

THEME 3

ETALONNAGE DES ANALYSEURS DE COV

Nadine LOCOGE, Agnès BORBON

ETALONNAGE DES ANALYSEURS

-  METHODE D 'ETALONNAGE
-  LES ETALONS DE REFERENCE NIST ET NPL
-  LES ETALONS BASSES TENEURS
-  LES ETALONS HAUTES TENEURS
-  CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

METHODES D'ETALONNAGE :

2 méthodes

✍ METHODE « PRATIQUE » :

- hyp : valeurs de concentrations certifiées par le fabricant sont **vraies**
- mise en œuvre :

$$K_{\text{pratique}, i} = C_{\text{certifiée}} / A_i \text{ (unité d'aire /ppb)}$$

- inconvénients : - si concentrations certifiées erronées : répercussion sur les coef. de réponse
 - absence des certains COV des mélanges étalons
- avantage : utilisables même si les conditions d'injection ne sont pas optimales (rétention incomplète, thermodégradation, thermodésorption incomplète) MAIS vérifier la proportionnalité

METHODES D'ETALONNAGE :

2 méthodes

✍ METHODE « THEORIQUE » :

- hyp : réponse du FID proportionnelle au nombre de carbone effectif
- mise en œuvre : détermination des coefficients de réponse théoriques relatifs à celui d'un composé de référence

$$K_{\text{théorique}, i} = K_{\text{référence}} * n_i / n_{\text{référence}} \text{ (unité d'aire /ppb)}$$

- inconvénient : - champ d'application limité des coef. de réponse théoriques (conditions d'injection obligatoirement optimisées)
- avantages : - utilisables même si les concentrations certifiées sont erronées (SAUF pour les composés choisis comme composés de référence)
 - applicables à des composés non présents dans le mélange gazeux étalon

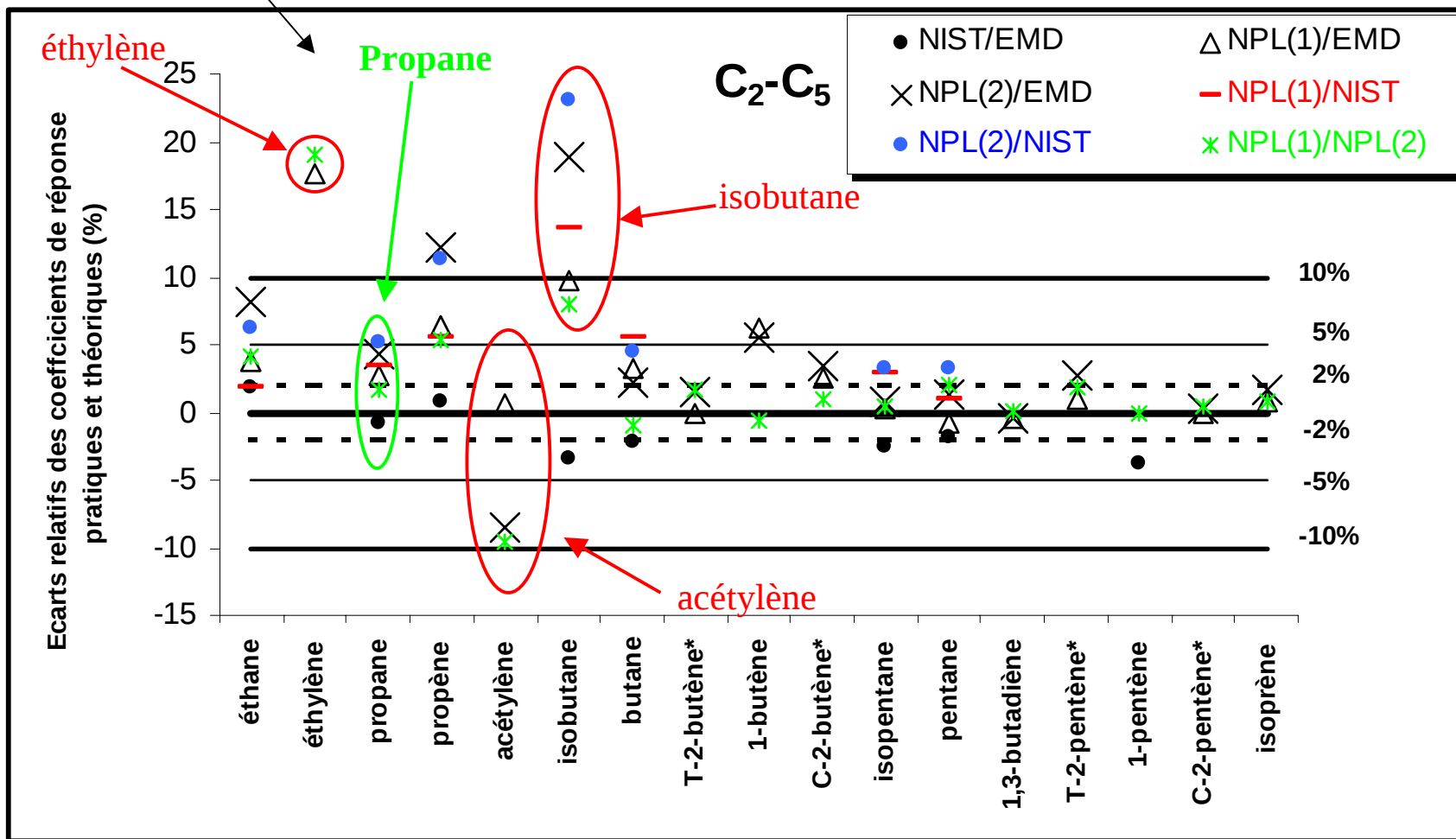
LES ETALONS DE REFERENCE

NIST ET NPL

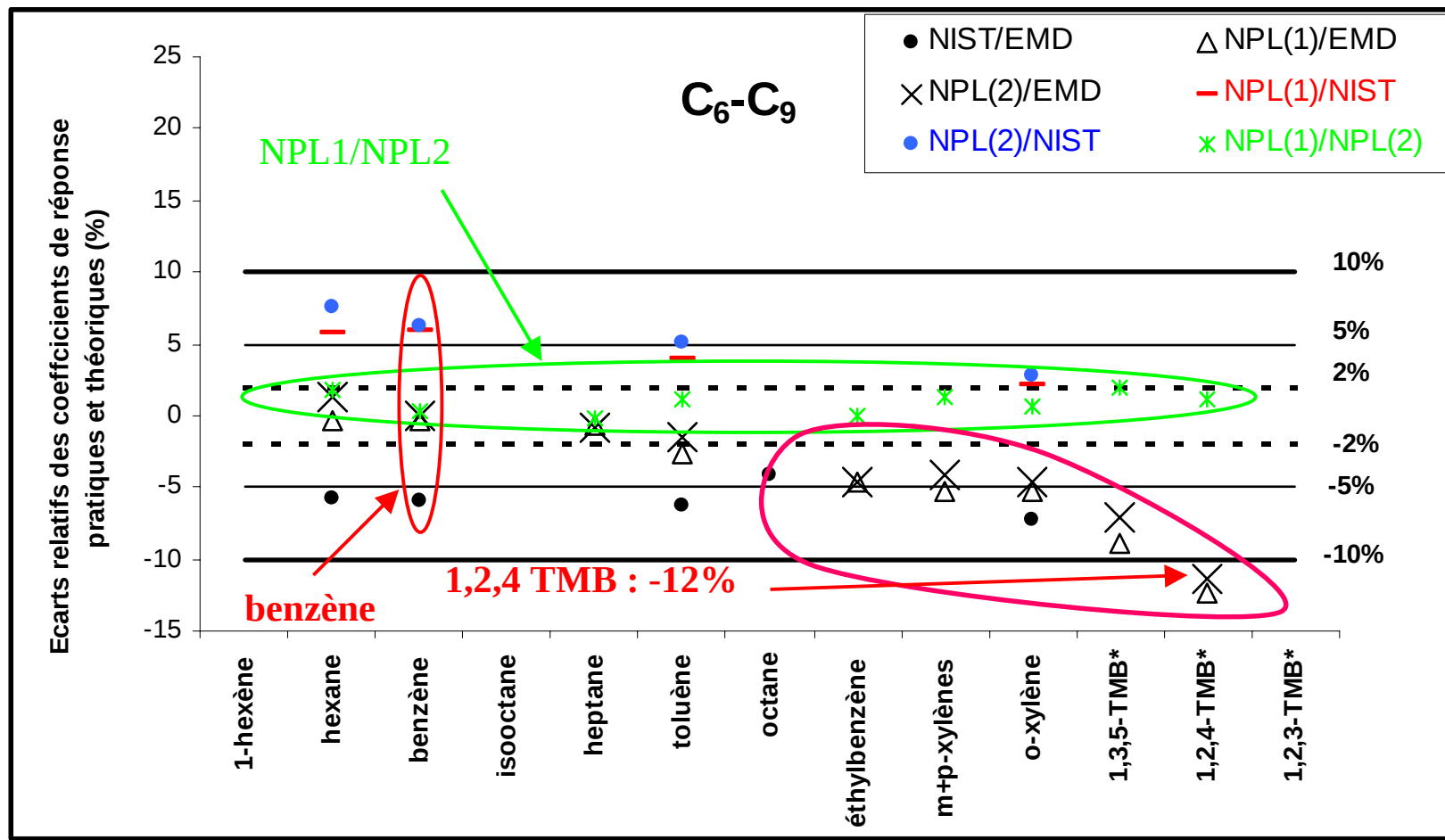
COMPARAISON DES ECARTS $K_{théorique}$ et $K_{pratique}$

NPL2/EMD : 42%

FRACTION C₂-C₅



FRACTION C₆-C₉



LES ETALONS DE REFERENCE NIST ET NPL

- FRACTION LEGERE : sauf quelques cas isolés, bonne concordance entre les $K_{théoriques}$ et $K_{pratiques}$
- FRACTION LOURDE :
 - ✓ Bonne concordance pour les composés en C6 et C7
 - ✓ Sous-estimation pour les composés à partir de C7
 - ✓ Écarts s'accroissant avec le nombre d'atomes de carbone : 2 hypothèses
 - ✓ Les écarts restent cependant raisonnables

MELANGES ETALONS BASSES TENEURS (ppb) : 2 fournisseurs

- ✍ Les mélanges gazeux étalons 31 COV d'Air Liquide :
 - Deux bouteilles appartenant à l'EMD
 - Une bouteille appartenant à ASCOPARG

- ✍ Les mélanges gazeux étalons 31 COV d'Air Products :
 - Une bouteille B50
 - Une bouteille B20

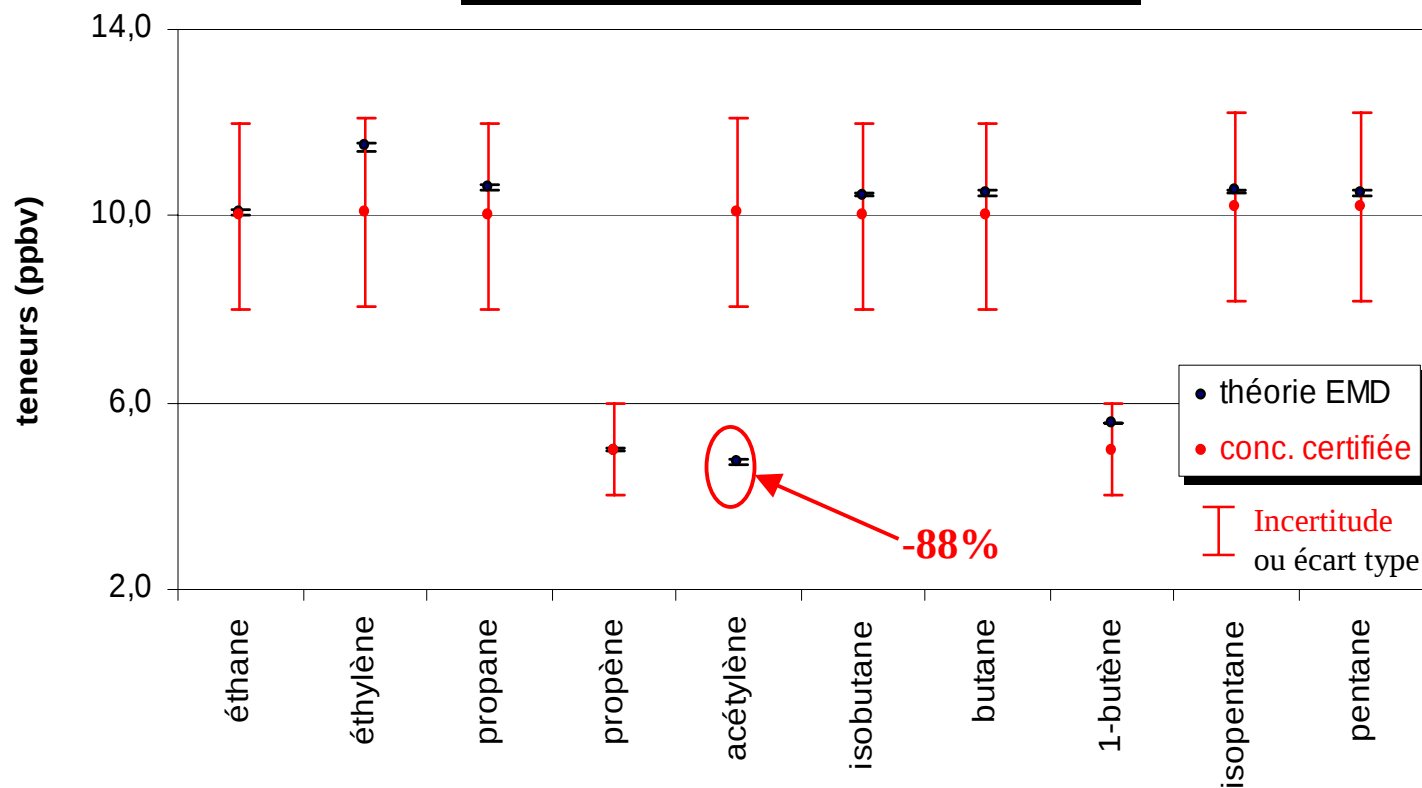
MELANGES ETALONS BASSES TENEURS (ppb)

Les mélanges gazeux étalons 31 COV d'Air Liquide

FRACTION C₂-C₅

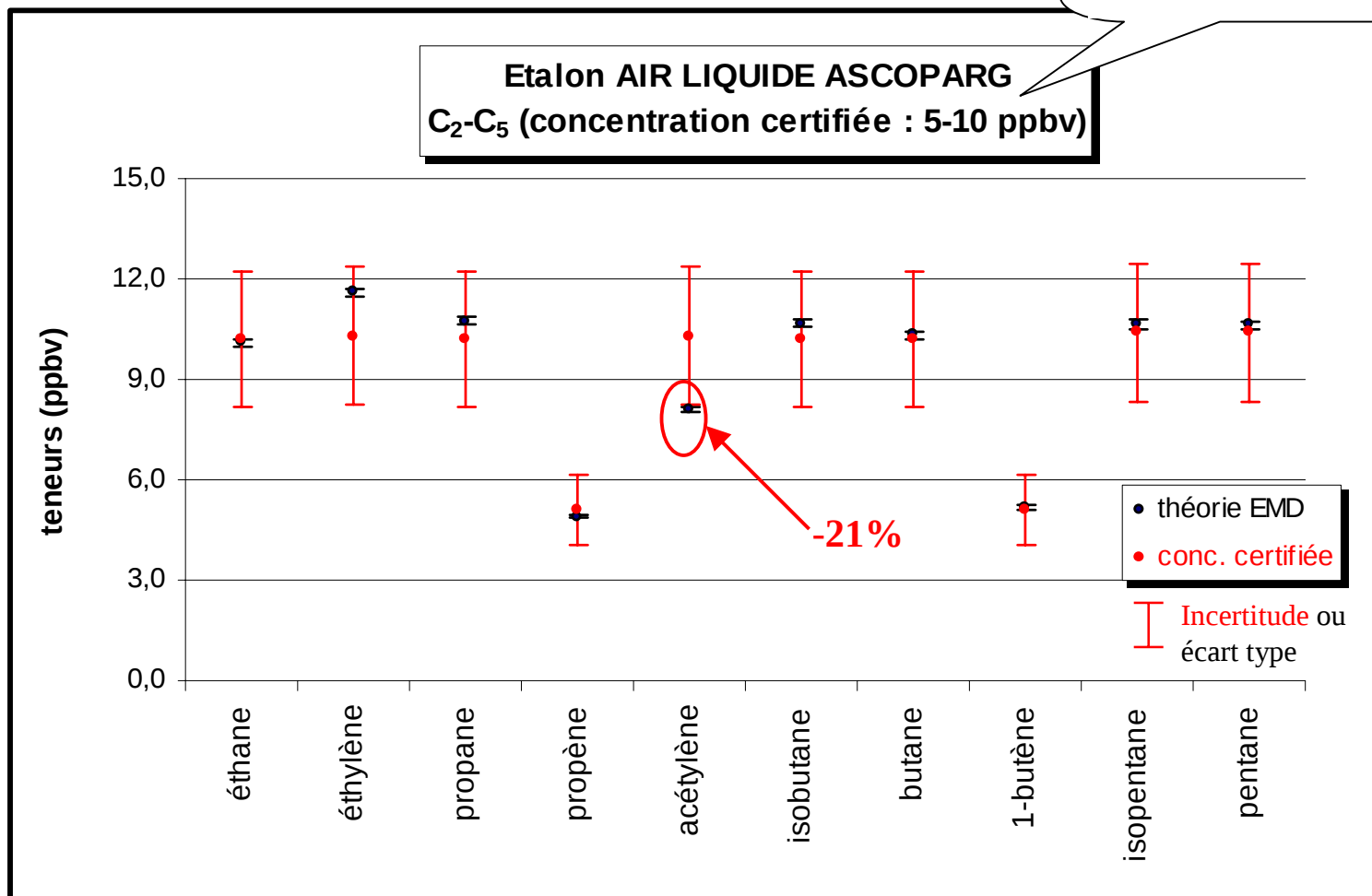
Concentrations
'fortes'

Etalon AIR LIQUIDE EMD (2)
C₂-C₅ (concentration certifiée : 5-10 ppbv)



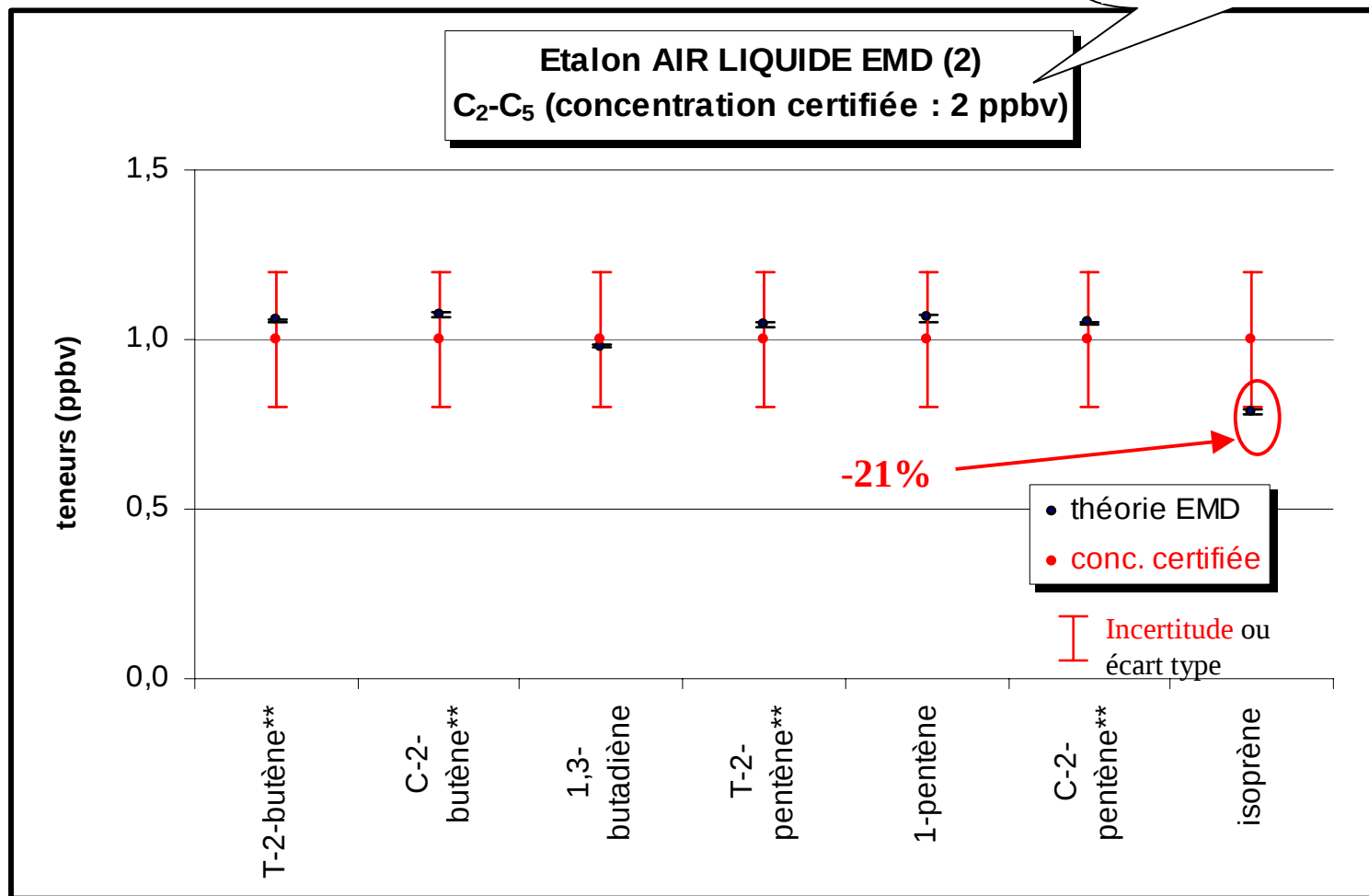
FRACTION C₂-C₅

Concentrations
'fortes'



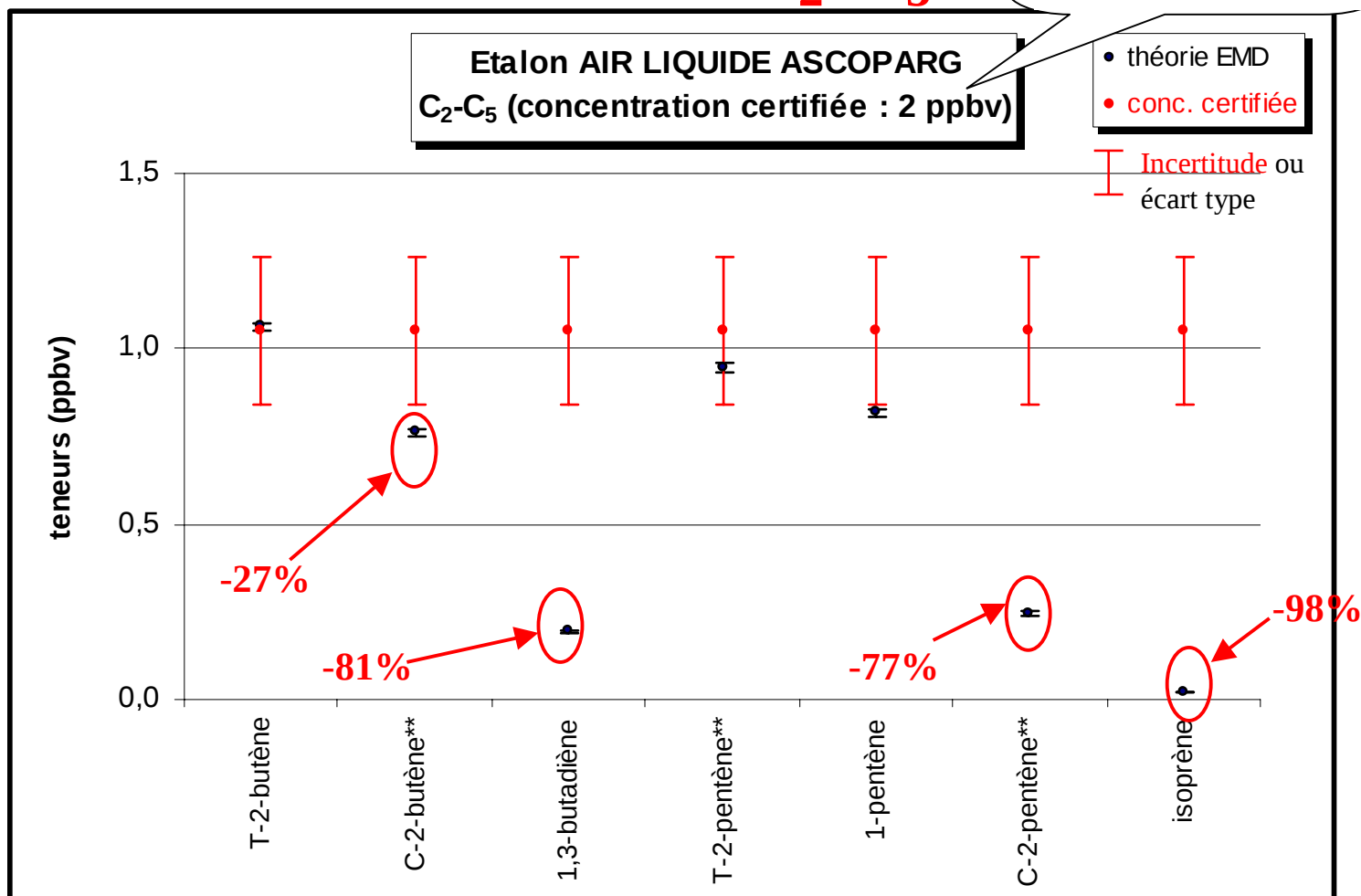
FRACTION C₂-C₅

Concentrations
'faibles'



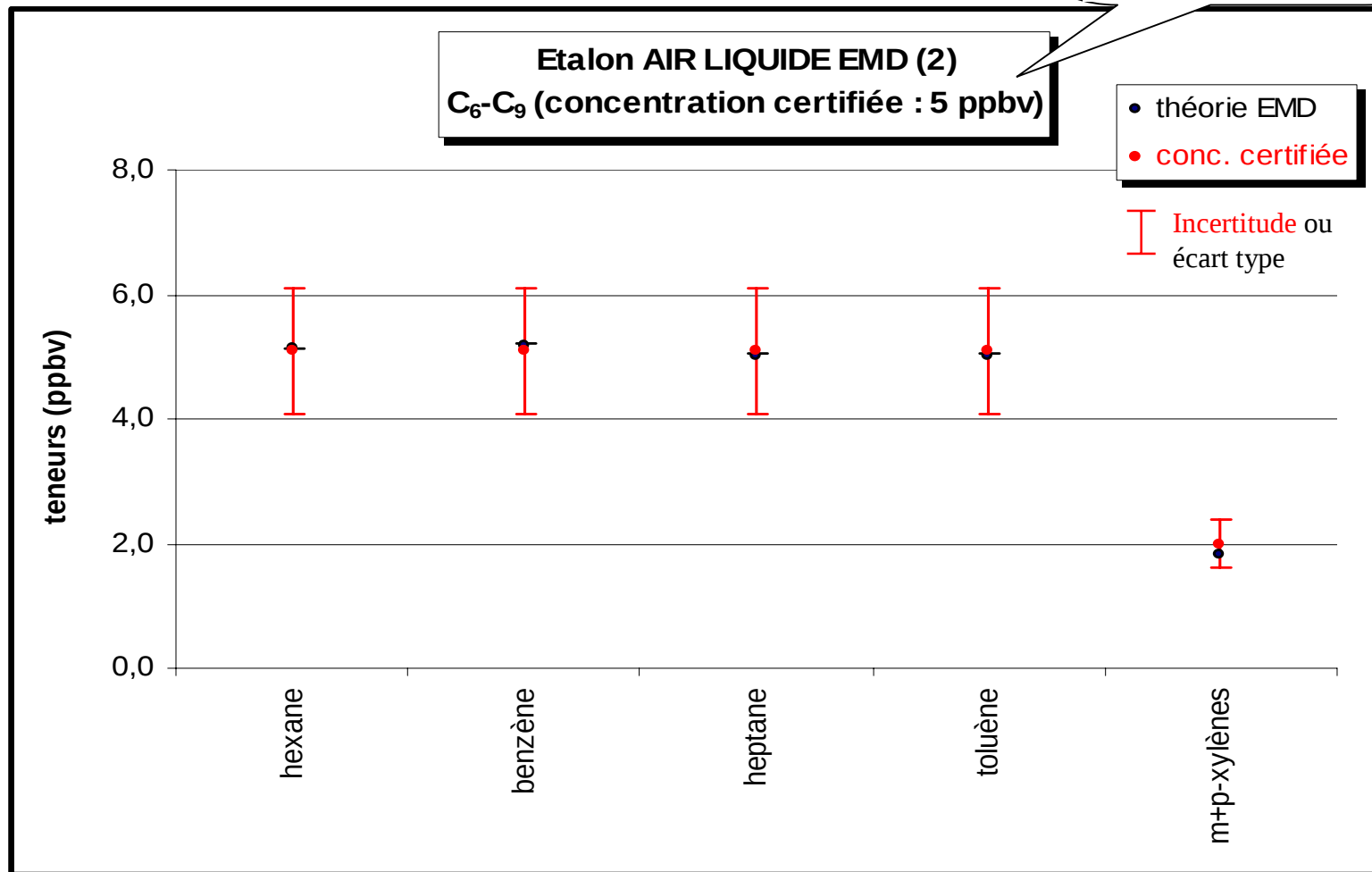
FRACTION C₂-C₅

Concentrations
'faibles'



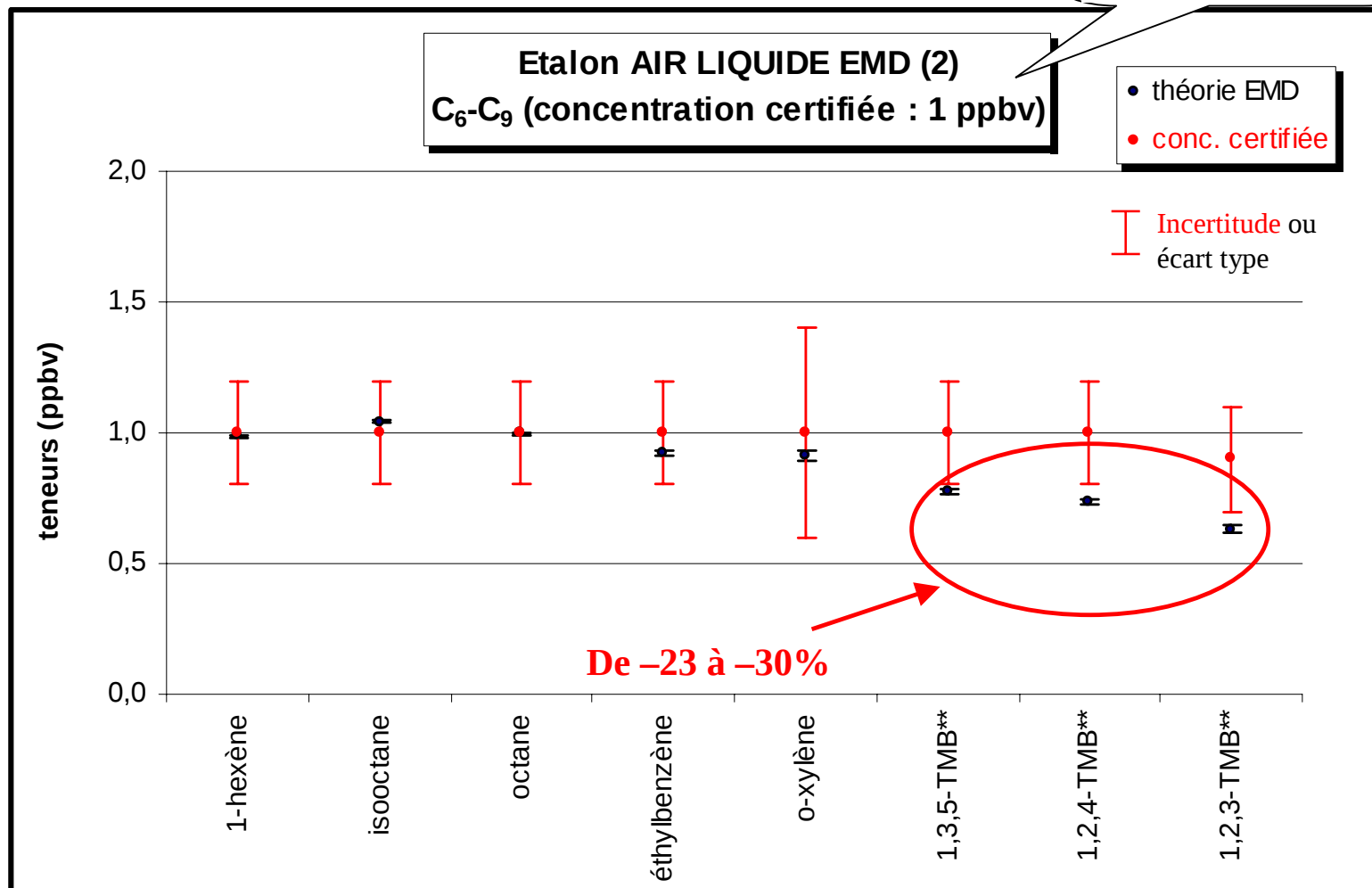
FRACTION C₆-C₉

Concentrations
'fortes'



FRACTION C₆-C₉

Concentrations
'faibles'



CONCLUSION : MELANGES AIR LIQUIDE

✍ Ecart :

- systématiques : acétylène, triméthyl benzènes
- aléatoires : cis-2-butène, 1-hexène, 1,3-butadiène

✍ disparités entre des mélanges gazeux étalon de caractéristiques équivalentes

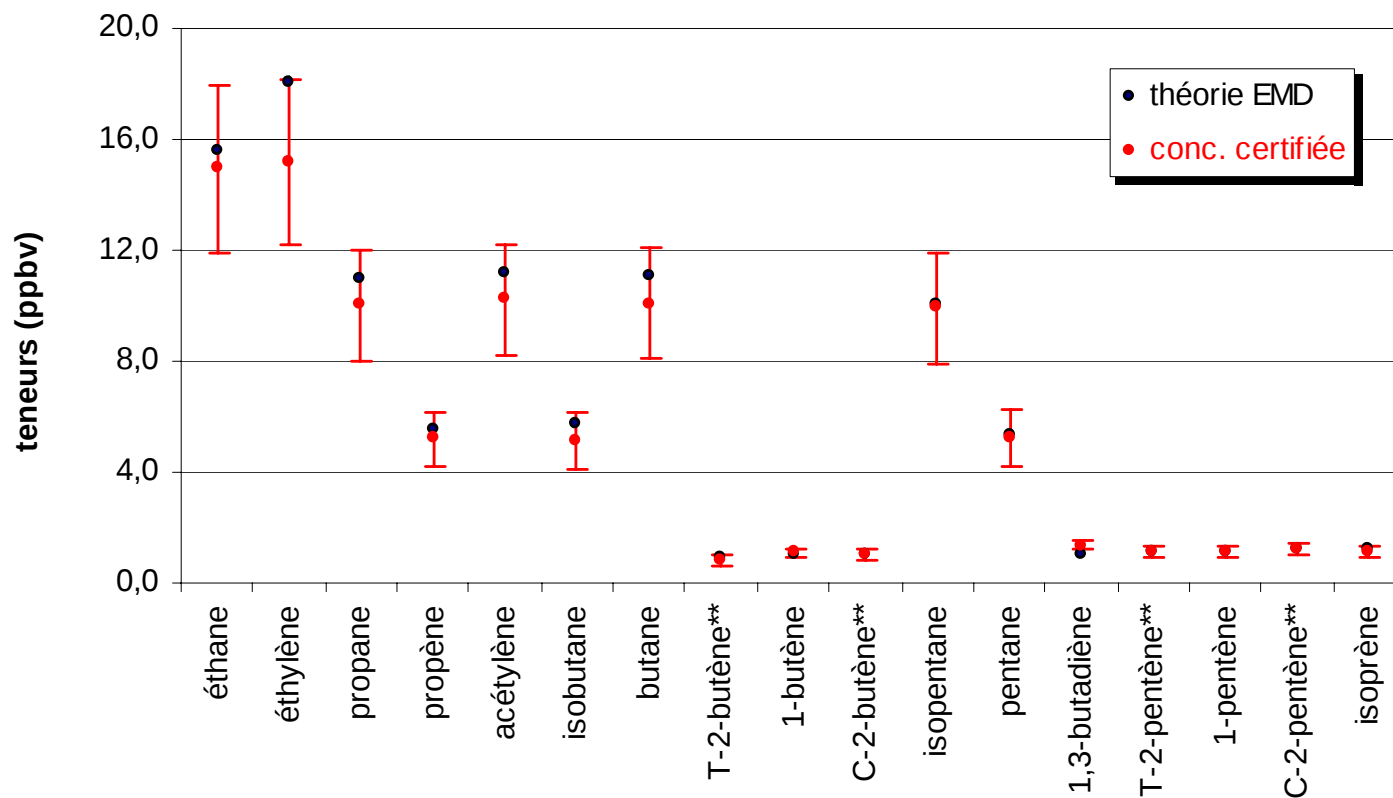
✍ limites à l'utilisation des coefficients de réponse pratiques

MELANGES ETALONS BASSES TENEURS (ppb)

Les mélanges gazeux étalons 31 COV d'Air Products

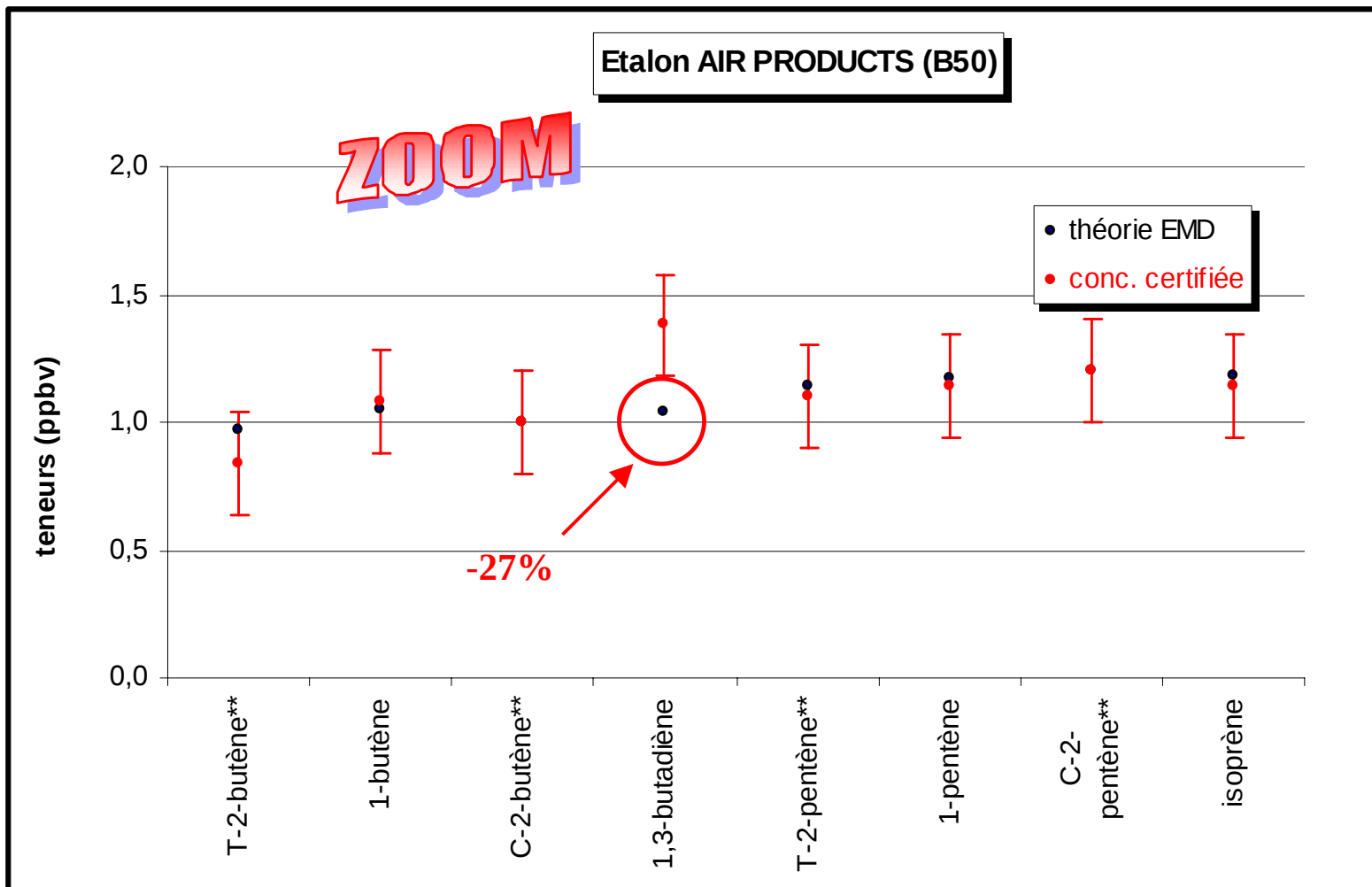
FRACTION C₂-C₅

Etalon AIR PRODUCTS (B50)

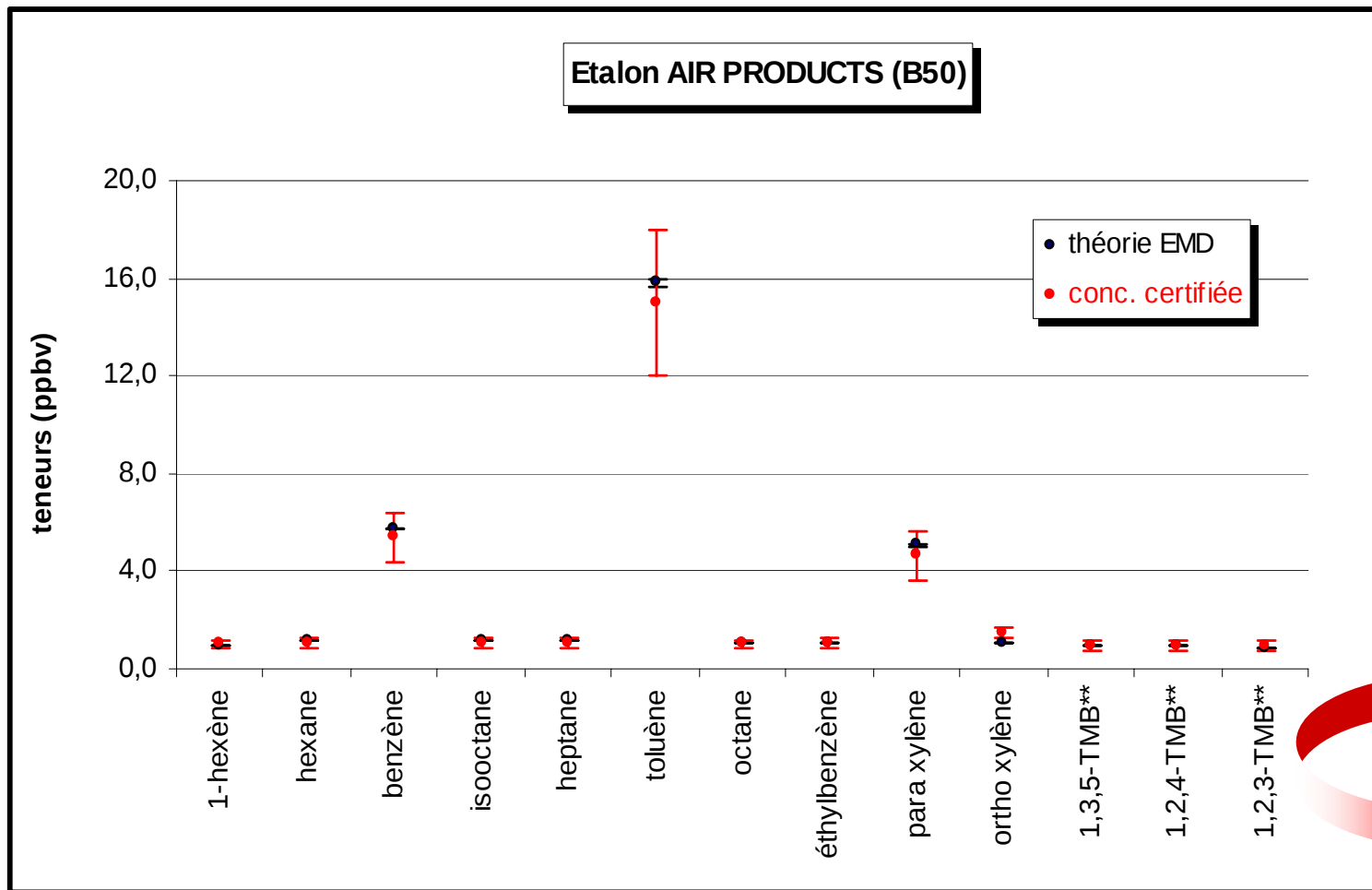


ZOOM

FRACTION C₂-C₅

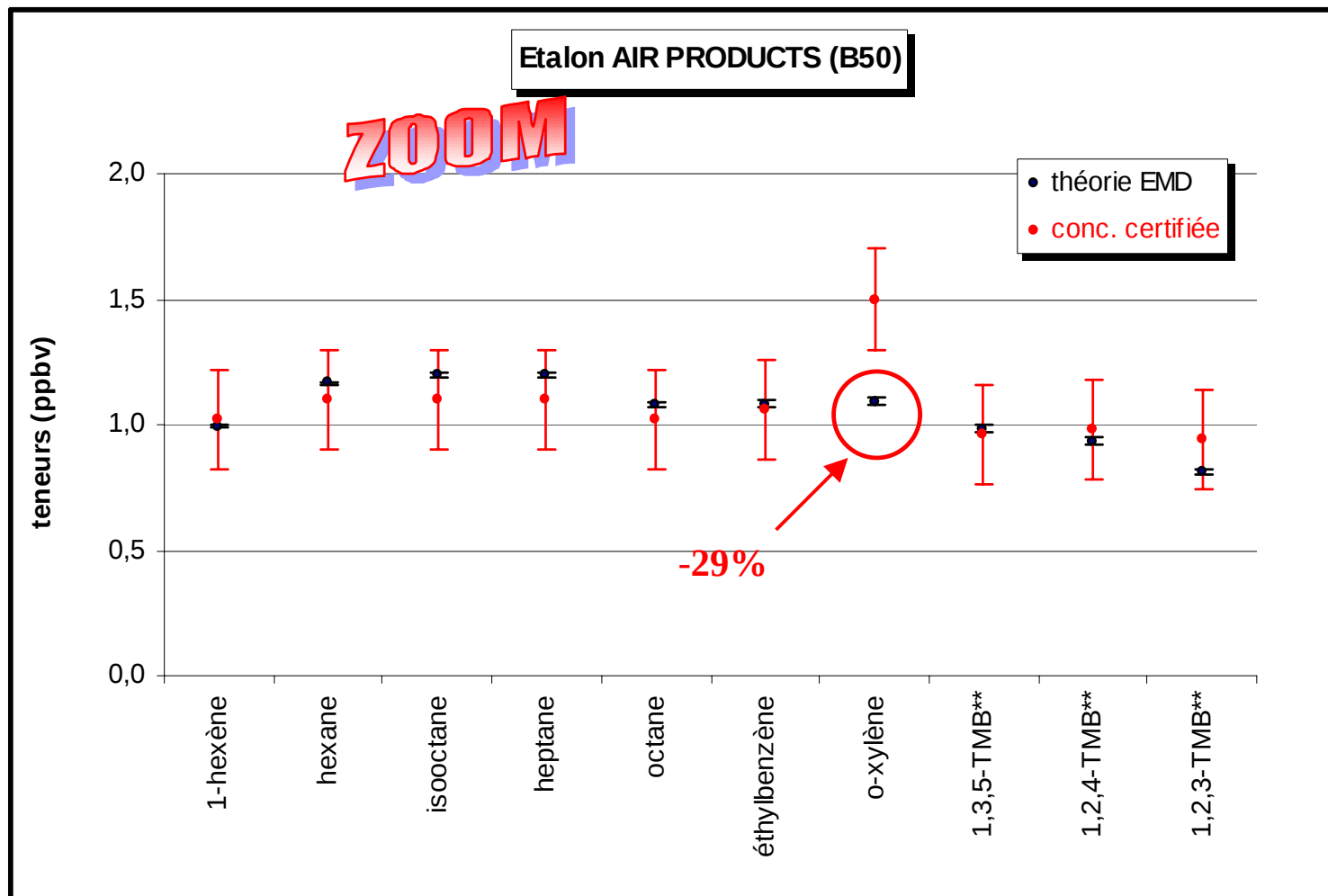


FRACTION C₆-C₉



ZOOM

FRACTION C₆-C₉



CONCLUSION : MELANGES AIR PRODUCTS (ppb)

Ecarts :

- bonne concordance entre conc. EMD (théorie) et conc. certifiées (quelle que soit la gamme de concentrations)
- écarts isolés et systématiques (O-xylène et 1,3-butadiène)

fraction légère :

- entre 0,17% et 19%
- 1,3-butadiène : - 27%

fraction lourde :

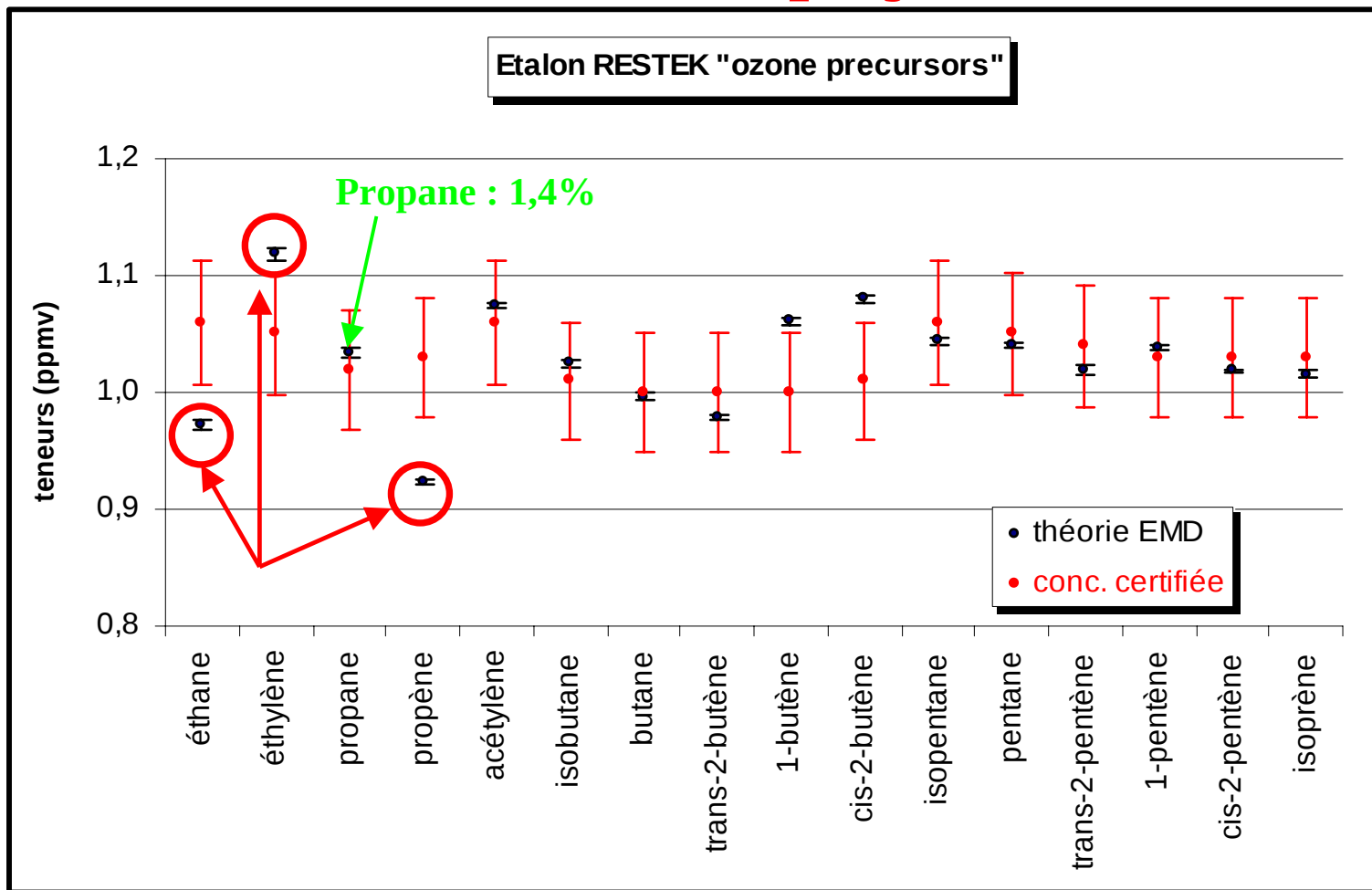
- entre : 0,31% et 17%
- ortho-xylène : - 29%

MELANGES ETALONS HAUTES TENEURS (ppm)

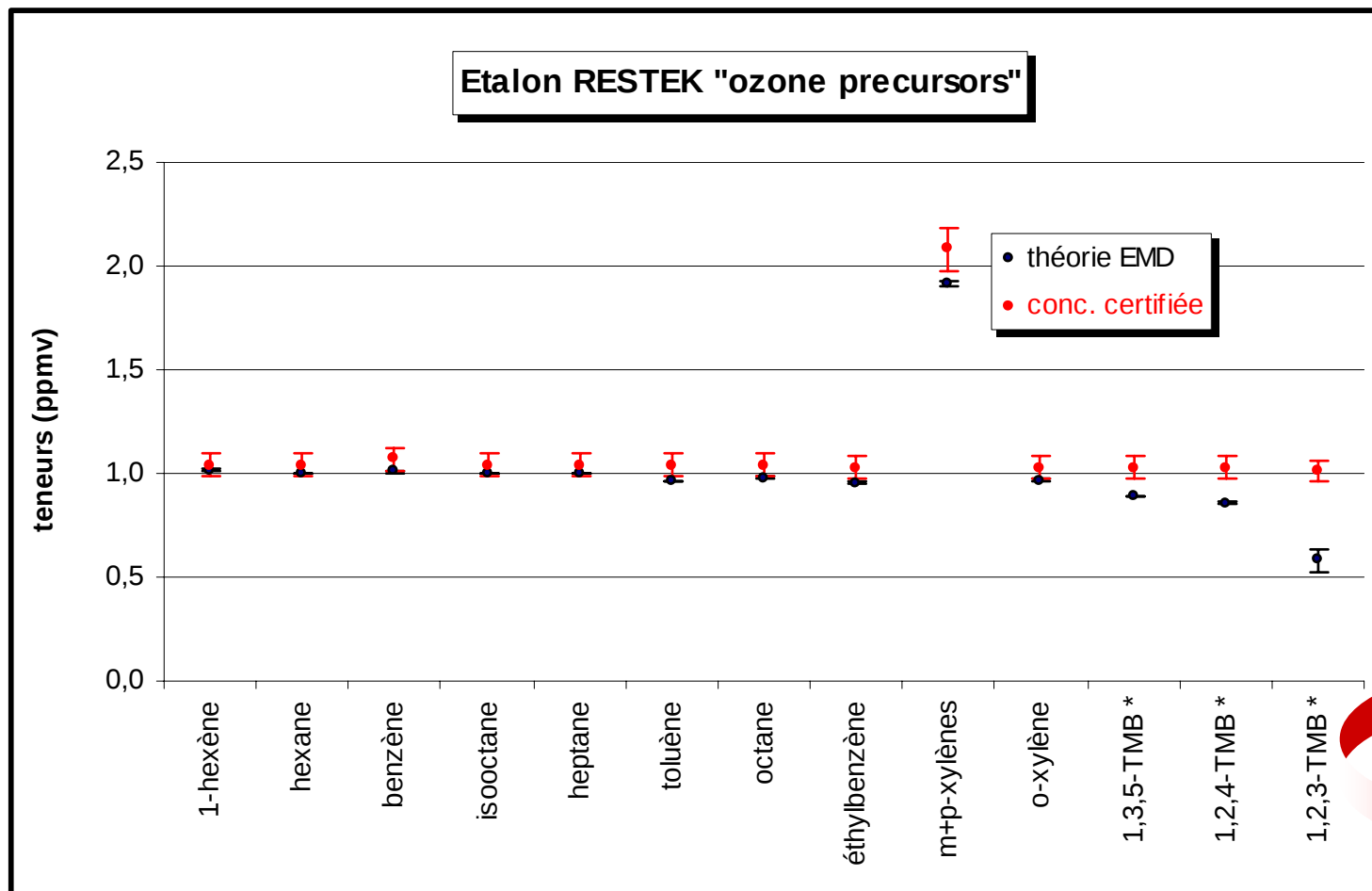
Mélanges gazeux étalons américains :

- Restek
- Spectras gases
- Matheson
- Scott

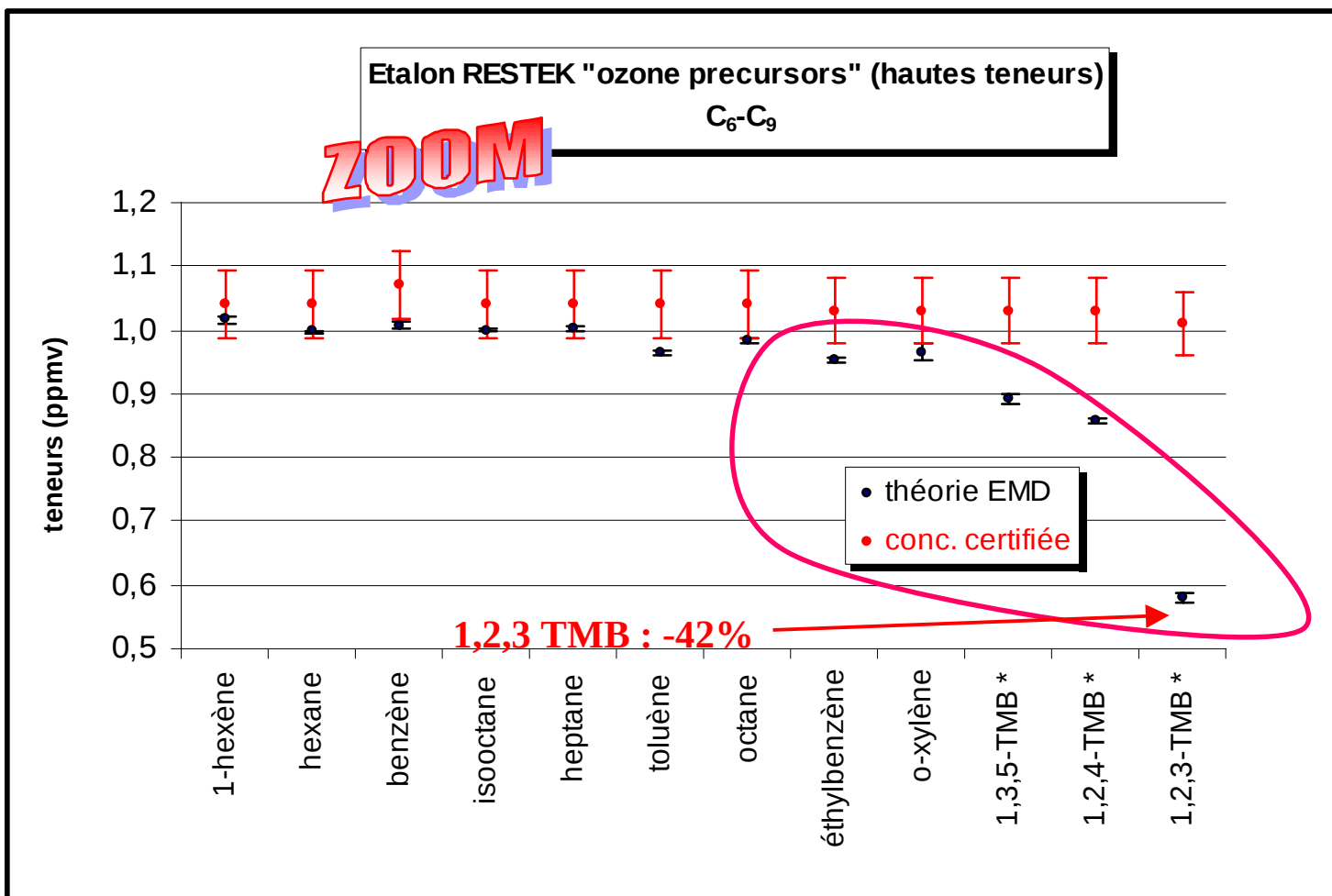
FRACTION C₂-C₅



FRACTION C₆-C₉



FRACTION C₆-C₉



CONCLUSION : MELANGES HAUTES TENEURS (ppm)

- Bonne concordance entre conc. EMD (théorie) et conc. certifiées pour la plupart des composés
- non recouvrement des valeurs :
 - COV légers : pour qqes composés
 - COV lourds : à partir des composés en C8 (sous évaluation)
- étalons basses teneurs plus faciles à mettre en oeuvre

CONCLUSIONS

- Bonne concordance entre teneurs EMD (théorie) et teneurs certifiées sauf pour quelques composés
- Résultats comparables pour les bouteilles basses teneurs et bouteilles hautes teneurs
- Bonne concordance entre étalons NIST et NPL
- Écarts systématiques pour qqes composés (acétylène, TMB)
- Écarts les plus marqués généralement aléatoires et isolés
- L'utilisation des $K_{\text{théoriques}}$ est possible
- Utilité des bouteilles multi-constituants : analyse qualitative
- Les triméthylbenzènes : 2 hypothèses
essais complémentaires