

Note technique

Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement

MISE EN PLACE ET QUALIFICATION D'UNE LIGNE DE DISTRIBUTION DE GAZ POUR COMPARAISON INTER-LABORATOIRE

F. MATHE, E. TISON (IMT Lille Douai)

SYNTHESE

L'organisation de comparaisons interlaboratoires est une des missions du LCSQA requises par l'arrêté du 19 avril 2017 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant (cf. article 23 concernant la Conformité du dispositif et qualité des données). Ce type d'exercice doit être mené dans le respect des exigences prescrites dans la norme harmonisée pour les essais d'aptitude (NF EN ISO/CEI 17043 - Evaluation de la conformité - Exigences générales concernant les essais d'aptitude - 2010).

Une ligne de distribution de gaz a été élaborée et qualifiée en vue de l'exercice bisannuel de comparaison inter laboratoires pour les laboratoires dits « *niveaux 2* » impliqués dans la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs automatiques de polluants gazeux inorganiques. Les polluants couverts sont le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO₂/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO). Le dispositif consiste en un système de génération de gaz (pour une gamme de concentration allant de quelques ppb à la proche ppm) et d'une ligne isolée en verre passivé d'environ 15 mètres de long sur laquelle des points d'entrée permettent aux participants (10 minimum) de prélever un échantillon pour mesure sur analyseur automatique. Outre la détermination (pour chaque polluant) de la gamme de concentration atteignable, des tests d'homogénéité de ligne et de stabilité en concentration et en paramètres environnementaux (température et humidité relative) ont été menés pour qualifier le dispositif. Cet outil est opérationnel et sera utilisé lors du prochain ECIL « *niveaux 2* » programmé en octobre 2018.

1. CONTEXTE

Dans le cadre de ses missions de garantie de la qualité des données, le LCSQA se doit d'organiser des comparaisons interlaboratoires pour les mesures et la modélisation conformément à la norme harmonisée pour les essais d'aptitude (NF EN ISO/CEI 17043 - Evaluation de la conformité - Exigences générales concernant les essais d'aptitude). Même si l'objectif n'est pas l'accréditation selon ce référentiel, le LCSQA cherche à mettre en œuvre des essais d'aptitude dans le respect des exigences de la norme, notamment en ce qui concerne les moyens mis en œuvre. Afin de permettre aux laboratoires d'étalonnage dits « niveaux 2 » d'avoir un aperçu général de la qualité de leurs analyses de routine et de leur conformité vis-à-vis des recommandations de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux, il est nécessaire de disposer d'un système de distribution de gaz couvrant les polluants de la chaîne, selon une gamme adaptée et offrant une stabilité suffisante pour un nombre de participants en simultané.

2. OBJECTIFS

Les caractéristiques des gaz délivrées par le système de distribution doivent répondre aux exigences du tableau suivant :

Tableau 1 : Gammes de concentrations gaz et conditions de génération

Composé	Matrice	Gamme couverte (ppb) (ppm pour CO)
NO - NO _x *	Air	0 - 800
	N ₂	0 - 800
NO ₂ - NO _x *	Air	0 - 260
O ₃	Air	0 - 300
SO ₂	Air	0 - 350
CO	Air	0 - 20

* : La teneur en NO_x est de l'ordre de quelques ppb par rapport à la teneur en NO et NO₂

La ligne doit permettre le prélèvement simultané d'échantillon pour une dizaine de participants au minimum, en vue d'une analyse directe au moyen d'analyseur automatique. L'homogénéité et la stabilité de la concentration doivent être assurées sur l'ensemble des points de prélèvement. La possibilité de travailler sur gaz sec ou sur gaz humide est à envisager, l'eau étant le composé interférent commun à l'ensemble des polluants concernés.

3. CONSTITUTION DE LA LIGNE DE DISTRIBUTION DE GAZ

La génération des polluants alimentant la ligne est basée sur le principe de dilution par un gaz épuré (air ou diazote) d'un mélange gazeux à Haute Concentration (HC) en polluant. Le diluteur utilisé est le modèle T700U de la marque TAPI qui dispose de la gamme de débit suivante : 0-100 mL.min⁻¹ pour le gaz à diluer, 0-20 L.min⁻¹ pour le gaz de dilution. Ce diluteur est équipé d'un générateur d'ozone interne permettant d'obtenir O₃ seul ou du NO₂ par Titrage en Phase Gazeuse avec NO. Le gaz de dilution est délivré soit par un générateur d'air de zéro modèle M701H de la marque TAPI, soit via une bouteille de diazote de qualité N57. Les caractéristiques des sources de haute concentration sont les suivantes :

- SO₂ et NO: 20 ppm
- CO : 1500 ppm

Comme le montre la figure 2 ci-dessous, la pièce où est mise en œuvre la ligne est divisée en deux parties. La première est appelée « zone de génération » (d'accès restreint) et la seconde « zone de mesures » (espace réservé aux participants).

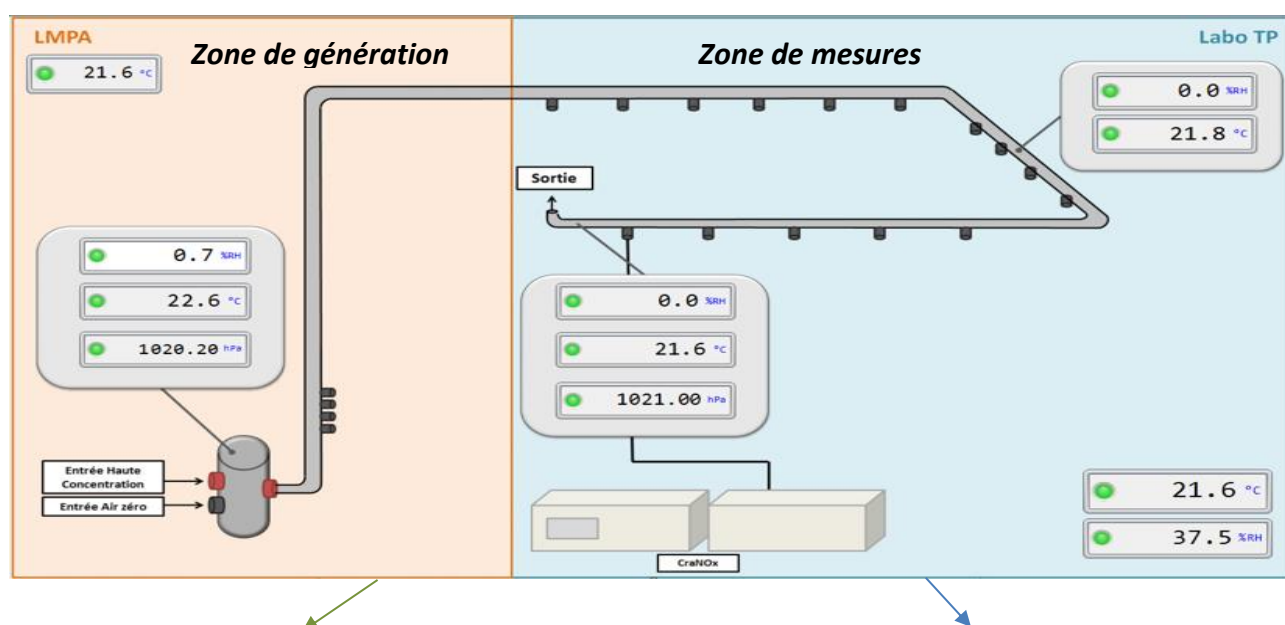


Figure 1 : Zones de génération et de mesures du LMPA

Un contrôle des paramètres physiques du gaz généré est assuré en début de génération, en milieu et en sortie de ligne, ainsi que dans l'atmosphère ambiante. La ligne étant ouverte (rejet des gaz à l'extérieur du local), la pression interne reste la pression atmosphérique ambiante. Les gaz à haute concentration soumis à dilution sont NO/NO_x, NO₂, SO₂ et CO.

L'ozone est produit par passage d'un air épuré dans un générateur photolytique d'ozone (modèle 49iPS de la marque Thermo Scientific. Le contrôle de la teneur délivrée est assuré soit en amont soit en aval de ligne, à l'aide des analyseurs de référence suivants :

- Analyseur modèle 42i de la marque Thermo Scientific pour NO/NO_x/NO₂
- Analyseur modèle 49C de la marque Thermo Scientific pour O₃
- Analyseur modèle 100E de la marque API pour SO₂
- Analyseur modèle APMA 370 de la marque Horiba pour CO

Le gaz de dilution est un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055¹ « Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Prélèvement d'air ambiant et mise en œuvre des gaz d'étalonnage (2017) ». Dans le cas des oxydes d'azote, le diazote servira également de gaz de dilution afin d'étudier l'effet « matrice » sur la mesure. La figure 2 donne le principe général de mise en œuvre des gaz générés :

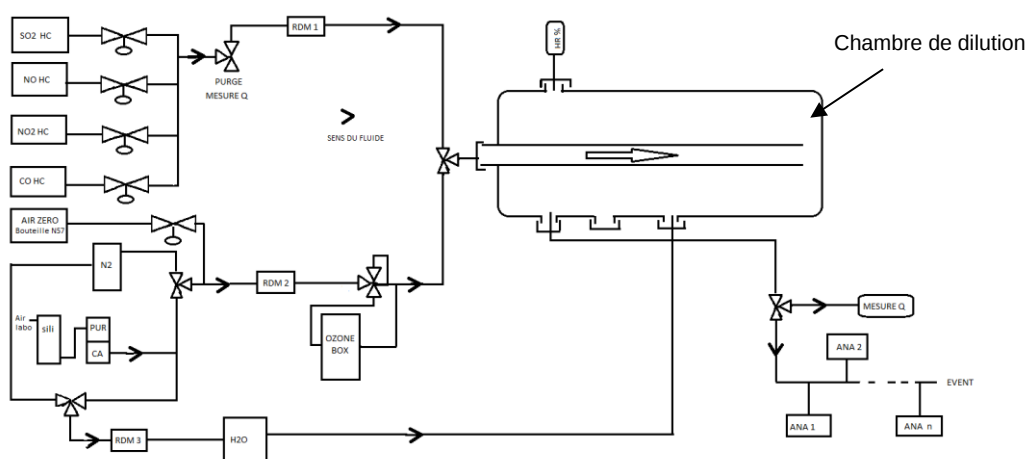


Figure 2 : Principe utilisé pour l'alimentation en gaz de la ligne

Le débit de gaz haute concentration (HC) est contrôlé par régulateur de débit massique (RDM1). Le RDM2 dédié au gaz de dilution (air ou diazote) sert également à la génération d'ozone.

L'air en sortie de chambre de dilution est diffusé dans une ligne de prélèvement spécifique de 15 m de long (cf. figure 3).

¹ NF X43-056 Février 2017 - Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Raccordement des résultats de mesurage aux étalons



Figure 3 : Ligne de prélèvement

Chaque participant est connecté à la ligne via un emplacement dédié lors des exercices. La connexion par gaz est assurée à l'aide d'un tube 4/6 mm en matériau PFA passivé et fourni par l'organisateur.

Cette connexion permet au participant d'alimenter un analyseur automatique pour quantifier la teneur du polluant concerné.

4. CARACTERISATION DE LA LIGNE

La ligne de distribution a été qualifiée de deux manières :

- Les analyseurs sont placés à la sortie de la ligne pour pouvoir comparer les valeurs de concentrations obtenues à celles demandées au système de dilution (ce dernier ayant été au préalable vérifié par mesure en sortie directe). Cette approche permet de voir s'il n'y a pas un risque d'absorption dans la ligne c'est-à-dire si une partie des gaz générés ne reste pas piégée dans la ligne.
- Les valeurs de concentrations des polluants générés sont contrôlées en deux points de prélèvement de la ligne dédiés aux participants (au premier et au dernier point). Ceci permet de s'assurer de l'homogénéité de la ligne de distribution. Il convient de noter que ce test est systématiquement effectué au début de chaque exercice.

4.1 Mesure de concentration en sortie de ligne

Les mesures ont été faites au débit de distribution le plus faible, à savoir 10 L.min⁻¹. Le temps de séjour est alors maximum. Cette configuration permettra de voir l'écart maximum entre la valeur mesurée et la valeur de référence issue du système de dilution. 2 cas ont été étudiés :

- mode n°1 : La génération en continu avec changement de consigne sans retour à zéro entre les changements de consignes,
- mode n°2 : Un passage de gaz de zéro entre chaque changement de consigne.

4.1.1 Résultats en NO

Les figures suivantes décrivent les résultats obtenus :

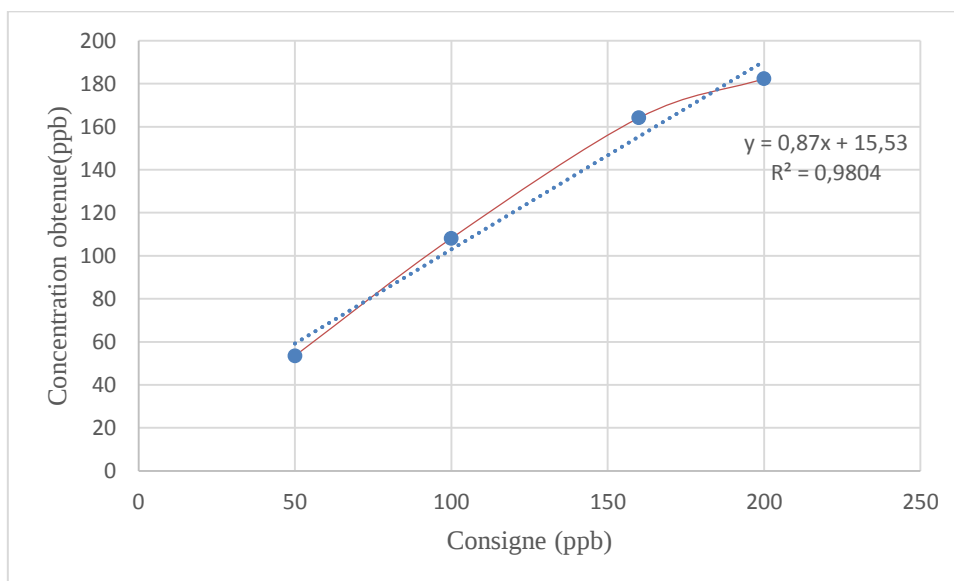


Figure 4 : Concentration mesurée en NO en fonction de la consigne (mode n°1)

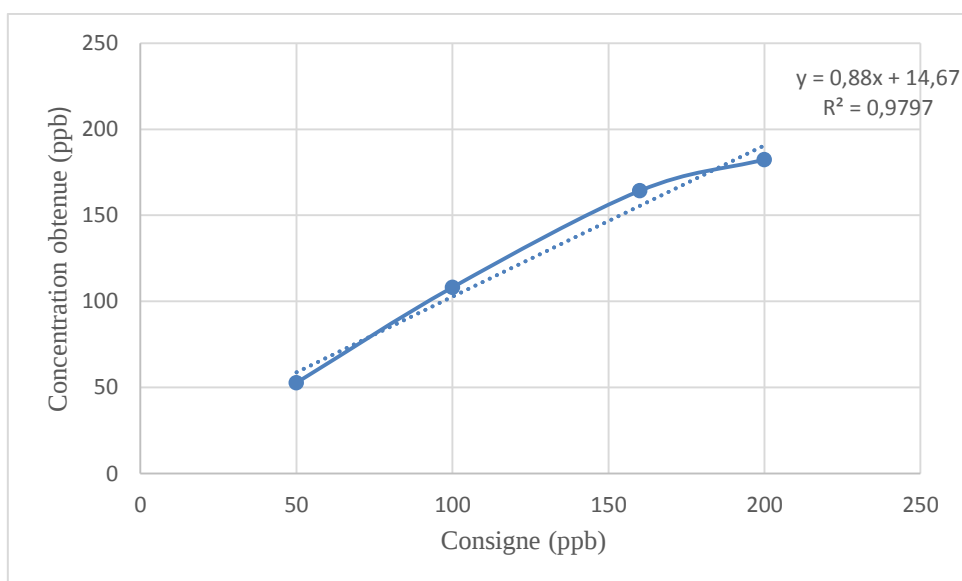


Figure 5 : Concentration mesurée en NO en fonction de la consigne (mode n°2)

Quel que soit le mode de génération, les concentrations relevées en sortie de ligne sont sensiblement identiques (moins de 1,2 ppb au niveau 200 ppb, moins de 0,5 ppb au niveau 50 ppb).

4.1.2 Résultats en O₃

La génération d'O₃ est assurée par le générateur interne du diluteur. Les résultats obtenus sont décrits dans les figures 6 et 7 :

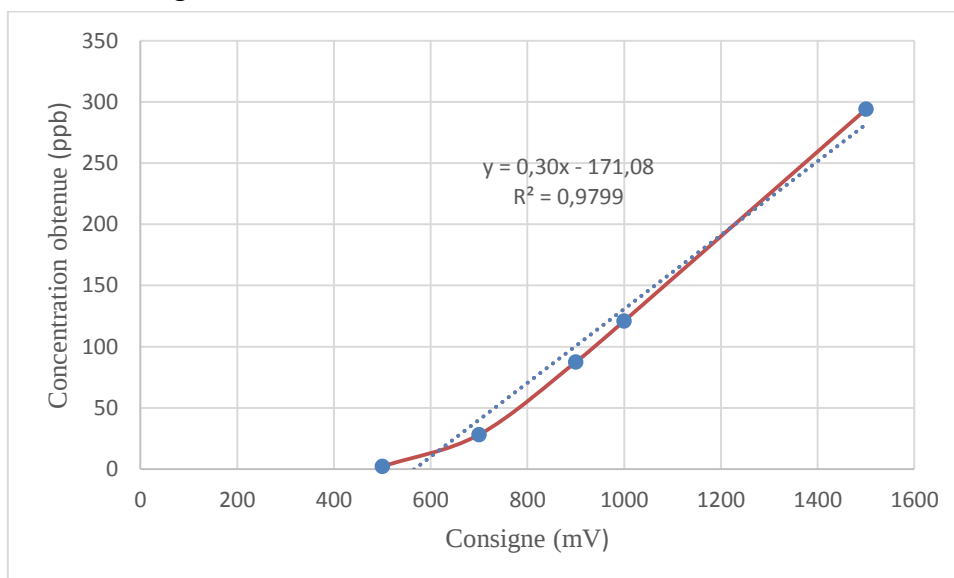


Figure 4 : Concentration mesurée en O₃ en fonction de la consigne (mode n°1)

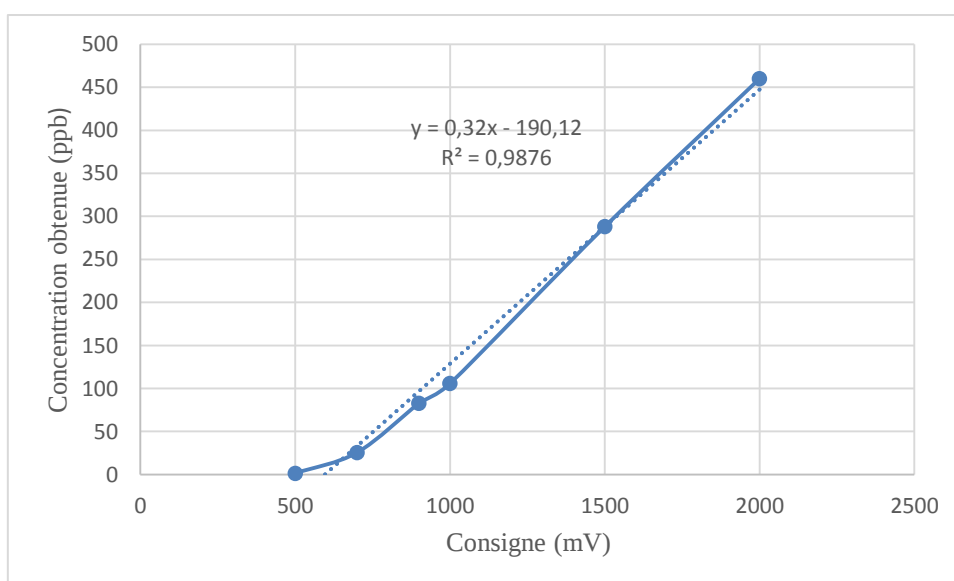


Figure 5 : Concentration mesurée en O₃ en fonction de la consigne (mode n°2)

Comme pour NO, les concentrations relevées en sortie de ligne sont peu affectées par le mode de génération.

4.1.3 Résultats en SO₂

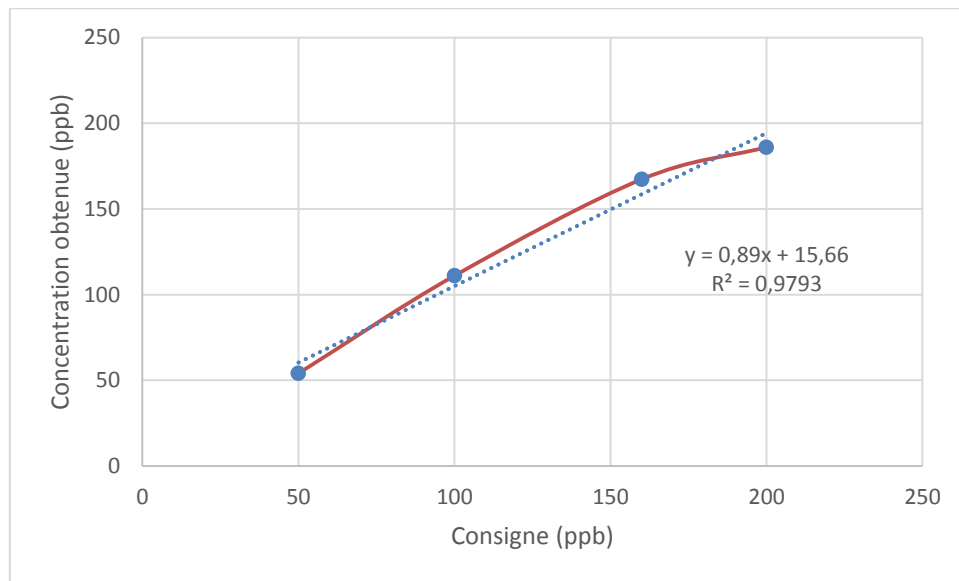


Figure 6 : Concentration mesurée en SO₂ en fonction de la consigne (mode n°1)

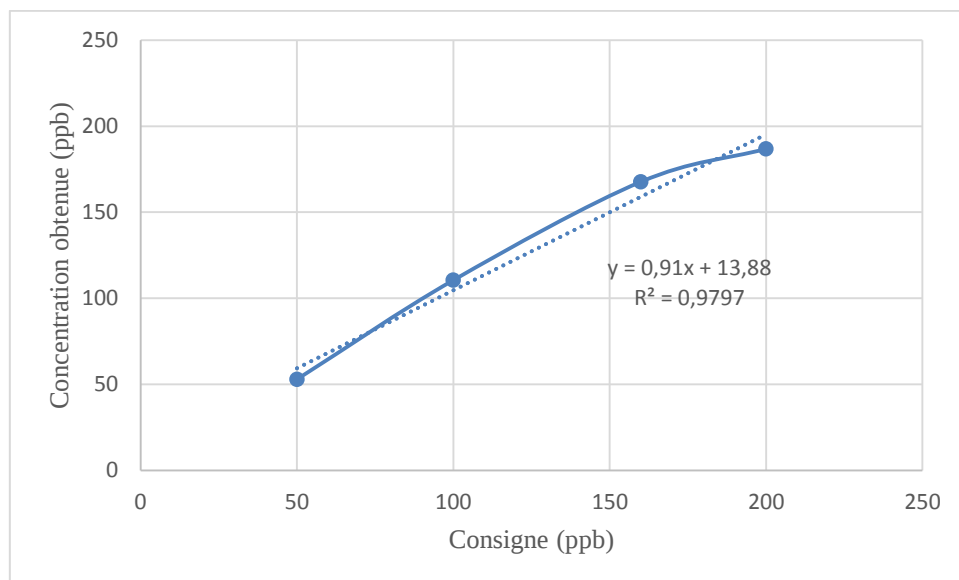


Figure 7 : Concentration mesurée en O₃ en fonction de la consigne (mode n°2)

Quel que soit le mode de génération, les concentrations relevées en sortie de ligne sont sensiblement identiques (moins de 2,5 ppb au niveau 200 ppb, moins de 1 ppb au niveau 50 ppb).

4.1.4 Résultats en CO

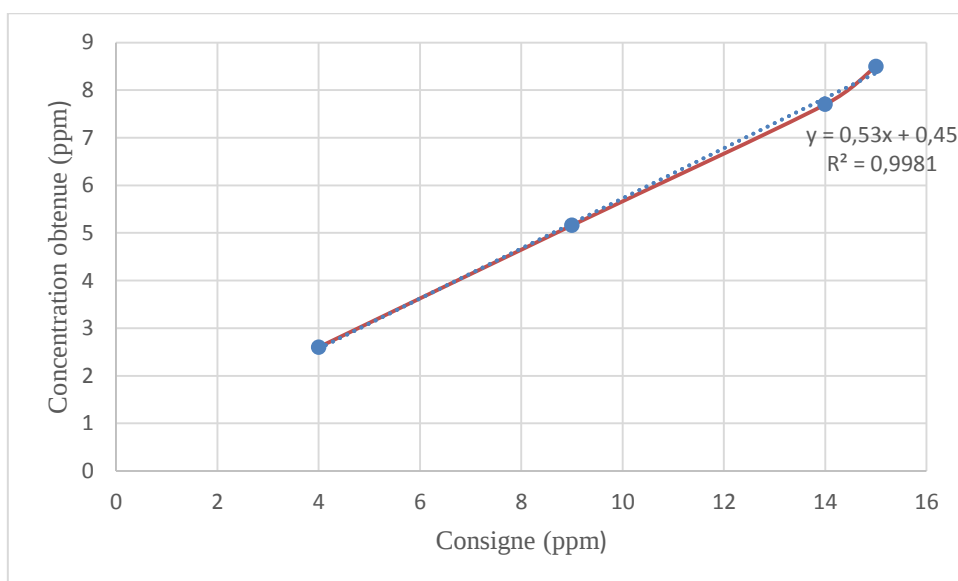


Figure 8 : Concentration mesurée en CO en fonction de la consigne (mode n°1)

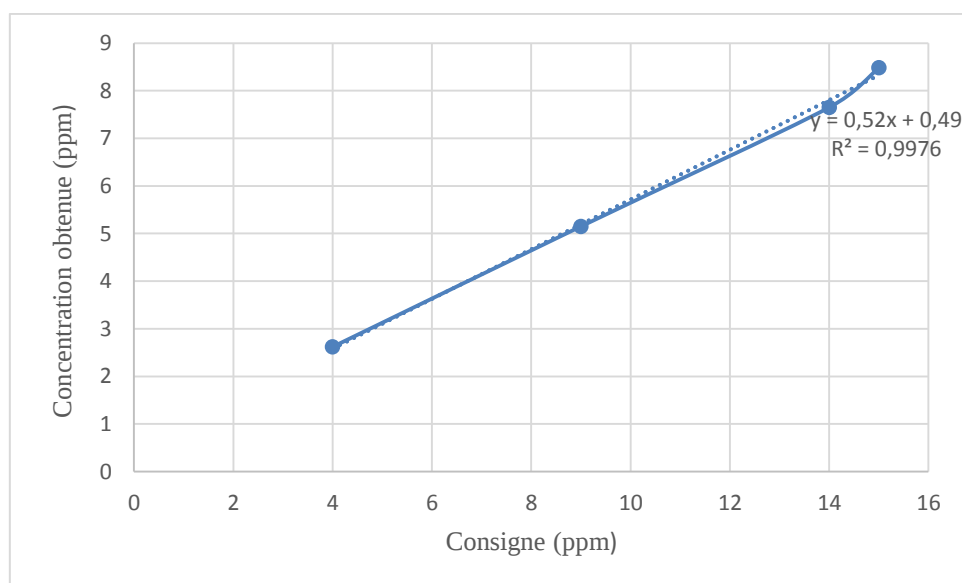


Figure 9 : Concentration mesurée en CO en fonction de la consigne (mode n°2)

Comme précédemment, les concentrations relevées en sortie de ligne sont peu affectées par le mode de génération (moins de 0,1 ppm au niveau 8 ppm, moins de 0,05 ppm au niveau 4 ppm).

Le mode de génération de gaz à plusieurs niveaux de concentration n'influe pas sur la valeur obtenue qui reste stable et dans les limites des gammes recherchées (cf. tableau 1).

4.2 Mesure de concentration en deux points de ligne

L'objectif est de vérifier l'homogénéité de la ligne au niveau de deux points de prélèvement, à savoir le premier (noté « C_1 ») et le dernier (noté « C_2 ») de la ligne de distribution. Le débit de dilution a varié de 10 à 20 L.min⁻¹, pour différents niveaux de concentration en polluant. Pour chaque polluant et pour différentes valeurs de débit d'alimentation de ligne, la corrélation entre les concentrations C_1 (prise comme référence) et C_2 a été étudiée.

4.2.1 Résultats en NO (matrice air)

Les figures suivantes résument les résultats obtenus.

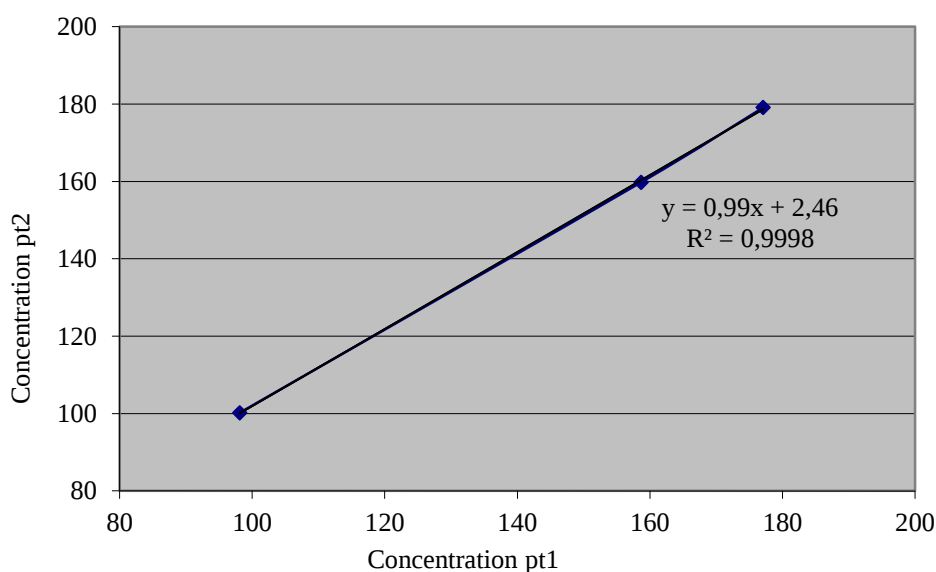


Figure 10 : $C_2 = f(C_1)$ à 10 L.min⁻¹ (NO dilué dans l'air)

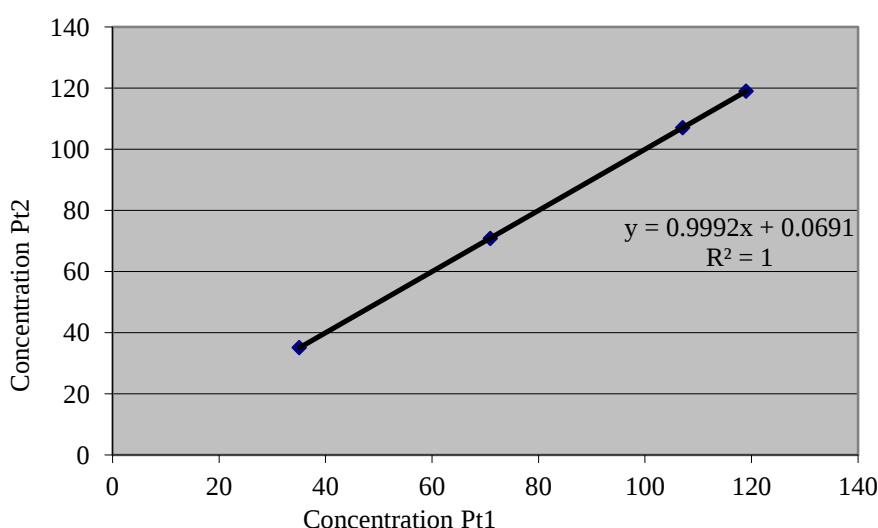


Figure 11 : $C_2 = f(C_1)$ à 15 L.min⁻¹ (NO dilué dans l'air)

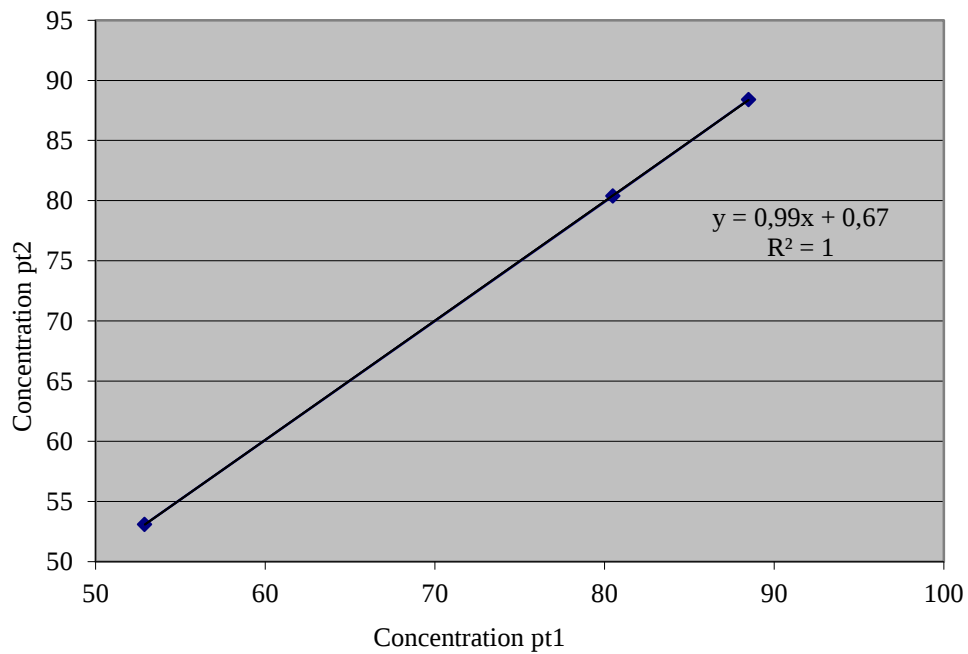


Figure 12 : $C_2 = f(C_1)$ à 20 L.min^{-1} (NO dilué dans l'air)

Les résultats obtenus montrent que dans le cas du NO dilué dans de l'air, la concentration est homogène sur l'ensemble de la ligne de distribution.

4.2.2 Résultats en NO (matrice N_2)

Les figures suivantes rassemblent les résultats pour NO dilué dans le diazote

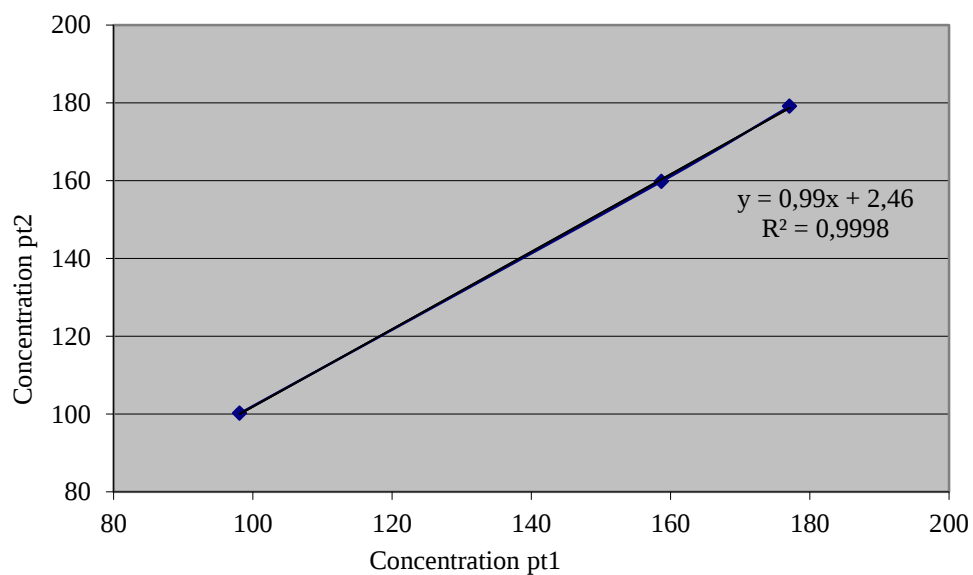


Figure 13 : $C_2 = f(C_1)$ à 10 L.min^{-1} (NO dilué dans le diazote)

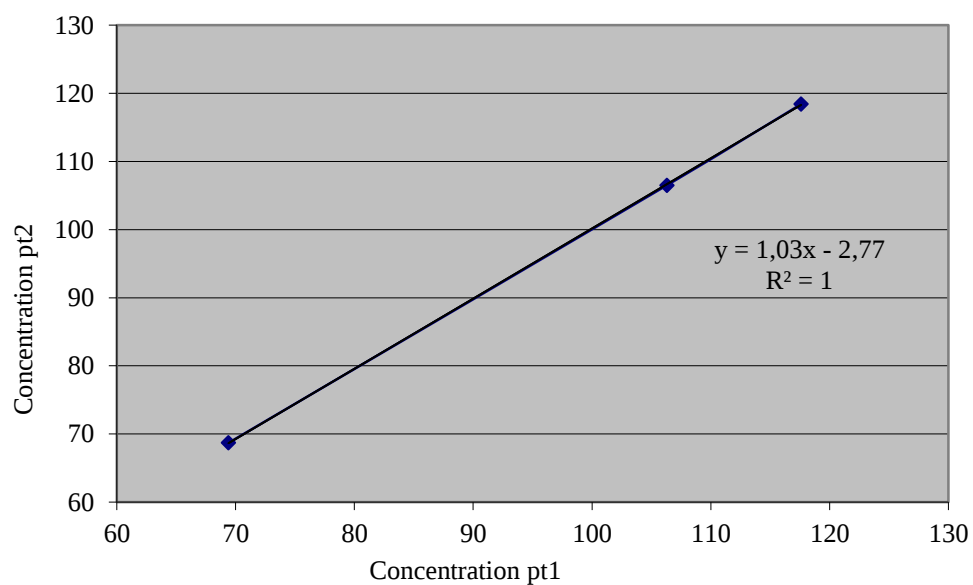


Figure 14 : $C_2 = f(C_1)$ à 15 L.min^{-1} (NO dilué dans le diazote)

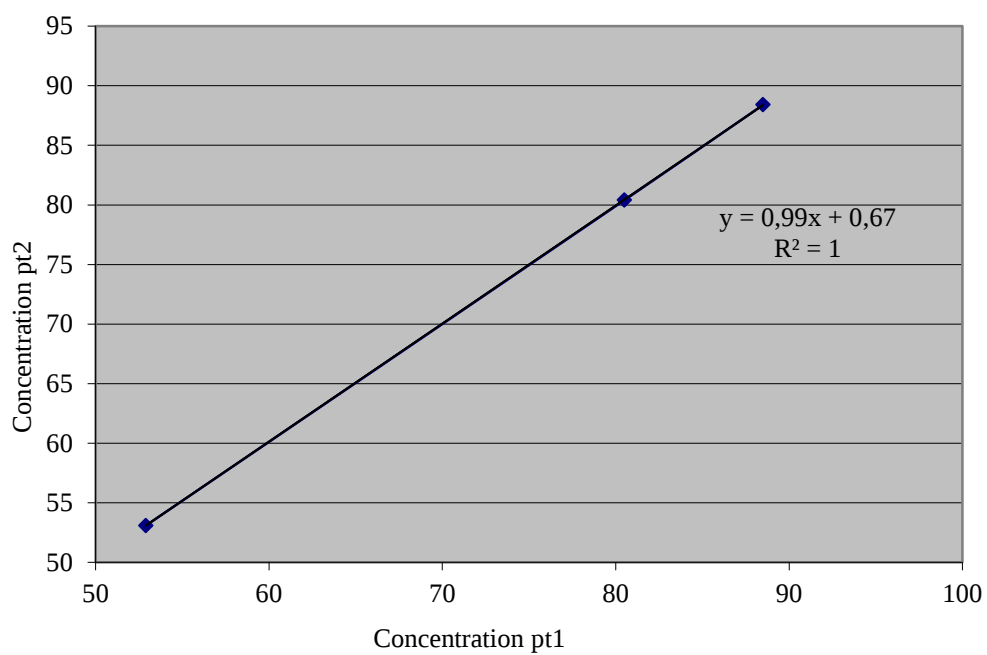


Figure 15 : $C_2 = f(C_1)$ à 20 L.min^{-1} (NO dilué dans le diazote)

Dans le cas du NO dilué dans le diazote, la concentration reste homogène sur l'ensemble de la ligne de distribution.

4.2.3 Résultats en NO₂

La génération de NO₂ est effectuée par Titration en Phase Gazeuse. Les figures suivantes résument les résultats obtenus.

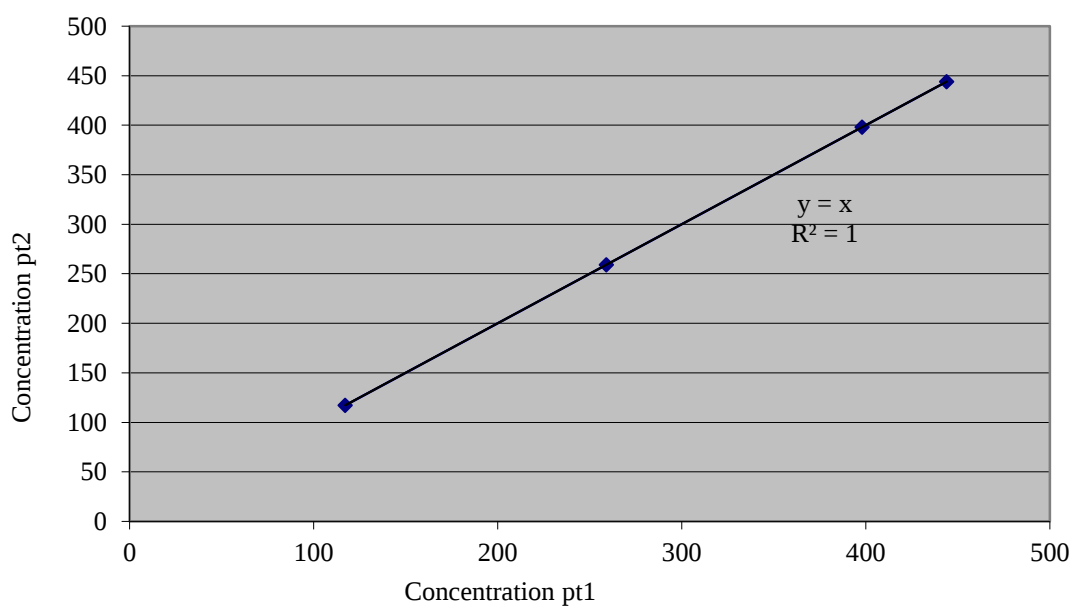


Figure 16 : $C_2 = f(C_1)$ à 10 L.min⁻¹ (NO₂ dans l'air)

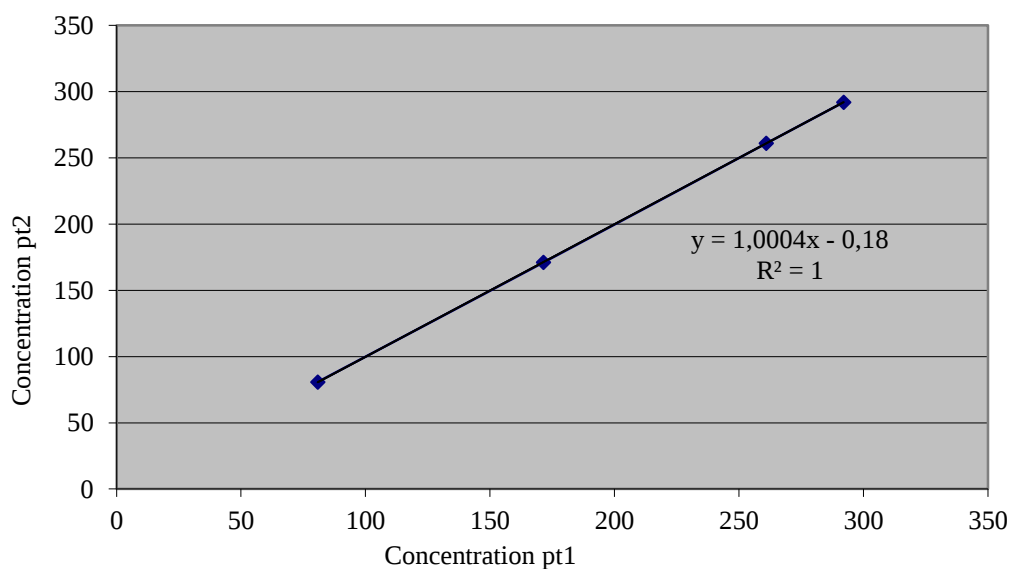


Figure 17 : $C_2 = f(C_1)$ à 15 L.min⁻¹ (NO₂ dans l'air)

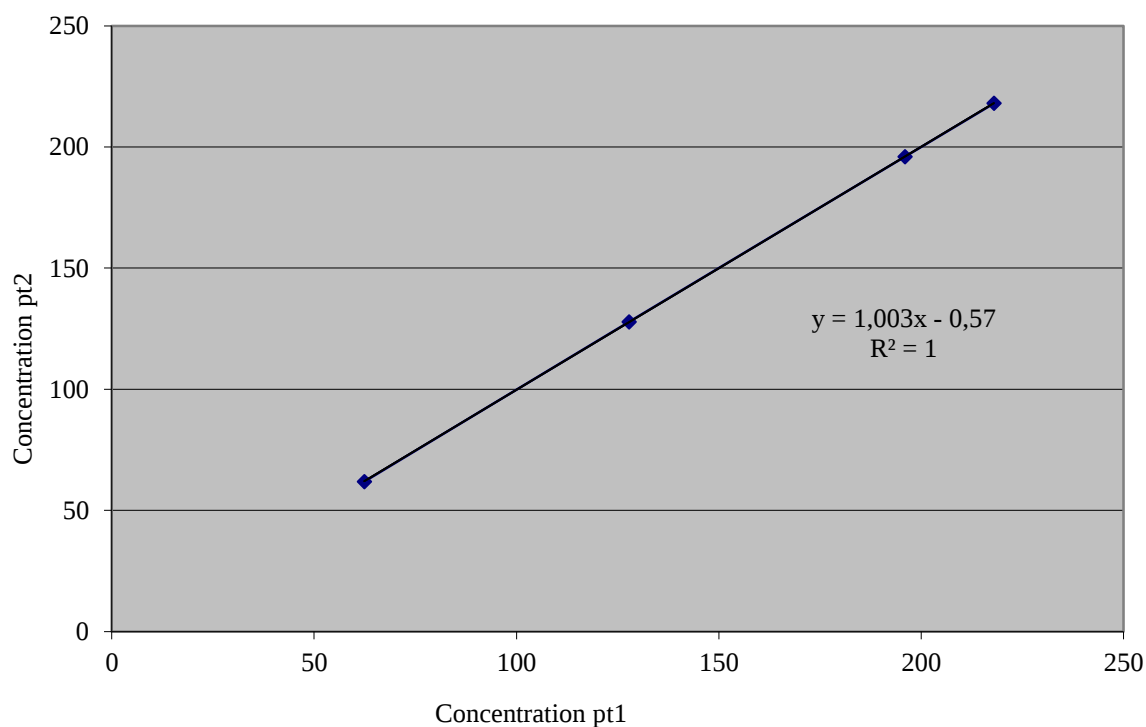


Figure 18 : $C_2 = f(C_1)$ à 20 L.min^{-1} (NO_2 dans l'air)

Les résultats sont très satisfaisants en termes de stabilité de concentration en NO_2 dans la ligne.

4.2.4 Résultats en O_3

Les 3 courbes suivantes résument les résultats pour l'ozone

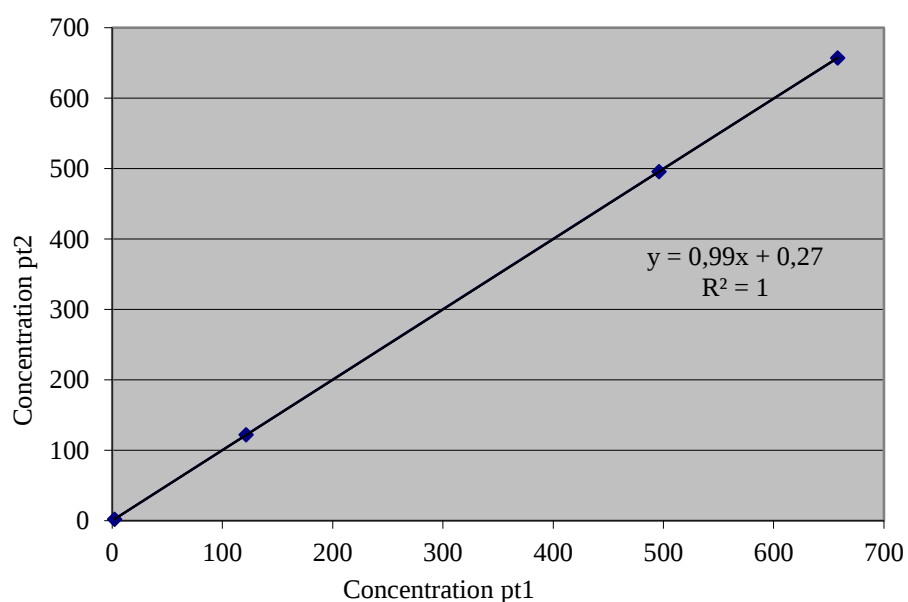


Figure 19 : $C_2 = f(C_1)$ à 10 L.min^{-1} (O_3 dans l'air)

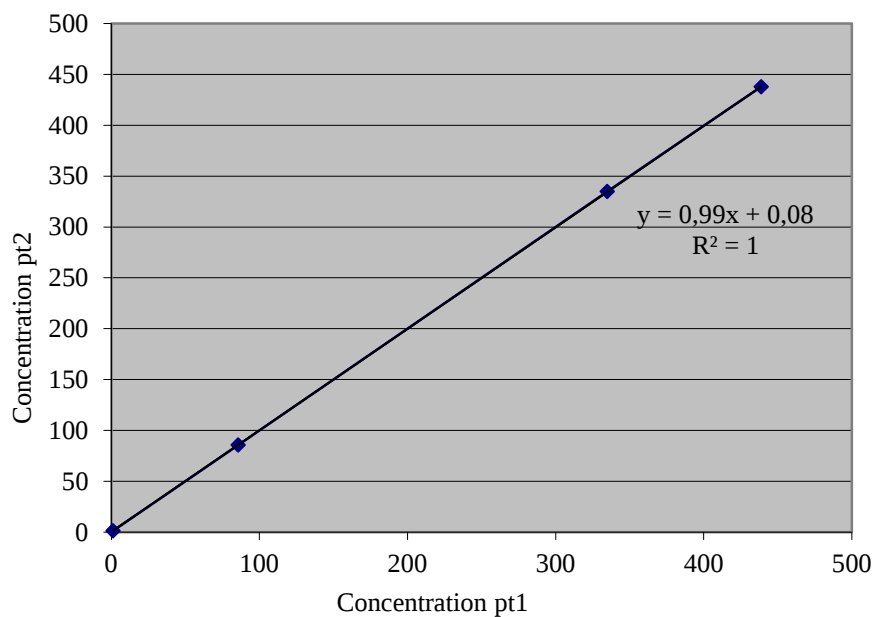


Figure 20 : $C_2 = f(C_1)$ à 15 L.min^{-1} (O_3 dans l'air)

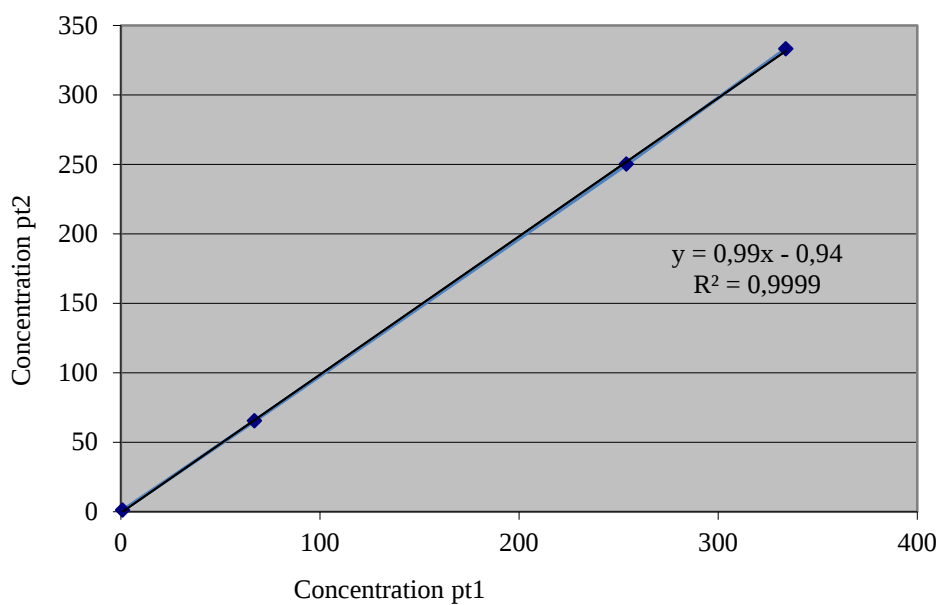


Figure 20 : $C_2 = f(C_1)$ à 20 L.min^{-1} (O_3 dans l'air)

Au vu des résultats, la concentration en ozone peut être considérée comme homogène sur l'ensemble de la ligne de distribution.

4.2.5 Résultats en SO₂

Les figures suivantes rassemblent les résultats pour SO₂ dilué dans l'air

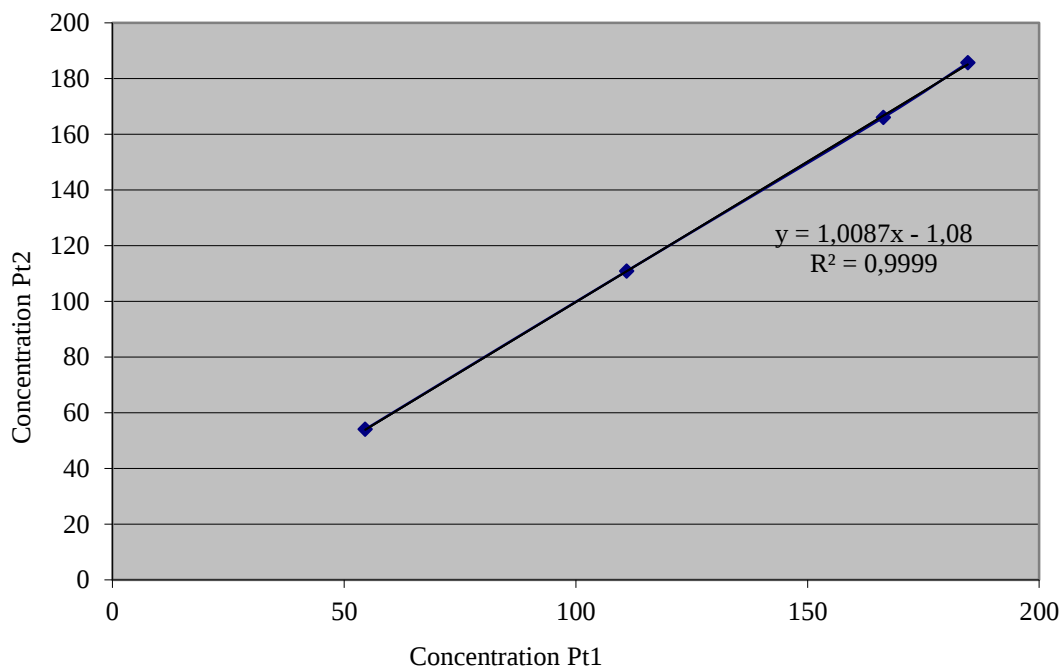


Figure 21 : $C_2 = f(C_1)$ à 10 L.min⁻¹ (SO₂ dans l'air)

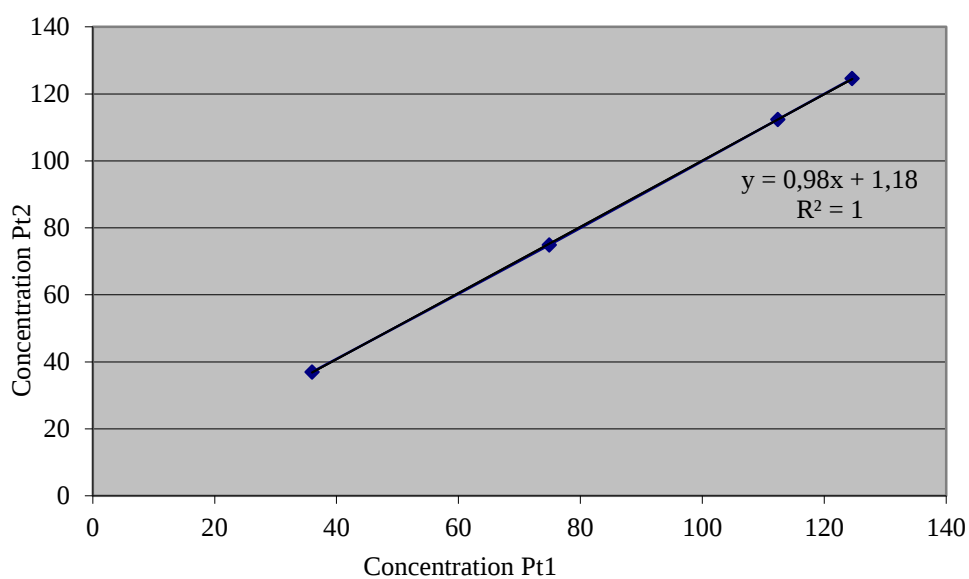


Figure 22 : $C_2 = f(C_1)$ à 15 L.min⁻¹ (SO₂ dans l'air)

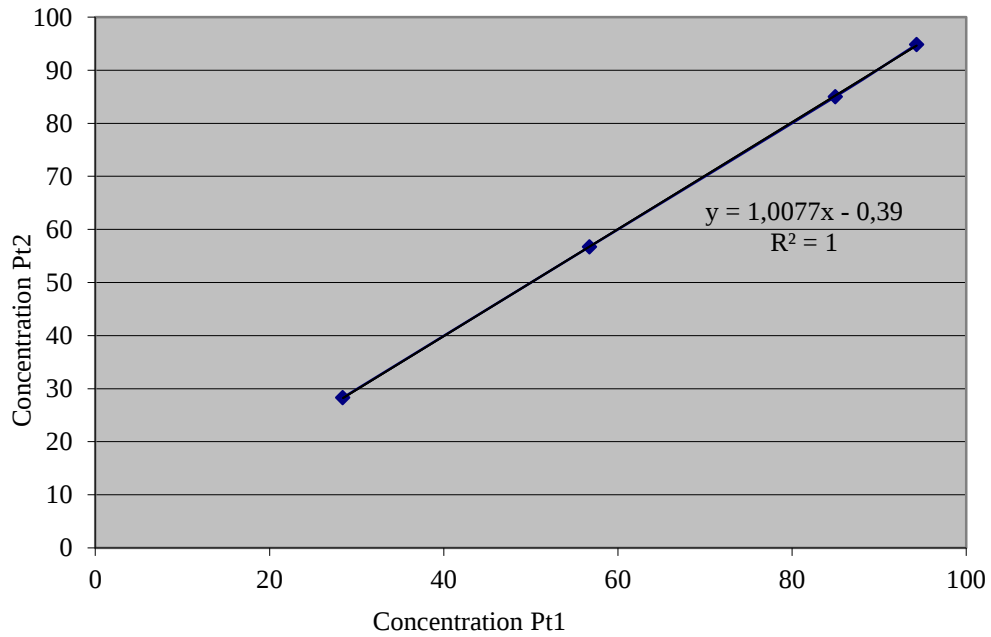


Figure 23 : $C_2 = f(C_1)$ à 20 L.min^{-1} (SO_2 dans l'air)

Les résultats sont très satisfaisants en termes de stabilité de concentration en SO_2 dans la ligne.

4.2.6 Résultats en CO

Les figures suivantes rassemblent les résultats pour CO dilué dans l'air

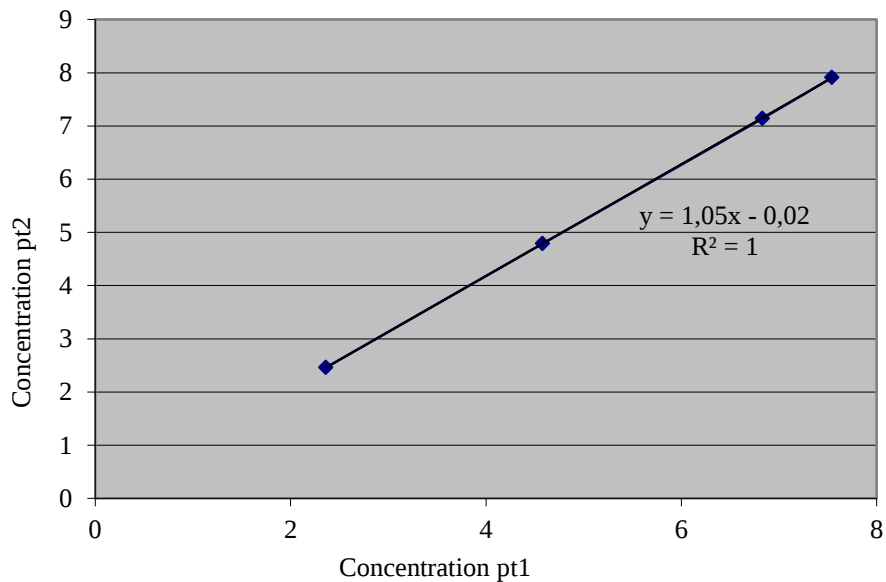


Figure 24 : $C_2 = f(C_1)$ à 10 L.min^{-1} (CO dans l'air)

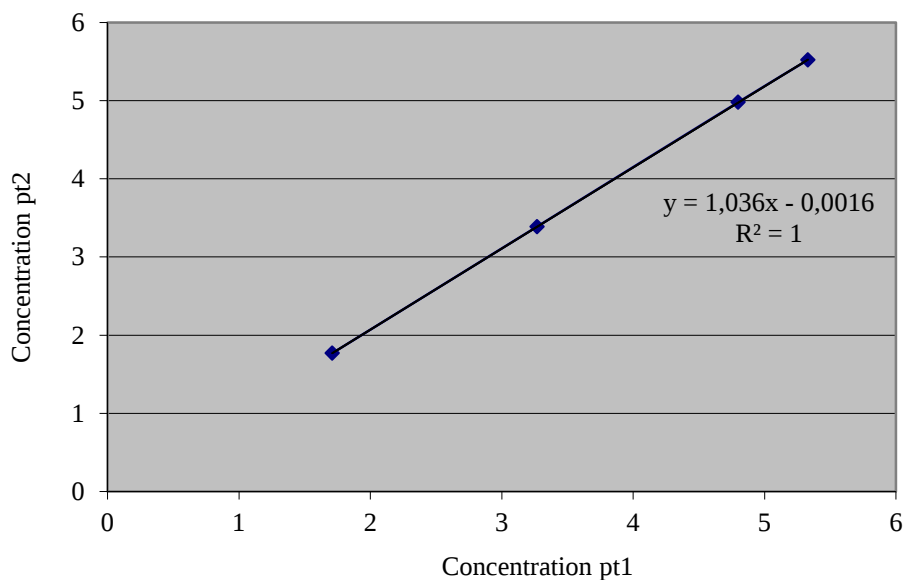


Figure 25 : $C_2 = f(C_1)$ à 15 L.min^{-1} (CO dans l'air)

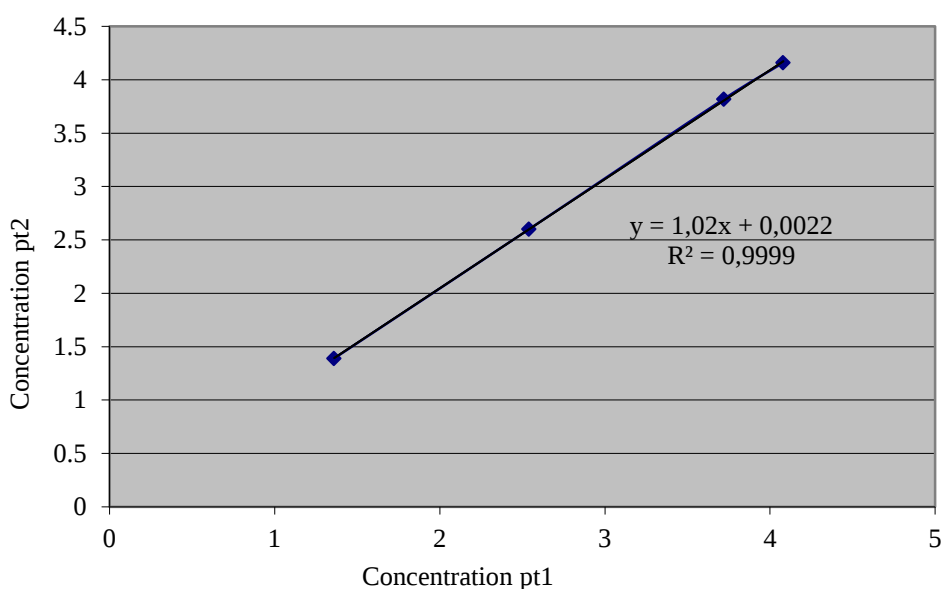


Figure 26 : $C_2 = f(C_1)$ à 20 L.min^{-1} (CO dans l'air)

Au regard des résultats, la concentration en CO peut être qualifiée d'homogène sur l'ensemble de la ligne de distribution.

4.3 Mesure des paramètres physiques dans la ligne

La température et l'humidité relative ont été mesurées en entrée, au milieu et en sortie de ligne pour qualifier l'homogénéité de la ligne. Ces mesures ont été effectuées à différents débits de dilution et pour un débit de gaz à diluer de $100 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. Pour l'ozone, la concentration de gaz à diluer a été fixée à 100 ppb.

L'écart maximum toléré (EMT) entre les différentes mesures a été fixé à $2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la température et 10% pour l'humidité relative.

Les tableaux 2 et 3 résument les résultats obtenus :

Tableau 2 : Température au sein de la ligne en fonction du débit d'alimentation en mélange gazeux

Gaz	débit (L.min ⁻¹)	Température de ligne (°C)			Respect de l'EMT (oui / non)
		Entrée	Milieu	Sortie	
NO/Air	10	23,0	23,9	23,6	Oui
	15	23,5	24,1	23,8	
	20	23,6	24,1	24,0	
NO/N ₂	10	23,5	24,1	23,7	Oui
	15	22,2	22,4	22,5	
	20	22,7	22,8	22,8	
NO ₂ /Air	10	23,0	23,9	23,6	Oui
	15	23,5	24,1	23,8	
	20	23,6	24,1	24,0	
SO ₂ /Air	10	22,0	22,8	22,8	Oui
	15	22,8	23,0	23,0	
	20	22,6	23,2	23,1	
CO/Air	10	21,9	22,4	22,5	Oui
	15	23,0	23,1	23,3	
	20	23,0	23,1	23,0	
Ozone/Air	10	21,9	22,2	22,1	Oui
	15	21,1	21,5	21,7	
	20	21,5	22,0	22,5	

Tableau 3 : Humidité relative au sein de la ligne en fonction du débit d'alimentation en mélange gazeux

Gaz	débit (L.min ⁻¹)	Humidité relative de ligne (%)			Respect de l'EMT (oui / non)
		Entrée	Milieu	Sortie	
NO/Air	10,0	0,8	0,7	0,8	Oui
	15,0	0,6	0,6	0,5	
	20,0	0,5	0,5	0,5	
NO/N ₂	10,0	0,8	0,7	0,8	Oui
	15,0	0,6	0,6	0,5	
	20,0	0,5	0,5	0,5	
NO ₂ /Air	10,0	0,7	0,6	0,7	Oui
	15,0	0,6	0,6	0,5	
	20,0	0,5	0,5	0,5	
SO ₂ /Air	10,0	0,7	0,6	0,7	Oui
	15,0	0,7	0,8	0,6	
	20,0	0,7	0,7	0,6	
CO/Air	10,0	0,8	0,7	0,8	Oui
	15,0	0,6	0,6	0,5	
	20,0	0,5	0,5	0,5	
O ₃ /Air	10,0	0,8	0,7	0,8	Oui
	15,0	0,6	0,6	0,5	
	20,0	0,5	0,5	0,5	

La ligne de distribution de gaz montre une bonne homogénéité en température et humidité relative.

4.4 Calcul du temps de séjour du gaz dans la ligne

Le temps de séjour dans la ligne correspond au temps total requis par le gaz pour s'écouler à travers toute la ligne. Il est nécessaire de le connaître en cas de biais de mesure entre les participants explicable par un temps de réaction du gaz donnant une transformation. L'objectif est d'avoir un temps de séjour inférieur à la minute dans la ligne.

Ce temps est calculé à partir de la formule suivante :

$$t = \frac{\text{Volume de la ligne}}{\text{Débit du gaz dans la ligne}} = \frac{\text{Section ligne} * \text{longueur de ligne}}{\text{Débit du gaz dans la ligne}} = \frac{\left(\frac{\pi \phi^2}{4}\right) * L}{Q}$$

Avec :

- t temps de séjour dans la ligne (s)
Ø diamètre intérieur de ligne (cm)
L Longueur de la ligne (cm)
Q débit du gaz (cm³.s⁻¹)

La ligne fait une longueur totale de 15,85 m pour un diamètre intérieur de 2,4 cm soit une section de 4,52 cm².

Le tableau suivant résume les valeurs trouvées pour une gamme de débit allant de 10 à 20 L.min⁻¹ :

Tableau 4 : Temps de séjour dans la ligne en fonction du débit d'alimentation

Q (L.min ⁻¹)	Q (cm ³ .s ⁻¹)	t (s)
10	167	43
15	250	29
20	333	22

Dans la gamme de débit d'alimentation de ligne, l'objectif est donc rempli.

5. CONCLUSION

Une ligne de distribution opérationnelle pour les Exercices de Comparaison Inter Laboratoires (ECIL) organisées par le LCSQA a été constituée. L'homogénéité des concentrations en gaz d'alimentation (pour les polluants réglementés SO₂, NO/NO₂/NO_x, O₃ et CO) a été contrôlée, ainsi que les caractéristiques physiques (température et humidité relative) internes de ligne pour l'ensemble des gaz et différentes configurations de débit d'alimentation. L'ECIL des laboratoires dits « niveaux 2 » prévu en 2018 sera l'occasion de valider cet outil dans des conditions usuelles d'exercice. Il sera intéressant d'étudier l'applicabilité de cette ligne pour d'autres composés (NH₃, H₂S, COV...) ainsi que son adaptabilité à comparer d'autres instruments que les analyseurs automatiques classiques du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air (par exemple les micro-capteurs).