



INERIS
maîtriser le risque
pour un développement durable

**Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l’Air**

AMELIORATION DE LA QUALITE DES ETALONNAGES

**Fabrice Marioni, Christophe Sutour,
Tatiana Macé (LCSQA-LNE)**

Décembre 2019



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils 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 au ministère et 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.

TABLE DES MATIERES

RESUME	6
1. OBJECTIF.....	7
2. TRAVAUX ANTERIEURS	7
3. MOYENS ANALYTIQUES MIS EN ŒUVRE	7
4. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE	8
4.1. Principe général de la méthode retenue	8
4.2. Influence des détendeurs utilisés lors de l'analyse du NO ₂	9
4.3. Détermination de la longueur du trajet optique	10
4.4. Détermination de la pression optimale du gaz dans la cellule de mesure du spectromètre FTIR.....	13
4.5. Détermination de la linéarité de la méthode entre 0 et 5 nmol/mol pour le CO, NO, SO ₂ et NO ₂ et entre 0 et 200 nmol/mol pour le CO	19
5. DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE APPLIQUE LORS DE CHAQUE CAMPAGNE DE MESURE.....	24
5.1. Introduction.....	24
5.2. Vérification des moyens analytiques	24
5.3. Analyse de l'air zéro en bouteille	26
6. EDITION D'UN RAPPORT D'ANALYSE	26
7. CONCLUSION	27

RESUME

Les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 donnent des spécifications pour la pureté de l'air zéro utilisé par les AASQA pour étalonner leurs appareils de mesure, à savoir des fractions molaires en NO, NO₂, SO₂ inférieures à 1 nmol/mol et des fractions molaires en CO inférieures à 100 nmol/mol.

L'objectif de l'étude était donc de développer une méthode de quantification des impuretés de NO, NO₂, SO₂ et CO dans l'air zéro en bouteille utilisé par les AASQA.

La méthode analytique est basée sur la mise en œuvre d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de modèle VERTEX 70V et de marque Brüker couplé à une cellule de mesure traitée « Silconert » (pour limiter les adsorptions des composés sur les parois de la cellule) avec un trajet optique de 61 m.

Après une phase de développement, la méthode d'analyse a été définie. Cette méthode consiste à réaliser un « background » de l'appareil avec de l'air filtré, ce qui rend les impuretés négligeables. L'air zéro en bouteille des AASQA est ensuite injecté dans la cellule de mesure à un débit de 1 L/min pendant une durée d'environ 100 min. Pendant ce laps de temps, le spectromètre FTIR fait l'acquisition de spectres toutes les 5 min environ (256 scans). Ensuite, le logiciel « Malt » calcule les fractions molaires des impuretés par traitement du signal et en utilisant la base de données spectrales HITRAN.

Dans le cas où les fractions molaires en NO, SO₂, NO₂ et CO sont inférieures aux spécifications des normes, il sera alors indiqué dans le rapport d'analyse que les fractions molaires en NO, SO₂ et NO₂ sont inférieures ou égales à 1 nmol/mol et que celle en CO est inférieure ou égale à 100 nmol/mol. En revanche, si les fractions molaires sont supérieures à ces limites, il sera indiqué dans le rapport d'analyse la fraction molaire analysée du ou des composé(s) ainsi que l'incertitude associée. Les limites de détection obtenues avec cette méthode sur toutes les molécules d'intérêt sont en accord avec les besoins exigés dans la norme européenne.

1. OBJECTIF

Les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 donnent des spécifications pour la pureté de l'air zéro utilisé par les AASQA pour étalonner leurs appareils de mesure, à savoir des fractions molaires en NO, NO₂, SO₂ inférieures à 1 nmol/mol et des fractions molaires en CO inférieures à 100 nmol/mol.

L'objectif de l'étude est donc de développer la méthode de quantification des impuretés de NO, NO₂, SO₂ et CO dans l'air zéro en bouteille utilisé par les AASQA.

2. TRAVAUX ANTERIEURS

En 2012, le LCSQA-LNE a finalisé la méthode de mesure permettant de déterminer la pureté de l'air zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés avec des fractions molaires inférieures à 1 nmol/mol pour NO, NO₂ et SO₂ et inférieures à 100 nmol/mol pour CO afin de répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

Cette méthode basée sur la mise en œuvre d'un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research a été appliquée pour raccorder l'air zéro en bouteille des laboratoires de niveau 2 tous les 6 mois.

Le retour d'expérience montrait que cette technique était difficile d'utilisation (nombreuses pannes) et coûteuse en maintenance. Pour ces raisons, le LCSQA-LNE a reconsidéré cette méthodologie basée sur la mise en œuvre du spectromètre DUAL QC-TILDAS-210.

Fin 2016, le LCSQA-LNE s'est équipé d'un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) de marque Brüker et de modèle V70 fonctionnant sous vide, doté d'un interféromètre Rocksolid et d'une source IR haute puissance (Globalar). Des simulations effectuées avec le spectromètre FTIR ont montré qu'il était nécessaire de s'équiper d'une cellule à long trajet optique pouvant être mise sous pression afin de mesurer des traces de NO, NO₂, SO₂ et CO dans l'air zéro et répondre aux exigences des normes européennes en termes de limites de détection.

Après avoir effectué une bibliographie, une cellule a été commandée en mars 2018 et a été livrée au LCSQA-LNE en 2019.

3. MOYENS ANALYTIQUES MIS EN ŒUVRE

La méthode analytique retenue étant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), il est utilisé un spectromètre FTIR de modèle VERTEX 70V et de marque Brüker couplé à une cellule de mesure traitée « Silconert » (pour limiter les adsorptions des composés sur les parois de la cellule) d'un trajet optique de 61 m (Figure 1).

Le spectromètre comporte deux détecteurs de sensibilités et de plages différentes, à savoir un MCT (Mercury Cadmium Telluride) et un InSb (Indium Antimonide). Le détecteur MCT permet de mesurer les composés NO, CO, NO₂ et SO₂. Le détecteur InSb permet de mesurer le NO et le CO, avec une plus grande sensibilité ; néanmoins, une partie des raies d'absorption du NO ne sont pas prises en compte en raison de sa plage de mesure restreinte, ce qui peut biaiser les mesures. Cet appareil est également équipé d'un logiciel spécifique développé par le BIPM (Bureau International des Poids et des Mesures) nommé « BFOS » qui est une interface plus conviviale simplifiant l'utilisation du logiciel « MALT » et utilisant les paramètres spectroscopiques de la base de données spectroscopiques HITRAN de 2012 (high-resolution transmission molecular absorption database) pour calculer les fractions molaires issues des données expérimentales. Il est nécessaire de renseigner la valeur de la longueur du trajet optique de la cellule ainsi que la pression et la température du gaz pour que le logiciel puisse calculer les fractions molaires des composés analysés. Les pressions et températures sont mesurées en continu avec des capteurs. De plus, la pression de gaz dans la cellule du FTIR est régulée par un régulateur de pression électronique.

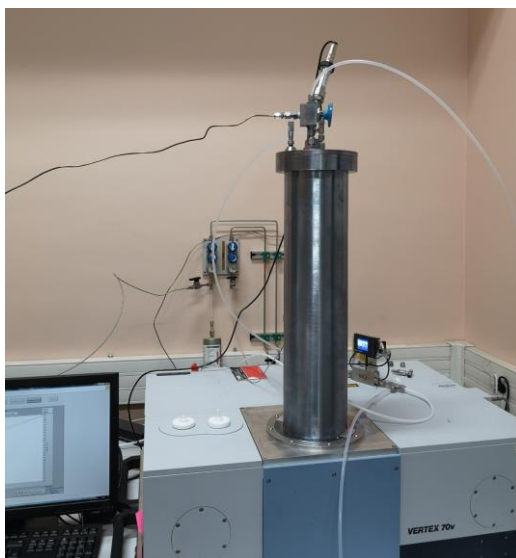


Figure 1 : Spectromètre FTIR Brüker VERTEX 70V avec sa cellule de mesure de 61 m traitée « Sulfinert »

4. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE

4.1. Principe général de la méthode retenue

L'air zéro en bouteille des AASQA à vérifier est analysé par rapport à un blanc d'appareil appelé « background » dans le présent rapport. Celui-ci est réalisé avec de l'air filtré, ce qui rend les impuretés négligeables. L'air zéro en bouteille à analyser est injecté dans la cellule de mesure à un débit de 1 L/min pendant une durée d'environ 100 min. Pendant ce laps de temps, le spectromètre FTIR fait l'acquisition de spectres toutes les 5 min environ. Ensuite, le logiciel « Malt » via l'utilisation de BFOS calcule les fractions molaires des impuretés par traitement du signal et en utilisant la base de données spectrales HITRAN.

4.2. Influence des détendeurs utilisés lors de l'analyse du NO₂

4.2.1. Introduction

Le NO₂ est un composé qui s'adsorbe facilement et qui réagit fortement avec l'eau présente même à l'état de traces à l'intérieur des tuyauteries utilisées pour former de l'acide nitrique. Les détendeurs installés sur les bouteilles d'air zéro des AASQA sont différents de ceux utilisés par le LCSQA-LNE que ce soit en termes de matériaux ou de géométrie interne, ce qui est susceptible d'engendrer des quantités d'eau adsorbées différentes. Puisque la caractérisation de la méthode d'analyse est effectuée avec les détendeurs du LCSQA-LNE, il a été effectué des essais avec ces deux types de détendeurs pour évaluer leur influence sur les mesures de fractions molaires des composés analysés.

4.2.2. Mode opératoire

Le mélange gazeux en bouteille N°H444XRG ayant une fraction molaire en NO₂ égale à $154,6 \pm 1,9$ nmol/mol est analysé en continu avec le spectromètre FTIR en utilisant un détendeur du LCSQA-LNE (surfaces internes électropolies et raccords de type « VCR ») et un détendeur type utilisé par les AASQA.

4.2.3. Résultats obtenus

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre les résultats obtenus.

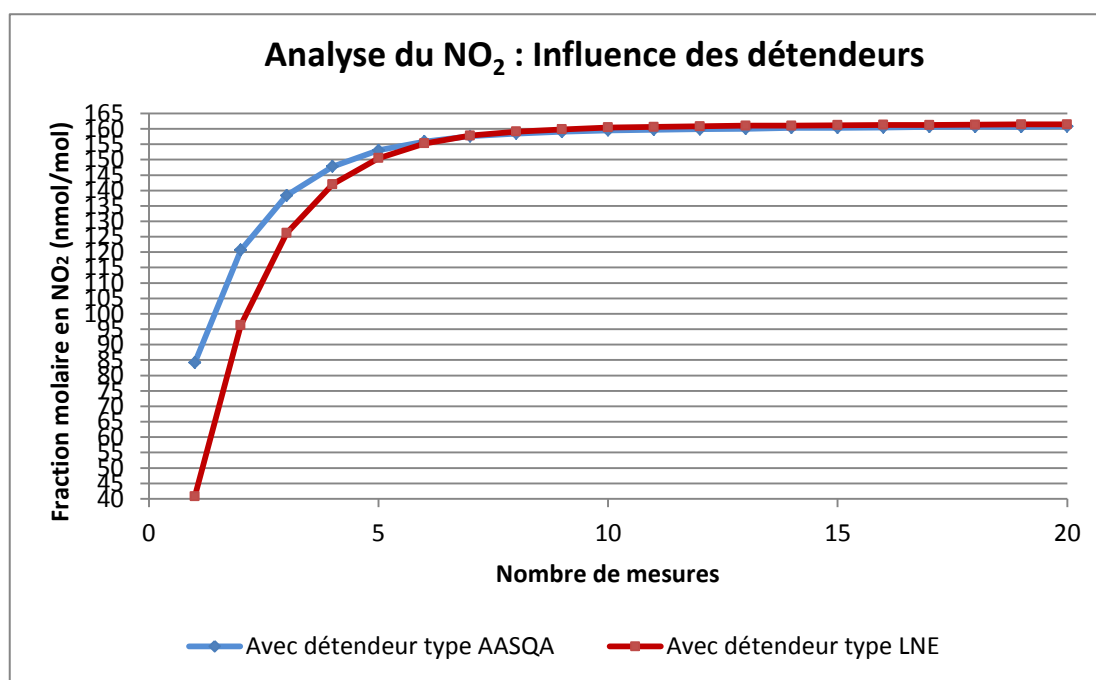


Figure 2 : Comparaison entre deux détendeurs du LCSQA-LNE et type AASQA

La stabilité de la mesure de la fraction molaire est obtenue après une heure environ pour les deux types de détendeurs. Malgré des courbes d'évolutions différentes au début des analyses, elles deviennent ensuite relativement similaires. De plus, les détendeurs des AASQA sont généralement laissés sous pression de gaz (sauf si présence de micro-fuites), ce qui supprime en partie ce phénomène.

4.2.4. Conclusion

Ces essais montrent donc que le fait d'utiliser des détendeurs différents n'aura pas d'influence sur les mesures de fractions molaires dans le cas du NO₂.

4.3. Détermination de la longueur du trajet optique

4.3.1. Introduction

Pour pouvoir déterminer la fraction molaire d'un mélange gazeux, il est nécessaire de renseigner dans le logiciel « Malt » la longueur du trajet optique de la cellule du spectromètre FTIR avec la meilleure précision.

La longueur du trajet optique a donc été mesurée en analysant un mélange gazeux de fraction molaire connue de CO dans l'azote avec un trajet de cellule prédéterminé.

Ensuite, il a été appliqué une correction à cette valeur du trajet pour que le logiciel « Malt » calcule une fraction molaire égale à la fraction molaire vraie du mélange gazeux.

Une analyse d'un second mélange gazeux de CO dans une matrice air a été effectuée pour vérifier si la nature de la matrice du mélange gazeux avait une influence sur la détermination de la longueur du trajet optique (influence sur la largeur des raies spectroscopiques).

4.3.2. Mode opératoire

Un mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N₂ 0071 de fraction molaire gravimétrique en CO égale à $9,981 \pm 0,020$ µmol/mol dans l'azote a été analysé avec une longueur de trajet optique de la cellule de mesure défini à 51,94 m. La quantification de la teneur de ce mélange gazeux notée $C_{Analysee}$ a été réalisée par le logiciel « Malt » en utilisant la base de données HITRAN. La longueur du trajet optique réel est définie comme suit :

$$Trajet\ optique\ réel = \frac{C_{Analysee} \times 51,94}{9,981}$$

Un mélange gazeux CO/Air 0024 de fraction molaire gravimétrique en CO égale à 9,011 µmol/mol dans l'air a ensuite été analysé avec cette nouvelle longueur de trajet optique.

4.3.3. Estimation de la longueur du trajet optique

Les essais ont été réalisés le 24/01/2020.

Le Tableau 1 montre les 10 dernières fractions molaires analytiques obtenues avec le logiciel « Malt » pour l'analyse du mélange gazeux CO/N₂ 0071.

Date	Fractions molaires analytiques obtenues avec le logiciel « Malt » en µmol/mol
24/01/2020 14:00	11,85193
24/01/2020 14:07	11,85173
24/01/2020 14:13	11,85887
24/01/2020 14:20	11,85053
24/01/2020 14:26	11,86057
24/01/2020 14:33	11,8511
24/01/2020 14:39	11,85482
24/01/2020 14:46	11,8534
24/01/2020 14:52	11,85634
24/01/2020 14:59	11,85657

Tableau 1 : Résultats obtenus par le logiciel « Malt » lors de l'analyse du mélange gazeux CO/N2 0071

La valeur moyenne analysée est égale à 11,8546 µmol/mol avec un écart-type de 0,0034 µmol/mol.

La longueur du trajet optique est donc calculée comme suit :

$$\text{Trajet optique réel} = \frac{11,8546 \times 51,94}{9,981} = 61,690 \text{ m}$$

4.3.4. Vérification de la longueur du trajet optique avec un mélange gazeux de CO dans l'air

Afin de s'assurer que la détermination du trajet optique ne dépend pas de la matrice du gaz utilisé, le mélange gazeux CO/Air 0024 (teneur = 9,011 µmol/mol) a été analysé avec la longueur du trajet définie ci-dessus. Les 3 derniers résultats sont donnés dans le Tableau 2 (manque de pression dans la bouteille pour prolonger l'analyse).

Date	Fractions molaires analytique obtenues avec le logiciel « Malt » en µmol/mol
27/01/2020 12:20	8,918783
27/01/2020 12:26	8,922103
27/01/2020 12:33	8,921594

Tableau 2 : Résultats obtenus par le logiciel « Malt » lors de l'analyse du mélange gazeux CO/Air 0024

La moyenne des fractions molaires analysées est égale à 8,921 µmol/mol, ce qui représente un écart de 1 % par rapport à la fraction molaire gravimétrique. Cet écart relativement faible indique que la nature de la matrice n'intervient pas.

4.3.5. Estimation de l'incertitude de mesure sur la longueur du trajet optique

Les différentes composantes de l'incertitude de mesure sur la longueur du trajet optique sont définies ci-dessous.

- Mélange gazeux de référence

Le mélange gazeux de référence utilisé pour la détermination de la longueur du trajet optique de la cellule a été préparé par la méthode gravimétrique ; sa fraction molaire est de $9,981 \mu\text{mol/mol} \pm 0,020 \mu\text{mol/mol}$ ($k=2$). L'incertitude-type est donc égale à :

$$u_{\text{étalon}} = 0,010 \mu\text{mol/mol}$$

- Stabilité de la mesure

L'écart-type de la moyenne des dix dernières mesures est de $0,0034 \mu\text{mol/mol}$. L'incertitude-type est donc égale à :

$$u_{\text{stab}} = 0,0034 \mu\text{mol/mol}$$

- Paramètres HITRAN

Les données spectrales de la base HITRAN sont renseignées avec une incertitude de 5% pour le monoxyde de carbone. L'incertitude-type est donc égale à :

$$\begin{aligned} u_{\text{HITRAN}} &= 5 \% \\ \text{donc } u_{\text{HITRAN}} &= 0,50 \mu\text{mol/mol} \end{aligned}$$

- Logiciel « Malt »

L'incertitude liée à l'utilisation du logiciel « Malt » sera considérée comme étant due principalement au gradient de température de la cellule. Ce gradient a été estimé à $1,3^\circ\text{C}$ ($20,2\text{--}21,5^\circ\text{C}$).

Une variation de $1,3^\circ\text{C}$ engendre une variation de fraction molaire de $0,030 \mu\text{mol/mol}$. L'incertitude-type est donc égale à :

$$u_{\text{MALT}} = 0,015 \mu\text{mol/mol}$$

La combinaison des différentes composantes d'incertitude conduit à l'estimation de l'incertitude-type sur la fraction molaire de CO analysée comme suit :

$$\begin{aligned} u_{\text{CO}} &= \sqrt{(u_{\text{étalon}})^2 + (u_{\text{stab}})^2 + (u_{\text{Hitran}})^2 + (u_{\text{Malt}})^2} \\ u_{\text{CO}} &= \sqrt{(0,010)^2 + (0,0034)^2 + (0,50)^2 + (0,015)^2} \\ u_{\text{CO}} &= 0,50 \mu\text{mol/mol} \end{aligned}$$

En appliquant la loi de propagation des incertitudes, on obtient une incertitude-type sur la longueur du trajet optique de :

$$u_{\text{trajet}} = 4,685\text{m}$$

4.3.6. Conclusion

Le trajet optique de la cellule de mesure utilisé par le logiciel « Malt » pour calculer les fractions molaires analytiques est estimé à $61,7 \pm 9,4$ m ($k=2$).

De plus, les essais montrent que la différence de matrice lors de l'analyse d'un mélange gazeux ne semble pas induire d'erreurs significatives pour la détermination de la longueur du trajet optique.

4.4. Détermination de la pression optimale du gaz dans la cellule de mesure du spectromètre FTIR

4.4.1. Introduction

La cellule de mesure du spectromètre FTIR permet de travailler sous une pression absolue de gaz comprise entre 1,1 bar et 3 bars. Il est donc nécessaire de déterminer à la pression optimale à laquelle il convient de travailler. Une pression de 3 bars permet d'augmenter la quantité de gaz présent dans la cellule et donc la sensibilité de l'appareil pour une même fraction molaire. Mais, en contrepartie, le profil des raies d'absorption peut être plus aplati et dans ce cas, le détecteur peut engendrer un bruit de fond plus important. Des essais comparatifs ont donc été effectués entre 1,1 et 3 bars avec les détecteurs MCT et InSb pour déterminer la pression optimale à utiliser lors des analyses.

4.4.2. Optimisation du rapport Signal/Bruit

Les rapports Signal/Bruit ont été comparés pour les détecteurs InSb et MCT pour des pressions de 1,1 et de 3 bars dans des plages de mesures spécifiques à chaque composé. L'air filtré de référence a été analysé en effectuant un « background » sur ce même air. Plus le rapport Signal/Bruit est élevé, plus l'analyse sera précise pour les faibles fractions molaires. Les Figure 3 et Figure 4 montrent les résultats des essais comparatifs effectués pour les détecteurs MCT et InSb.

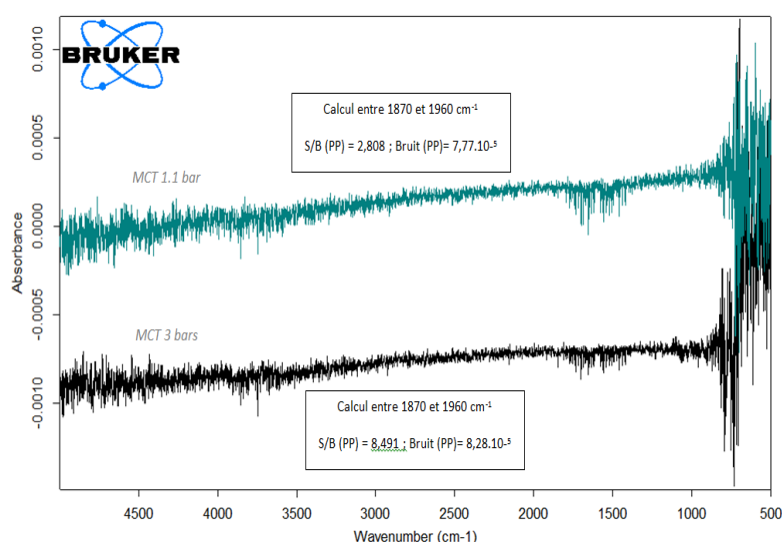


Figure 3 : Rapport Signal/ Bruit avec le détecteur MCT pour des pressions de gaz de 1,1 bar et de 3 bars

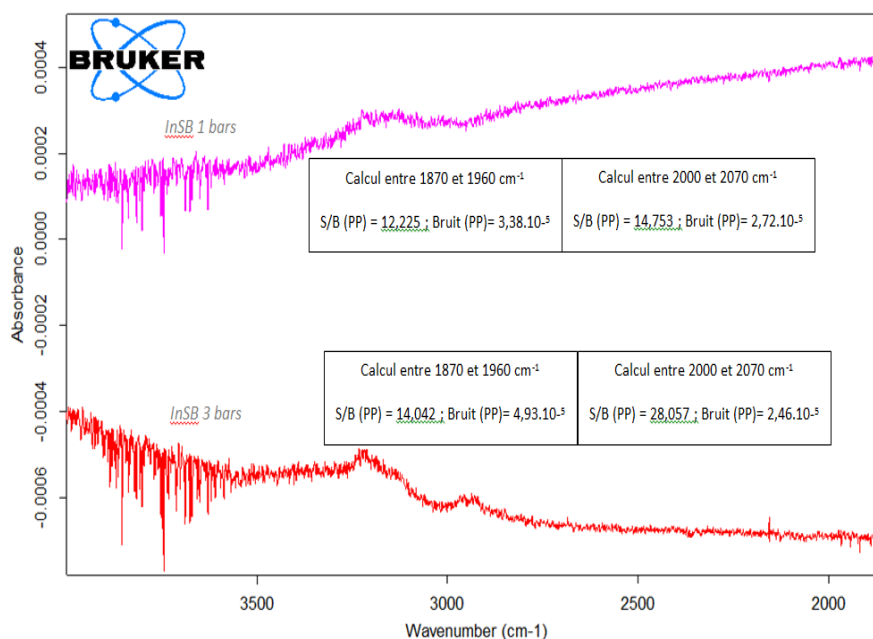


Figure 4 : Rapport Signal/ Bruit avec le détecteur InSb pour des pressions de gaz de 1,1 bar et de 3 bars

Les résultats montrent que le rapport Signal/Bruit noté « S/B (PP) » est supérieur pour une pression de 3 bars pour le MCT et pour l’InSb. Des analyses sous 3 bars de pression semblent être un bon compromis en termes de bruit de fond.

4.4.3. Réalisation de tests analytiques préliminaires en faisant varier la pression

Suite aux essais résumés au paragraphe précédent, il a été mené des tests préliminaires à 1,1 et 3 bars pour évaluer l’influence de la pression en analysant les composés CO, NO, NO₂ et SO₂ dans une matrice air à des fractions molaires proches de 2 et de 4 nmol/mol. Les Figure 5, Figure 6, Figure 7, Figure 8, Figure 9, Figure 10, Figure 11, Figure 12 montrent les résultats obtenus.

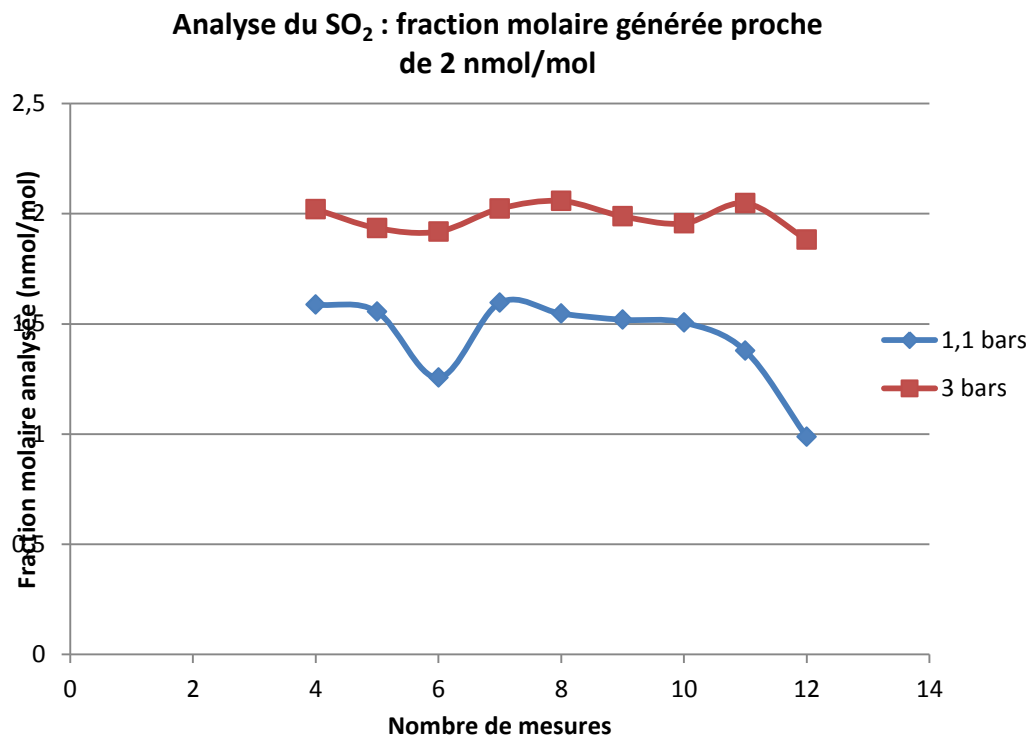


Figure 5 : Analyse du SO₂ à 2 nmol/mol pour des pressions de 1,1 et 3 bars

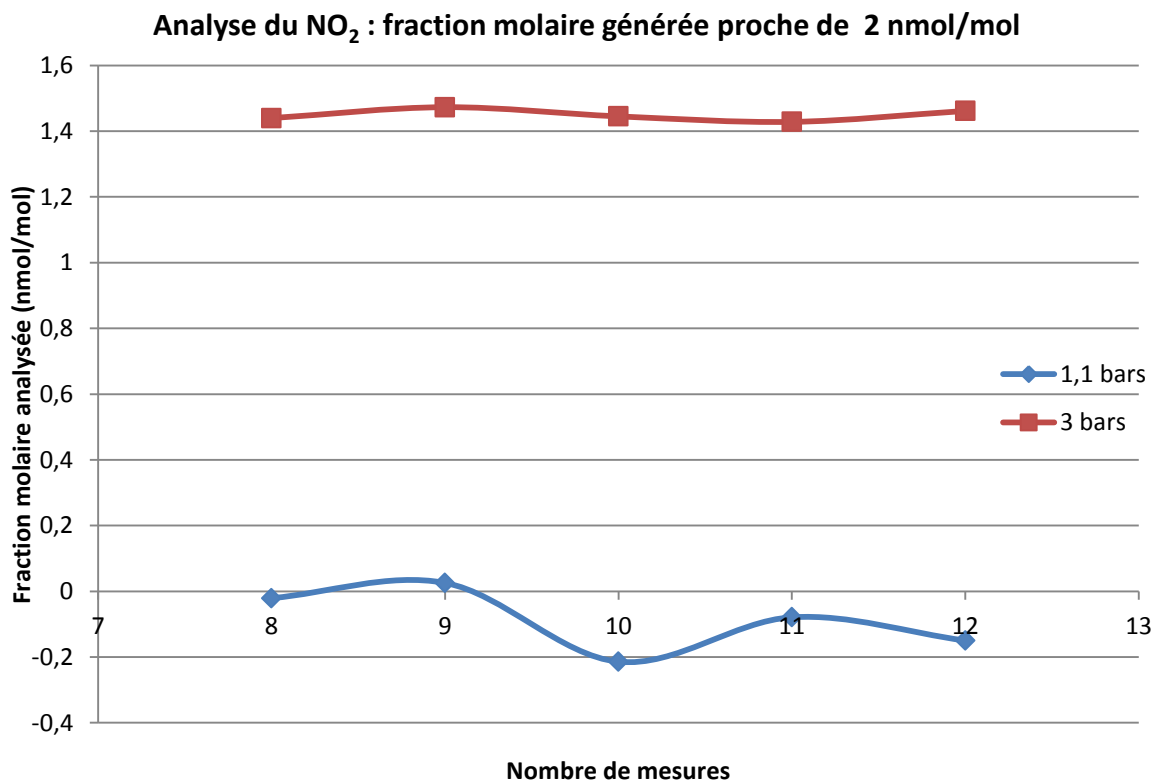


Figure 6 : Analyse du NO₂ à 2 nmol/mol pour des pressions de 1,1 et 3 bars

Analyse du NO : fraction molaire générée proche de 2 nmol/mol

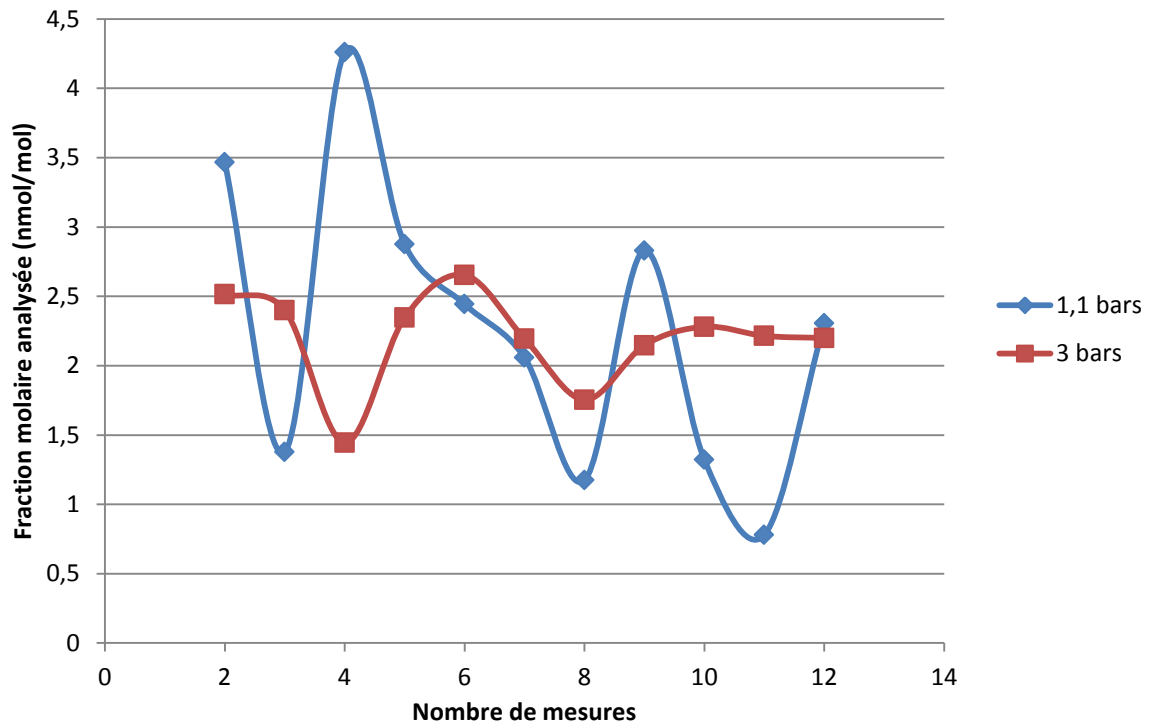


Figure 7 : Analyse du NO à 2 nmol/mol pour des pressions de 1,1 et 3 bars

Analyse du CO : fraction molaire générée proche de 2 nmol/mol

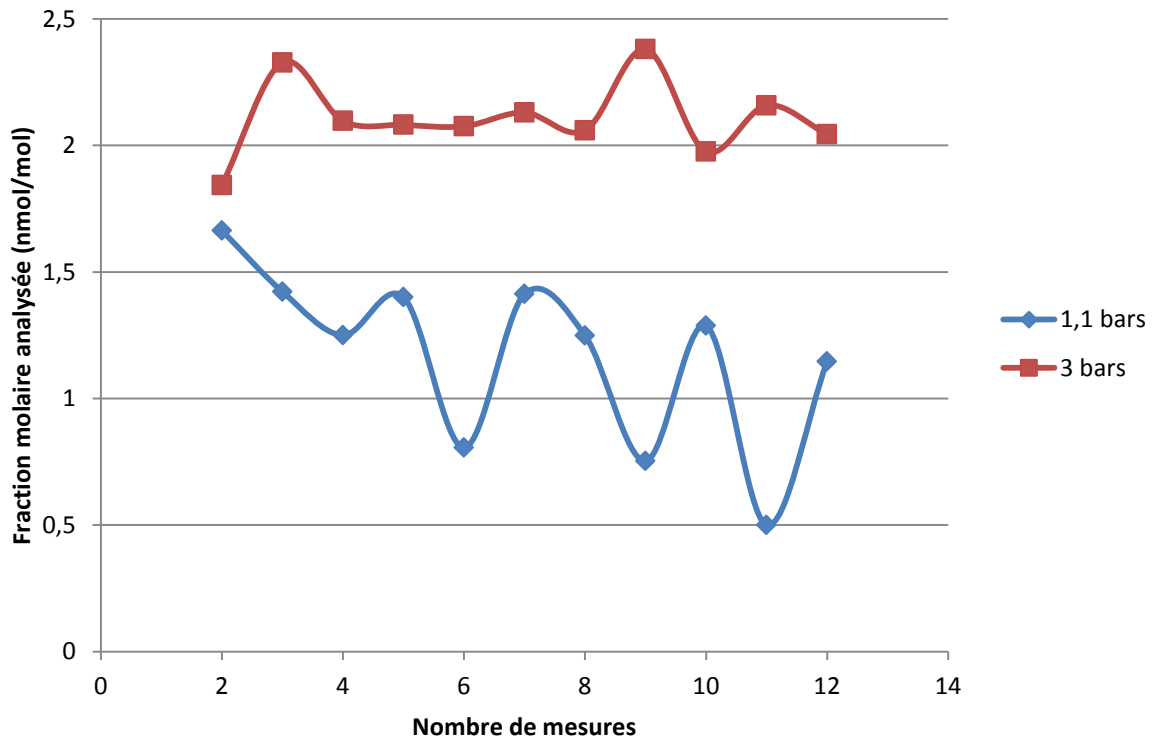


Figure 8 : Analyse du CO à 2 nmol/mol pour des pressions de 1,1 et 3 bars

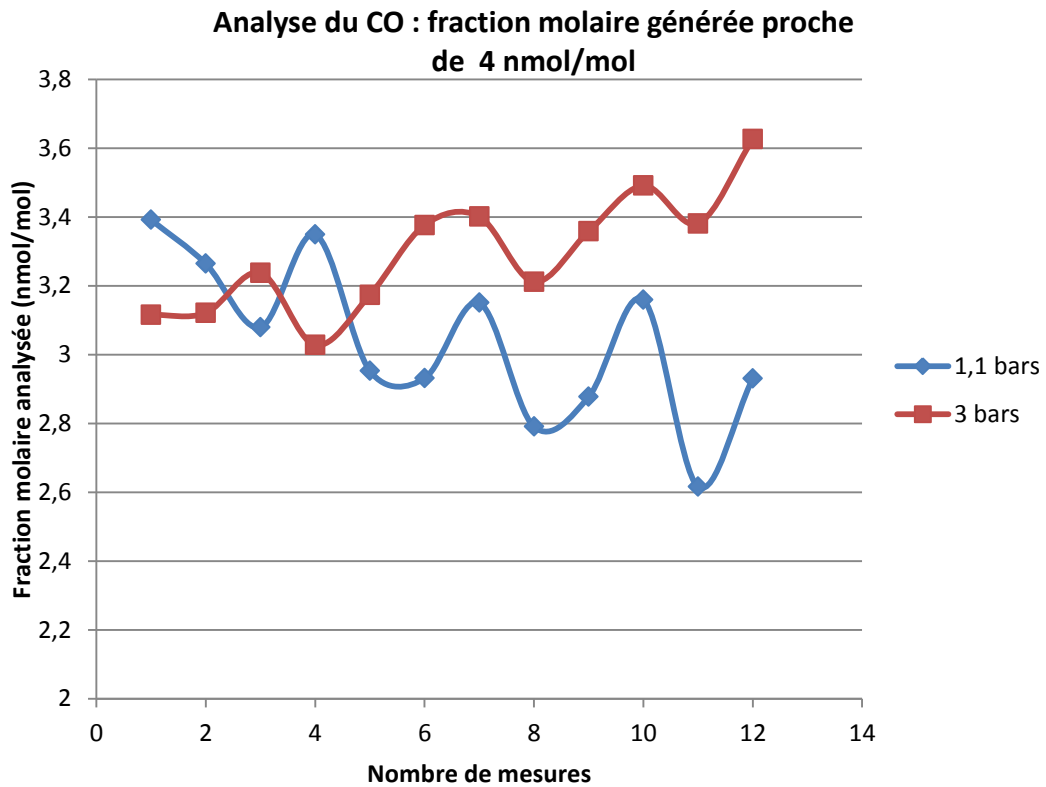


Figure 9 : Analyse du CO à 4 nmol/mol pour des pressions de 1,1 et 3 bars

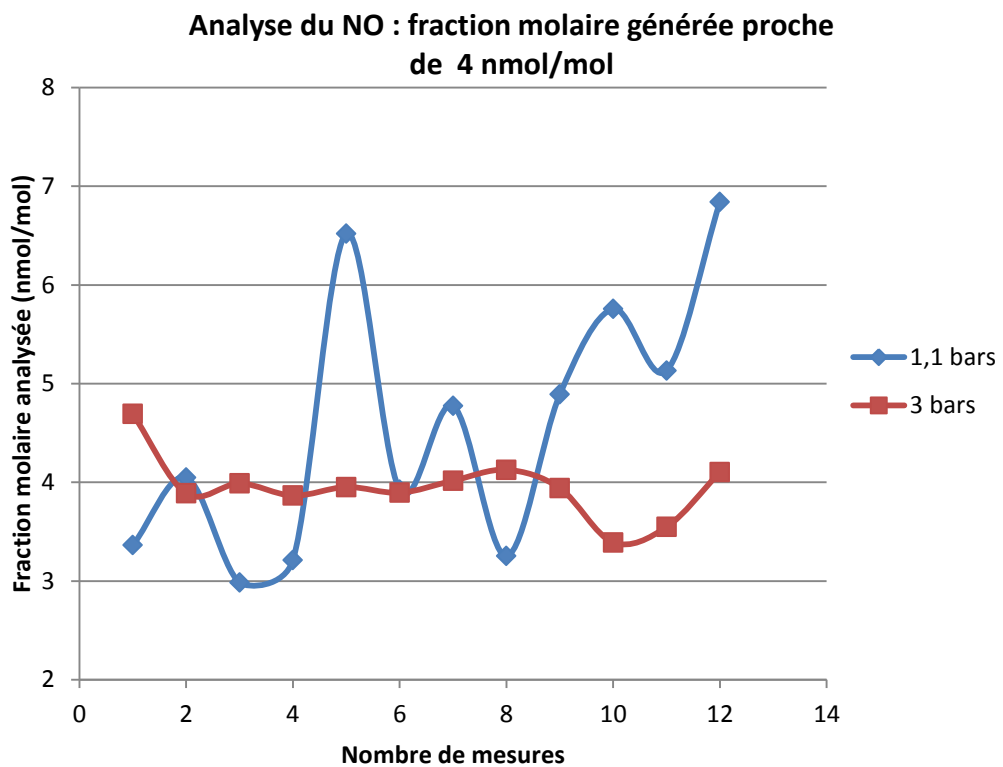


Figure 10 : Analyse du NO à 4 nmol/mol pour des pressions de 1,1 et 3 bars

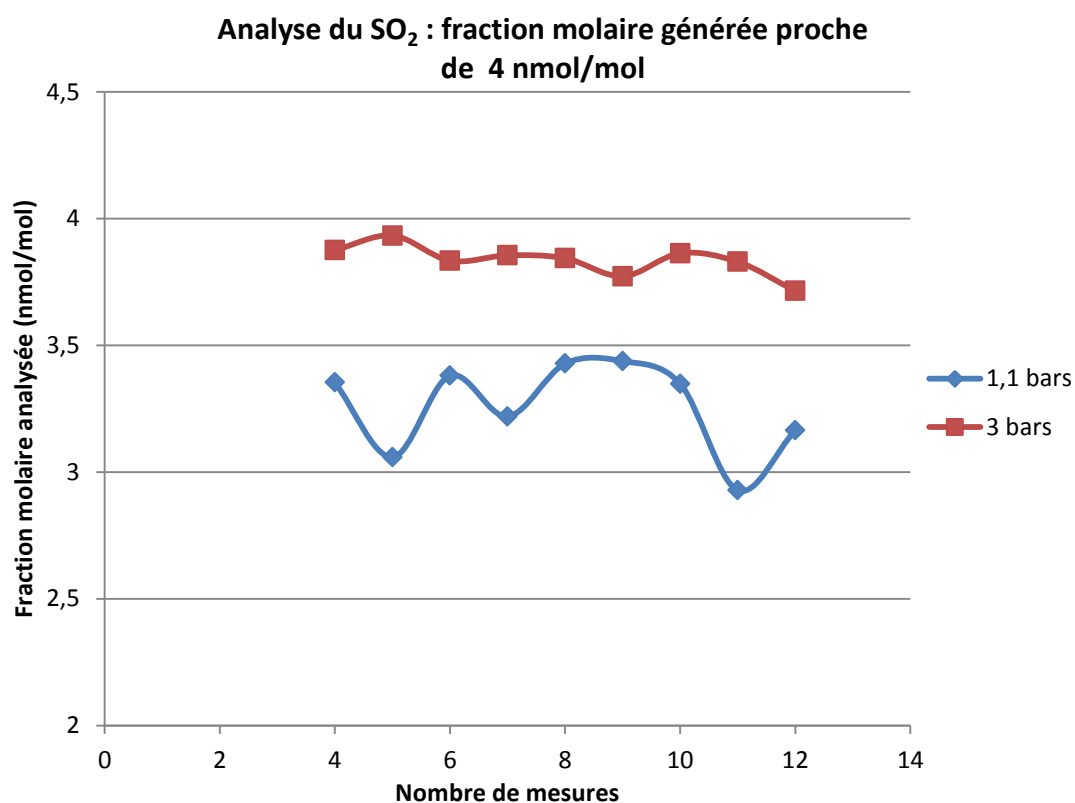


Figure 11 : Analyse du SO₂ à 4 nmol/mol pour des pressions de 1,1 et 3 bars

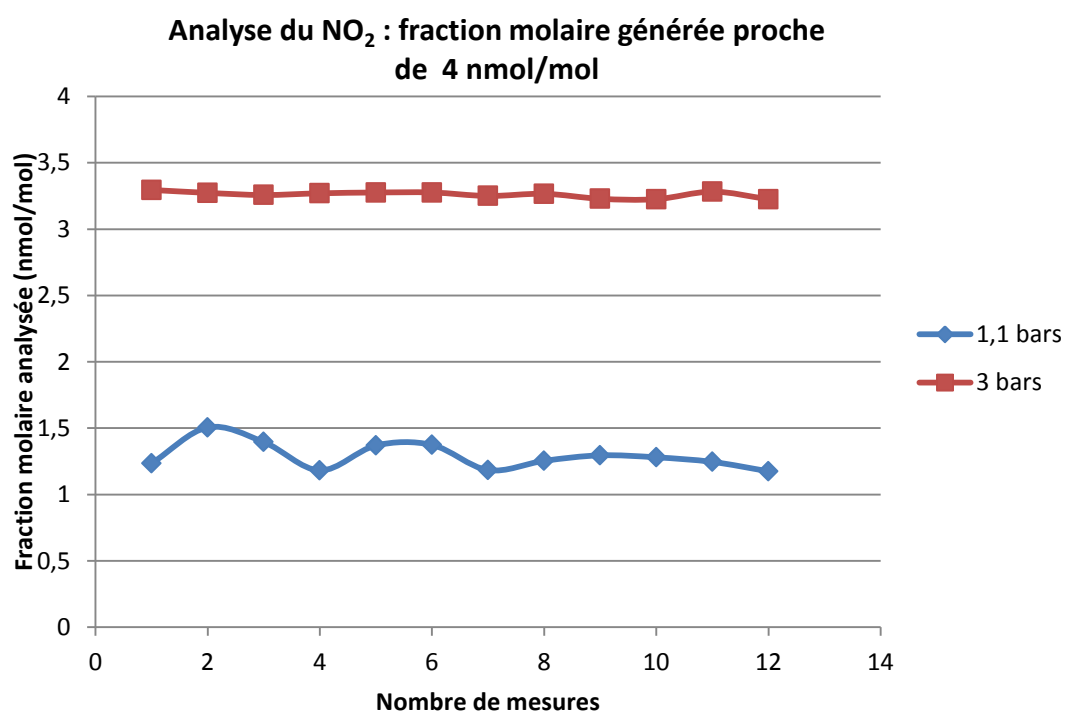


Figure 12 : Analyse du NO₂ à 4 nmol/mol pour des pressions de 1,1 et 3 bars

Pour l'ensemble des composés, les analyses sous 3 bars de pression sont plus justes et moins dispersées qu'à 1,1 bar, ce qui confirme les résultats obtenus au paragraphe 4.4.2. Les analyses seront donc effectuées sous une pression de 3 bars dans la cellule.

4.5. Détermination de la linéarité de la méthode entre 0 et 5 nmol/mol pour le CO, NO, SO₂ et NO₂ et entre 0 et 200 nmol/mol pour le CO

4.5.1. Introduction

Après optimisation des conditions opératoires, les méthodes d'analyse ont été développées pour les 4 composés.

Les essais ont consisté à identifier les raies d'adsorption les plus adaptées ainsi que les paramètres utilisés par le logiciel « Malt ».

Pour atteindre cet objectif, il a été généré des fractions molaires de 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 et 5 nmol/mol en CO, NO, SO₂ et NO₂ et également 0 , 50, 100, 150 et 200 nmol/mol pour le CO.

De plus, la méthode d'analyse du NO a été développée avec les 2 détecteurs (MCT et InSb) pour identifier la méthode ayant les meilleures performances.

4.5.2. Moyens mis en œuvre

Les différentes fractions molaires ont été générées par dilution dynamique de mélanges gazeux en bouteille de fractions molaires concentrées avec de l'air filtré. Les différents débits sont régulés avec des régulateurs de débit massique étalonnés. La Figure 13 montre le schéma du montage.

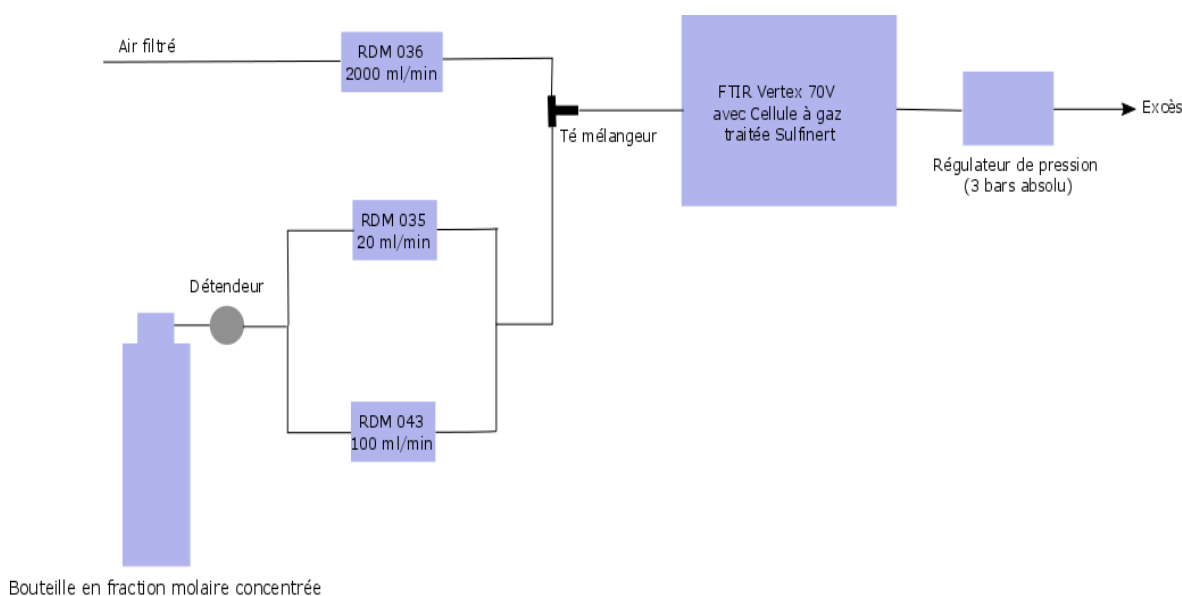


Figure 13 : Schéma de montage pour l'étude de la linéarité

Les différents mélanges gazeux en bouteille avec des fractions molaires concentrées sont listés dans le Tableau 3.

Type de gaz	Numéro de la bouteille	Fractions molaires (nmol/mol)
SO ₂ dans l'air	H3222MR	77,8 ± 1,5
CO dans l'air (linéarité entre 0 et 5 nmol/mol)	CO/Air 0012	301,22 ± 1,2
CO dans l'air (linéarité entre 0 et 200 nmol/mol)	CO/Air 0025	309,5 ± 1,6
NO ₂ dans l'air	H444XRG	154,6 ± 1,9
NO dans l'azote	H3NA6K1	367,3 ± 3,2

Tableau 3 : Liste des mélanges gazeux en bouteille ayant des fractions molaires concentrées utilisés pour l'étude de la linéarité

4.5.3. Résultats obtenus

Les [Figure 14](#), [Figure 15](#), [Figure 16](#), [Figure 17](#) et [Figure 18](#) montrent les fractions molaires analysées avec le logiciel « Malt » en fonction des fractions molaires générées. Les équations des droites d'étalonnage sont représentées sur chaque figure.

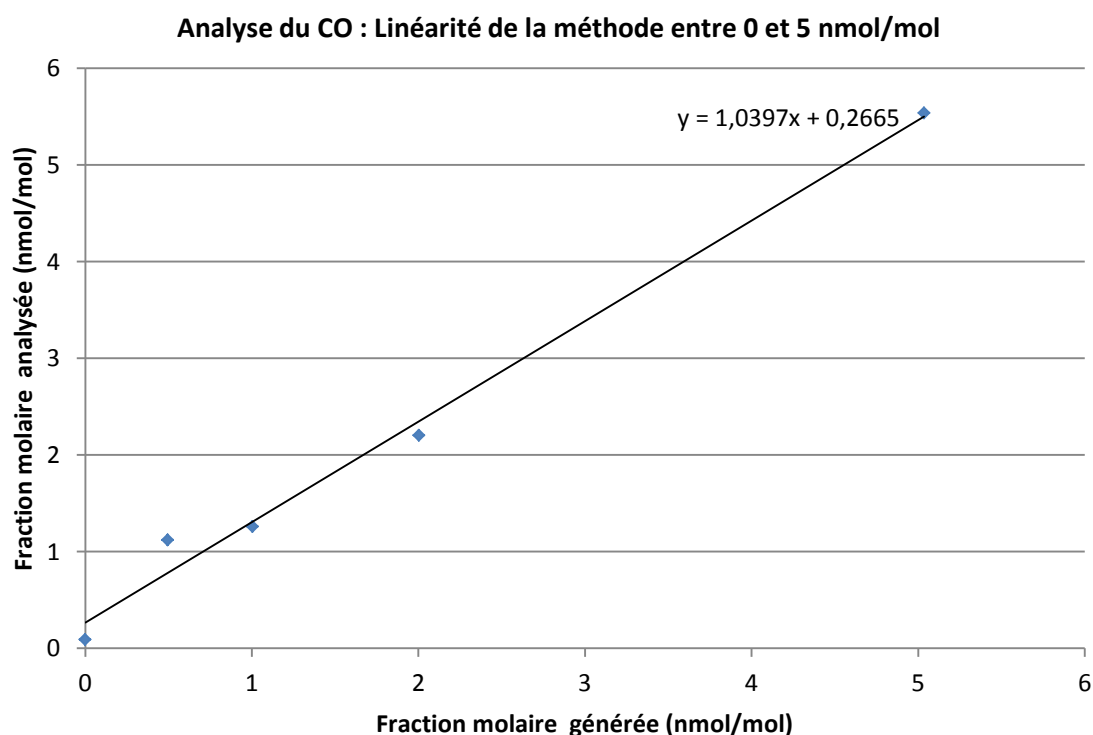


Figure 14 : Linéarité de la méthode d'analyse pour le CO entre 0 et 5 nmol/mol avec le détecteur MCT

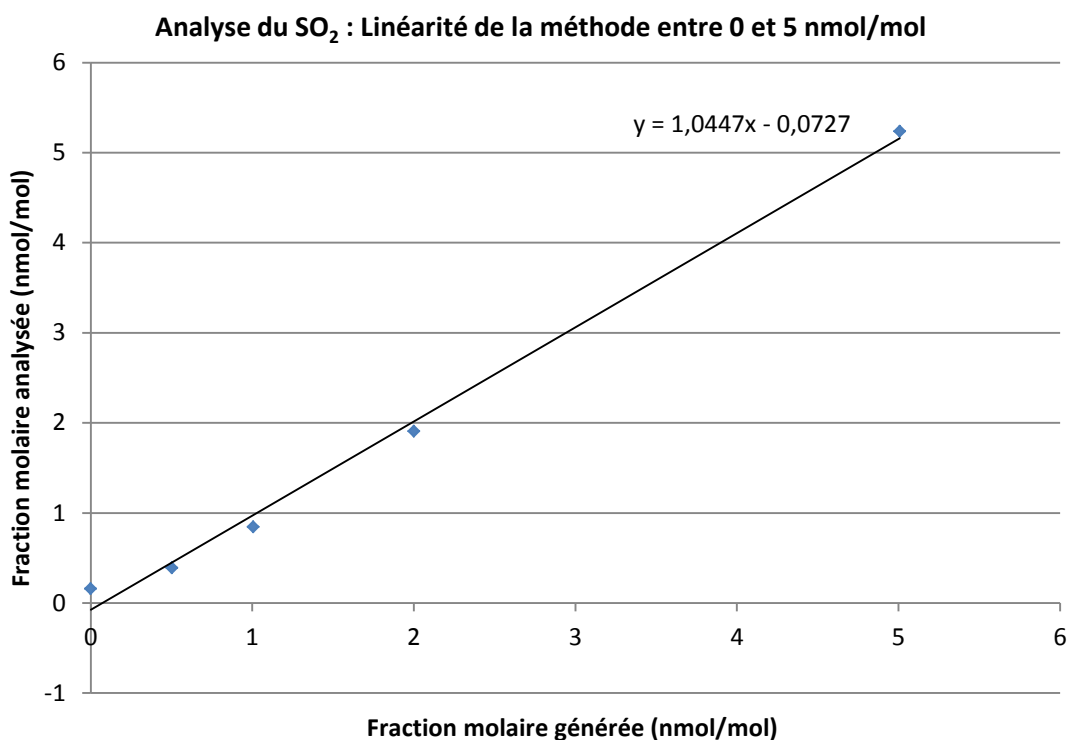


Figure 15 : Linéarité de la méthode d'analyse pour le SO₂ entre 0 et 5 nmol/mol avec le détecteur MCT

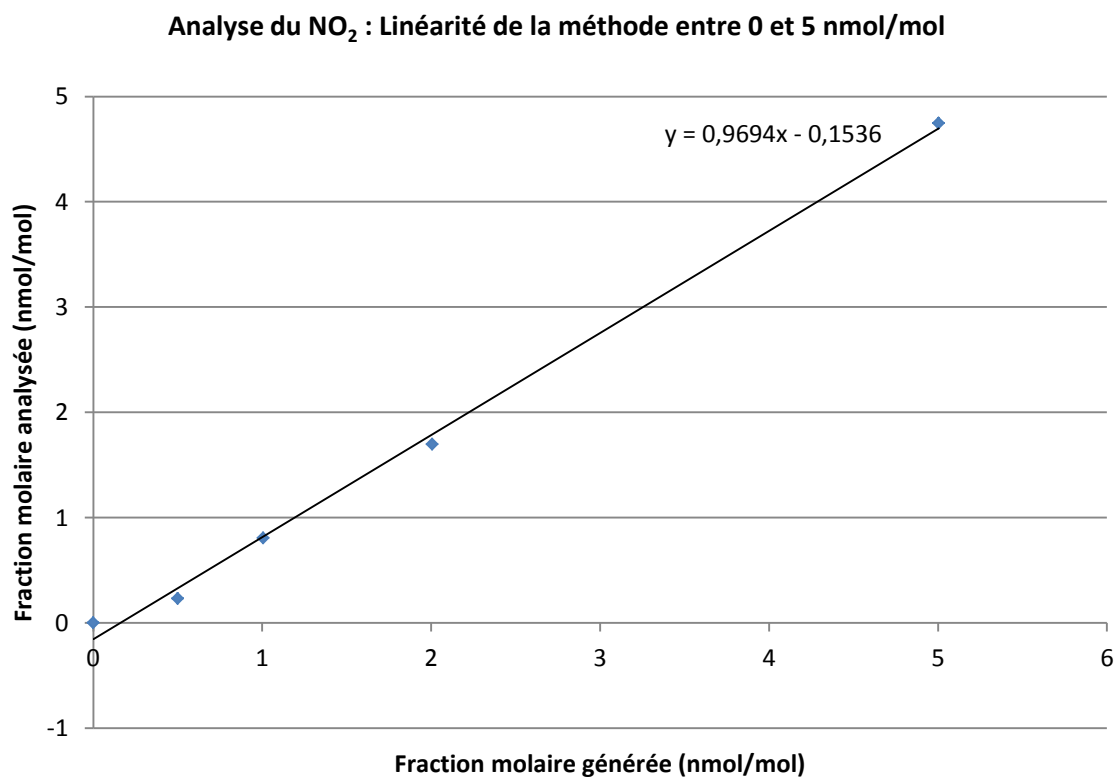


Figure 16 : Linéarité de la méthode d'analyse pour le NO₂ entre 0 et 5 nmol/mol avec le détecteur MCT

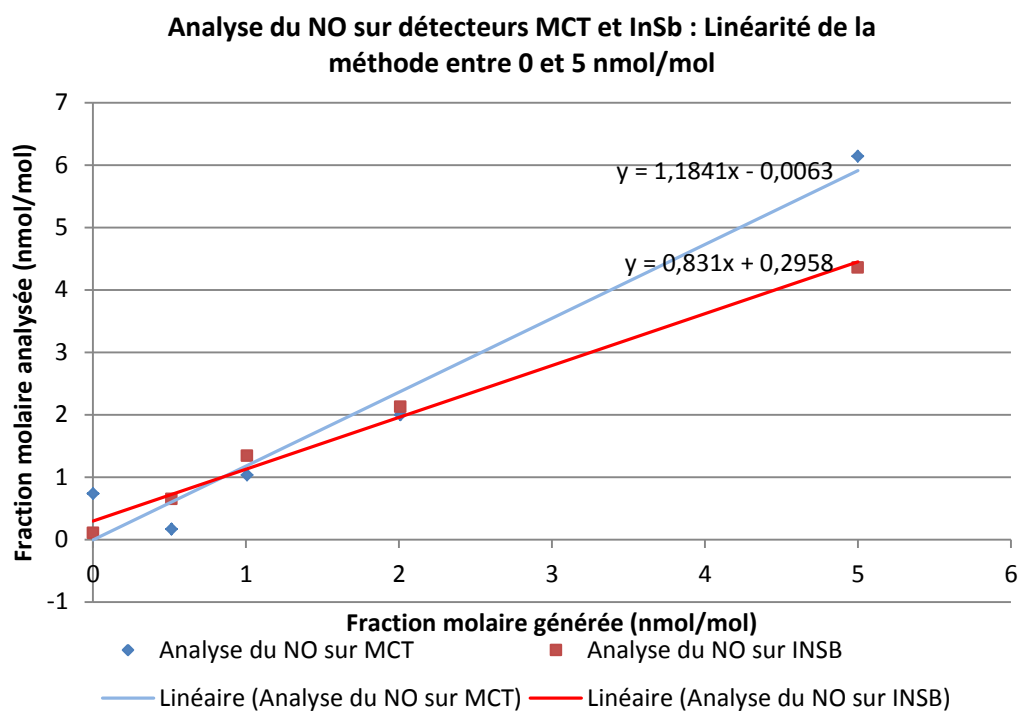


Figure 17 : Linéarité de la méthode d'analyse pour le NO entre 0 et 5 nmol/mol avec les détecteurs MCT et InSb

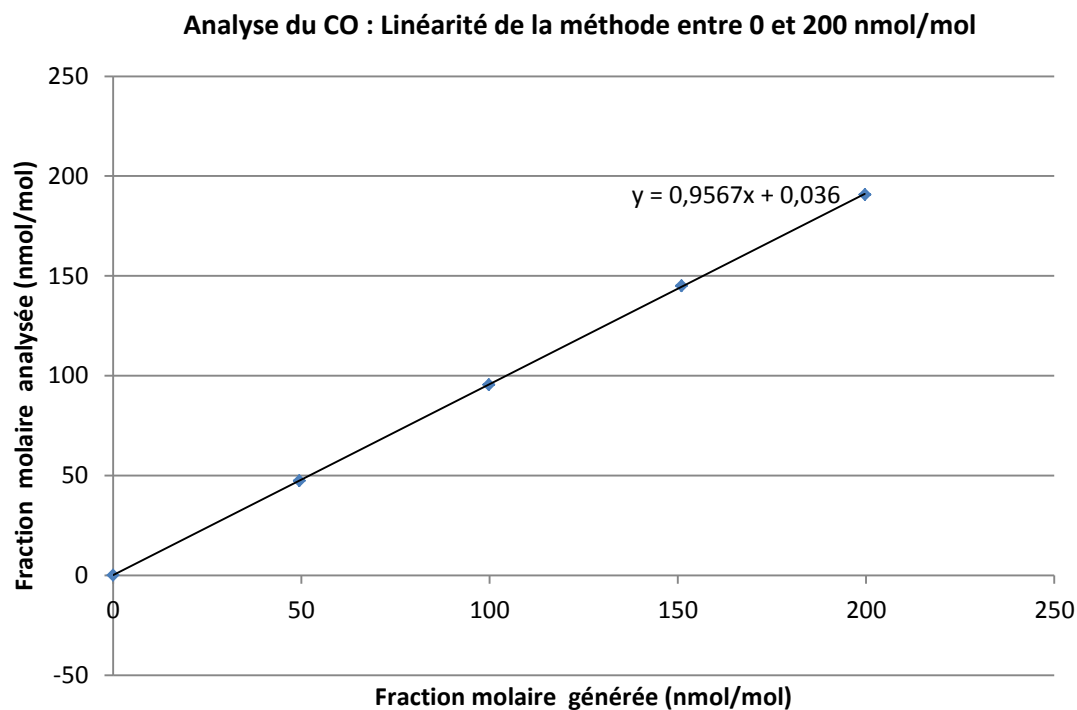


Figure 18 : Linéarité de la méthode d'analyse pour le CO entre 0 et 200 nmol/mol avec le détecteur MCT

4.5.4. Détermination des limites de détection

Les limites de détection ont été calculées à partir des équations linéaires de type « $y = bx + a$ » obtenues lors des essais de linéarité, ce qui conduit à :

$$LD_x = \frac{|a| + (3 \cdot s_a)}{|b|}$$

Avec :

- LD_x : Limite de détection de la méthode d'analyse du composé x
- $|a|$: Ordonnée à l'origine du modèle linéaire du composé x
- s_a : Incertitude-type sur l'ordonnée à l'origine
- $|b|$: Pente du modèle linéaire du composé x

Le Tableau 4 montre les limites de détection calculées à partir de la formule ci-dessus exprimées en nmol/mol.

Composé	$ a $	$ b $	s_a	$ \overline{x_0} $	$S_{\overline{x_0}}$	LD calculée
CO [0 à 5 nmol/mol]	0,2665	1,0397	0,1476	0,091	0,173	0,68
NO ₂	0,1536	0,9694	0,0768	0,003	0,026	0,40
NO (InSb)	0,2958	0,8310	0,1241	0,103	0,112	0,80
NO (MCT)	0,0063	1,1841	0,3491	0,732	0,613	0,89
SO ₂	0,0727	1,0447	0,1097	0,159	0,054	0,38
CO [0 à 200 nmol/mol]	0,0360	0,9567	0,2927	0,020	0,146	0,96

Tableau 4 : Calculs des limites de détection des méthodes d'analyse

4.5.5. Conclusion

Dans le cas du NO, les résultats obtenus lors de l'étude de la linéarité des méthodes d'analyse développées avec les 2 détecteurs (MCT et InSb) montrent que l'utilisation du détecteur InSb n'apporte pas de gain significatif en termes de performances métrologiques. En effet, les limites de détection sont très proches avec les 2 méthodes d'analyse (0,80 nmol/mol avec l'InSb et 0,89 nmol/mol avec le MCT).

En conclusion, les limites de détection sont de 0,40 nmol/mol pour NO₂, 0,89 nmol/mol pour NO (MCT), 0,38 nmol/mol pour SO₂ et 0,96 nmol/mol pour CO (méthode 0-200 nmol/mol). Pour l'ensemble des composés, les limites de détection sont inférieures à 1 nmol/mol, ce qui est conforme à nos objectifs.

5. DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE APPLIQUE LORS DE CHAQUE CAMPAGNE DE VERIFICATION DE L'AIR ZERO DES AASQA

5.1. Introduction

Le développement de la méthode a permis de définir le mode opératoire à mettre en œuvre lors des campagnes de vérification de l'air zéro des AASQA.

5.2. Vérification des moyens analytiques

Avant chaque campagne, les vérifications suivantes seront effectuées :

- Vérification de la longueur du trajet optique de la cellule de mesure en analysant un mélange gazeux de référence de CO dans l'air. Si les fractions molaires analysées et de référence ne sont pas significativement différentes, la longueur du trajet optique est conservée. Dans le cas contraire, une nouvelle valeur de la longueur du trajet est calculée.
- Vérification des paramètres des méthodes de quantification pour les composés NO, CO, SO₂ et NO₂. Pour effectuer cette vérification, deux mélanges gazeux concentrés sont analysés. Le premier sera un mélange gazeux de NO/CO/SO₂ dans une matrice air et le second un mélange gazeux de NO₂ dans une matrice Air. Les paramètres du logiciel « Malt » seront redéfinis de manière à obtenir le meilleur ajustement par rapport au spectre de l'analyse. La [Figure 19](#) montre une capture d'écran du logiciel B_Fos (Interface graphique du logiciel « Malt »). La fenêtre du bas montre l'ajustement effectué par le logiciel « Malt » (en rouge). Dans la fenêtre à droite, les fractions molaires obtenues avec les erreurs correspondantes sont indiquées. Ces erreurs correspondent aux résidus issus de la soustraction entre le spectre d'analyse et le spectre ajusté.



Figure 19 : Exemple d'ajustement du logiciel « Malt » pour la détermination de la fraction molaire en NO₂

La [Figure 20](#) montre les paramètres utilisés par le logiciel « Malt » pour une méthode NO₂. Ces derniers sont définis un par un de manière à obtenir des résidus entre le spectre d'analyse et le spectre ajusté les plus faibles possible.

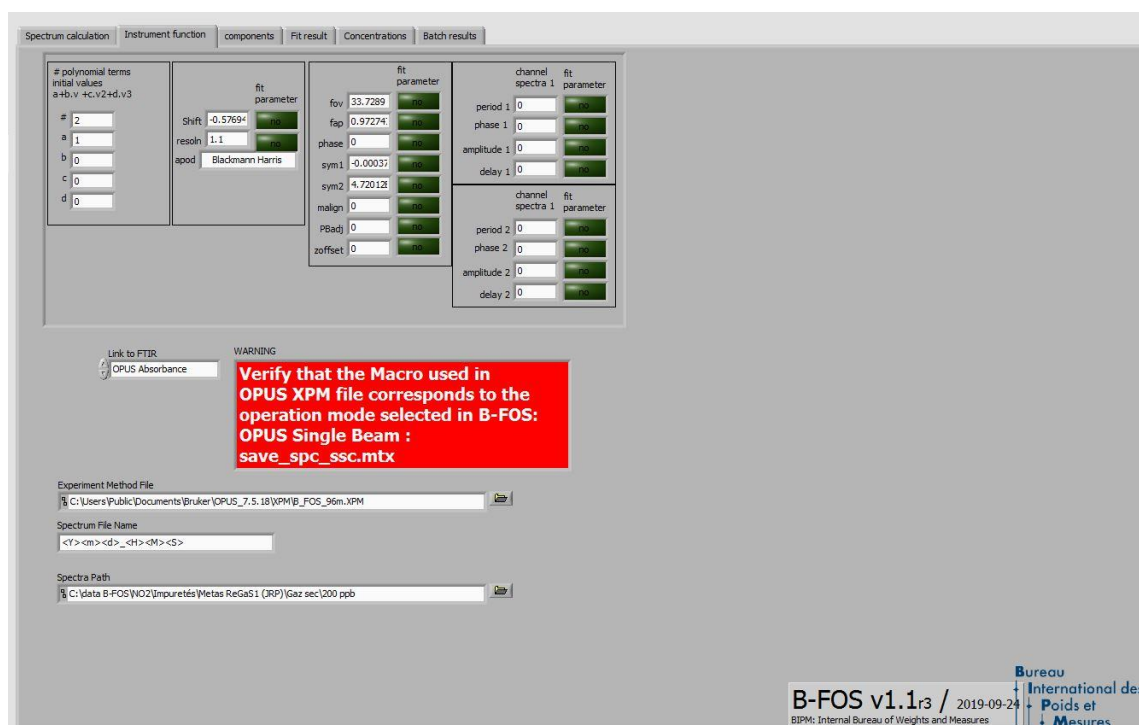


Figure 20 : Exemple de paramètres d'ajustement du logiciel « Malt » pour la méthode d'analyse spécifique de NO₂

5.3. Analyse de l'air zéro en bouteille

Le mode opératoire pour l'analyse de l'air zéro des AASQA est le suivant :

- Ajout d'azote liquide dans le détecteur MCT.
- Balayage de la cellule de mesure avec de l'air filtré à un débit de 1l/min et une pression de 3 bars dans la cellule de mesure.
- Attente de 1h30 avant d'effectuer une acquisition de spectres.
- Effectuer l'acquisition du « background » avec l'air filtré.
- Balayage de la cellule de mesure avec l'air zéro à analyser à un débit de 1 l/min et une pression de 3 bars pendant une durée comprise entre 60 et 100 min jusqu'à la stabilité des mesures.
- Prendre les 10 dernières valeurs obtenues avec le logiciel « Malt » pour chaque composé puis effectuer la moyenne sur ces valeurs.
- Déterminer si les fractions molaires en CO, NO et NO₂ sont inférieures ou égales à 1 nmol/mol et si le CO est inférieur à 100 nmol/mol. Si ce n'est pas le cas, un calcul de la fraction molaire est effectué avec l'incertitude de mesure associée.

6. EDITION D'UN RAPPORT D'ANALYSE

Suite aux vérifications, un rapport d'analyse est émis incluant un tableau sous la forme ci-dessous.

Composé	Fraction molaire (nmol/mol)	Incertitude élargie (k=2)
CO	≤ 100 nmol/mol	-
NO	≤ 1 nmol/mol	-
NO ₂	≤ 1 nmol/mol	-
SO ₂	≤ 1 nmol/mol	-

Si une ou plusieurs fractions molaires sont supérieures aux limites, la ou les valeurs seront indiquées dans le rapport d'analyse avec des incertitudes associées. L'incertitude associée à la fraction molaire d'un composé x sera alors calculée de la façon suivante :

$$U_x = 2 * \sqrt{u_{Hitran}^2 + u_{Trajet}^2 + u_{mesures}^2 + u_{justesse}^2}$$

Avec :

- U_x : Incertitude élargie sur la fraction molaire du composé x
- u_{Hitran}^2 : Variance sur les paramètres de raies spectrales dans la base de données HITRAN pour le composé x
- u_{Trajet}^2 : Variance sur la détermination de la longueur du trajet optique de la cellule de mesure
- $u_{mesures}^2$: Variance sur la dispersion des résultats analytiques
- $u_{justesse}^2$: Variance sur le modèle linéaire utilisé pour le composé x

7. CONCLUSION

La présente étude a permis de développer une méthode de quantification des impuretés de NO, NO₂, SO₂ et CO dans l'air zéro en bouteille des AASQA.

La méthode analytique est basée sur la mise en œuvre d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de modèle VERTEX 70V et de marque Brüker couplé à une cellule de mesure traitée « Silconert » (pour limiter les adsorptions des composés sur les parois de la cellule) d'un trajet de 61 m.

Cette méthode consiste à réaliser un « background » de l'appareil avec de l'air filtré, ce qui rend les impuretés négligeables. L'air zéro en bouteille des AASQA est ensuite injecté dans la cellule de mesure à un débit de 1 L/min pendant une durée d'environ 100 min. Pendant ce laps de temps, le spectromètre FTIR fait l'acquisition de spectres toutes les 5 min environ (256 scans). Ensuite, le logiciel « Malt » calcule les fractions molaires des impuretés par traitement du signal et en utilisant la base de données spectrales HITRAN.

Dans le cas où les fractions molaires en NO, SO₂, NO₂ et CO sont inférieures aux spécifications des normes, il sera alors indiqué dans le rapport d'analyse que les fractions molaires en NO, SO₂ et NO₂ sont inférieures ou égales à 1 nmol/mol et que celle en CO est inférieure ou égale à 100 nmol/mol. En revanche, si les fractions molaires sont supérieures à ces limites, il sera indiqué dans le rapport d'analyse la fraction molaire analysée du ou des composé(s) ainsi que l'incertitude associée. Les limites de détection obtenues avec cette méthode sur toutes les molécules d'intérêt sont en accord avec les besoins exigés dans la norme européenne.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org