	0,978	0,010	0,993	0,010	1,046	0,012	0,975	0,011
10/07/06	0,963	0,010	0,974	0,011	0,995	0,010	1,048	0,011	0,977	0,010
11/07/06	0,961	0,010	0,974	0,010	0,994	0,010	1,048	0,011	0,977	0,010
12/07/06	0,957	0,010	0,972	0,010	0,987	0,010	1,040	0,011	0,969	0,010
14/09/06	0,960	0,010	0,976	0,010	0,993	0,010	1,046	0,011	0,975	0,010
18/09/06	0,960	0,010	0,974	0,010	0,990	0,010	1,043	0,011	0,972	0,010

(les valeurs sont exprimées en $\mu\text{mol/mol}$)

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène
Moyenne Analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	0,961	0,976	0,993	1,046	0,976
Ecart-type analytique (%)	0,21	0,30	0,29	0,31	0,37
Concentration gravi ($\mu\text{mol/mol}$)	0,97	0,98	1,00	1,05	0,97
Incertitude gravi ($\mu\text{mol/mol}$)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Ecart entre Conc. anal et Conc. gravi (%)	-0,95	-0,40	-0,70	-0,34	0,60

Tableau 29 : Analyse du mélange gazeux de référence du NPL en étalonnant le chromatographe avec le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002

Les résultats montrent :

- ü qu'au vu des incertitudes, **les concentrations gravimétriques du NPL et les concentrations analytiques du LNE ne sont pas significativement différentes** pour le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène (accord entre les étalons de référence du LNE/LCSQA et ceux du NPL inférieur à 1 %) ;
- ü **que les concentrations des mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002, COV 0004 et du mélange gazeux de référence du NPL à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ sont très stables dans le temps** (de l'ordre de 0,5 % sur un an pour tous les composés) ;
- ü que les incertitudes analytiques restent toujours du même ordre de grandeur sur un an ;
- ü que les modifications apportées à la méthode chromatographique n'ont pas eu d'influence sur les concentrations analytiques.

5.8.3. Evaluation des mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0008 et COV 0009

De nouveaux mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 µmol/mol ont été préparés et ont été comparés aux mélanges gazeux préparés en 2005, afin de pouvoir évaluer la reproductibilité du processus de fabrication des mélanges gazeux de COV toxiques à environ 1 µmol/mol.

Les résultats sont reportés dans les tableaux ci-après.

Date	Mélange gazeux COV 0008											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
06/10/06	1,112	0,012	1,155	0,013	1,156	0,012	1,135	0,012	1,152	0,013	1,134	0,017
06/10/06	1,110	0,009	1,156	0,010	1,154	0,009	1,123	0,009	1,158	0,011	1,147	0,016
09/10/06	1,111	0,012	1,159	0,012	1,155	0,012	1,124	0,011	1,160	0,012	1,152	0,013
09/10/06	1,109	0,009	1,158	0,010	1,155	0,009	1,125	0,009	1,160	0,009	1,151	0,013
10/10/06	1,110	0,009	1,157	0,009	1,154	0,009	1,123	0,009	1,157	0,009	1,145	0,010

(les valeurs sont exprimées en µmol/mol)

	étalonnage par COV 0002
	étalonnage par COV 0004
	étalonnage par COV 0009

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène	Styrène
Moyenne analytique (µmol/mol)	1,110	1,157	1,155	1,126	1,157	1,146
Ecart-type analytique (%)	0,10	0,14	0,07	0,45	0,28	0,63
Concentration gravi (µmol/mol)	1,109	1,157	1,153	1,123	1,157	1,146
Incertitude gravi (µmol/mol)	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012	0,012
Ecart entre Conc. anal et Conc. gravi (%)	0,13	0,00	0,16	0,27	0,03	-0,02

Tableau 30 : Analyse du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0008

Date	Mélange gazeux COV 0009											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
06/10/06	1,150	0,010	1,201	0,011	1,196	0,010	1,165	0,010	1,199	0,011	1,188	0,017
06/10/06	1,153	0,012	1,199	0,013	1,199	0,012	1,177	0,012	1,194	0,012	1,175	0,011
09/10/06	1,151	0,010	1,199	0,010	1,195	0,010	1,163	0,010	1,197	0,010	1,184	0,014
09/10/06	1,153	0,012	1,201	0,013	1,197	0,012	1,165	0,012	1,201	0,012	1,190	0,012
10/10/06	1,150	0,010	1,201	0,010	1,196	0,010	1,165	0,010	1,200	0,010	1,190	0,011

(les valeurs sont exprimées en $\mu\text{mol/mol}$)

	étalonnage par COV 0002
	étalonnage par COV 0004
	étalonnage par COV 0008

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène	Styrène
Moyenne analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	1,151	1,200	1,197	1,167	1,198	1,185
Ecart-type analytique (%)	0,13	0,09	0,13	0,48	0,23	0,53
Concentration gravi ($\mu\text{mol/mol}$)	1,151	1,201	1,197	1,165	1,200	1,189
Incertitude gravi ($\mu\text{mol/mol}$)	0,012	0,013	0,012	0,012	0,013	0,012
Ecart entre Conc. anal et Conc. gravi (%)	0,03	-0,07	-0,03	0,17	-0,15	-0,30

Tableau 31 : Analyse du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0009

Les résultats montrent que :

- ü **les écarts entre les concentrations analytique et gravimétrique** des mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0008 et COV 0009 à environ $1 \mu\text{mol/mol}$ sont inférieurs à **0,3 % pour le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène** ;
- ü la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0008 et COV 0009 peut être validée.

5.8.4. Conclusion

Les résultats montrent :

- ü qu'au vu des incertitudes, **les concentrations gravimétriques du NPL et les concentrations analytiques du LNE ne sont pas significativement différentes** pour le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène ;
- ü **Que les concentrations des mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002 et COV 0004 à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ sont très stables dans le temps.**

Toutefois, pour valider complètement les mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002 et COV 0004 à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$, il conviendra de suivre l'évolution de leur concentration sur une durée de 5 ans. En conséquence, il conviendra :

- ü d'augmenter l'intervalle de comparaison des mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002 et COV 0004 avec le mélange gazeux de référence du NPL à 6 mois;
- ü de titrer les mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0002 et COV 0004 en décalage tous les semestres, c'est à dire d'analyser le 1^{er} mélange gazeux dans 1 an et le second 6 mois après et ainsi de suite;
- ü de garder à deux mois la périodicité d'analyse des nouveaux mélanges gazeux de référence gravimétriques COV 0008 et COV 0009 et ce durant la première année après leur fabrication.

5.9. ETUDE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES A ENVIRON 20 NMOL/MOL

5.9.1. Evaluation de la stabilité dans le temps des mélanges gazeux

La stabilité dans le temps des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol est déterminée en titrant régulièrement les mélanges gazeux COV 0005 et COV 0006, l'un par rapport à l'autre.

Les résultats ci-après ont été obtenus en titrant le mélange gazeux COV 0005 par rapport au mélange gazeux COV 0006.

Date	Mélange gazeux COV 0005											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
29/09/05	22,78	0,43	24,10	0,43	23,66	0,42	23,16	0,41	23,66	0,44	24,38	0,57
30/09/05	22,71	0,45	24,03	0,45	23,58	0,44	23,10	0,42	23,60	0,45	24,24	0,59
05/10/05	22,79	0,44	24,22	0,45	23,69	0,46	23,22	0,45	23,70	0,47	24,88	0,67
13/10/05	22,78	0,42	24,19	0,46	23,58	0,43	23,07	0,42	23,48	0,46	24,87	0,69
14/10/05	22,76	0,41	24,18	0,44	23,59	0,42	23,09	0,42	23,55	0,45	24,75	0,60
17/10/05	22,79	0,43	24,24	0,44	23,63	0,42	23,14	0,41	23,57	0,45	24,95	0,63
18/10/05	22,78	0,42	24,29	0,44	23,66	0,42	23,18	0,42	23,67	0,47	24,98	0,84
15/11/05	22,82	0,42	24,47	0,46	23,69	0,42	23,21	0,41	23,78	0,57	25,36	0,61
17/11/05	22,71	0,43	24,36	0,46	23,58	0,44	23,09	0,42	23,57	0,45	25,60	0,61
31/05/06	22,80	0,41	24,78	0,44	23,65	0,42	23,23	0,41	23,48	0,43	27,00	0,54

(les valeurs sont exprimées en nmol/mol)

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène	Styrène
Moyenne Analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	22,77	24,29	23,63	23,15	23,61	25,10
Ecart-type analytique (%)	0,16	0,88	0,19	0,26	0,41	3,10
Concentration gravi ($\mu\text{mol/mol}$)	22,66	23,64	23,57	22,94	23,64	23,42
Incertitude gravi ($\mu\text{mol/mol}$)	0,40	0,41	0,41	0,40	0,41	0,41
Ecart entre Conc. anal et Conc. gravi (%)	0,49	2,73	0,26	0,91	-0,14	7,18

Tableau 32 : Stabilité dans le temps du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 en utilisant le mélange gazeux COV 0006 pour étalonner le chromatographe

Ces valeurs sont représentées sur les graphes ci-après.

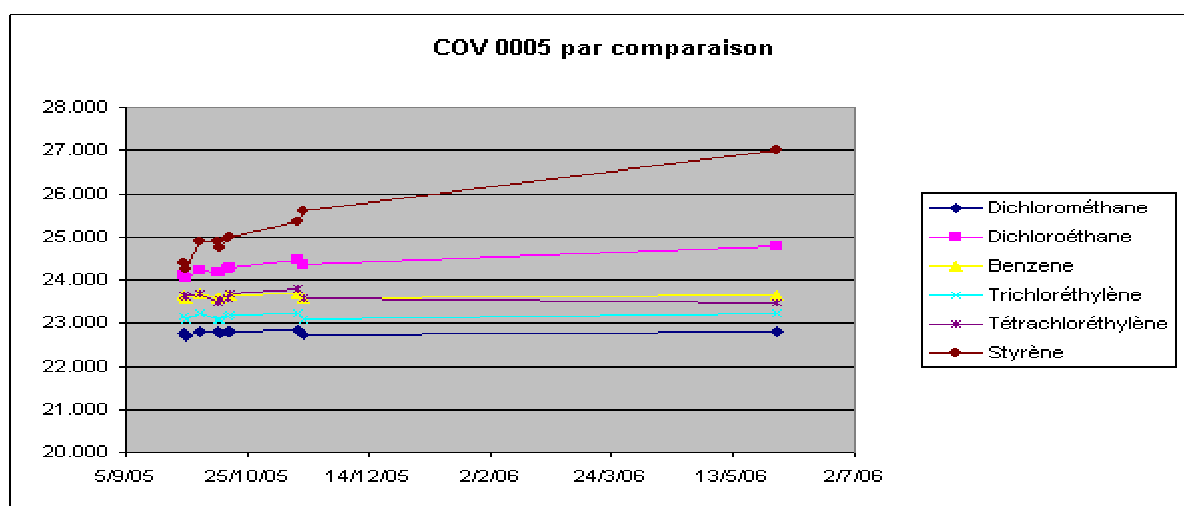


Figure 27 : Représentation de la stabilité dans le temps du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 en utilisant le mélange gazeux COV 0006 pour étalonner le chromatographe (les valeurs sont exprimées en nmol/mol)

De même, le mélange gazeux COV 0006 a été titré par rapport au mélange gazeux COV 0005.

Les résultats obtenus pour le mélange gazeux COV 0006 sont comparables à ceux obtenus pour le mélange gazeux COV 0005.
Ils sont reportés sur le graphe ci-après.

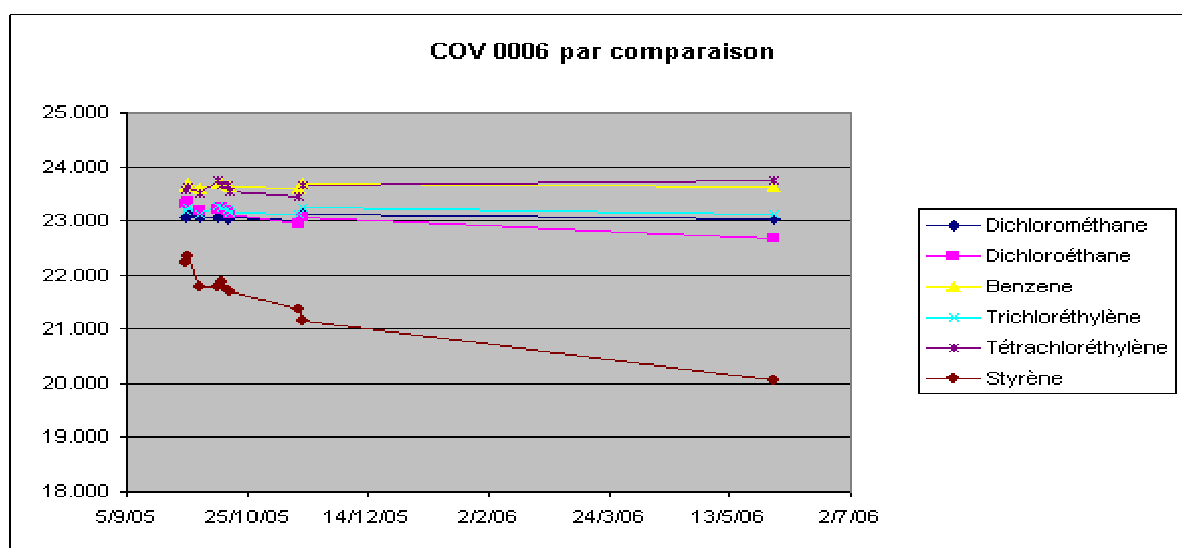


Figure 28 : Représentation de la stabilité dans le temps du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0006 en utilisant le mélange gazeux COV 0005 pour étalonner le chromatographe (les valeurs sont exprimées en nmol/mol)

Les représentations graphiques montrent qu'il est difficile de se prononcer sur la stabilité des deux mélanges gazeux à 20 nmol/mol au cours du temps.
Il semble toutefois qu'il y ait un fort écart entre les concentrations gravimétrique et analytique pour deux composés à savoir pour le dichloroéthane et le styrène. De plus, ces teneurs semblent évoluer au cours du temps.

Le mélange gazeux COV 0006 arrivant en fin de vie, un troisième mélange gazeux COV 0007 a été préparé.

Le mélange gazeux COV 0005 a été analysé en utilisant le mélange gazeux COV 0007 pour étalonner le chromatographe et en utilisant 2 mano-détendeurs différents (cf. résultats ci-après).

Date	Mélange gazeux COV 0005											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
25/07/06	22,63	0,39	23,31	0,39	23,62	0,40	23,29	0,40	23,75	0,40	21,95	0,51
26/07/06	22,67	0,41	23,15	0,39	23,57	0,40	23,21	0,39	23,56	0,40	21,46	0,52
02/08/06	22,78	0,39	23,38	0,39	23,72	0,40	23,37	0,39	23,69	0,40	21,65	0,57
03/08/06	22,79	0,38	23,25	0,38	23,68	0,39	23,30	0,39	23,63	0,39	21,63	0,43
06/09/06	22,83	0,39	23,42	0,41	23,76	0,41	23,39	0,41	23,72	0,41	21,74	0,48
07/09/06	22,78	0,38	23,07	0,38	23,70	0,39	23,28	0,39	23,62	0,40	21,28	0,49
11/09/06	23,11	0,40	23,46	0,42	24,01	0,41	23,55	0,41	23,84	0,41	21,22	0,45
12/09/06	22,73	0,38	23,20	0,39	23,60	0,40	23,14	0,39	23,46	0,39	21,20	0,40
13/09/06	22,58	0,38	22,93	0,38	23,46	0,39	23,00	0,38	23,30	0,38	20,92	0,37

(mano-détendeur prêté par l'EMD ■ Mano-détendeur boule ■)

(les valeurs sont exprimées en nmol/mol)

	Dichlorométhane	Dichloroéthane	Benzène	Trichloréthylène	Tétrachloréthylène	Styrène
Moyenne Analytique (μmol/mol)	22,77	23,24	23,68	23,28	23,62	21,45
Ecart-type analytique (%)	0,67	0,75	0,65	0,67	0,69	1,50
Concentration gravi (μmol/mol)	22,66	23,64	23,57	22,94	23,64	23,42
Incertitude gravi (μmol/mol)	0,40	0,41	0,41	0,40	0,41	0,41
Ecart entre Conc. anal et Conc. gravi (%)	0,47	-1,69	0,47	1,49	-0,09	-8,41

Tableau 33 : Stabilité dans le temps du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 en utilisant le mélange gazeux COV 0007 pour étalonner le chromatographe

Ces valeurs sont représentées sur les graphes ci-après.

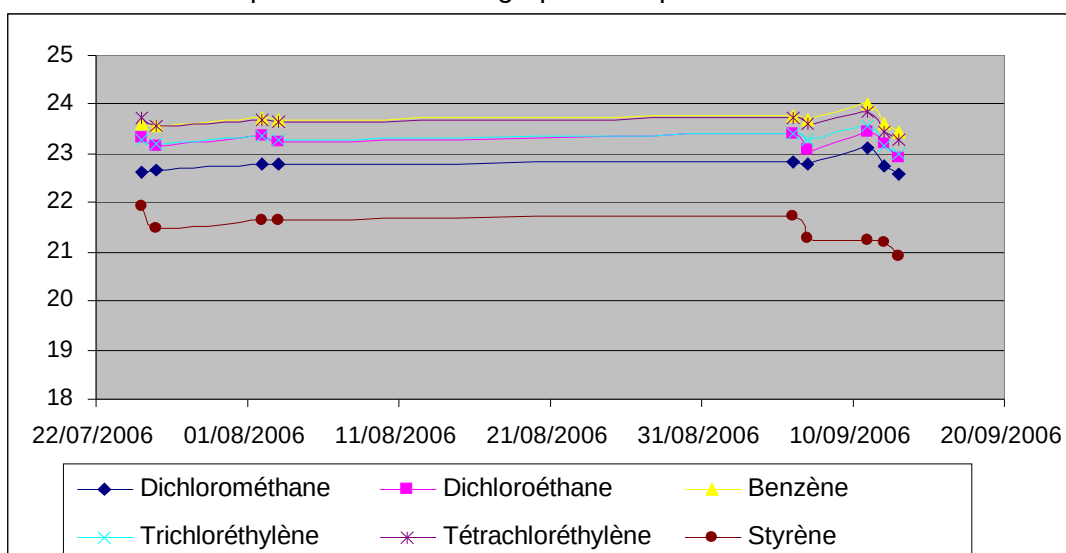


Figure 29 : Représentation de la stabilité dans le temps du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 en utilisant le mélange gazeux COV 0007 pour étalonner le chromatographe (les valeurs sont exprimées en nmol/mol)

Les résultats montrent que :

- ü Les concentrations restent assez dispersées pour l'ensemble des composés ;
- ü Le fort écart entre les concentrations gravimétriques et analytiques se confirme pour le dichloroéthane et le styrène,
- ü L'évolution des concentrations au cours du temps se confirment pour le dichloroéthane et le styrène.

De plus, les essais montrent que les mano-détendeurs sont fortement déconseillés pour ce genre de composés : dérive, effet mémoire et pollution.

Au vu de ces résultats, il semble que la procédure qui consiste à comparer entre eux des mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à basse concentration (20 nmol/mol) ne soit pas applicable, car les concentrations de ces mélanges gazeux semblent évoluer au cours du temps et pas forcément de la même manière.

Par conséquent, il a été décidé de mettre en place une autre procédure qui consiste à étalonner ces mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à basse concentration avec des mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à haute concentration stables dans le temps (cf. précédemment) dilué de façon dynamique.

Cette procédure permettra également de confirmer ou non la fiabilité de la méthode d'analyse en basse concentration.

5.9.2. Description de la procédure d'étalonnage par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique haute concentration

Parallèlement aux essais réalisés précédemment, des essais ont été effectués dans l'objectif de développer une méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de COV toxiques à basse concentration avec des mélanges gazeux de référence gravimétriques de COV toxiques à haute concentration.

Initialement, la méthode devait être développée en diluant un mélange gazeux de référence gravimétrique de COV toxiques à haute concentration avec un nouveau diluteur type 146 (TEI) distribué par la société MEGATEC.

Cependant, le nouveau générateur réceptionné en juillet 2006 a présenté des dysfonctionnements qui n'ont pas permis de l'utiliser immédiatement, puisqu'il a dû être renvoyé chez le fabricant (cf. étude LNE/LCSQA « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2006).

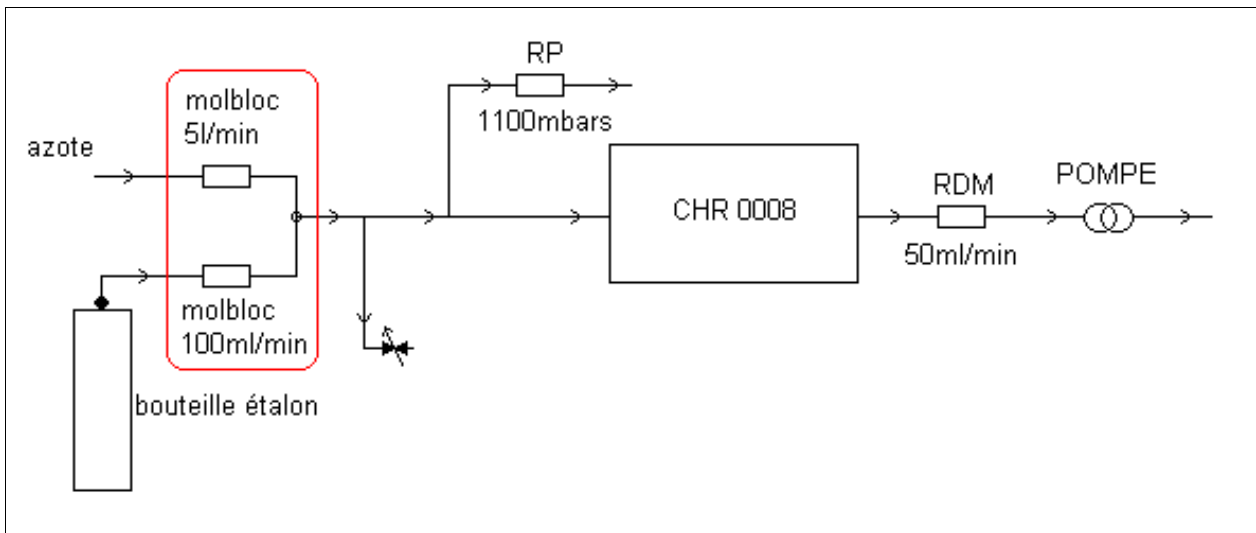
Par conséquent, il a été décidé de réaliser des premiers essais de dilution avec des débitmètres de dilution type Molbox.

Les essais effectués sont décrits ci-après.

5.9.2.1. Description de la méthode

ü Etalonnage du chromatographe

- Schéma



**Figure 30 : Etalonnage des mélanges gazeux basse concentration
(Etalonnage du chromatographe)**

- Montage

L'unité de dilution est composée de deux débitmètres de précision (Molbloc), de leur boîtier électronique et d'un mélangeur.

- Mode opératoire et observations

Un mélange gazeux de référence dynamique est généré par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$. Ce mélange gazeux est ensuite injecté dans le chromatographe, pour pouvoir l'étalonner.

Pour vérifier l'homogénéité du mélange gazeux dynamique, l'essai est effectué sur une nuit entière.

Les surfaces se stabilisent très rapidement, mais on observe une légère dérive au cours du temps. Celle-ci n'est pas significative et peut être due à une modification des débits gazeux.

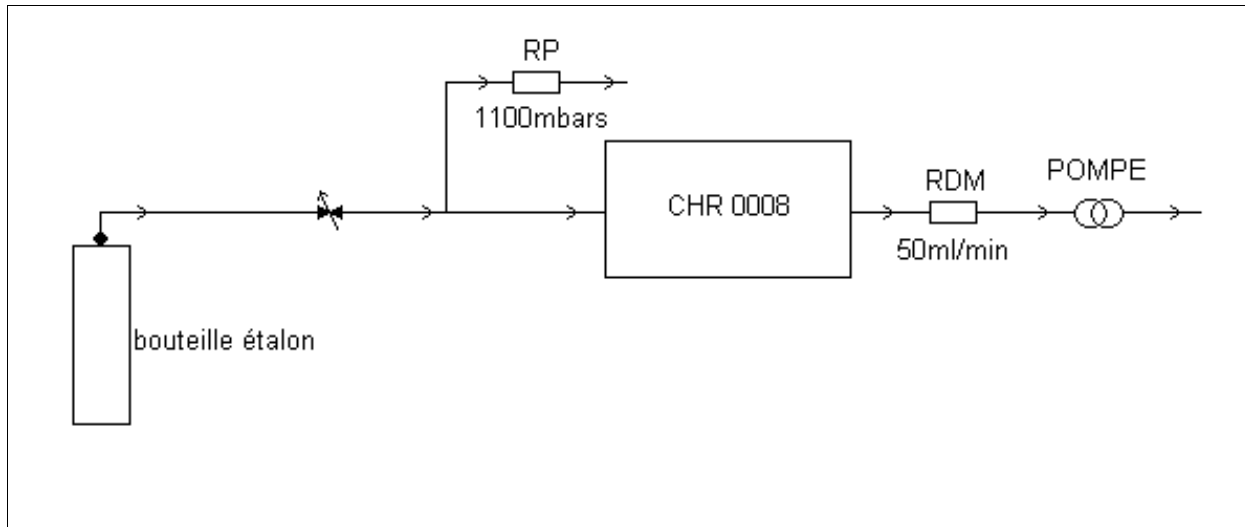
Après cette stabilisation du mélange gazeux dynamique, il est nécessaire de relever les débits au moment des collectes. Le but est d'associer la concentration moyenne de dilution à celle des surfaces intégrées.

Il est recommandé d'avoir au moins 5 valeurs pour prendre en compte la répétabilité de la méthode.

Par ailleurs, l'étalon est composé de deux éléments : la bouteille haute concentration, dont les teneurs sont connues, et de l'azote N60 du réseau de distribution du laboratoire. Cela requiert que ce gaz de complément soit également analysé, afin de vérifier s'il contient les composés recherchés.

Analyse de l'échantillon :

- Schéma



**Figure 31 : Etalonnage des mélanges gazeux basse concentration
(Injection du mélange gazeux à titrer)**

- Mode opératoire et observations

Après étalonnage du chromatographe, le mélange gazeux à analyser est injecté. Comme pour l'étalon, les surfaces chromatographiques se stabilisent rapidement. Toutefois, pour le styrène, elles ont une légère tendance à augmenter, d'où un plus grand nombre d'analyses effectuées.

Analyse du gaz de complément

L'analyse de l'azote N60 montre que les concentrations en COV toxiques sont très faibles dans ce gaz de complément (cf. Annexe 2). Les calculs sont donc effectués sans tenir compte des surfaces chromatographiques mesurées pour les COV toxiques dans le gaz de complément.

Détermination de la concentration du mélange gazeux à titrer

La concentration moyenne en composé A du mélange gazeux à titrer est obtenue en utilisant la formule suivante :

$$\bar{C}_{\text{lue}} = \bar{C}_{\text{réf}} \times \left(\frac{\bar{S}_A}{\bar{S}_E} \right) \text{ pour chacun des composés}$$

Avec : $\bar{S}_E$ la surface moyenne du pic chromatographique du composé A pour le mélange gazeux dynamique de référence,

$\bar{S}_A$ la surface moyenne du pic chromatographique du composé A pour le mélange gazeux à titrer,

$\bar{C}_{\text{réf}}$ la concentration moyenne du mélange gazeux dynamique de référence en composé A.

5.9.2.2. Reproductibilité de la méthode

La reproductibilité de la méthode a consisté à titrer le mélange gazeux COV 0006 plusieurs fois sur différentes journées.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Composé	Concentration analytique (en nmol/mol)					Concentration gravimétrique (en nmol/mol)	Ecart relatif entre les concentrations analytiques et gravimétriques (en %)
	27/06/2006	04/07/2006	05/07/2006	Moyenne	Ecart-type de reproductibilité (%)		
Dichlorométhane	22,981	23,038	23,035	23,018	0,14	23,18	-0,7
1-2 Dichloroéthane	22,166	22,166	22,215	22,182	0,13	23,76	-6,6
Benzène	23,575	23,649	23,643	23,622	0,17	23,71	-0,4
Trichloroéthylène	23,107	23,191	23,185	23,161	0,20	23,41	-1,1
Tétrachloroéthylène	23,675	23,775	23,744	23,731	0,22	23,58	0,6
Styrène	18,499	18,47	18,687	18,552	0,64	23,13	-19,8

Tableau 34 : Estimation de la reproductibilité dans le temps de la méthode de mesure et comparaison des concentrations analytiques et gravimétriques du mélange gazeux COV 0006

Les résultats montrent que la méthode d'étalonnage qui consiste à titrer les mélanges gazeux à 20 nmol/mol par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 1 μ mol/mol est reproductible.

5.9.3. Conclusion

Les résultats montrent que :

- ü La baisse de concentration pour le dichloroéthane et le styrène dans les mélanges gazeux à 20 nmol/mol au cours du temps est confirmée;
- ü Pour les autres composés (Dichlorométhane, benzène, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène), les écarts entre les concentrations gravimétrique et analytique sont de l'ordre de 1 % selon le composé;
- ü L'étalonnage par dilution semble plus fiable compte tenu de la stabilité du mélange gazeux de référence gravimétrique à 1 μ mol/mol, mais aussi au regard de la reproductibilité de la méthode.

D'après les résultats, le mélange gazeux COV 0005 semble être le mélange gazeux à 20 nmol/mol le plus stable dans le temps.

Par conséquent, il a été utilisé pour effectuer des rotations entre l'Ecole des Mines de Douai et le LNE afin de vérifier la justesse et la stabilité dans le temps de ce mélange gazeux.

Les résultats sont reportés dans l'étude "Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage" de Novembre 2006.

5.10. CONCLUSION

Les résultats obtenus en 2005 et en 2006 montrent que :

- ü Les concentrations en dichlorométhane, en dichloroéthane, en benzène, en trichloroéthylène, en tétrachloroéthylène et en styrène des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ restent stables sur un an ;
- ü Les concentrations des mélanges gazeux à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ préparés par le LNE et par le NPL ne sont pas significativement différentes, ce qui montre une bonne justesse des mélanges gazeux préparés par le LNE.

Par contre, les concentrations principalement en dichloroéthane et en styrène des mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 20 nmol/mol évoluent sur un an.

Par conséquent, ces conclusions ont conduit à définir une nouvelle méthode d'étalonnage à mettre en œuvre pour titrer les mélanges gazeux basse concentration, à savoir :

- ü Génération d'un mélange gazeux dynamique basse concentration (quelques nmol/mol) à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ préparés par le LNE/LCSQA et dont la stabilité a été prouvée sur un an,
- ü Etalonnage du chromatographe en phase gazeuse avec ce mélange gazeux dynamique basse concentration,
- ü Injection et analyse du mélange gazeux du commerce à titrer,
- ü Calcul de la concentration du mélange gazeux du commerce à titrer à partir des surfaces chromatographiques et de la concentration du mélange gazeux dynamique basse concentration.

En conclusion, ***cette étude a permis de confirmer le potentiel technique du LNE/LCSQA en matière de préparation de mélanges gazeux complexes et de montrer la fiabilité et la robustesse de la méthode d'analyse développée pour six composés organiques volatils toxiques.***

6. ANNEXES

6.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2006

Assurance qualité

Programme permanent

MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE

1. OBJECTIF

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et COV (benzène, toluène, xylènes) afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

2. ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

2.1. ETUDES ANTERIEURES

Le LNE a développé des étalons de référence pour les composés NO, CO et BTX (benzène, toluène et o-xylène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques sont ensuite dilués par voie dynamique pour pouvoir raccorder les mélanges gazeux des AASQA.

2.2. TRAVAUX PROPOSES POUR 2006

2.2.1. Maintien

Pour 2006, dans le cadre du maintien des étalons de référence, le LNE propose de continuer à :

- ü Préparer et à valider des mélanges gazeux de référence gravimétriques pour des composés tels que le NO, le CO, les BTX (benzène, toluène et o-xylène)... pour réaliser les étalonnages prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage,
- ü Analyser les impuretés majeures dans les composés purs (NO, air, azote...) utilisés pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- ü Maintenir la rampe de fabrication des mélanges gazeux, ce qui comprend l'étalonnage des matériels mis en œuvre lors de la préparation de ces mélanges gazeux (Etalonnage des capteurs de pression, des capteurs de température, des masses étalons...) et la réalisation de maintenances périodiques des matériels (ex : maintenance des pompes à vide...).

2.2.2. Amélioration

Pour 2006, le LNE propose de :

- ü Reconsidérer la conception de l'actuelle rampe de fabrication dans le but de pouvoir à terme diminuer le temps de fabrication des mélanges gravimétriques ; différentes solutions seront envisagées :
 - Limiter le nombre de raccords dans la rampe de fabrication,
 - Raccourcir la longueur des tubes dans la rampe de fabrication,
 - Mettre en place un dispositif indépendant pour réaliser le vide dans les bouteilles de gaz (actuellement, la même rampe de fabrication sert à faire le vide dans les bouteilles de gaz et à fabriquer les mélanges gravimétriques).
- ü Reconsidérer la procédure technique actuellement mise en œuvre pour la fabrication des mélanges gravimétriques afin de se conformer à la norme internationale ISO 6142, et ceci en même temps que nos homologues étrangers.

3. ETALONS DE REFERENCE GENERES PAR PERMEATION

3.1. ETUDES ANTERIEURES

Le LNE a développé des étalons de référence pour des composés tels que le NO₂, le SO₂... qui sont des mélanges gazeux de référence générés par perméation.

Ces mélanges gazeux de référence générés par perméation sont ensuite utilisés pour pouvoir raccorder les mélanges gazeux des AASQA.

3.2. TRAVAUX PROPOSES POUR 2006

3.2.1. Maintien

Pour 2006, dans le cadre du maintien des étalons de référence, le LNE propose de continuer à :

- ü Réaliser la pesée mensuelle des tubes à perméation pour déterminer leur débit de perméation,
- ü Vérifier de façon hebdomadaire le bon fonctionnement des tubes à perméation en les comparant à d'autres tubes à perméation (Tubes classiques pesés tous les mois ou tube de la balance à suspension électromagnétique).

3.2.2. Amélioration

Deux balances à suspension électromagnétique sont actuellement utilisées pour générer des mélanges gazeux dynamiques de SO₂ et de NO₂ par perméation. Toutefois, les essais effectués ont montré que ces systèmes étaient très sensibles aux perturbations induites par l'environnement.

Par conséquent, pour 2006, le LNE propose de mettre en place des enceintes de protection thermique pour isoler les balances à suspension électromagnétique des perturbations résultant de l'environnement (fluctuations de la température, courants d'air...).

De plus, grâce à cette amélioration, il sera possible d'assurer la traçabilité en masse des balances à suspension électromagnétique lors de la génération par perméation des mélanges gazeux dynamiques de SO₂ et de NO₂.

4. ETALONS DE REFERENCE O₃

4.1. ETUDES ANTERIEURES

Le LNE a mis en place un étalon de référence pour l'ozone qui est un photomètre de référence du NIST.

Ce photomètre de référence NIST (SRP-24) est utilisé pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

4.2. TRAVAUX PROPOSES POUR 2006

Pour 2006, le LNE propose de continuer à maintenir le photomètre de référence NIST.

Toutefois, le LNE ne dispose que d'un seul photomètre qui depuis quelques mois présente des dysfonctionnements (Lampe...).

Par conséquent, pour préserver les étalonnages en ozone, le LNE propose de mettre en place et de valider un nouveau photomètre de référence pour la mesure de l'ozone (Installation de l'appareil, stage de formation, prise en mains du logiciel, validation des mesures par rapport à l'ancien photomètre de référence...).

5. COLLABORATION

- ü MEDD, ADEME
- ü Fabricants

6. DUREE DES TRAVAUX

Ceci s'inscrit dans une activité permanente de veille et d'amélioration des étalons de référence.

7. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- ü Christophe Sutour (coordinateur)
- ü Ana Surget, Jean-Pierre Kosinski, Jérôme Couette

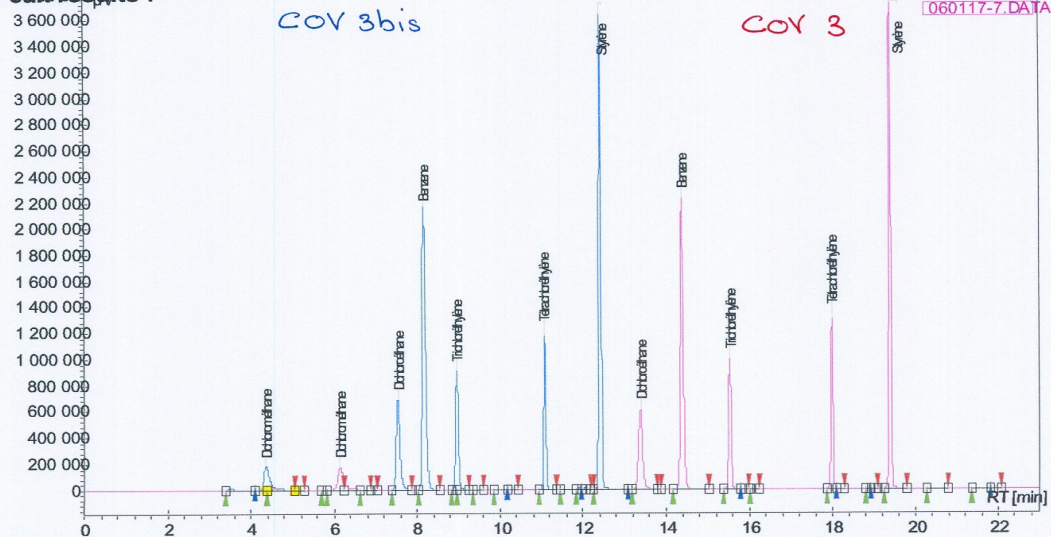
6.2. ANNEXE 2 : EXEMPLES DE CHROMATOGRAMMES

Chromatogram : 060117-7_channel1

System : GC3800
Method : COV3
User : LNE

Acquired : 17/01/2006 11:35:20
Processed : 17/01/2006 11:58:26
Printed : 04/07/2006 16:13:49

Peak results :



060510-18.DATA [Front (FID)]

Name	Start	Time	End	Ret. time Offset	Quantity	Height	Area	Area %
	[Min]	[Min]	[Min]	[Min]	[ppb]	[μV]	[μV.Min]	[%]
Dichlorométhane	4.10	4.36	5.26	-0.04	2.732	180031.2	25874.3	3.985
Dichloroéthane	7.38	7.53	7.87	0.03	2.962	681944.0	65838.0	10.139
Benzene	8.01	8.15	8.54	-0.05	2.873	2165891.5	194991.8	30.030
Trichloréthylène	8.82	8.95	9.23	-0.05	2.842	905799.6	64125.3	9.876
Tétrachloréthylène	10.92	11.07	11.34	-0.03	2.877	1164294.4	66649.1	10.264
Styrène	12.25	12.41	13.06	0.01	2.820	3632011.1	231089.7	35.589
Total					17.105	8737414.7	649323.1	100.000

060117-7.DATA [Front (FID)]

Name	Start	Time	End	Ret. time Offset	Quantity	Height	Area	Area %
	[Min]	[Min]	[Min]	[Min]	[ppb]	[μV]	[μV.Min]	[%]
Dichlorométhane	5.81	6.14	6.88	-0.01	2.810	166573.9	26612.4	4.107
Dichloroéthane	13.16	13.38	13.86	0.03	2.996	600325.6	66598.0	10.277
Benzene	14.16	14.38	15.01	0.01	2.895	2218217.5	196543.4	30.331
Trichloréthylène	15.36	15.53	15.77	0.00	2.863	983537.2	64609.6	9.971
Tétrachloréthylène	17.88	17.98	18.09	0.00	2.881	1288063.9	66751.5	10.301
Styrène	19.25	19.39	19.77	0.01	2.759	3701511.1	226120.1	34.895
Total					17.206	8964874.4	648003.8	100.000

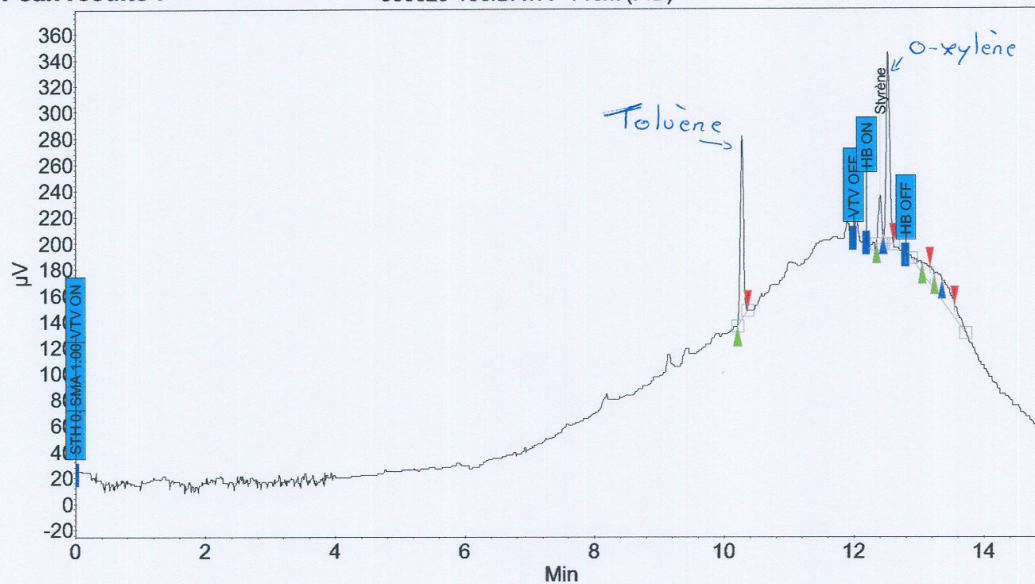
Chromatogram : 060626-150_channel1

System : GC3800
Method : COV3bis
User : LNE

Acquired : 28/06/2006 08:08:31
Processed : 28/06/2006 11:54:55
Printed : 06/07/2006 13:13:34

Peak results :

060626-150.DATA - Front (FID)



Name	Start	Time	End	Ret. time Offset	Quantity	Height	Area	Area %
	[Min]	[Min]	[Min]	[Min]	[ppb]	[μV]	[μV.Min]	[%]
Styrène	12.35	12.41	12.45	0.01	0.000	37.0	2.0	7.871
Total					0.000	371.2	25.7	100.000