



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

MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE

**Fabrice Marioni, Fabien Mary, Laurent Saragoza, Christophe Sutour,
Thomas Venault, 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. CONTEXTE	8
2. OBJECTIF.....	9
3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX.....	9
3.1 Objectif.....	9
3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (SO ₂ et NO ₂) ...	9
3.2.1 Description des étalons de référence	9
3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO ₂	10
3.3 Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX)	10
3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence ...	10
3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre	10
3.4.2 Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés	11
4. AMELIORATION DE LA METHODE DE FABRICATION GRAVIMETRIQUE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE EN BOUTEILLE	12
4.1 Introduction.....	12
4.2 Objectif.....	12
4.3 Conception de la rampe	13
4.4 Principe de la rampe	13
4.5 Composition de la rampe	14
4.6 Réception de la rampe	16
4.7 Validation de la rampe	20
4.8 Conclusion	21

RESUME

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

La première partie a consisté à faire une ***synthèse des actions menées pour maintenir l'ensemble des étalons de référence*** afin de pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien de la chaîne nationale de traçabilité métrologique » de décembre 2019.

La deuxième partie a porté sur ***l'amélioration de la méthode de fabrication gravimétrique des mélanges gazeux de référence en bouteille***.

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence en bouteille (quelques µmol/mol à quelques centaines de µmol/mol) appelés également Matériaux de Référence Certifiés (MRC) qui sont préparés par le LCSQA-LNE par la méthode gravimétrique selon la norme ISO 6142-1 : ces mélanges gazeux sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

La rampe de fabrication utilisée par le LCSQA-LNE ayant été mise en place il y a une vingtaine d'années, il devenait nécessaire de la remplacer par un système plus performant (changement des capteurs de pression, ciblage de la masse avec une balance...), afin d'améliorer la qualité des mélanges gazeux de référence et de diminuer le temps de fabrication.

L'objectif de cette étude était donc de développer et de valider une nouvelle rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence.

Fin 2017, un schéma d'une nouvelle rampe a été réalisé (filtration, ciblage, alimentation en gaz purs...). Au cours de l'année 2018, de nombreuses discussions ont eu lieu avec le fournisseur pour affiner le schéma de la rampe de fabrication, le cahier des charges ainsi que le devis.

La nouvelle rampe pour la production de matériaux de références certifiés a été réceptionnée en juin 2019 au LCSQA-LNE.

Elle est flexible d'utilisation avec quatre arrivées de gaz pour l'azote et quatre d'air permettant un remplissage en pression des bouteilles plus aisé, une possibilité d'injecter les composés liquides purs, avec une voie dédiée à l'injection des mélanges gazeux ayant des fractions molaires élevées. Les raccords sont en VCR avec des traitements de surface Sulfinert® afin de limiter au maximum les adsorptions des molécules d'intérêt. La mise en place de deux filtres SAES GETTERS® (un pour l'azote et un pour l'air) sur la rampe permet d'obtenir des fractions molaires d'impuretés (vapeur d'eau, oxygène...) très faibles (quelques nmol/mol) limitant ainsi les réactions parasites de ces impuretés avec les molécules d'intérêt (ex : réaction entre NO et O₂ ; réaction de NO₂ avec H₂O).

L'instrumentation de la rampe avec un analyseur de vapeur d'eau (CRDS HALO KA) permet de suivre le niveau de vapeur d'eau en continu et de pouvoir produire des MRC lorsque la fraction molaire mesurée de vapeur d'eau est suffisamment faible pour éliminer toute réaction non désirée.

Elle a été ensuite optimisée notamment en changeant certaines vannes défectueuses ou inadaptées à notre utilisation.

Six mélanges gazeux ont été produits avec cette nouvelle rampe et ont été analysés par rapport à d'autres MRC (laboratoire national de métrologie en Angleterre - NPL). Les essais ont démontré la justesse des mélanges gazeux préparés, validant ainsi dans son ensemble la rampe de production des MRC.

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent donc que la nouvelle rampe de fabrication des MRC du LCSQA-LNE est opérationnelle, fonctionnelle et exempte de fuites. Elle sera utilisée à l'avenir pour la fabrication des mélanges gazeux nécessaires pour le raccordement des étalons des AASQA (cf. Rapport LCSQA « Maintien de la chaîne nationale de traçabilité métrologique » de décembre 2019).

1. CONTEXTE

De par leur nature et du fait de leur émission à proximité du sol, les polluants présents dans l'air ambiant que nous respirons peuvent constituer un risque potentiel pour la santé humaine à l'échelon local mais plus largement à l'échelon régional et global.

L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme est donc devenu une des préoccupations de la population.

Localement, la surveillance de la qualité de l'air est confiée aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui effectuent des mesures dans l'air ambiant.

Ce dispositif est un outil d'évaluation objective et pertinente de la qualité de l'air qui permet d'informer des situations critiques de pollution, de révéler les mécanismes qui les gouvernent, d'orienter et d'accompagner les actions de réduction.

Toutefois, la pertinence et les performances d'un tel dispositif de surveillance de l'air reposent sur la qualité des informations obtenues qui peut être garantie de façon pérenne en mettant en œuvre les principes de base explicités dans les référentiels d'assurance qualité et en développant des méthodes de mesure impliquant un raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence.

Le principe du raccordement des mesures de qualité de l'air est alors le suivant :

- Le laboratoire de référence titre les étalons des AASQA en mettant en œuvre ses étalons de référence et délivre une fraction molaire certifiée,
- Les AASQA étalonnent leurs systèmes d'analyse avec cette fraction molaire certifiée,
- Les systèmes d'analyse ainsi étalonnés peuvent être ensuite utilisés pour effectuer des mesures dans l'air ambiant.

Cette procédure conduit à un dispositif de mesure étalonné de façon homogène et raccordé à un même étalon de référence sur l'ensemble du territoire français, ce qui garantit la traçabilité des mesures et permet de comparer les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et d'une région à l'autre.

Le LNE étant Laboratoire National de Métrologie, il a été mandaté dès 1991 pour développer les étalons de référence dans le domaine de la qualité de l'air.

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques qui sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

Par contre, pour des composés tels que le NO₂ et le SO₂, le LCSQA-LNE a développé des étalons de référence qui sont des mélanges gazeux de référence générés par perméation et utilisés ensuite pour raccorder les mélanges gazeux des AASQA.

Enfin, le LCSQA-LNE a mis en place des étalons de référence pour l'ozone qui sont des photomètres de référence provenant du laboratoire national de métrologie américain NIST (National Institute of Standards and Technology), utilisés pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

2. OBJECTIF

L'objectif est :

- d'assurer un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) utilisés pour effectuer le raccordement des étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité ;
- d'améliorer les méthodes de fabrication et de génération des étalons de référence,
- de développer des étalons de référence pour de nouveaux polluants.

3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

3.1 Objectif

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.

3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (SO₂ et NO₂)

3.2.1 Description des étalons de référence

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

Les tubes à perméation de SO₂ et de NO₂ sont sortis de l'enceinte thermostatée chaque mois et sont pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs débits de perméation.

Le LCSQA-LNE dispose également de 2 tubes à perméation de NO₂ et de SO₂ placés chacun dans un système appelé « Balance à suspension électromagnétique », permettant de peser les tubes à perméation en continu.

Des mélanges gazeux de référence de SO₂ et de NO₂ sont générés de façon dynamique en balayant les tubes à perméation avec un gaz de dilution (air ou azote) dont le débit est mesuré de façon très précise avec un débitmètre Molbox/Molbloc : ils sont utilisés pour étalonner les mélanges gazeux "basse fraction molaire" en bouteille des niveaux 2.

3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO₂

En 2004, de nombreux problèmes sont survenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1-2 de SO₂ des niveaux 2 (Cf. Etude intitulée « Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2004).

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 1-2 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.

3.3 **Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX)**

Chaque année, le LCSQA-LNE prépare des mélanges gazeux de référence "haute fraction molaire" de NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p-xylène) en mettant en œuvre la méthode gravimétrique. Ces mélanges gazeux ont des fractions molaires allant de quelques µmol/mol à quelques centaines de µmol/mol et sont stables dans le temps.

La préparation de ces mélanges gazeux est ensuite validée en les comparant à d'autres mélanges gazeux de référence gravimétriques (LCSQA-LNE ou autres laboratoires nationaux de métrologie) par voie analytique.

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques "haute fraction molaire" sont utilisés pour réaliser les étalonnages de NO, CO et BTEX prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien de la chaîne nationale de traçabilité métrologique » de décembre 2019).

Ils sont dilués de façon dynamique avec un gaz de dilution (air ou azote) dont le débit est mesuré de façon très précise avec un débitmètre de précision Molbox/Molbloc pour générer des mélanges gazeux de référence "basse fraction molaire" de NO, de CO et de BTEX qui sont ensuite utilisés pour titrer les mélanges gazeux "basse fraction molaire" en bouteille des niveaux 2.

3.4 **Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence**

3.4.1 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 :

- Etalonnage/vérification effectué en alternance tous les ans des débitmètres Molbox/Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA,
- Vérification des 2 photomètres de référence NIST tous les 6 mois,
- Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- Etalonnage des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques, effectué tous les deux ans,
- Etalonnage du capteur de pression, température et humidité environnante, utilisé pour la pesée des tubes à perméation, effectué tous les deux ans,
- Détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NOx tous les 6 mois.

3.4.2 Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés

Vérification de la qualité de l'air en bouteille

Le LCSQA-LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) filtré provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques lors des étalonnages des mélanges gazeux 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 fractions molaires 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 fractions molaires de ces composés dans l'air zéro à analyser.

Cette vérification est effectuée tous les 6 mois.

Vérification de la qualité de l'azote en bouteille

Le LCSQA-LNE utilise de l'azote en bouteille de pureté 99,9999 % (N60) filtré provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques lors des étalonnages des mélanges gazeux 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 pour la vérification de la qualité de l'air en bouteille.

Cette vérification est effectuée tous les 6 mois.

Vérification de la qualité de l'air comprimé épuré

Le LCSQA-LNE utilise de l'air zéro comprimé épuré pour alimenter les générateurs d'ozone des niveaux 2 lors des étalonnages.

Par conséquent, le LCSQA-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 :

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

Cette vérification est effectuée tous les mois.

4. AMELIORATION DE LA METHODE DE FABRICATION GRAVIMETRIQUE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE EN BOUTEILLE

4.1 Introduction

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence en bouteille (quelques $\mu\text{mol/mol}$ à quelques centaines de $\mu\text{mol/mol}$) appelés également Matériaux de Référence Certifiés (MRC) qui sont préparés par le LCSQA-LNE par la méthode gravimétrique selon la norme ISO 6142-1 : ces mélanges gazeux sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à déterminer les masses de composés introduites sous forme gazeuse ou liquide dans une bouteille préalablement mise sous vide. Les fractions molaires sont calculées à partir des masses, de la pureté et des masses molaires des différents constituants.

La rampe de fabrication utilisée par le LCSQA-LNE ayant été mise en place il y a une vingtaine d'années, il devenait nécessaire de la remplacer par un système plus performant (changement des capteurs de pression, ciblage de la masse avec une balance...), afin d'améliorer la qualité des mélanges gazeux de référence et de diminuer le temps de fabrication.

4.2 Objectif

L'objectif de cette étude est donc de développer et de valider une nouvelle rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence.

4.3 Conception de la rampe

L'étude menée en 2017 (cf. rapport « Maintien et amélioration des étalons de référence » de décembre 2017) a permis de réaliser un état des lieux des rampes de préparation de mélanges gazeux de référence du LCSQA-LNE sur le plan pratique, sécuritaire et métrologique. Le constat effectué a montré qu'il était nécessaire d'améliorer un certain nombre de points.

Fin 2017, un schéma d'une nouvelle rampe incluant des améliorations a été réalisé (filtration, ciblage, alimentation en gaz purs...). Un premier devis nécessaire à la réalisation de cette rampe a été réalisé par la société « Les Automatismes Appliqués ».

Au cours de l'année 2018, de nombreuses discussions ont eu lieu avec le fournisseur pour affiner le schéma de la rampe de fabrication, le cahier des charges ainsi que le devis. Le choix s'est arrêté sur la conception d'une rampe pour la préparation des MRC, permettant une utilisation multiple à savoir la fabrication de MRC à partir de composés gazeux purs, de mélanges gazeux mères ou encore à partir de composés liquides purs. Elle est disposée sur un plan horizontal, à savoir sur une table.

La rampe a été livrée en juin 2019 au LCSQA-LNE en conformité avec le cahier des charges élaboré en 2018.

4.4 Principe de la rampe

Les éléments centraux de la rampe ont été montés sur une platine pouvant être posée sur une table. Les éléments tels que les détendeurs, les manomètres, les flexibles en acier inoxydable, les lyres et les filtres ont été assemblés au LCSQA-LNE par nos soins.

La figure 1 représente le schéma de principe de la rampe.

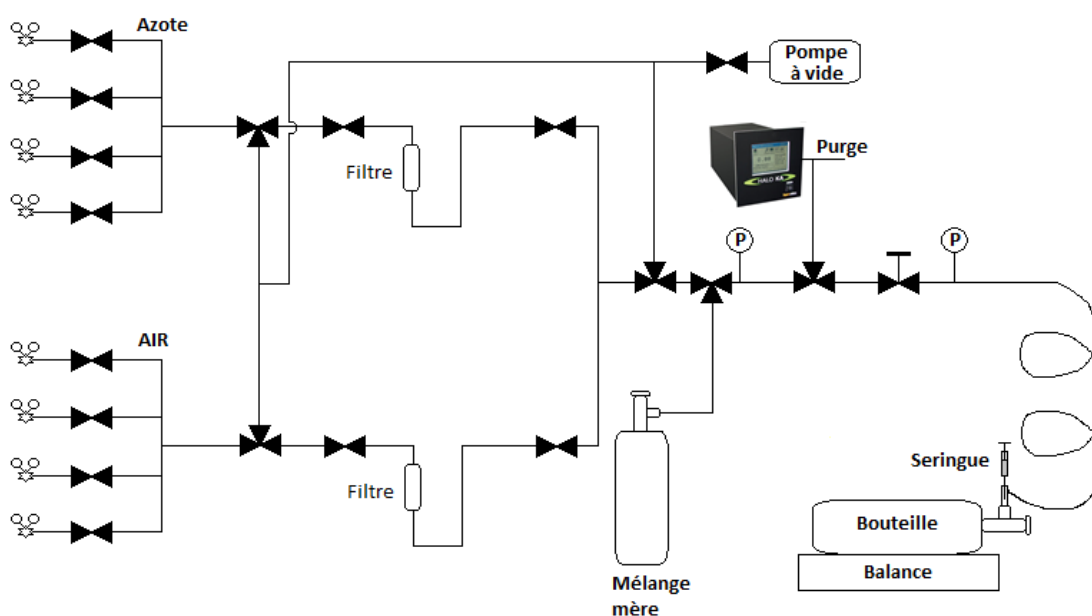


Figure 1 : Schéma de principe de la nouvelle rampe de préparation des MRC

4.5 Composition de la rampe

Les principaux éléments de la nouvelle rampe de préparation des MRC sont décrits dans les paragraphes ci-après.

- Alimentation en gaz de fond

La rampe peut être alimentée en gaz de fond avec soit de l'air soit de l'azote pur sans être obligé de déconnecter et de mettre à l'air ambiant les tuyauteries. Pour chacun de ces gaz, trois bouteilles sont connectées en parallèle afin d'avoir une pression de gaz suffisante pour le remplissage de la bouteille qui contiendra le mélange gazeux à réaliser.

Les bouteilles sont connectées à l'aide de flexibles en acier inoxydable sécurisés par des câbles en acier inoxydable afin de limiter les risques de « fouettage » des flexibles.

La quatrième voie est équipée avec un détendeur faible pression utilisée pour la préparation de mélanges gazeux à partir de composés liquides pur (balayage et remplissage du système d'injection liquide).

Les autres voies sont équipées avec des détendeurs haute pression afin de pouvoir remplir la bouteille dans laquelle le mélange gazeux est réalisé.

Toutes les lignes de remplissage sont équipées de vanne d'isolation à membrane.



Figure 2 : Vannes d'arrivée des gaz

- Pureté du gaz de fond

Les gaz purs utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence sont de grande pureté, mais ils contiennent toujours des traces d'impuretés (O₂, H₂O, CO₂, CO...). Des entrées d'air ambiant (micro fuites) peuvent également amener des impuretés. Ces impuretés pouvant réagir avec d'autres molécules, il convient de filtrer les gaz de fond afin de réduire au maximum leur teneur.

La rampe est ainsi équipée de deux filtres SAES GETTERS® qui garantissent des niveaux de fractions molaires inférieures à 0,1 nmol/mol pour les impuretés telles que O₂, H₂O, CO₂ et CO : les filtres SP 300-902 FV et SP 300-203 FV ont respectivement pour fonction de filtrer l'azote et l'air.



Figure 3 : filtre SP 300-203 FV



Figure 4 : filtre SP 300-902 FV

Media	Gases Purified	Impurities removed	Outlet performance
203	CDA, O ₂ , N ₂ , Ar, He, Kr, Ne, Xe, H ₂ , D ₂ , N ₂ O, NO, CF ₄	H ₂ O, CO ₂ Volatile acids, organics Metals	<100 pmol/mol <1 pmol/mol <1 nmol/mol
902	N ₂ , Ar, He, Kr, Ne, Xe, CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , SF ₆ , fluorocarbons	H ₂ O, O ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ Volatile acids, organics Volatile bases Metals	<100 pmol/mol <1 pmol/mol <5 pmol/mol <1 nmol/mol

Tableau 1 : Spécifications SAES GETTERS des impuretés retenues

Un analyseur de traces de vapeur d'eau (HALO KA de chez TIGER OPTICS®) pourra être connecté à la sortie « purge » afin de s'assurer du niveau de pollution de la rampe et de l'efficacité des systèmes de filtration avant utilisation de celle-ci.

- Tuyauterie et vannes

Toutes les tuyauteries sont en acier inoxydable électro-poli en ¼ de pouce, excepté les liaisons entre les bouteilles de gaz de fond et la rampe qui sont des flexibles en acier inoxydable avec un revêtement interne en téflon. Toute la partie de la rampe après les filtres est traitée Sulfinert® afin de réduire au maximum l'adsorption des molécules.

Les raccords sont tous de type VCR à étanchéité de surface par joints en acier inoxydable afin de garantir la meilleure étanchéité.

Les vannes sont toutes à membrane et également avec des connections VCR.

Les longueurs des tuyaux sont optimisées afin de limiter les volumes morts tout en gardant un côté pratique pour l'utilisateur.

4.6 Réception de la rampe

Une fois le montage complet de la rampe, celle-ci a été testée afin de s'assurer que tous les éléments fonctionnaient correctement.

- Tests de fuites

Dans un premier temps, la rampe a été testée dans sa globalité afin d'identifier d'éventuelles fuites.

Un premier test sous une pression d'hélium de 150 bars a été réalisé en présence d'une bouteille de gaz étalon connecté (robinet fermé). Aucune fuite d'hélium n'a été détectée avec un détecteur de fuite (spectromètre sous vide PFIEFFER®) au niveau de la rampe. Néanmoins, une fuite a été détectée au niveau du raccord écrou/robinet de bouteille.

Un deuxième test, cette fois-ci sous vide, a été réalisé et un vide inférieur à 5.10^{-6} mbar a pu être atteint dans la rampe témoignant d'une très bonne étanchéité, puisque ce niveau de vide correspond au vide limite de la pompe turbo-moléculaire utilisée.

L'étanchéité du système a donc été validée.

- Tests des vannes

Les différentes vannes composant la rampe ont été vérifiées individuellement en termes de fonctionnement et d'étanchéité.

- **Vannes trois voies**

Après une mise en pression progressive de la rampe de fabrication avec le gaz de fond (azote), on a pu identifier une vanne trois voies défectueuse, laissant passer le gaz sur une des voies qui devait être normalement fermée. Une augmentation de la pression a été observée quand la vanne trois voies était fermée.

Cette vanne a été changée par le fournisseur par une vanne identique ne présentant pas ce défaut.



Figure 5 : Vanne 3 voies défectueuses

- **Vanne de régulation de la pression**

La vanne entre les deux capteurs de pression semblait adaptée pour contrôler la pression de remplissage de la bouteille, mais elle manquait un peu de progressivité à l'ouverture ce qui obligeait à être rapide sur l'ouverture du robinet de la bouteille étalon.



Figure 6 : Partie aval de la rampe-vanne de régulation

Cette vanne a donc été changée pour un modèle permettant plus de flexibilité à l'ouverture et rendant ainsi le remplissage de la bouteille plus précis et facile.

- **Vannes d'ouverture en aval des bouteilles d'azote et d'air**

Ces vannes permettant la mise en pression de la rampe sont des vannes d'arrêt quart de tour. La course d'ouverture est très faible rendant leur utilisation délicate.

Les figures 7 et 8 permettent de visualiser la faible marge existante entre une position ouverte et fermée de la vanne.



Figure 7 : Vanne en position fermée

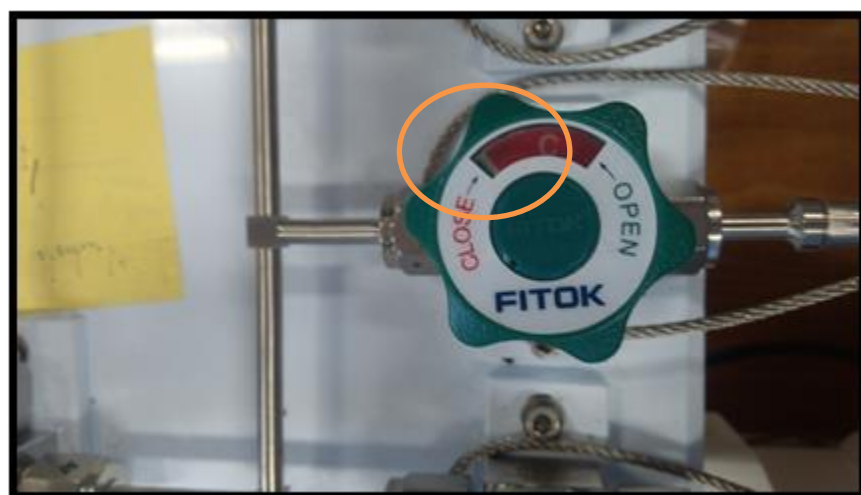


Figure 8 : Vanne en position ouverte

Ces vannes sont fonctionnelles et permettent d'isoler les bouteilles entre elles. Cependant, lorsqu'une des vannes est ouverte laissant passer le gaz dans la rampe et que les autres sont fermées, la contre pression appliquée en sortie des vannes engendre des fuites au travers des vannes. Le gaz peut alors remonter jusqu'aux manomètres des détendeurs des bouteilles. Plusieurs manomètres ont ainsi été cassés lors de l'utilisation de la rampe.

Il a donc été décidé de changer ces vannes par des vannes plus performantes qui n'engendrent pas ce problème.

- Test sur l'efficacité des filtres

Afin de tester l'efficacité des filtres, des bouteilles d'azote ALPHA 1 ont été positionnées en amont des filtres et une analyse comparative à l'aide d'un analyseur de vapeur d'eau Halo KA (CRDS-Tiger Optics®) a été réalisée en sortie des filtres.

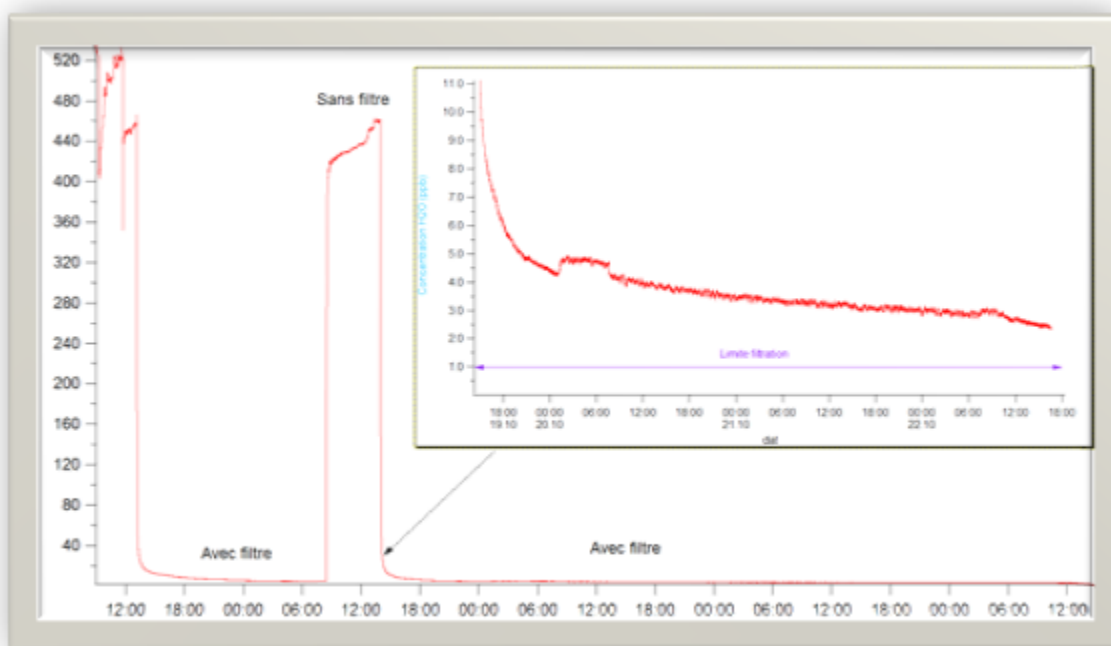


Figure 9 : Fractions molaires de vapeur d'eau analysées en sortie du filtre

La fraction molaire en vapeur d'eau dans la bouteille d'azote est de l'ordre de 450 nmol/mol et diminue pour atteindre quelques nmol/mol lorsque l'azote traverse le filtre démontrant ainsi son efficacité. Il est à noter que pour atteindre des fractions molaires aussi faibles, il est nécessaire de balayer les tuyauteries plusieurs heures afin de désorber les molécules de vapeur d'eau présentes dans les tuyauteries.

Un deuxième test a été réalisé pour déterminer l'efficacité des filtres sur la rampe de fabrication. Des bouteilles d'azote ALPHA 1 ont été positionnées en amont de la rampe et une analyse comparative à l'aide d'un analyseur de vapeur d'eau Halo KA (CRDS-Tiger Optics®) a été réalisée en sortie de la rampe. Les analyses ont été effectuées en simulant la préparation d'un mélange de gaz avec de l'azote non filtré et filtré.

Le graphique ci-après résume les résultats obtenus.

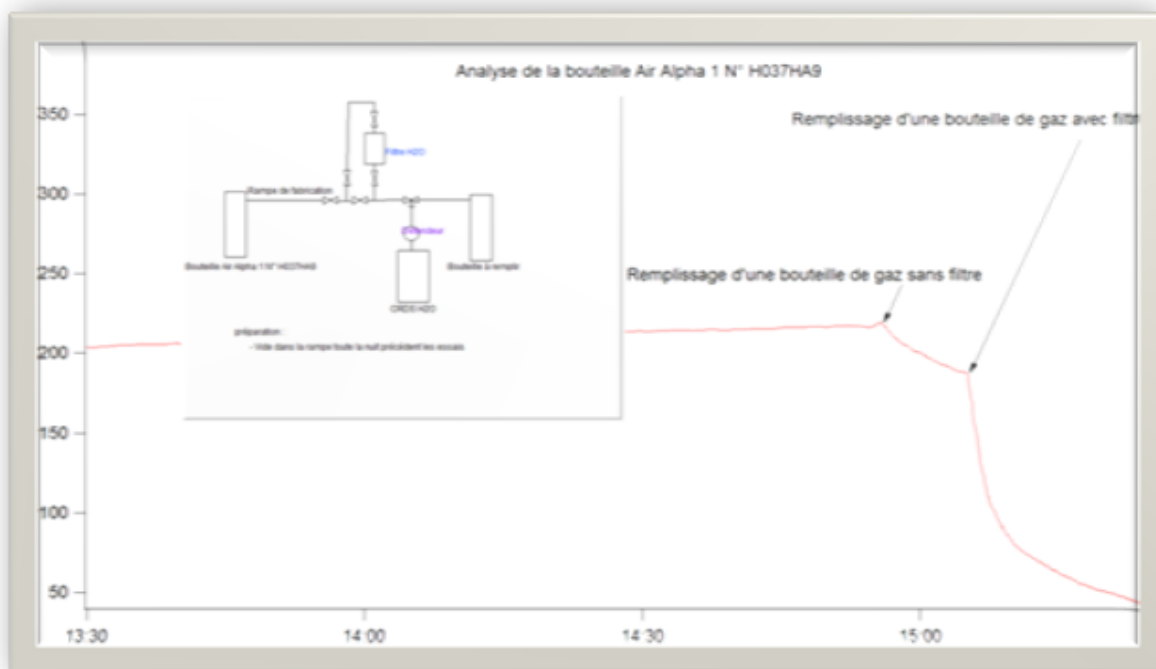


Figure 10 : Fractions molaires de vapeur d'eau analysées en sortie de rampe sans et avec filtre

La fraction molaire en vapeur d'eau dans la bouteille d'azote est de l'ordre 200 nmol/mol. Lors du remplissage de la bouteille avec de l'azote non filtré, cette fraction molaire diminue légèrement du fait d'un remplissage à un débit d'azote important (désorption de molécules de vapeur d'eau). On observe une diminution plus grande et plus rapide de la fraction molaire en vapeur d'eau lors de l'utilisation du filtre pour le remplissage de la bouteille.

Ces tests démontrent l'efficacité des filtres utilisés sur la rampe de préparation des mélanges gazeux. Il est cependant à noter que pour atteindre des fractions molaires de quelques nmol/mol, il est nécessaire de balayer très longtemps la rampe. Il conviendra afin de garantir un bon niveau de qualité et de stabilité dans le temps des mélanges gazeux, de laisser la rampe en continu sous un léger flux d'azote avec une analyse de la vapeur d'eau.

4.7 Validation de la rampe

Une fois la rampe de fabrication optimisée, il a été préparé un certain nombre de mélanges gazeux afin de valider la production de matériaux de référence avec cette rampe.

Dans un premier temps, dix-sept mélanges de dioxyde d'azote dans l'air et dans l'azote ont été produits dans le cadre d'une étude sur le développement de nouveaux matériaux de référence. Ces mélanges gazeux étant en cours de développement et d'étude de stabilité, ils ne seront pas utilisés pour valider cette rampe. Néanmoins, ces fabrications nous ont permis de nous familiariser avec le fonctionnement de la rampe.

Six autres mélanges gazeux de benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p xylène ont été fabriqués avec cette rampe. Les fractions molaires ont été ensuite vérifiées par comparaisons analytiques à d'autres matériaux de références certifiés du laboratoire national de métrologie en Angleterre (NPL).

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus.

Mélanges gazeux préparés	Date de fabrication	Fractions molaires gravimétriques ($\mu\text{mol/mol}$)	Fractions molaires analytiques ($\mu\text{mol/mol}$)	Etalon de référence NPL	Ecart normalisé	Conformité
Tol/N2 0032	06/09/19	$2,023 \pm 0,016$	$2,016 \pm 0,055$	D842603R	0,25	oui
P-X/N2 0012	10/09/19	$2,054 \pm 0,015$	$2,050 \pm 0,075$	D994201R	0,10	oui
M-X/N2 0012	10/09/19	$2,074 \pm 0,015$	$2,074 \pm 0,076$	D994201R	0,01	oui
O-X/N2 0012	10/09/19	$2,054 \pm 0,015$	$2,047 \pm 0,076$	D994201R	0,19	oui
Ben/N2 0039	08/11/19	$1,992 \pm 0,012$	$1,999 \pm 0,047$	D842603R	0,26	oui
Eben/N2 0019	14/11/19	$1,992 \pm 0,011$	$1,964 \pm 0,055$	D860673R2	1	oui

Tableau 2 : Vérifications analytiques des fractions molaires des mélanges gazeux préparés

Les résultats analytiques démontrent la cohérence des fractions molaires des différents mélanges gazeux préparés avec celles des matériaux de références certifiés du NPL. Les fractions molaires gravimétriques et les fractions molaires analytiques ne sont pas significativement différentes.

La rampe de préparation des mélanges est ainsi validée et pourra être utilisée par le LCSQA-LNE pour la préparation des matériaux de références certifiés.

4.8 Conclusion

La nouvelle rampe pour la production de matériaux de références certifiés (MRC) a été réceptionnée en juin 2019 au LCSQA-LNE.

Elle est flexible d'utilisation avec quatre arrivées de gaz pour l'azote et quatre d'air permettant un remplissage en pression des bouteilles plus aisé, une possibilité d'injecter les composés liquides purs, avec une voie dédiée à l'injection des mélanges gazeux ayant des fractions molaires élevées. Les raccords sont en VCR avec des traitements de surface Sulfinert® afin de limiter au maximum les adsorptions des molécules d'intérêt. La mise en place de deux filtres SAES GETTERS® (un pour l'azote et un pour l'air) sur la rampe permet d'obtenir des fractions molaires d'impuretés (vapeur d'eau, oxygène...) très faibles (quelques nmol/mol) limitant ainsi les réactions parasites de ces impuretés avec les molécules d'intérêt (ex : réaction entre NO et O₂ ; réaction de NO₂ avec H₂O).

L'instrumentation de la rampe avec un analyseur de vapeur d'eau (CRDS HALO KA) permet de suivre le niveau de vapeur d'eau en continu et de pouvoir produire des MRC lorsque la fraction molaire mesurée de vapeur d'eau est suffisamment faible pour éliminer toute réaction non désirée.

Elle a été ensuite optimisée notamment en changeant certaines vannes défectueuses ou inadaptées à notre utilisation.

Six mélanges gazeux ont été produits avec cette nouvelle rampe et ont été analysés par rapport à d'autres MRC (laboratoire national de métrologie en Angleterre - NPL). Les essais ont démontré la justesse des mélanges gazeux préparés, validant ainsi dans son ensemble la rampe de production des MRC.

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent donc que la nouvelle rampe de fabrication des MRC du LCSQA-LNE est opérationnelle, fonctionnelle et exempte de fuites. Elle sera utilisée à l'avenir pour la fabrication des mélanges gazeux nécessaires pour le raccordement des étalons des AASQA (cf. Rapport LCSQA « Maintien de la chaîne nationale de traçabilité métrologique » de décembre 2019).



direction et secrétariat du LCSQA

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