



PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL) sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

RESUME

Pour le réglage à zéro des analyseurs, les AASQA utilisent des gaz de zéro (Air zéro en bouteille...) pour lesquels on considère que les concentrations des impuretés sont inférieures au seuil de détection des analyseurs et de ce fait, sont données comme étant égales à zéro. Toutefois, ceci reste un postulat pouvant parfois être remis en cause par exemple lors des audits réalisés par le COFRAC.

De plus, les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 portant sur l'analyse de SO₂, de NO/NO_x/NO₂, CO et O₃ fournissent des spécifications pour les gaz de zéro à utiliser. Toutefois, la chaîne d'étalonnage pour l'air zéro n'existant pas pour l'instant, il n'est pas possible de déterminer si les exigences normatives sont respectées.

Enfin, la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques et la génération de mélanges gazeux de référence dynamiques (dilution d'un mélange gazeux haute concentration par voie dynamique, mélange gazeux généré par perméation...) impliquent l'utilisation de gaz de zéro (azote ou air). Une des sources d'erreur dans le calcul de la concentration de ces mélanges gazeux de référence est la pureté des gaz de zéro utilisés, ce qui est soulevé de façon récurrente par les auditeurs techniques du COFRAC et lors des réunions sur les comparaisons européennes et internationales, car les laboratoires nationaux se doivent d'être capables de déterminer la pureté des gaz utilisés.

L'objectif final de cette étude est de développer une méthode d'analyse de la pureté des gaz de zéro en caractérisant et en quantifiant les impuretés (NO, NO₂, SO₂ et CO) présentes dans les gaz de zéro.

Ceci permettra à terme d'analyser et de comparer les gaz de zéro vendus par les fabricants de gaz afin de valider le choix des fournisseurs et de répondre aux exigences normatives.

Les études menées en 2008 et en 2009 ont permis de développer la méthode d'analyse pour le NO et le NO₂ en utilisant un spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de la société Aerodyne Research qui fonctionne selon le principe de l'absorption infrarouge.

L'étude 2010 a été consacrée à :

- ü L'apprentissage du fonctionnement complexe du QC-Laser et à l'optimisation des réglages optiques de cet appareil afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles;
- ü La détermination des caractéristiques métrologiques de cet appareil pour les mesures des impuretés de CO et de SO₂ dans les gaz de zéro.

Lors de la mise en service du QC-Laser en 2008, le fabricant avait formé le LNE sur le logiciel: cette formation s'était avérée suffisante pour le développement de la méthode de mesure pour le NO et le NO₂. Cependant, les réglages effectués lors de cette étude ont été remis en cause lors du rajout des 2 lasers pour les mesures de CO et de SO₂ en 2010, car il s'avère que d'autres réglages plus complexes sont à effectuer sur le QC-Laser si l'on veut disposer d'un appareil de mesure performant, surtout pour des mesures de concentrations inférieures à 1 nmol/mol.

Le premier point critique a porté sur la maîtrise du remplissage des cellules de référence avec du CO et du SO₂ purs afin de faciliter la reconnaissance en longueur d'onde des pics servant à la quantification des composés. Un mélange contenant ces deux gaz purs dans des proportions équivalentes a été effectué en amont pour rendre le remplissage plus aisé. Malgré cette opération préliminaire, le remplissage s'est avéré être une opération très délicate à réaliser en raison du système d'ouverture/fermeture de la cellule qui présente des problèmes d'étanchéité. Pour palier ces problèmes, les cellules seront remplies sur une rampe spécifique indépendante de l'appareil.

Le second point critique a consisté à régler les tensions des lasers de mesure du QC-Laser. Avant de commencer l'étude, les tensions des lasers de mesure ont été relevées pour les différents trajets optiques et il a été constaté un signal très faible sur l'un d'eux.

Les différents miroirs ainsi que les vis de réglage des lasers de mesure ont donc été réglés, ce qui a permis d'augmenter le signal et de caractériser le QC-Laser pour des mesures de concentrations de CO et du SO₂ proches de 1 nmol/mol.

La détermination des caractéristiques métrologiques du QC-Laser pour les mesures de concentrations de CO et de SO₂ a conduit aux résultats suivants :

- ü La réponse de l'appareil est linéaire autour de 1 nmol/mol;
- ü La limite de détection de l'appareil est de 0,13 nmol/mol et la limite de quantification de 0,42 nmol/mol pour la mesure du CO dans l'air;
- ü La limite de détection de l'appareil est de 0,17 nmol/mol et la limite de quantification de 0,57 nmol/mol pour la mesure du SO₂ dans l'air;
- ü La dispersion des mesures sur une journée (écart-type de répétabilité) est de l'ordre de 10 % pour le SO₂ et inférieure à 10 % pour le CO, mais pouvait se dégrader jusqu'à obtenir des écarts-types de répétabilité de 56 % pour le CO et 85 % pour le SO₂ ; le même réglage de l'appareil appliqué aux mesures de concentration de NO et de NO₂ conduisait également à des résultats moins bons que ceux observés lors des études précédentes.

Ces résultats élevés de répétabilité et donc de reproductibilité expliqués par des concentrations instables dans le temps nous ont donc amenés à retravailler sur le réglage du QC-Laser.

Les nombreux essais de réglage ont permis de mettre en évidence que le fait de toucher aux miroirs et aux vis de réglage des lasers de mesure avait certes permis d'augmenter les tensions et donc le signal, mais avait également entraîné un désalignement des lasers qui n'avait pu être détecté que lors de la détermination de la reproductibilité des mesures.

Par conséquent, sur les conseils du fabricant, des tests ont été de nouveau effectués pour optimiser d'une part, le réglage des lasers d'appoint et d'autre part, l'alignement des lasers de mesure sur ces mêmes lasers d'appoint.

Ces nouveaux réglages ont permis de supprimer les dispersions anormales des mesures observées précédemment et d'obtenir des écarts-types de répétabilité de l'ordre de 10 % pour des mesures de concentrations de CO et SO₂ voisines de 1 nmol/mol.

Il est important de souligner que la procédure de mesure des concentrations de NO, NO₂, CO et SO₂ dans les gaz de zéro n'a pas pu être finalisée en 2010, car au fur et à mesure de la réalisation des essais, des problèmes sont survenus mettant en évidence que le QC-Laser est un appareil très complexe et très pointu d'utilisation. De plus, la localisation du fabricant aux Etats-Unis a compliqué la résolution des problèmes rencontrés. De ce fait, le LNE a été amené à se former lui-même sur cet appareil, ce qui a certes nécessité un certain temps pour acquérir des compétences et des connaissances pointues, mais qui à présent a permis au LNE de mieux connaître et de mieux maîtriser son principe et son fonctionnement intrinsèque. En effet, de nombreux essais ont été réalisés sur le QC-Laser afin de déterminer les contrôles et les réglages à effectuer pour pouvoir analyser les impuretés dans les gaz de zéro avec une justesse et une reproductibilité suffisantes ainsi que de faibles incertitudes, surtout à des concentrations de NO, NO₂, CO et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol. Grâce à ces essais, le LNE a pu mettre en place une procédure permettant le contrôle et le réglage de tous les éléments du QC-Laser qui sont susceptibles de se dérégler au cours du temps.

Cette étude devra être poursuivie et finalisée en 2011 afin :

- ü D'optimiser la méthode d'analyse pour pouvoir mesurer simultanément de très faibles concentrations (inférieures à 1 nmol/mol) de NO, NO₂, SO₂ et CO dans un même gaz de zéro en utilisant l'ensemble des résultats obtenus lors des études menées de 2008 à 2010,
- ü De développer une procédure pour s'assurer de la stabilité des performances métrologiques de l'appareil dans le temps conformément aux exigences de la norme 17025 en terme d'assurance qualité,
- ü De réaliser de premiers raccordements "pilotes" de gaz de zéro de certains niveaux 2 selon une périodicité à fixer avec les AASQA, une fois la méthode d'analyse finalisée.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	1
2. OBJECTIF	1
3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS.....	1
4. DESCRIPTION DU MATERIEL ET DE LA METHODE D'ANALYSE	3
4.1. INTRODUCTION	3
4.2. MATERIEL UTILISE	3
4.3. SCHEMA DU MONTAGE	4
4.4. DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE	5
5. OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES	7
5.1. INTRODUCTION	7
5.2. SCHEMAS DES DIFFERENTS TRAJETS OPTIQUES	7
5.3. TENSIONS A SURVEILLER POUR LES ESSAIS	9
6. ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE D'ANALYSE DU CO ET DU SO ₂	10
6.1. PRINCIPE	10
6.2. MODE OPERATOIRE	10
6.3. RESULTATS OBTENUS	11
6.4. ESTIMATION DE LA REPRODUCTIBILITE	13
6.5. CONCLUSION	16
7. ETUDE DE LA JUSTESSE DES MESURES EN CO ET SO ₂ A 1 NMOL/MOL	16
7.1. PRINCIPE	16
7.2. MODE OPERATOIRE	17
7.3. RESULTATS	17
7.4. VERIFICATION DES CORRECTIONS DE JUSTESSE A 0,7 ET 1,5 NMOL/MOL	20
7.5. CONCLUSION	20
8. ETUDE DE LA LINEARITE DE L'APPAREIL	20
8.1. PRINCIPE	20
8.2. MATERIELS UTILISES	21
8.3. PROTOCOLE	21
8.4. RESULTATS OBTENUS POUR LE CO ET SO ₂	21
8.5. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS	24
8.6. CONCLUSION SUR LA LINEARITE POUR L'ANALYSE DU CO ET DU SO ₂	28

9. ETUDE DES LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION	28
9.1. LIMITE DE DETECTION	28
9.2. LIMITE DE QUANTIFICATION	29
9.3. CONCLUSION	30
10. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ASSOCIEE AU RESULTAT DE MESURE.....	30
10.1. METHODE D'ANALYSE	30
10.2. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA FONCTION D'ETALONNAGE $Y=X$	30
10.3. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA CONCENTRATION DE REFERENCE	32
10.4. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LE BACKGROUND	33
10.5. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA METHODE	33
10.6. BILAN D'INCERTITUDE POUR LE CO	34
10.7. BILAN D'INCERTITUDE POUR LE SO ₂	35
10.8. CONCLUSION	35
11. RESUME DES PERFORMANCES METROLOGIQUES DU QC-LASER	35
11.1. POUR LES COMPOSES CO ET SO ₂	35
11.2. POUR LES COMPOSES NO, NO ₂ , CO ET SO ₂	37
12. PISTES D'AMELIORATION DES MESURES.....	37
12.1. OBJECTIF	37
12.2. ESSAIS SANS LE SYSTEME DE DILUTION	41
12.3. OPTIMISATION DU REGLAGE DES MIROIRS	41
12.4. REALIGNEMENT DES LASERS	43
12.5. REGLAGE DES LASERS D'APPOINT ET ALIGNEMENT DES LASERS DE MESURE SUR LES LASERS D'APPOINT	45
12.6. CONCLUSION	45
13. CONCLUSION GENERALE.....	45
14. PERSPECTIVES.....	47
15. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	47
16. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010	48

1. CONTEXTE

Pour le réglage à zéro des analyseurs, les AASQA utilisent des gaz de zéro (Air zéro en bouteille...) pour lesquels on considère que les concentrations des impuretés sont inférieures au seuil de détection des analyseurs et de ce fait, sont données comme étant égales à zéro. Toutefois, ceci reste un postulat pouvant parfois être remis en cause par exemple lors des audits réalisés par le COFRAC.

De plus, les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 portant sur l'analyse de SO₂, de NO/NO_x/NO₂, CO et O₃ fournissent des spécifications pour les gaz de zéro à utiliser. Toutefois, la chaîne d'étalonnage pour l'air zéro n'existant pas pour l'instant, il n'est pas possible de déterminer si les exigences normatives sont respectées.

Enfin, la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques et la génération de mélanges gazeux de référence dynamiques (dilution d'un mélange gazeux haute concentration par voie dynamique, mélange gazeux généré par perméation...) impliquent l'utilisation de gaz de zéro (azote ou air). Une des sources d'erreur dans le calcul de la concentration de ces mélanges gazeux de référence est la pureté des gaz de zéro utilisés, ce qui est soulevé de façon récurrente par les auditeurs techniques du COFRAC et lors des réunions sur les comparaisons européennes et internationales, car les laboratoires nationaux se doivent d'être capables de déterminer la pureté des gaz utilisés.

2. OBJECTIF

L'objectif final de cette étude est de développer une méthode d'analyse de la pureté des gaz de zéro en caractérisant et en quantifiant les impuretés (NO, NO₂, SO₂ et CO) présentes dans les gaz de zéro.

Ceci permettra à terme d'analyser et de comparer les gaz de zéro vendus par les fabricants de gaz afin de valider le choix des fournisseurs et de répondre aux exigences normatives.

Pour réaliser cette étude, le LNE s'est équipé d'un spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de la société Aerodyne Research qui fonctionne selon le principe de l'absorption infrarouge.

Les études menées en 2008 et 2009 ont permis de développer la méthode d'analyse respectivement du NO et du NO₂ présents à l'état de traces dans l'air de zéro en bouteille (concentrations inférieures à 1 nmol/mol).

L'objectif de l'étude réalisée en 2010 était de poursuivre le développement de la méthode d'analyse pour les autres composés (SO₂ et CO) présents également à l'état de traces dans l'air de zéro en bouteille.

3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

En 2000, une première étude avait été réalisée sur le présent sujet. De nombreux fabricants de matériels avaient été contactés pour déterminer quelle technique analytique était la plus adaptée à la quantification des impuretés (NO, NO₂, SO₂ et CO) dans les gaz de zéro.

Après synthèse, il avait été décidé de retenir la technique de spectroscopie par absorption infra-rouge avec une cellule à long trajet optique. L'avantage de ce système est que l'on peut obtenir un zéro absolu en faisant un vide poussé (10^{-6} mbar) dans la cellule de mesure. De cette façon, les impuretés dans le gaz de zéro sont quantifiées par rapport au vide et non par rapport à un gaz qui n'est jamais véritablement exempt d'impuretés.

Par conséquent, le LNE s'est équipé d'un spectrophotomètre FTIR (BIO-RAD) avec une cellule à gaz ayant un long trajet optique de 100 mètres (INFRARED ANALYSIS).

Les travaux menés ont, entre autres, montré que les limites de détection étaient les suivantes : CO_2 : 1 nmol/mol, CO : 5 nmol/mol, NO : 8 nmol/mol, NO_2 : 1 nmol/mol, H_2O : 8 nmol/mol, SO_2 : 1 nmol/mol, CH_4 : 4 nmol/mol et O_3 : 4 nmol/mol.

Pour diminuer la limite de détection du NO , il a été ensuite entrepris d'améliorer le système analytique en remplaçant le détecteur MCT d'origine du spectrophotomètre FTIR par un détecteur InSb. La limite de détection pour NO passait alors de 8 nmol/mol avec le détecteur MCT à 4 nmol/mol avec le détecteur InSb.

Mais, cette limite de détection restait encore trop élevée pour le titrage du NO dans les gaz de zéro. De plus, le détecteur InSb n'ayant pas le même domaine spectral que le détecteur MCT, ceci impliquait de changer régulièrement les 2 détecteurs pour pouvoir couvrir toute la gamme de mesure et doser l'ensemble des impuretés présentes dans les gaz de zéro : il est à noter que ces changements de détecteurs sont délicats et qu'ils entraînent des temps de stabilisation relativement longs. De ce fait, les temps d'analyse sont importants.

A l'époque, il avait donc été conclu que l'étude sur la quantification des impuretés dans les gaz de zéro ne pourrait être poursuivie que si des investissements dans d'autres types de matériels étaient effectués, car il ne subsistait plus, en l'état actuel, de possibilités d'amélioration du spectrophotomètre FTIR pour atteindre les limites de quantification de 1 nmol/mol notamment pour le NO .

En 2007, avec l'adoption des 4 nouvelles normes européennes, il a été décidé de faire une nouvelle étude bibliographique pour rechercher un appareil capable d'analyser simultanément les impuretés NO , NO_2 , SO_2 et CO considérées comme prioritaires dans l'air zéro.

Pour pouvoir être conforme aux spécifications des 4 normes européennes, il a été recherché un appareil ayant des limites de détection de l'ordre de 1 nmol/mol dans l'air synthétique, ce qui s'est avéré être une tâche difficile.

De plus, le fait de vouloir analyser quatre impuretés en simultané en ayant des performances identiques pour NO , CO , SO_2 et NO_2 a encore compliqué la démarche.

La bibliographie, les différents contacts avec les fabricants et les essais préliminaires effectués ont montré qu'un seul système analytique semblait présenter les performances techniques requises pour l'analyse des quatre impuretés NO , NO_2 , CO et SO_2 en simultané avec des limites de détection de 1 nmol/mol, à savoir le spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de la société Aerodyne Research.

Par conséquent, le LNE a décidé de s'équiper de cet appareil qui a été livré en juin 2008.

Les essais effectués en 2008 et 2009 sur cet appareil ont été axés sur l'analyse des composés NO et NO₂ dans les gaz de zéro et ont montré que :

- ü Cet appareil est très sensible, puisqu'il permet d'analyser de très faibles concentrations de NO et de NO₂ (jusqu'à 0,2 nmol/mol) : en effet, sa limite de quantification est de 0,2 nmol/mol pour le NO et de 0,1 nmol/mol pour le NO₂, ce qui est en adéquation avec la norme européenne NF EN 14211 qui indique que le gaz de zéro doit contenir une concentration en NO inférieure ou égale à 1 nmol/mol,
- ü Les concentrations analysées en NO et NO₂ entre 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol ont une incertitude élargie de 0,2 nmol/mol.

Ces premiers essais montraient donc que le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 (Aerodyne Research) est un appareil très performant avec des caractéristiques métrologiques permettant d'analyser du NO et du NO₂ présents à l'état de traces dans les gaz de zéro à partir de 0,2 nmol/mol avec une incertitude élargie de 0,2 nmol/mol.

4. DESCRIPTION DU MATERIEL ET DE LA METHODE D'ANALYSE

4.1. INTRODUCTION

Le système de dilution utilisé lors de l'étude 2008 et 2009 a été de nouveau utilisé, car le volume interne est très faible, ce qui permet de minimiser les éventuelles absorptions. En revanche, un régulateur de débit massique et un débitmètre de précision Molbloc ont été ajoutés afin de générer un mélange gazeux contenant en même temps du CO et du SO₂ dans l'air.

La méthode d'analyse a été légèrement modifiée par rapport à celle utilisée lors des essais effectués avec le NO en 2008 et le NO₂ en 2009.

4.2. MATERIEL UTILISE

L'appareil utilisé est un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de marque Aerodyne Research noté "QC-Laser" (cf. figure 1).

Suite du rapport page suivante

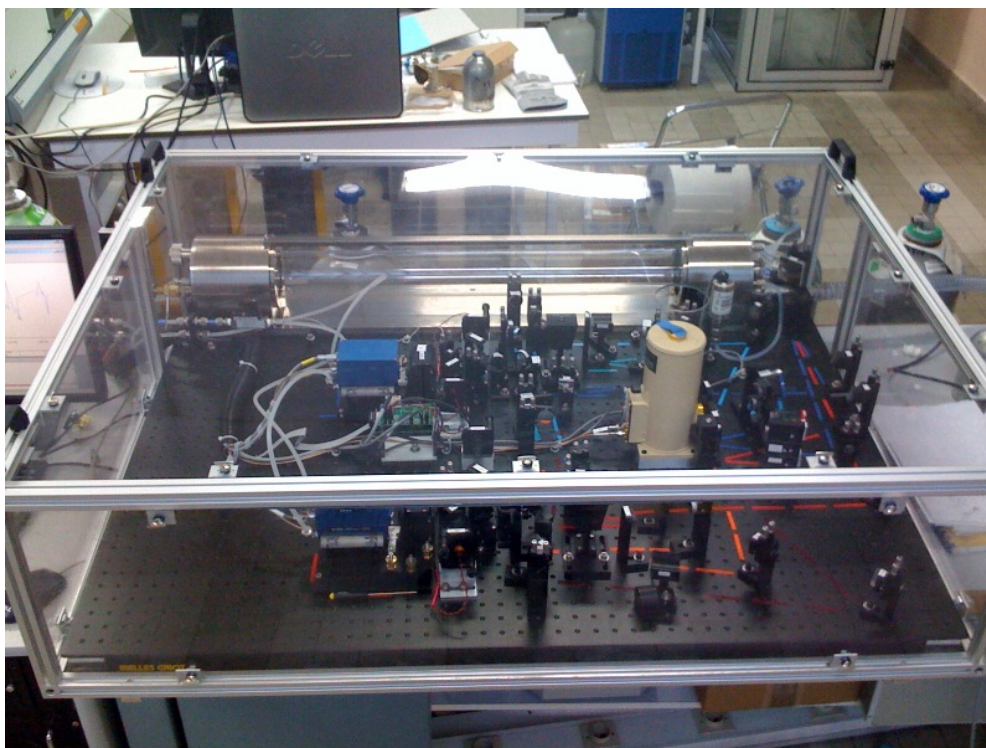


Figure 1 : Présentation du QC-Laser

Cet appareil qui était jusqu'en 2010 équipé de 2 lasers pour l'analyse du NO et du NO₂ a été upgradé début 2010 pour rajouter 2 autres lasers pour l'analyse du CO et du SO₂.

Par conséquent, depuis le début de l'année 2010, il est constitué de quatre lasers de type cascade quantique spécifiques pour la mesure du NO, du NO₂, du CO et du SO₂. Les longueurs d'ondes émises par les lasers sont respectivement de 1900 cm⁻¹, de 1600 cm⁻¹, de 2186 cm⁻¹ et de 1343 cm⁻¹. Ils sont maintenus à une température de 20°C par un système de refroidissement liquide.

Le gaz à analyser est envoyé dans une cellule de gaz ayant un trajet optique de 210 m assuré par deux miroirs astigmatiques. Un détecteur de type MCT (mercure cadmium tellure) mesure l'absorbance en sortie de la cellule. Cette absorption est proportionnelle à la quantité de gaz contenue dans cette cellule.

Le principe de fonctionnement de l'appareil est décrit de façon détaillée dans le rapport LCSQA de novembre 2008 [1].

4.3. SCHEMA DU MONTAGE

Le schéma du montage est représenté sur la figure 2 ci-après.

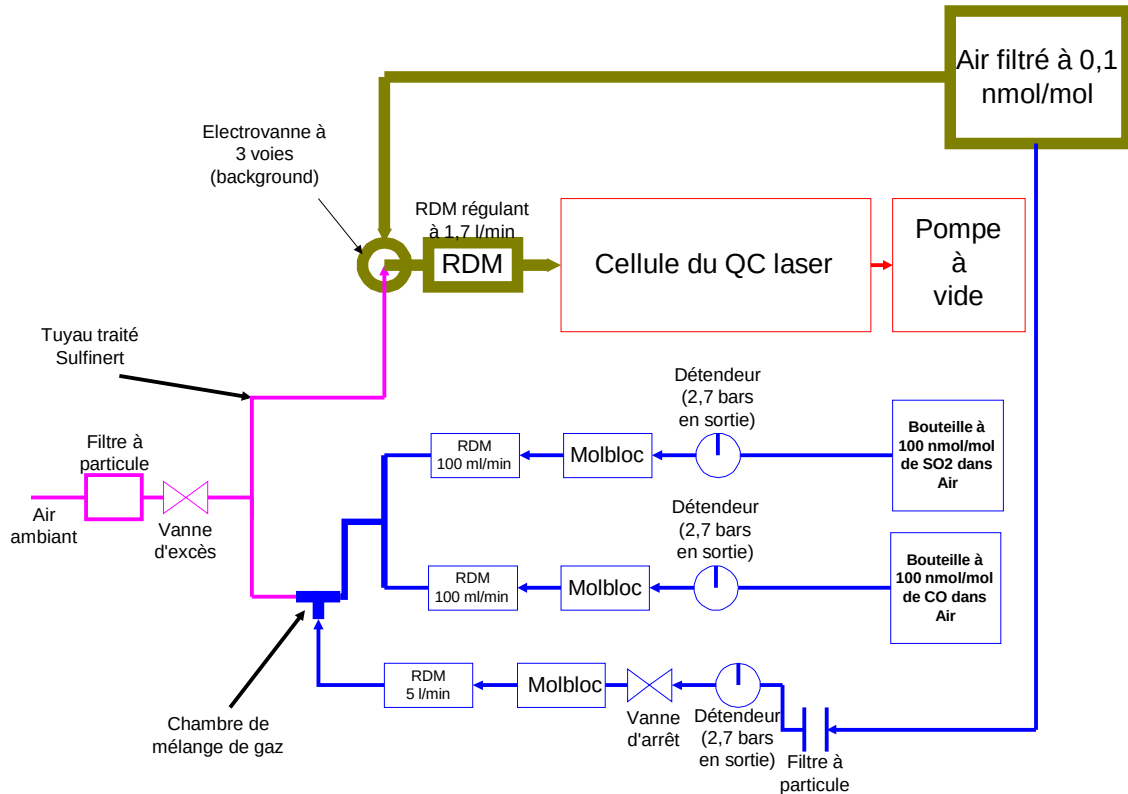


Figure 2 : Montage du système utilisé pour l'étude du SO_2 et du CO

Le montage permet de générer un mélange gazeux de CO et de SO_2 dans l'air à une concentration proche de 1 nmol/mol en diluant un mélange gazeux de CO en bouteille à $104,3 \pm 1,5 \text{ nmol/mol}$ et un mélange gazeux de SO_2 en bouteille à $102,5 \pm 1,3 \text{ nmol/mol}$ étalonnés au préalable par le LNE (étalonnages COFRAC) avec de l'air filtré à $0,1 \text{ nmol/mol}$.

4.4. DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE

Les paramètres principaux de la méthode d'analyse sont les suivants :

- ü Durée du background : 60 s
- ü Balayage de la cellule avant le background : 60 s
- ü Durée entre chaque background : 420 s
- ü Moyenne des acquisitions : 5 s
- ü Trajet optique : 194,22 m (trajet fixé pour toute l'étude 2009 et 2010)

La durée du background ainsi que le temps de balayage de la cellule ont été augmentés par rapport aux études de 2008 et 2009, ce qui permet d'obtenir de meilleurs résultats.

La méthode utilisée se nomme :

$\text{NO}_2_ \text{NO}_ \text{SO}_2_ \text{CH}_4_ \text{H}_2\text{O}_ \text{CO}_ \text{H}_2\text{O}_ \text{N}_2\text{O}_ 385\text{kHz.con.}$

Elle permet l'analyse des composés cités dans le tableau 1.

Numéro du composé	Composé
1	NO ₂
2	NO
3	SO ₂
4	CH ₄
5	H ₂ O
6	CO
7	H ₂ O
8	N ₂ O

Tableau 1 : Composés analysés avec la méthode utilisée et les quatre lasers en fonctionnement

L'appareil est allumé suivant un protocole bien défini qui est décrit dans le rapport LCSQA de 2008 [1].

La figure 3 montre un spectre d'absorbance obtenu pour une concentration générée de 1 nmol/mol en CO et SO₂. Le pic de CO est clairement identifié. Par contre, le pic de SO₂ est plus difficile à visualiser : il est situé légèrement à droite du pic de l'eau.

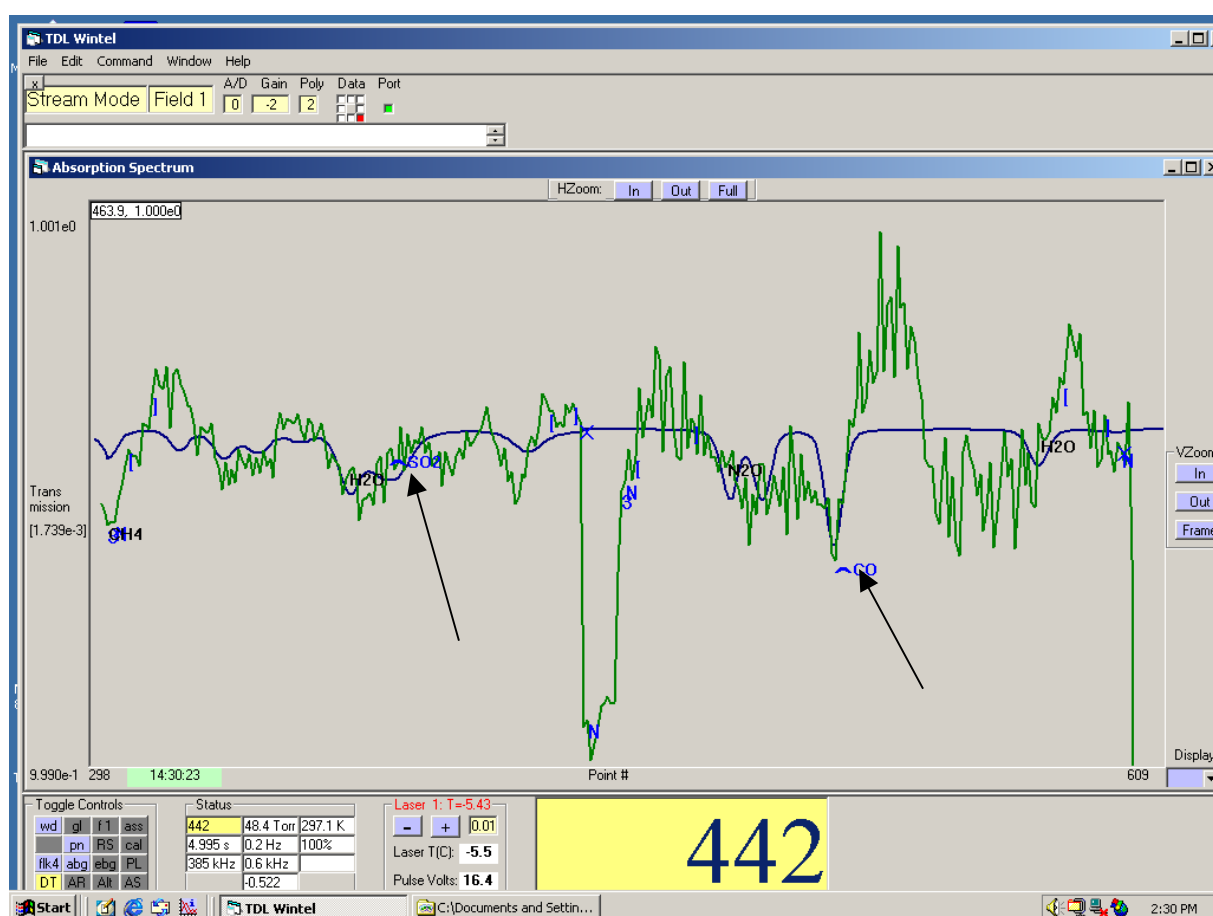


Figure 3 : Spectre d'absorbance obtenu pour des concentrations en CO et SO₂ de 1 nmol/mol.

5. OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES

5.1. INTRODUCTION

Le QC-Laser est équipé de deux cellules qui doivent être remplies avec les composés purs de NO, NO₂, CO et SO₂ : ceci permet de déterminer des spectres d'absorption de référence pour ces composés et de situer de façon précise leurs pics caractéristiques.

La première cellule doit contenir du NO et NO₂ et la seconde du CO et SO₂ avec une pression de 10 torr (0,013 bars) de chaque gaz.

Ces cellules ont été remplies avec les différents gaz par le LNE. Ce remplissage s'est avéré délicat à effectuer.

Cependant, après remplissage, il a été constaté un bruit de fond important sur le spectre d'absorption, ce qui semblait provenir d'un signal trop faible pour le trajet optique retenu : ceci pouvait s'expliquer par un dérèglement d'un ou plusieurs miroirs du QC-Laser lors du remplissage des cellules de référence.

Il a donc été décidé de régler les miroirs du QC-Laser pour l'ensemble des trajets optiques. Cette étape relativement longue et délicate a retardé l'étude des performances métrologiques du QC-Laser. Par contre, elle a permis de mieux comprendre le fonctionnement de cet appareil complexe.

Cette partie du rapport rend compte des différents réglages effectués, qui ont une influence directe sur le résultat de mesure.

5.2. SCHEMAS DES DIFFERENTS TRAJETS OPTIQUES

5.2.1. Trajets optiques « LL » et « PN »

Les lasers NO, NO₂, CO et SO₂ suivent 3 trajets optiques différents.

Chaque trajet optique est obtenu à partir de miroirs qui s'ajustent manuellement de manière à envoyer chaque laser vers le détecteur.

Deux d'entre eux sont nommés PN et LL. Le trajet optique « LL » représente le trajet optique qui passe par la cellule de référence contenant les gaz purs. Le trajet optique « PN » représente le trajet optique de la mesure sans passer par la cellule d'échantillonnage. Il permet de retrancher les polluants dans l'air compris entre le laser et le détecteur (hors cellule d'échantillonnage). La figure 4 montre ces deux trajets optiques.

Suite du rapport page suivante

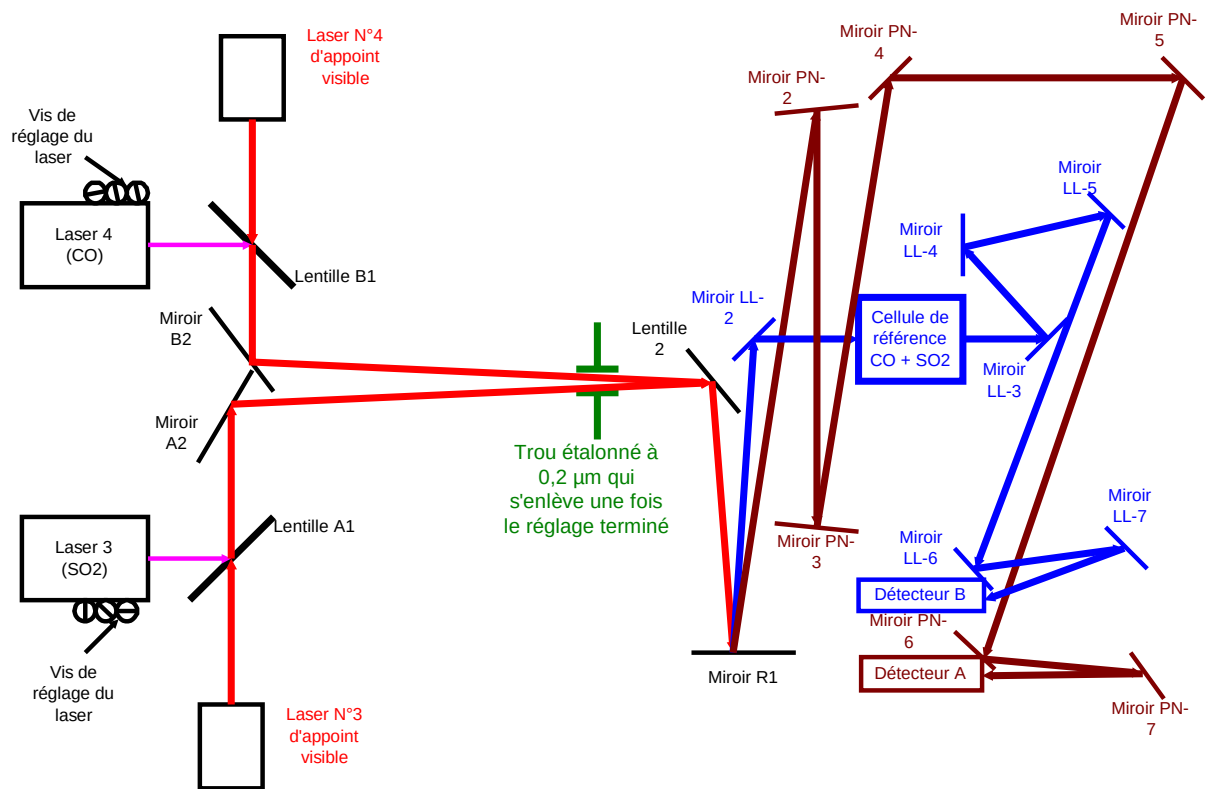


Figure 4 : Trajets optiques « PN » et « LL » pour les lasers CO et SO₂

Des lasers d'appoints en lumière visible sont utilisés pour régler les miroirs de manière à obtenir un point lumineux sur le détecteur de façon précise. Pour que le réglage soit valable également pour les lasers CO et SO₂, il est nécessaire que les lasers soient alignés avec ces mêmes lasers d'appoints. Pour cela, un trou étalonné de faible diamètre (indiqué en vert sur la figure 4) a été installé. Une fois que les lasers d'appoints sont visibles sur le détecteur avec le trou étalonné, les intensités des lasers CO et SO₂ sont réglées par l'intermédiaire des vis de réglage de chaque laser pour obtenir un signal maximum sur le détecteur. Le trou étalonné est ensuite enlevé et les lasers d'appoints sont éteints. Un dernier réglage consiste à agir sur chaque miroir situé derrière le trou calibré afin d'obtenir un signal maximum sur le détecteur.

5.2.2. Trajet optique « M »

Le trajet optique « M » est celui qui entre et sort de la cellule de mesure puis va au détecteur. Le figure 5 représente ce trajet.

Suite du rapport page suivante

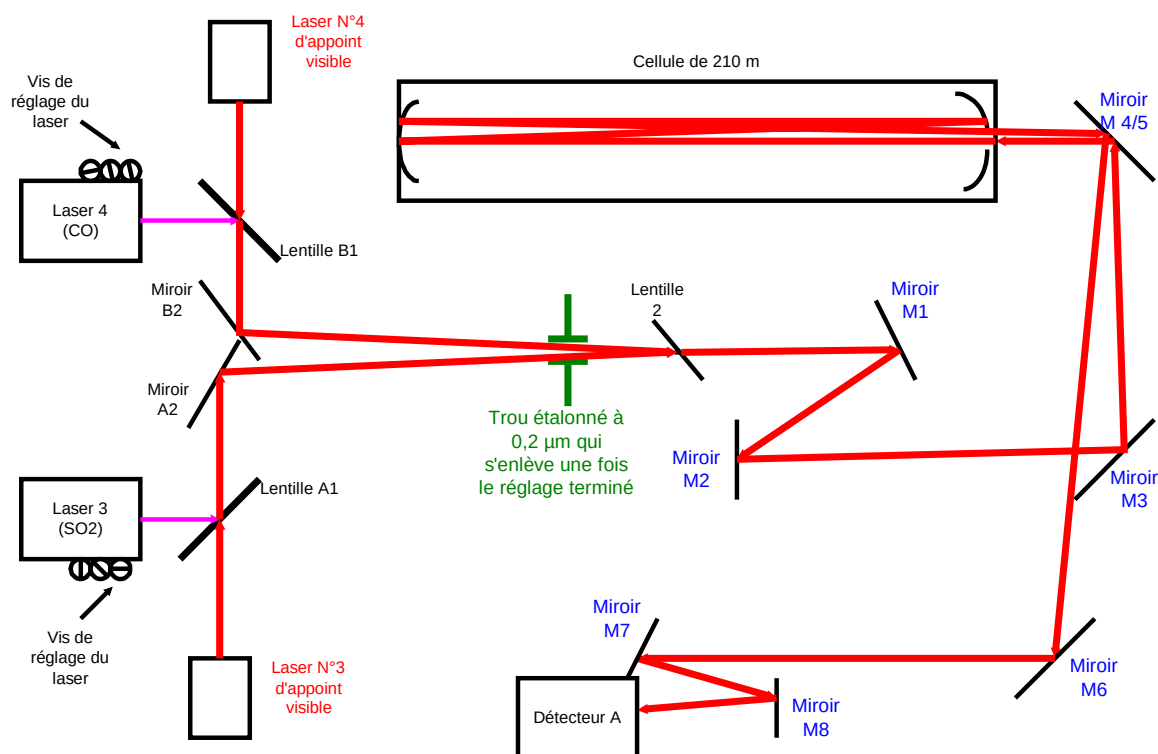


Figure 5 : Trajet optique « M » pour les lasers CO et SO₂

Les miroirs de M1 à M8 (indiqués en bleu sur le figure 5) sont réglés de manière identique à celle décrite au paragraphe 5.2.1 de façon à voir le point lumineux sur le détecteur. Mais, ce réglage est effectué **sans toucher aux vis de réglage du laser** puisque cela a déjà été effectué avec les autres trajets. Ensuite, un réglage fin sans le trou étalonné est effectué sur les miroirs situés derrière le trou calibré afin d'obtenir un signal maximum sur le détecteur.

5.3. TENSIONS A SURVEILLER POUR LES ESSAIS

Il est possible de récupérer les tensions des détecteurs pour les différents lasers afin de surveiller leurs valeurs pour les 3 trajets « PN », « LL » et « M ». Des valeurs limites n'ont pas encore été fixées par manque de recul, mais ces tensions ne doivent pas diminuer de manière significative d'un essai à l'autre, puisqu'elles sont directement proportionnelles au bruit de fond. Si tel était le cas, un nouveau réglage serait nécessaire.

Les performances métrologiques déterminées au cours de l'étude 2010 ont été obtenues avec les tensions indiquées dans le tableau 2. Ces valeurs peuvent varier d'un jour à l'autre, mais il est nécessaire de s'assurer qu'elles restent constantes lorsque les cellules de référence sont remplies.

Trajet optique	Tension (en mV)			
	Laser 1 (NO ₂)	Laser 2 (NO)	Laser 3 (SO ₂)	Laser 4 (CO)
PN	603	798	652	279
LL	332	415	252	226
M	314	327	893	286

Tableau 2 : Tensions sur les différents trajets optiques

Pour palier au problème rencontré, le LNE dispose d'une cellule de référence de rechange. Celle-ci pourrait être remplie sur une rampe spécifique indépendante de l'appareil et serait ensuite mise à la place de l'ancienne cellule, ce qui permettrait de déterminer rapidement si le problème est causé par une dégradation des composés purs et notamment du SO₂ qui est réactif.

6. ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE D'ANALYSE DU CO ET DU SO₂

6.1. PRINCIPE

La reproductibilité de la méthode d'analyse est déterminée pour des concentrations de 0,5 nmol/mol et de 1 nmol/mol sur 12 jours différents. Contrairement aux études sur les composés NO et NO₂, la reproductibilité à 0,2 nmol/mol est remplacée par celle à 0,5 nmol/mol en raison des limites de quantification élevées pour le CO et le SO₂ (cf. paragraphe 9 sur les limites de détection et de quantification dans le présent rapport).

Tous les essais sont effectués avec un trajet optique de 194,22 m. Les mesures obtenues ne sont pas corrigées (erreur systématique) afin de les utiliser également pour le calcul de la justesse. Cela n'influe en rien pour le calcul de la reproductibilité.

L'appareil est mis hors tension entre chaque jour d'essai. Cela permet, dans le calcul d'incertitude, d'estimer au mieux l'incertitude de la méthode d'analyse en prenant en compte un effet « jour ».

La répétabilité et la reproductibilité sont estimées en utilisant la démarche décrite dans la norme internationale NF ISO 5725-2 [2].

6.2. MODE OPERATOIRE

Pour chaque niveau de concentration, douze mesures sont effectuées par jour et la moyenne des valeurs est prise en compte dans le calcul de la reproductibilité.

Pour effectuer les essais, les mêmes mélanges gazeux de référence en CO et SO₂ dans l'air sont utilisés.

Les concentrations générées peuvent varier d'un jour sur l'autre : ces variations sont dues à la génération et non à la méthode d'analyse. Pour que cette variation n'ait pas d'influence sur le calcul de la reproductibilité, les valeurs obtenues par analyse seront donc ramenées à la concentration théorique de 0,5 nmol/mol et 1 nmol/mol par la formule suivante :

$$C_{\text{corrigée}} = \frac{C_{\text{analysée}} \times C_{\text{théorique}}}{C_{\text{générée}}}$$

Avec :

$C_{\text{corrigée}}$	la concentration analysée ramenée à une concentration théorique de 0,5 nmol/mol et 1 nmol/mol,
$C_{\text{analysée}}$	la concentration obtenue par analyse,
$C_{\text{théorique}}$	la concentration théorique de 0,5 nmol/mol et 1 nmol/mol,
$C_{\text{générée}}$	la concentration réelle générée.

6.3. RESULTATS OBTENUS**6.3.1 POUR UNE CONCENTRATION GENEREE DE 0,5 NMOL/MOL**

Les tableaux 3 et 4 montrent les concentrations mesurées ramenées à une concentration générée de 0,5 nmol/mol respectivement pour le CO et le SO₂ et les écarts-types associés pour le CO.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes mesurées en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes ramenées à 0,5 nmol/mol en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
22/06/2010	0,497	0,600	0,604	0,830	138,2
23/06/2010	0,497	0,610	0,614	0,095	15,5
24/06/2010	0,496	0,618	0,623	0,117	18,9
25/06/2010	0,497	0,619	0,623	0,049	8,0
28/06/2010	0,497	0,572	0,575	0,088	15,4
29/06/2010	0,498	0,617	0,619	0,052	8,4
30/06/2010	0,497	0,604	0,608	0,058	9,6
01/07/2010	0,499	0,539	0,540	0,266	49,4
02/07/2010	0,499	0,538	0,539	0,152	28,2
05/07/2010	0,499	1,227	1,229	1,681	137,1
06/07/2010	0,499	0,647	0,648	0,145	22,4
07/07/2010	0,499	0,616	0,617	0,072	11,8

Tableau 3 : Résultats des essais de reproductibilité à 0,5 nmol/mol pour le CO

Date	Concentration générée (en nmol/mol)	Moyenne des concentrations brutes mesurées (en nmol/mol)	Moyenne des concentrations brutes ramenées à 0,5 nmol/mol (en nmol/mol)	Ecart-type (en nmol/mol)	Ecart-type relatif (en %)
22/06/2010	0,499	0,448	0,449	0,384	85,6
23/06/2010	0,499	0,430	0,431	0,219	50,9
24/06/2010	0,499	0,528	0,529	0,390	73,9
25/06/2010	0,500	0,427	0,427	0,096	22,4
28/06/2010	0,500	0,537	0,537	0,064	11,9
29/06/2010	0,500	0,475	0,475	0,099	20,9
30/06/2010	0,499	0,481	0,482	0,089	18,5
01/07/2010	0,501	0,655	0,654	0,398	60,7
02/07/2010	0,501	0,560	0,559	0,057	10,1
05/07/2010	0,500	0,280	0,280	0,830	296,3
06/07/2010	0,499	0,457	0,458	0,104	22,8
07/07/2010	0,500	0,559	0,559	0,152	27,3

Tableau 4 : Résultats des essais de reproductibilité à 0,5 nmol/mol pour le SO₂

6.3.2 POUR UNE CONCENTRATION GÉNÉRÉE DE 1 NMOL/MOL

Les tableaux 5 et 6 montrent les concentrations mesurées ramenées à une concentration générée de 1 nmol/mol respectivement pour le CO et le SO₂ et les écarts-types associés pour le CO.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes mesurées en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes ramenées à 1 nmol/mol en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
22/06/2010	1,003	1,138	1,135	0,092	8,1
23/06/2010	1,003	1,109	1,105	0,342	30,9
24/06/2010	1,004	1,143	1,138	0,057	5,0
25/06/2010	1,004	1,166	1,161	0,119	10,2
28/06/2010	1,005	1,193	1,187	0,062	5,2
29/06/2010	1,004	1,185	1,181	0,074	6,2
30/06/2010	1,004	1,191	1,186	0,050	4,2
01/07/2010	1,005	1,205	1,199	0,065	5,4
02/07/2010	1,005	1,213	1,207	0,687	56,7
05/07/2010	1,004	1,194	1,189	0,057	4,8
06/07/2010	1,004	1,290	1,285	0,096	7,4
07/07/2010	1,005	1,334	1,327	0,191	14,3

Tableau 5 : Résultats des essais de reproductibilité à 1 nmol/mol pour le CO

Date	Concentration générée (en nmol/mol)	Moyenne des concentrations brutes mesurées (en nmol/mol)	Moyenne des concentrations brutes ramenées à 1 nmol/mol (en nmol/mol)	Ecart-type (en nmol/mol)	Ecart-type relatif (en %)
22/06/2010	0,998	0,843	0,845	0,069	8,2
23/06/2010	0,999	0,914	0,914	0,440	48,2
24/06/2010	0,999	0,871	0,872	0,117	13,5
25/06/2010	1,000	0,966	0,966	0,138	14,3
28/06/2010	1,000	1,055	1,055	0,096	9,1
29/06/2010	0,999	1,061	1,062	0,083	7,8
30/06/2010	1,000	0,922	0,922	0,090	9,8
01/07/2010	1,000	0,981	0,981	0,094	9,6
02/07/2010	1,001	0,764	0,763	0,648	84,9
05/07/2010	0,999	0,93	0,930	0,118	12,7
06/07/2010	0,999	1,020	1,021	0,207	20,3
07/07/2010	0,999	0,795	0,796	0,116	14,5

Tableau 6 : Résultats des essais de reproductibilité à 1 nmol/mol pour le SO₂

6.4. ESTIMATION DE LA REPRODUCTIBILITE

6.4.1 Estimation de la répétabilité de la méthode pour CO et SO₂

Les variances de répétabilité de la méthode pour les niveaux de concentration à 0,5 et 1 nmol/mol sont calculées comme suit :

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p s_{ri}^2}{p}$$

Avec :

- s_r l'écart-type de répétabilité pour un niveau de concentration donné,
- s_{ri} l'écart-type expérimental obtenu sur une journée,
- p le nombre de jours d'essais.

Application numérique pour le CO:

L'écart-type de répétabilité moyen obtenu sur une journée pour une concentration de 1 nmol/mol est de 0,238 nmol/mol.

Pour une concentration de 0,5 nmol/mol, l'écart-type de répétabilité est égal à 0,553 nmol/mol.

Application numérique pour le SO₂:

L'écart-type de répétabilité moyen obtenu sur une journée pour une concentration de 1 nmol/mol est de 0,251 nmol/mol.

Pour une concentration de 0,5 nmol/mol, l'écart-type de répétabilité est égal à 0,324 nmol/mol.

6.4.2 Estimation de la variance due a l'effet "jour"

Les variances dues à l'effet "jour" pour les niveaux de concentration à 0,5 et 1 nmol/mol sont calculées comme suit :

$$s_L^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{n}$$

Avec :

- s_L^2 la variance due à l'effet "jour",
- s_d^2 la variance calculée comme indiquée ci-après,

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2$$

- p le nombre de jours d'essais,
- n_i le nombre de résultats par jour,
- $\bar{y}_i$ la moyenne des résultats par jour,
- $\bar{y}$ la moyenne des moyennes,

- s_r^2 la variance de répétabilité,
- n la moyenne du nombre de valeurs obtenues par jour.

Application numérique pour le SO₂:

Le tableau 7 montre les résultats obtenus pour les variances dues à l'effet « jour » pour le SO₂.

Concentration en nmol/mol	s_L^2 en nmol ² /mol ²	s_L en nmol/mol	s_L par rapport à la concentration en %
0,5	< 0	< 0	-
1	0,004	0,063	6,3

Tableau 7 : Variances dues à l'effet « jour » pour le SO₂

La variance due à l'effet « jour » est inférieure à 0 pour une concentration de 0,5 nmol/mol. En raison des résultats très dispersés, il ne peut pas être déduit qu'il n'y a aucun effet « jour ». En revanche, pour une concentration générée de 1 nmol/mol, il est constaté un effet jour de 6 % pouvant être causé par une mise à l'air de la cellule du QC-Laser entre chaque jour d'essai.

Application numérique pour le CO:

Le tableau 8 montre les résultats obtenus pour les variances dues à l'effet « jour » pour le CO.

Concentration en nmol/mol	s_L^2 en nmol ² /mol ²	s_L en nmol/mol	s_L par rapport à la concentration en %
0,5	0,009	0,095	9,5
1	< 0	< 0	-

Tableau 8 : Variances dues à l'effet « jour » pour le CO

Pour le CO, il est constaté un effet « jour » pour une concentration générée de 0,5 nmol/mol mais pas pour une concentration de 1 nmol/mol. Cependant, cet effet « jour » n'est pas significatif, car les résultats, comme pour le SO₂, sont assez dispersés à 0,5 nmol/mol.

6.4.3 Estimation de la variance de reproductibilité

Les variances de reproductibilité de la méthode pour les niveaux de concentration à 0,5 et 1 nmol/mol sont calculées comme suit :

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$$

Avec :

- s_R^2 la variance de reproductibilité,
- s_r^2 la variance de répétabilité,
- s_L^2 la variance due à l'effet "jour".

Application numérique pour le SO₂:

Le tableau 9 regroupe les estimations des incertitudes de reproductibilité pour les niveaux de concentration à 0,5 et 1 nmol/mol pour le SO₂.

Concentration en nmol/mol	s_r^2 en nmol ² /mol ²	s_L^2 en nmol ² /mol ²	s_R^2 en nmol ² /mol ²	s_R en nmol/mol	s_R par rapport à la concentration en %
0,5	$1,052 \cdot 10^{-1}$	0	$1,052 \cdot 10^{-1}$	0,324	65
1	$6,3 \cdot 10^{-2}$	0,004	$6,7 \cdot 10^{-2}$	0,259	26

Tableau 9 : Calcul de l'incertitude de reproductibilité de la méthode pour le SO₂

L'influence des variances dues à la répétabilité et à l'effet « jour » sur la variance de reproductibilité pour une concentration de 1 nmol/mol est représentée sur la figure 6.

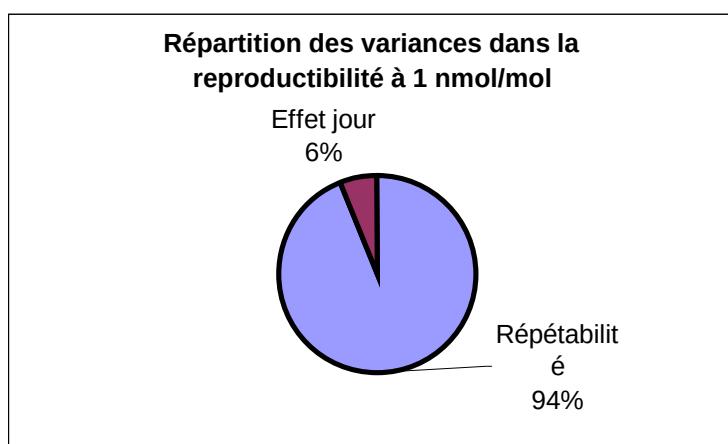


Figure 6 : Répartition des variances dans la reproductibilité à 1 nmol/mol pour le SO₂

Application numérique pour le CO:

Le tableau 10 regroupe les estimations des incertitudes de reproductibilité pour les niveaux de concentration à 0,5 et 1 nmol/mol pour le CO.

Concentration en nmol/mol	s_r^2 en nmol ² /mol ²	s_L^2 en nmol ² /mol ²	s_R^2 en nmol ² /mol ²	s_R en nmol/mol	s_R par rapport à la concentration en %
0,5	$3,06 \cdot 10^{-1}$	0,009	$3,15 \cdot 10^{-1}$	0,561	112
1	$5,7 \cdot 10^{-2}$	0	$5,7 \cdot 10^{-2}$	0,239	24

Tableau 10 : Calcul de l'incertitude de reproductibilité de la méthode pour le CO

L'influence des variances dues à la répétabilité et à l'effet « jour » sur la variance de reproductibilité pour une concentration de 1 nmol/mol est représentée sur la figure 7.

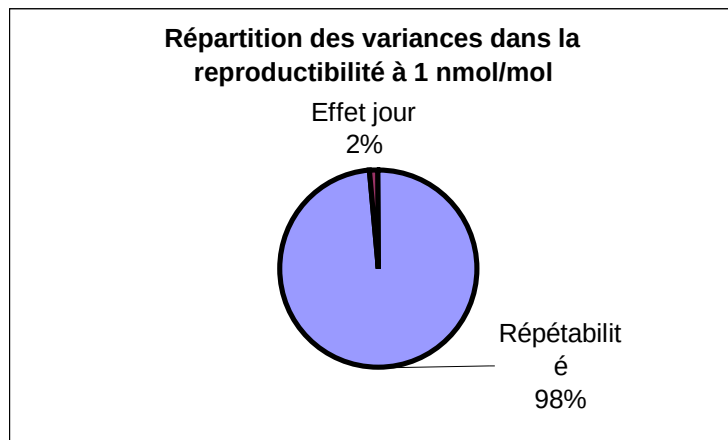


Figure 7 : Répartition des variances dans la reproductibilité à 1 nmol/mol pour le CO

6.5. CONCLUSION

Les incertitudes de reproductibilité ne sont pas homogènes pour le CO et pour le SO₂ entre une concentration de 0,5 nmol/mol et 1 nmol/mol. Cela est dû à la limite de quantification proche de 0,5 nmol/mol (cf. paragraphe 9 sur la limite de quantification).

Elles sont beaucoup plus élevées que celles du NO et NO₂ à 1 nmol/mol : en effet, l'écart-type relatif de reproductibilité est de 25 % à 1 nmol/mol pour le CO et le SO₂ contre 3,3 % pour le NO et le NO₂. Les performances métrologiques du QC-Laser sont donc moins bonnes pour le CO et le SO₂. Pour calculer l'incertitude sur les résultats annoncés (supérieurs à la limite de quantification), c'est l'écart-type de reproductibilité à 1 nmol/mol qui sera pris en compte.

Ces essais de reproductibilité en CO et SO₂ à 0,5 et 1 nmol/mol montrent que les dispersions des mesures sont variables d'un jour à l'autre en raison d'une perturbation du signal. Lorsque les essais sont effectués sans perturbation, l'écart-type relatif des mesures est inférieur à 10 % pour une concentration de 1 nmol/mol.

Des essais devront être effectués pour pouvoir identifier le phénomène et expliquer ces incertitudes élevées de reproductibilité.

7. ETUDE DE LA JUSTESSE DES MESURES EN CO ET SO₂ A 1 NMOL/MOL

7.1 PRINCIPE

La longueur du trajet optique est identique à celle utilisée dans l'étude 2009 et est fixée à 194,22 m.

La justesse est déterminée à 1 nmol/mol pour le CO et le SO₂ et est ensuite vérifiée à 0,5 nmol/mol afin de s'assurer qu'elle est applicable dans le domaine étudié. Contrairement aux études de 2008 et 2009, elle ne peut être vérifiée à 0,2 nmol/mol à cause des limites de quantification qui sont supérieures à 0,2 nmol/mol.

Si une correction validée pour le point à 0,5 nmol/mol s'avérait nécessaire, elle serait alors appliquée à l'ensemble des mesures obtenues pour l'étude de la linéarité et des limites de détection et de quantification (cf. paragraphes 8 et 9).

7.2. MODE OPERATOIRE

La justesse est déterminée à partir des résultats obtenus lors de la reproductibilité (cf. paragraphe 6). Contrairement aux études 2008 et 2009, elle ne peut être caractérisée sur une journée, car les résultats en CO et SO₂ sont plus dispersés. Afin de calculer cette justesse le plus précisément possible, il est considéré les valeurs obtenues sur des journées pour lesquelles les dispersions (écarts-types des mesures) sont faibles. La moyenne des mesures par jour est constituée de 12 valeurs. Ces valeurs sont ramenées à une concentration générée de 1 nmol/mol (cf. paragraphe 6 sur la reproductibilité). Ensuite, la moyenne des moyennes est effectuée puis comparée à la concentration de 1 nmol/mol. L'écart normalisé déterminera si la différence est significative. Si tel est le cas, une correction sera appliquée aux mesures effectuées.

L'écart normalisé se calcule comme suit :

$$E_N = \frac{|\bar{x}_i - \bar{x}_{réf}|}{\sqrt{u^2(\bar{x}_i) + u^2(\bar{x}_{réf})}}$$

Avec :

- $\bar{x}_i$ la moyenne des valeurs obtenues pendant la reproductibilité ramenée à une concentration de 1 nmol/mol,
- $\bar{x}_{réf}$ la concentration générée de 1 nmol/mol,
- $u^2(\bar{x}_i)$ la variance des moyennes des valeurs obtenues lors de la reproductibilité,
- $u^2(\bar{x}_{réf})$ la variance sur la concentration générée.

La concentration vraie du mélange gazeux est déterminée à partir des mesures de débits (Molblocs) et de la concentration du mélange gazeux "mère". Le paragraphe 10.3. donne l'incertitude sur la concentration vraie comme égale à 1,5 % (0,015 nmol/mol) pour le SO₂ et 2 % (0,02 nmol/mol) pour le CO.

7.3. RESULTATS

Le tableau 11 reprend les moyennes obtenues dans les tableaux 5 et 6 pour une concentration générée de 1 nmol/mol avec des écarts-types faibles.

Les tableaux 12 et 13 reprennent les moyennes obtenues dans les tableaux 3 et 4 pour une concentration générée de 0,5 nmol/mol avec des écarts-types faibles.

Suite du rapport page suivante

Date	Moyenne des concentrations en CO ramenées à 1 nmol/mol (en nmol/mol)	Moyenne des concentrations en SO ₂ ramenées à 1 nmol/mol (en nmol/mol)
22/06/2010	1,135	0,845
24/06/2010	1,138	0,872
25/06/2010	1,161	0,966
28/06/2010	1,187	1,055
29/06/2010	1,181	1,062
30/06/2010	1,186	0,922
01/07/2010	1,199	0,981
05/07/2010	1,189	0,930
07/07/2010	1,327	0,796
Moyenne des valeurs	1,189	0,937
Ecart type	0,056	0,090

Tableau 11 : Meilleurs résultats obtenus avec le CO et le SO₂ pour une concentration générée de 1 nmol/mol

Date	Moyenne des concentrations en CO ramenées à 0,5 nmol/mol (en nmol/mol)
23/06/2010	0,614
24/06/2010	0,623
25/06/2010	0,623
28/06/2010	0,575
29/06/2010	0,619
30/06/2010	0,608
06/07/2010	0,648
07/07/2010	0,617
Moyenne des valeurs	0,616
Ecart type	0,020

Tableau 12 : Meilleurs résultats obtenus avec le CO pour une concentration générée de 0,5 nmol/mol

Suite du rapport page suivante

Date	Moyenne des concentrations en SO ₂ ramenées à 0,5 nmol/mol (en nmol/mol)
25/06/2010	0,427
28/06/2010	0,537
29/06/2010	0,475
30/06/2010	0,482
02/07/2010	0,559
06/07/2010	0,458
07/07/2010	0,559
Moyenne des valeurs	0,500
Ecart type	0,052

Tableau 13 : Meilleurs résultats obtenus avec le SO₂ pour une concentration générée de 0,5 nmol/mol.

Calcul de l'écart normalisé pour le CO à 1 nmol/mol :

$$E_N = \frac{1,189 - 1}{\sqrt{0,056^2 + 0,01^2}} = 3,3$$

L'écart normalisé est supérieur à 2 donc une correction est nécessaire pour le CO. Celle-ci est égale à - 0,2 nmol/mol.

Vérification de l'écart normalisé à 0,5 nmol/mol pour le CO :

Avec la correction de - 0,2 nmol/mol :

$$E_N = \frac{(0,616 - 0,2) - 0,5}{\sqrt{0,020^2 + 0,01^2}} = 3,8$$

Sans la correction :

$$E_N = \frac{0,616 - 0,5}{\sqrt{0,020^2 + 0,01^2}} = 5,2$$

La correction de - 0,2 nmol/mol ne permet pas d'obtenir un écart normalisé inférieur à 2. Cela s'explique par le fait que la concentration générée est trop proche de la limite de quantification. Cependant, cette correction est tout de même validée puisque l'écart normalisé sans correction est encore plus élevé.

Calcul de l'écart normalisé pour le SO₂ à 1 nmol/mol :

$$E_N = \frac{0,937 - 1}{\sqrt{0,090^2 + 0,0075^2}} = 0,7$$

L'écart normalisé est inférieur à 2 donc aucune correction n'est effectuée pour le SO₂.

Vérification de l'écart normalisé à 0,5 nmol/mol pour le SO₂ :

$$E_N = \frac{0,500 - 0,5}{\sqrt{0,052^2 + 0,0075^2}} = 0$$

Cet écart normalisé confirme qu'il n'est pas nécessaire d'appliquer une correction pour le SO₂.

7.4. VERIFICATION DES CORRECTIONS DE JUSTESSE A 0,7 ET 1,5 NMOL/MOL

Les résultats de reproductibilité sont utilisés afin de déterminer au mieux les corrections de justesse : cependant, la vérification de la correction est réalisée à des concentrations proches des limites de quantification de l'appareil.

Par conséquent, il a été procédé à des essais supplémentaires. Des concentrations à 0,7 nmol/mol et à 1,5 nmol/mol ont été générées pour le CO et les SO₂ : les moyennes des valeurs obtenues ont été ensuite comparées aux concentrations générées.

Le tableau 14 montre les résultats obtenus.

Composé	Concentration générée (en nmol/mol)	Moyenne des valeurs obtenues sur une journée (en nmol/mol)	Ecart-type des valeurs obtenues sur une journée (en nmol/mol)	Ecart entre la concentration générée et la concentration obtenue avec le QC-Laser (en nmol/mol)	Ecart normalisé sans les corrections appliquées en 7.3	Ecart normalisé avec les corrections appliquées en 7.3.
SO ₂	0,7	0,642	0,286	0,058	0,20	0,20
SO ₂	1,495	1,448	0,280	0,047	0,17	0,17
CO	0,702	0,865	0,241	- 0,163	0,68	0,15
CO	1,494	1,796	0,202	- 0,302	1,49	0,50

Tableau 14 : Vérification de la justesse à 0,7 et 1,5 nmol/mol

Au regard de ce tableau, les corrections déterminées au paragraphe 7.3 donnent des écarts normalisés relativement faibles.

7.5. CONCLUSION

Une correction de - 0,2 nmol/mol est à appliquer sur les mesures du CO entre 0,5 et 1,5 nmol/mol pour un trajet optique de 194,22 m. En revanche, aucune correction n'est à appliquer aux mesures de SO₂.

8. ETUDE DE LA LINEARITE DE L'APPAREIL

8.1. PRINCIPE

Puisque le QC-Laser doit permettre de certifier des mélanges gazeux d'air avec des concentrations de CO et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol, il est important de connaître les performances métrologiques de l'appareil autour de cette valeur.

Dans cette optique, la linéarité du système a été étudiée sur un domaine allant de 0,2 nmol/mol à 1,5 nmol/mol en diluant deux mélanges gazeux de référence à 100 nmol/mol de CO dans l'air et de SO₂ dans l'air avec de l'air épuré et en régulant les débits au moyen de régulateurs de débit massique (RDM). Les débits sont contrôlés en permanence avec un ensemble de débitmètres de précision de type "Molbloc".

La linéarité est vérifiée en 4 points : 0,2 nmol/mol, 0,5 nmol/mol, 1 nmol/mol et 1,5 nmol/mol.

8.2. MATERIELS UTILISES

Les mélanges gazeux de référence de CO dans l'air et de SO₂ dans l'air sont étalonnés avant les essais (voir paragraphe 10.3 pour plus de détail). Ce mélange gazeux est dilué avec de l'air pur à 99,99957 % épuré, pour obtenir les concentrations requises pour les essais de linéarité.

8.3. PROTOCOLE

Six mesures par niveau de concentration sont effectuées. Chaque mesure correspond à une moyenne analysée sur 300 s environ, car le background est réalisé toutes les 420 s avec 60 s de balayage et 60 s d'acquisition.

Le trajet optique est réglé à 194,22 mètres comme indiqué précédemment.

Une correction de justesse de -0,2 nmol/mol est appliquée aux mesures du CO.

8.4. RESULTATS OBTENUS POUR LE CO ET SO₂

Les tableaux 15 et 16 ainsi que les figures 8 et 9 montrent les résultats obtenus le 21/06/2010 pour les 4 niveaux de concentrations.

Suite du rapport page suivante

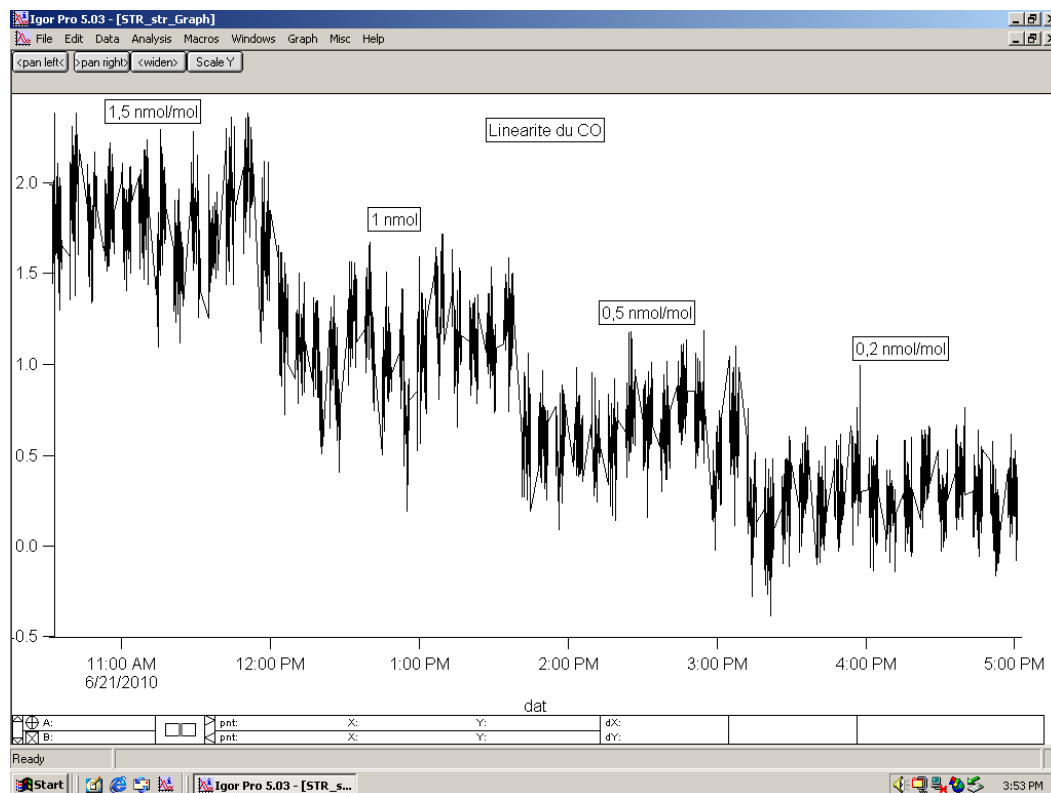


Figure 8 : Valeurs mesurées pour chaque niveau de concentration le 21/06/2010 lors de l'essai de linéarité du CO

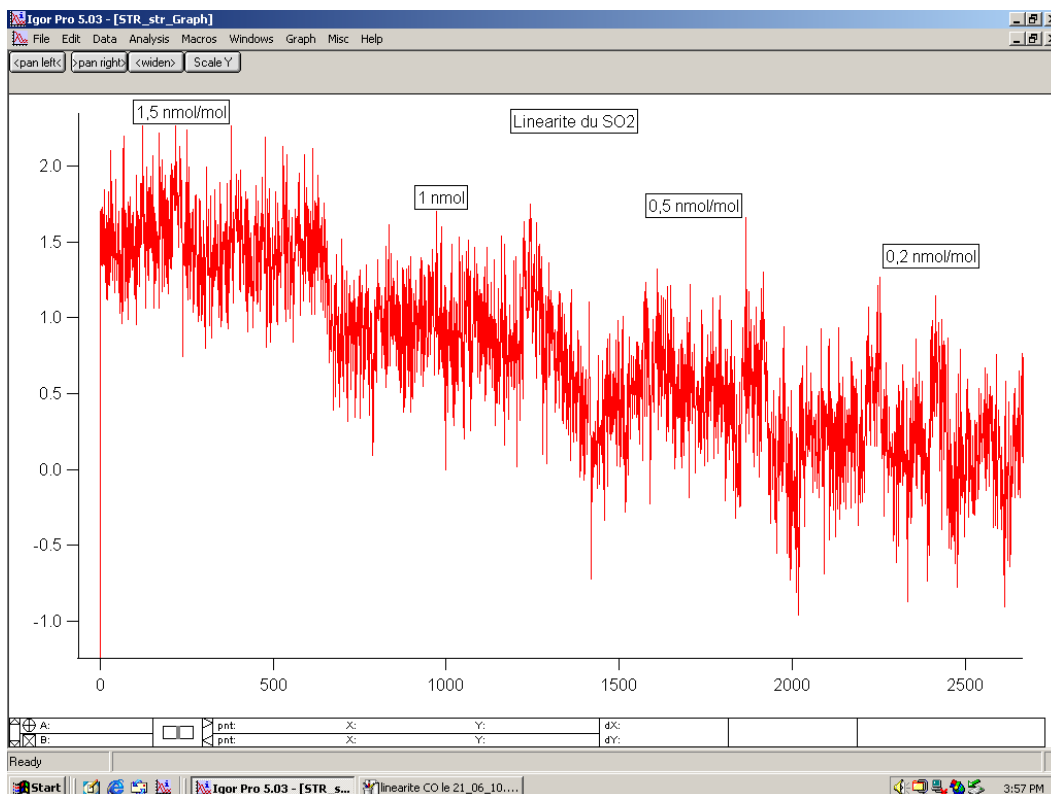


Figure 9 : Valeurs mesurées pour chaque niveau de concentration le 21/06/2010 lors de l'essai de linéarité du SO₂

Concentration générée en nmol/mol	Concentration moyenne analysée en nmol/mol	Concentration analysée corrigée		Moyenne des moyennes en nmol/mol	Ecart-type S_{ri} en nmol/mol	Variance S_{ri}^2 en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
		Moyenne en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol				
0,200	0,166	-0,034	0,173	0,092	0,093	0,009	100,2
0,200	0,305	0,105	0,153				
0,200	0,37	0,17	0,159				
0,200	0,263	0,063	0,122				
0,200	0,419	0,219	0,147				
0,200	0,231	0,031	0,166				
0,500	0,666	0,466	0,19	0,459	0,146	0,021	31,7
0,500	0,394	0,194	0,186				
0,500	0,753	0,553	0,166				
0,500	0,818	0,618	0,15				
0,500	0,635	0,435	0,158				
0,500	0,689	0,489	0,169				
1,004	1,25	1,05	0,169	0,977	0,093	0,009	9,6
1,004	1,105	0,905	0,185				
1,004	1,113	0,913	0,146				
1,004	1,182	0,982	0,21				
1,004	1,323	1,123	0,212				
1,004	1,089	0,889	0,215				
1,497	1,744	1,544	0,272	1,576	0,163	0,026	10,3
1,497	1,572	1,372	0,188				
1,497	1,736	1,536	0,231				
1,497	1,679	1,479	0,157				
1,497	1,889	1,689	0,219				
1,497	2,033	1,833	0,183				

Tableau 15 : Résultats des essais de linéarité du 21/06/2010 pour le CO

Suite du rapport page suivante

Concentration générée en nmol/mol	Concentration moyenne analysée en nmol/mol	Concentration analysée corrigée		Moyenne des moyennes en nmol/mol	Ecart-type S_{ri} en nmol/mol	Variance S_{ri}^2 en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
		Moyenne en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol				
0,198	-0,077	-0,077	0,324	0,138	0,231	0,0531478	167,3
0,198	0,236	0,236	0,234				
0,198	0,045	0,045	0,243				
0,198	-0,043	-0,043	0,357				
0,198	0,548	0,548	0,326				
0,198	0,118	0,118	0,299				
0,504	0,622	0,622	0,305	0,507	0,065	0,0041682	12,7
0,504	0,43	0,43	0,449				
0,504	0,466	0,466	0,292				
0,504	0,508	0,508	0,254				
0,504	0,506	0,506	0,271				
0,504	0,509	0,509	0,292				
0,998	0,886	0,886	0,298	0,942	0,157	0,0246967	16,7
0,998	1,237	1,237	0,271				
0,998	0,795	0,795	0,265				
0,998	0,835	0,835	0,3				
0,998	0,958	0,958	0,256				
0,998	0,939	0,939	0,336				
1,503	1,388	1,388	0,253	1,447	0,076	0,0058234	5,3
1,503	1,56	1,56	0,244				
1,503	1,408	1,408	0,247				
1,503	1,386	1,386	0,28				
1,503	1,412	1,412	0,294				
1,503	1,527	1,527	0,233				

Tableau 16 : Résultats des essais de linéarité du 21/06/2010 pour le SO₂

8.5. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

8.5.1. Calcul de l'écart-type de répétabilité moyen

Homogénéité des variances de répétabilité – Test de Cochran (norme NF ISO 5725-2 [2])

La statistique $C_{\text{observé}}$ est calculée avec la formule suivante :

$$C_{\text{observé}} = \frac{S_{ri,\max}^2}{\sum_{i=1}^p S_{ri}^2}$$

Avec :

$S_{ri,\max}$ l'écart-type moyen maximal pour l'ensemble des niveaux de concentration,
 S_{ri} l'écart-type moyen pour un niveau de concentration.

Si $C_{\text{observé}} \leq C_{1\%}$, la répétabilité est homogène sur tout le domaine étudié, $C_{1\%}$ correspondant à la valeur critique pour le test de Cochran à 1%.

Application numérique pour le CO: $C_{\text{observé}} = 0,326$; $C_{1\%} = 0,676$

La condition $C_{\text{observé}} \leq C_{1\%}$ étant respectée, les variances de répétabilité sont homogènes. La répétabilité étant stable sur tout le domaine [0,2 nmol/mol ; 1,5 nmol/mol], on peut estimer une répétabilité moyenne en calculant la moyenne quadratique des répétabilités calculées aux différents niveaux de concentration.

Soit $\bar{s}_r$ l'écart-type moyen de répétabilité :

$$\bar{s}_r = \sqrt{\frac{\sum s_{ri}^2}{4}} = 0,127 \text{ nmol/mol}$$

Application numérique pour le SO₂: $C_{\text{observé}} = 0,047$; $C_{1\%} = 0,676$

La condition $C_{\text{observé}} \leq C_{1\%}$ étant respectée, les variances de répétabilité sont homogènes. La répétabilité étant stable sur tout le domaine [0,2 nmol/mol ; 1,5 nmol/mol], on peut estimer une répétabilité moyenne en calculant la moyenne quadratique des répétabilités calculées aux différents niveaux de concentration.

Soit $\bar{s}_r$ l'écart-type moyen de répétabilité :

$$\bar{s}_r = \sqrt{\frac{\sum s_{ri}^2}{4}} = 0,148 \text{ nmol/mol}$$

8.5.2. Etude de la linéarité sur le domaine [0,2-1,5 nmol/mol]

Les paramètres de la droite de régression de type $y = b_0 + b_1 x$ ont été déterminés avec excel. Les tableaux 17 et 18 donnent les coefficients de la droite avec l'incertitude associée à la modélisation.

b_0	-0,127476484
$u(b_0)$	0,047862179
b_1	1,128992795
$u(b_1)$	0,05088393

Tableau 17 : Paramètres de la droite de régression du 21/06/2010 pour le CO

b_0	-0,03013876
$u(b_0)$	0,055714368
b_1	0,984614956
$u(b_1)$	0,059154957

Tableau 18 : Paramètres de la droite de régression du 21/06/2010 pour le SO₂

Les tableaux 19 et 20 d'analyse de la variance permettent de valider le modèle de régression (linéaire) et de vérifier la linéarité sur le domaine étudié pour le CO et le SO₂.

La première ligne des tableaux représente les variances expliquées. Celles-ci sont calculées avec la somme des carrés des écarts entre les points du modèle et la moyenne des moyennes sur les mesures obtenues. Sur cette ligne, le Fobs correspond au rapport entre cette variance et la variance de répétabilité (ligne 3 des tableaux 19 et 20). Si ce nombre est supérieur au test de Fisher avec un risque de 1%, alors le modèle est adapté.

La seconde ligne des tableaux représente les variances de non linéarité. Celles-ci sont calculées avec la somme des carrés des écarts entre les moyennes de chaque niveau de concentration et les points du modèle. Cela représente l'alignement des points moyens par rapport au modèle. Sur cette ligne, le Fobs correspond au rapport entre cette variance et la variance de répétabilité. Si ce nombre est inférieur au test de Fisher avec un risque de 1%, alors la réponse de l'appareil est linéaire sur toute l'étendue de mesure étudiée.

Source de variation	SCE	Degré de liberté	Carré moyen	F obs	F(1%)
Expliqué (régression)	7,47509855	1	7,47509855	460,224612	8,096
Non linéarité	0,00921	2	0,00460489	0,28351259	5,849
Résiduels	0,325	20	0,01624228		
Totaux	7,809	23			

Tableau 19 : Analyse de la variance obtenue lors des essais de linéarité du 21/06/2010 pour le CO

Source de variation	SCE	Degré de liberté	Carré moyen	F obs	F(1%)
Expliqué (régression)	5,720419666	1	5,72041967	260,50466	8,096
Non linéarité	0,01508	2	0,00753773	0,34326392	5,849
Résiduels	0,439	20	0,02195899		
Totaux	6,175	23			

Tableau 20 : Analyse de la variance obtenue lors des essais de linéarité du 21/06/2010 pour le SO₂

Comme Fobs Expliqué est supérieur au test de Fisher et Fobs de non linéarité est inférieur au test de Fisher, on peut donc conclure que l'appareil est linéaire sur un domaine de concentration de [0,2 nmol/mol ; 1,5 nmol/mol] pour l'analyse du CO et du SO₂.

Les figures 10 et 11 montrent les points obtenus ainsi que les droites de régression.

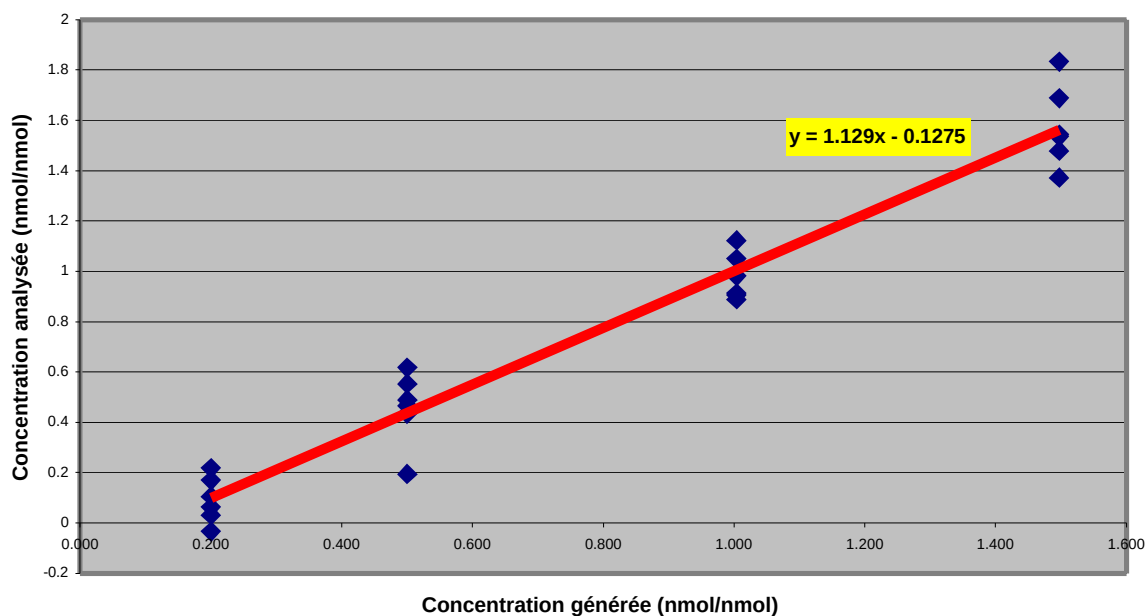


Figure 10 : Droite de régression du 21/06/2010 pour le CO

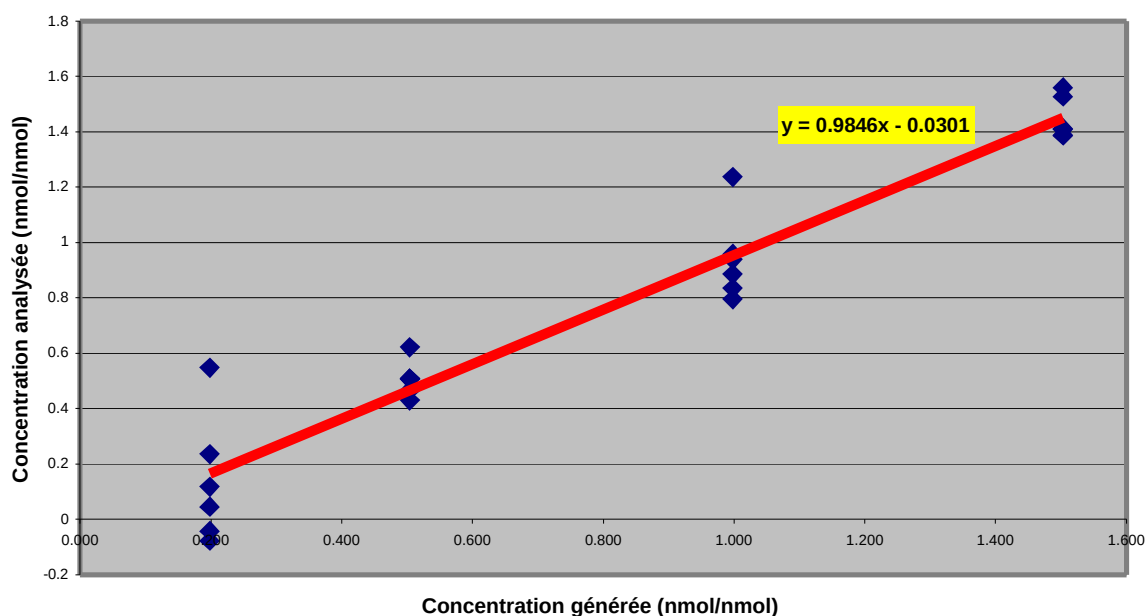


Figure 11 : Droite de régression du 21/06/2010 pour le SO₂

8.5.3. Vérification de la fonction d'étalonnage $y=x$

Les essais de linéarité montrent que les modèles linéaires sont de type $y = b_1x + b_0$.

Cependant, dans la pratique, lors des analyses d'air zéro, l'appareil sera réglé en 2 points : à zéro et au point échelle de 1 nmol/mol. Dans ce cas, le résultat de mesure est égal à la valeur lue de l'appareil.

Par conséquent, il convient de vérifier si les modèles linéaires de type $y = b_1x + b_0$ peuvent être remplacés par les modèles linéaires $y = x$.

Des tests sont effectués pour déterminer si b_1 est ou non différent de 1 et si b_0 est ou non différent de 0, soit :

$$t_{obs} = \frac{b_1 - 1}{s(b_1)} \leq t(0,995 ; p - 2)$$

$$t'_{obs} = \frac{b_0}{s(b_0)} \leq t(0,995 ; p - 2)$$

Avec :

b_1 et $s_{(b_1)}$ la pente du modèle linéaire et l'écart-type associé,

b_0 et $s_{(b_0)}$ l'ordonnée à l'origine du modèle linéaire et l'écart-type associé,

$t_{(0,995 ; p-2)}$ le coefficient de Student au risque de 0,995 avec p-2 degrés de liberté.

Les résultats sont résumés dans le tableau 21.

Linéarité	Composé	Longueur du trajet optique (m)	t_{obs}	t'_{obs}	$t(0,995 ; p - 2)$	b_1 n'est pas différent de 1	b_0 n'est pas différent de 0
21/06/2010	CO	194,22	2,535	2,663	2,819	Oui	Oui
21/06/2010	SO ₂	194,22	0,260	0,541	2,819	Oui	Oui

Tableau 21 : Vérification de la fonction d'étalonnage $y=x$ pour le CO et le SO₂

8.6. CONCLUSION SUR LA LINEARITE POUR L'ANALYSE DU CO ET DU SO₂

Les résultats montrent que le modèle $y=x$ peut être utilisé pour l'analyse du CO et du SO₂.

L'appareil est donc linéaire sur un domaine de concentration entre 0,2 nmol/mol et 1,5 nmol/mol pour ces deux composés. Il sera donc possible de titrer des mélanges gazeux jusqu'à la limite de quantification avec par exemple un seul point d'étalonnage à 1 nmol/mol. Néanmoins, une incertitude associée au modèle devra être prise en compte lors de l'estimation des incertitudes sur les résultats de mesure (cf. paragraphe 10.2).

9. ETUDE DES LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION

9.1. LIMITE DE DETECTION

9.1.1 PRINCIPE

La limite de détection du QC-Laser représente la plus petite concentration de CO ou de SO₂ dans l'air pouvant être détectée comme différente de la valeur du blanc. Celle-ci peut être déterminée par la droite d'étalonnage obtenue dans le paragraphe 8.5.2. Si la fonction d'étalonnage est de type $y = b_0 + b_1 x$, alors la limite de détection est calculée d'après la formule suivante :

$$LD = \frac{3 \times u(b_0)}{b_1}$$

Avec :

LD la limite de détection du QC-Laser,
 $u(b_0)$ l'incertitude-type sur l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage,
 b_1 la pente de la droite d'étalonnage.

9.1.2 APPLICATION NUMERIQUE POUR LE CO

Calcul avec la droite d'étalonnage obtenue le 21/06/2010 :

$$LD = \frac{3 \times 0,047862179}{1,128992795} = 0,127 \text{ nmol / mol}$$

La limite de détection du QC-Laser en CO dans l'air est donc égale à 0,127 nmol/mol.

9.1.3 APPLICATION NUMERIQUE POUR LE SO₂

Calcul avec la droite d'étalonnage obtenue le 21/06/2010 :

$$LD = \frac{3 \times 0,055714368}{0,984614956} = 0,170 \text{ nmol / mol}$$

La limite de détection du QC-Laser en SO₂ dans l'air est donc égale à 0,170 nmol/mol.

9.2. LIMITE DE QUANTIFICATION

9.2.1 PRINCIPE

La limite de quantification est la plus petite concentration en CO ou en SO₂ dans l'air pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites par la méthode utilisée. Celle-ci peut être déterminée par la droite d'étalonnage obtenue dans le paragraphe 8.5.2. Si la fonction d'étalonnage est de type $y = b_0 + b_1 x$, alors la limite de détection est calculée d'après la formule suivante :

$$LQ = \frac{10 \times u(b_0)}{b_1}$$

Avec :

LQ la limite de quantification du QC-Laser,
 $u(b_0)$ l'incertitude-type sur l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage,
 b_1 la pente de la droite d'étalonnage.

9.2.2 APPLICATION NUMERIQUE POUR LE CALCUL EN CO

Calcul avec la droite d'étalonnage obtenue le 21/06/2010 :

$$LQ = \frac{10 \times 0,047862179}{1,128992795} = 0,42 \text{ nmol / mol}$$

La limite de quantification du QC-Laser en CO dans l'air est donc égale à 0,42 nmol/mol.

9.2.3. APPLICATION NUMERIQUE POUR LE CALCUL EN SO₂

Calcul avec la droite d'étalonnage obtenue le 21/06/2010 :

$$LQ = \frac{10 \times 0,055714368}{0,984614956} = 0,57 \text{ nmol / mol}$$

La limite de quantification du QC-Laser en SO₂ dans l'air est donc égale à 0,57 nmol/mol.

9.3. CONCLUSION

Pour la mesure du CO dans l'air, la limite de détection de l'appareil est de 0,13 nmol/mol et la limite de quantification de 0,42 nmol/mol.

Pour la mesure du SO₂ dans l'air, la limite de détection de l'appareil est de 0,17 nmol/mol et la limite de quantification de 0,57 nmol/mol.

Les limites de quantification étant proches de 0,5 nmol/mol, il sera normal d'observer un écart important lors des essais de reproductibilité entre les concentrations de 0,5 nmol/mol et 1 nmol/mol (cf. paragraphe 6).

10. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ASSOCIEE AU RESULTAT DE MESURE

10.1. METHODE D'ANALYSE

La méthode consiste à analyser des mélanges gazeux ayant des concentrations en CO et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol.

Les essais consisteront à titrer le mélange gazeux plusieurs fois de suite avec le QC-Laser : le résultat de mesure est la moyenne des valeurs mesurées.

Pour s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil, il est nécessaire de vérifier certains paramètres.

A chaque utilisation, les tensions des différents trajets pour chaque laser sont vérifiées. Ensuite, des essais avec une périodicité non définie actuellement seront effectués.

Tout d'abord, la justesse est vérifiée périodiquement à une concentration de 1 nmol/mol en utilisant un ou plusieurs mélanges gazeux de référence à 200 nmol/mol dilué dans de l'air épuré. L'écart normalisé de justesse est ensuite calculé. Si cet écart est non significatif, l'appareil sera considéré comme juste et pourra donc être utilisé. Dans le cas contraire, il conviendra de rechercher les causes de l'anomalie et de redéterminer si nécessaire la valeur de la correction.

La répétabilité sera également estimée à nouveau pour s'assurer que les essais sont bien effectués dans des conditions de répétabilité. L'écart-type de répétabilité calculé sur une série de 12 concentrations devra, par exemple, être inférieur ou égal à 0,25 nmol/mol pour les composés CO et SO₂ (écart-type moyen de répétabilité observé lors de la reproductibilité : cf. paragraphe 6).

10.2. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA FONCTION D'ETALONNAGE Y=X

Pour évaluer l'incertitude liée au fait que l'on prend le modèle $y=x$ au lieu du modèle $y=b_0 + b_1x$, il est déterminé l'écart maximal entre la moyenne des mesures obtenues par niveau de concentration et la valeur calculée avec le modèle $y=x$.

Les tableaux 22 et 23 montrent les écarts de linéarité obtenus lors des essais pour le CO et le SO₂.

Concentration générée en nmol/mol	Concentration brute analysée en nmol/mol	Concentration corrigée en nmol/mol	Moyenne des concentrations corrigées en nmol/mol	Modèle y=x en nmol/mol	Ecarts par rapport au modèle y=x en nmol/mol
0,200	0,166	-0,034	0,09	0,098	- 0,006
0,200	0,305	0,105			
0,200	0,37	0,17			
0,200	0,263	0,063			
0,200	0,419	0,219			
0,200	0,231	0,031			
0,500	0,666	0,466	0,46	0,437	0,022
0,500	0,394	0,194			
0,500	0,753	0,553			
0,500	0,818	0,618			
0,500	0,635	0,435			
0,500	0,689	0,489			
1,004	1,25	1,05	0,98	1,006	- 0,029
1,004	1,105	0,905			
1,004	1,113	0,913			
1,004	1,182	0,982			
1,004	1,323	1,123			
1,004	1,089	0,889			
1,497	1,744	1,544	1,58	1,563	0,013
1,497	1,572	1,372			
1,497	1,736	1,536			
1,497	1,679	1,479			
1,497	1,889	1,689			
1,497	2,033	1,833			

Tableau 22 : Ecarts entre les concentrations analysées le 21/06/2010 et le modèle y=x pour le CO

Suite du rapport page suivante

Concentration générée en nmol/mol	Concentration brute analysée en nmol/mol	Concentration corrigée en nmol/mol	Moyenne des concentrations corrigées en nmol/mol	Modèle y=x en nmol/mol	Ecart par rapport au modèle y=x en nmol/mol
0,198	-0,077	-0,077	0,14	0,165	-0,027
0,198	0,236	0,236			
0,198	0,045	0,045			
0,198	-0,043	-0,043			
0,198	0,548	0,548			
0,198	0,118	0,118			
0,504	0,622	0,622	0,51	0,466	0,041
0,504	0,43	0,43			
0,504	0,466	0,466			
0,504	0,508	0,508			
0,504	0,506	0,506			
0,504	0,509	0,509			
0,998	0,886	0,886	0,94	0,953	-0,011
0,998	1,237	1,237			
0,998	0,795	0,795			
0,998	0,835	0,835			
0,998	0,958	0,958			
0,998	0,939	0,939			
1,503	1,388	1,388	1,45	1,450	-0,003
1,503	1,56	1,56			
1,503	1,408	1,408			
1,503	1,386	1,386			
1,503	1,412	1,412			
1,503	1,527	1,527			

Tableau 23 : Ecart entre les concentrations analysées le 21/06/2010 et le modèle y=x pour le SO₂

Les tableaux 22 et 23 montrent que l'écart maximal absolu entre les concentrations analysées et le modèle y=x est égal à 0,029 nmol/mol pour le CO et 0,041 nmol/mol pour le SO₂. Or, ces écarts sont inférieurs aux écarts-types de répétabilité égaux à 0,127 nmol/mol pour le CO et 0,148 nmol/mol pour le SO₂ (cf. paragraphe 8 sur la linéarité). Ces écarts ne sont donc pas significatifs et le modèle peut être utilisé sans ajouter une incertitude supplémentaire pour le CO ainsi que le SO₂.

10.3. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA CONCENTRATION DE REFERENCE

La concentration de référence générée à 1 nmol/mol est calculée avec la formule suivante :

$$C_{\text{réf}} = \frac{d}{d + D} \times E$$

Avec :

- $C_{\text{réf}}$ la concentration de référence générée,
- d le débit du mélange gazeux de référence à 100 nmol/mol,
- D le débit de dilution,
- E la concentration du mélange gazeux de référence à 100 nmol/mol.

Cas du SO₂ :

La concentration en SO₂ du mélange gazeux de référence (E) est donnée avec une incertitude relative de $\pm 1,3 \%$ soit 1,3 nmol/mol (étalonnage par perméation gazeuse avec certificat d'étalonnage COFRAC).

L'incertitude sur les débits (D et d) est de 0,5 % relatif.

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à une concentration générée en SO₂ de 1 nmol/mol $\pm$ 0,013 nmol/mol, soit une incertitude relative de 1,3% : celle-ci est majorée à 1,5 % soit 0,015 nmol/mol.

Cas du CO :

La concentration du mélange gazeux de CO utilisé est de $9,111 \pm 0,068 \mu\text{mol/mol}$ (étalonnage par dilution dynamique avec certificat d'étalonnage COFRAC). Ce mélange gazeux est ensuite dilué par gravimétrie avec de l'air N57 Pol pour obtenir un mélange gazeux proche de 100 nmol/mol. L'air N57 Pol de dilution est analysé sur le QC-Laser : la teneur analysée est égale à $2 \pm 0,5 \text{ nmol/mol}$. La loi de propagation des incertitudes conduit à une concentration finale du mélange gazeux égale à $104,3 \pm 1,5 \text{ nmol/mol}$ soit une incertitude relative de 1,4 %.

L'incertitude sur les débits (D et d) est de 0,5 % relatif.

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à une concentration générée de 1 nmol/mol $\pm$ 0,015 nmol/mol, soit une incertitude relative de 1,5 % : celle-ci est majorée à 2 % soit 0,02 nmol/mol.

Cette incertitude représente l'étalonnage de l'appareil en SO₂ et en CO à 1 nmol/mol et donc l'incertitude sur l'erreur de justesse.

10.4. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LE BACKGROUND

Le background est effectué avec de l'air de dilution épuré en dessous de 0,1 nmol/mol de CO et SO₂. La concentration peut donc varier de 0 à 0,1 nmol/mol. L'incertitude est calculée en prenant une loi uniforme :

$$u(\text{Background}) = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,058 \text{ nmol / mol}$$

10.5. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA METHODE

L'incertitude-type de la méthode d'analyse pour une concentration C comprise entre 0,2 et 1 nmol/mol est calculée en effectuant la somme des variances suivantes :

$$u^2(C) = u^2(C_{\text{réf}}) + u^2(\text{Background}) + u^2(\text{repro}) + u^2(\text{nlin})$$

Avec :

$u(C)$	l'incertitude-type sur la concentration analysée,
$u(C_{\text{réf}})$	l'incertitude-type sur la concentration de référence générée,
$u(\text{Background})$	l'incertitude-type sur la filtration de l'air de dilution,
$u(\text{repro})$	l'incertitude-type de reproductibilité,
$u(\text{nlin})$	l'incertitude-type sur l'utilisation du modèle $y=x$.

Application numérique pour le CO:

$$u^2(C) = \left(\frac{0,02}{2}\right)^2 + 0,058^2 + 0,236^2 + 0^2$$

Avec un coefficient d'élargissement k égal à 2, l'incertitude élargie U sur la concentration d'une bouteille d'air à titrer est :

$$U(C) = 2 \times \sqrt{u^2(C)} = 0,49 \text{ nmol / mol} \approx 0,5 \text{ nmol / mol}$$

Application numérique pour le SO₂:

$$u^2(C) = \left(\frac{0,015}{2}\right)^2 + 0,058^2 + 0,259^2 + 0^2$$

Avec un coefficient d'élargissement k égal à 2, l'incertitude élargie U sur la concentration d'une bouteille d'air à titrer est :

$$U(C) = 2 \times \sqrt{u^2(C)} = 0,53 \text{ nmol / mol} \approx 0,6 \text{ nmol / mol}$$

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO et en SO₂ comprises entre 0,5 et 1,5 nmol/mol est égale à 0,6 nmol/mol.

10.6. BILAN D'INCERTITUDE POUR LE CO

Le tableau 24 résume les incertitudes obtenues pour des analyses de traces de CO dans de l'air en bouteille dont la concentration est proche de 1 nmol/mol.

Source	Nom de la variable	Calcul de l'incertitude-type	Incrtitude-type (nmol/mol)	Poids en % de l'incertitude global (calculée sur les variances)
Concentration de référence générée (concentration de 1 nmol/mol)	$u(C_{réf})$	$u(C_{réf}) = u\left(\frac{d}{d+D} \times E\right)$	0,010	0,2
Background	$u(Background)$	$u(Background) = \frac{0,1}{\sqrt{3}}$	0,058	5,7
Reproductibilité de la méthode d'analyse	$u(repro)$	$u(repro) = 0,239$	0,239	94,1
Utilisation du modèle y=x	$u(nlin)$	$u(nlin) = 0$	0	0
Bilan	$U(C) \text{ } k=2$	$U(C) = 2 \times \sqrt{u^2\left(\frac{d}{d+D} \times E\right) + \left(\frac{0,1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,236^2 + 0^2}$	0,49	

Tableau 24 : Bilan des incertitudes de la méthode d'analyse par QC-Laser pour le CO

10.7. BILAN D'INCERTITUDE POUR LE SO₂

Le tableau 25 résume les incertitudes obtenues pour des analyses de traces de SO₂ dans de l'air en bouteille dont la concentration est proche de 1 nmol/mol.

Source	Nom de la variable	Calcul de l'incertitude-type	Incrtitude-type (nmol/mol)	Poids en % de l'incrtitude global (calculée sur les variances)
Concentration de référence générée (concentration de 1 nmol/mol)	$u(C_{réf})$	$u(C_{réf}) = u\left(\frac{d}{d+D} \times E\right)$	0,0075	0,1
Background	$u(Background)$	$u(Background) = \frac{0,1}{\sqrt{3}}$	0,058	4,8
Reproductibilité de la méthode d'analyse	$u(repro)$	$u(repro) = 0,259$	0,259	95,1
Utilisation du modèle y=x	$u(nlin)$	$u(nlin) = 0$	0	0
Bilan	$U(C) \text{ } k=2$	$U(C) = 2 \times \sqrt{u^2\left(\frac{d}{d+D} \times E\right) + \left(\frac{0,1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,259^2 + 0^2}$	0,53	

Tableau 25 : Bilan des incertitudes de la méthode d'analyse par QC-Laser pour le SO₂

10.8. CONCLUSION

L'analyse du SO₂ et du CO avec le QC-Laser pour une concentration proche de 1 nmol/mol est donnée avec une incertitude élargie (facteur d'élargissement k égal à 2) de 0,6 nmol/mol. La composante majoritaire de cette incertitude est la reproductibilité des mesures puisqu'elle représente 95 % de l'incertitude globale.

11. RESUME DES PERFORMANCES METROLOGIQUES DU QC-LASER**11.1. POUR LES COMPOSES CO ET SO₂**

Le tableau 26 résume les caractéristiques métrologiques de la méthode d'analyse pour le CO et le SO₂. Cette méthode comporte le démarrage de l'appareil puis l'analyse d'un gaz de zéro. L'appareil aura été vérifié par exemple avec un point à 1 nmol/mol à une période déterminée.

Les caractéristiques métrologiques résumées dans le tableau 26 sont valables pour une gamme de mesure de 0,5 à 1,5 nmol/mol sachant que :

ü $u(nlin)$ est l'incertitude-type sur l'utilisation du modèle $y=x$;

ü s_r est l'incertitude-type de répétabilité de la méthode ;

ü s_R est l'incertitude-type de reproductibilité de la méthode.

Caractéristique	Mode opératoire	Valeur de la caractéristique	
		CO (nmol/mol)	SO ₂ (nmol/mol)
Linéarité	4 concentrations différentes [0,2 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 nmol/mol] Nombre de valeurs = 6	Linéarité vérifiée $u(nlin)=0$	Linéarité vérifiée $u(nlin)=0$
Répétabilité	2 concentrations à 0,5 et 1 nmol/mol 12 jours d'essais pour le CO 12 jours d'essais pour le SO ₂ Nombre de mesures par jour : 12 Essais réalisés suivant la même procédure d'analyse (appareil allumé chaque matin)	A 0,5 nmol/mol : $s_r = \mathbf{0,553}$ A 1 nmol/mol : $s_r = \mathbf{0,238}$	A 0,5 nmol/mol : $s_r = \mathbf{0,324}$ A 1 nmol/mol : $s_r = \mathbf{0,251}$
Reproductibilité	2 concentrations par jour à 0,5 et 1 nmol/mol 12 jours d'essais pour le CO 12 jours d'essais pour le SO ₂ Nombre de mesures par jour : 12 Essais réalisés suivant la même procédure d'analyse (appareil allumé chaque matin)	A 0,5 nmol/mol : $s_R = \mathbf{0,561}$ A 1 nmol/mol : $s_R = \mathbf{0,239}$	A 0,5 nmol/mol : $s_R = \mathbf{0,324}$ A 1 nmol/mol : $s_R = \mathbf{0,259}$
Justesse pour un trajet optique de 194,22 m	Vérifiée en SO ₂ avec un mélange gazeux étalonné suivant la procédure COFRAC Mélange gazeux haute concentration en CO à 9 µmol/mol étalonné suivant la procédure COFRAC et dilution par la méthode gravimétrique normalisée. Vérification à 0,5 ; 0,7 ; 1 ; 1,5 nmol/mol Calcul des écarts normalisés	Correction de $- \mathbf{0,2}$	Pas de correction nécessaire
Limite de détection Limite de quantification	Calculs effectués avec les coefficients de la droite de régression du modèle linéaire	LD = $\mathbf{0,127}$ LQ = $\mathbf{0,42}$	LD = $\mathbf{0,170}$ LQ = $\mathbf{0,57}$
Incertitude élargie sur la concentration du polluant sur un gaz de zéro	Calculs effectués suivant la loi de propagation des incertitudes Variables prises en compte : concentration de référence, background, reproductibilité et utilisation du modèle $y = x$	$U (k=2) = \mathbf{0,6}$	$U (k=2) = \mathbf{0,6}$

Tableau 26 : Valeurs des caractéristiques métrologiques de la méthode d'analyse pour le CO et le SO₂

11.2. POUR LES COMPOSES NO, NO₂, CO ET SO₂

Le tableau 27 résume les performances métrologiques pour chaque composé analysé. Toutes les valeurs sont exprimées en nmol/mol.

	NO ₂	NO	CO	SO ₂
Correction à appliquer pour un trajet optique de 194,22 m	+ 0,054	Pas de correction	-0,2	Pas de correction
Reproductibilité à 1 nmol/mol	0,033	0,033	0,239	0,259
Limite de détection	0,03	0,06	0,127	0,170
Limite de quantification	0,09	0,18	0,42	0,57
Incertitude élargie (k=2) sur la concentration du polluant sur un gaz de zéro	0,2	0,2	0,6	0,6
Facteur d'incertitude prépondérant	Background (75 %)	Background (55 %)	Reproductibilité des mesures (95 %)	Reproductibilité des mesures (95 %)
Ecart-type de répétabilité qui servira à vérifier le bon fonctionnement de l'appareil (*)	0,053	0,050	0,25	0,25

Tableau 27 : Récapitulatif des performances métrologiques du QC-Laser pour les composés NO₂, NO, CO et SO₂

(*) Après sa mise en service et la vérification des différents paramètres, l'appareil sera vérifié à 1 nmol/mol. Au moins 12 mesures seront effectuées et l'écart-type sera calculé après avoir écarté les valeurs aberrantes pour CO et SO₂. Cet écart-type devra être inférieur ou égal à la valeur indiquée dans le tableau 27. Ces valeurs correspondent aux écarts-types **maximaux** observés lors de la reproductibilité pour le NO et le NO₂. En revanche, elles correspondent aux écarts-types **moyens** observés lors de la reproductibilité pour le CO et le SO₂.

12. PISTES D'AMELIORATION DES MESURES**12.1. OBJECTIF**

La reproductibilité des mesures représente 95 % de l'incertitude sur la mesure en CO et SO₂. Cette reproductibilité est très élevée uniquement sur certains points comme le montre par exemple un suivi de la concentration à 1 nmol/mol sur les figures 12 et 13.

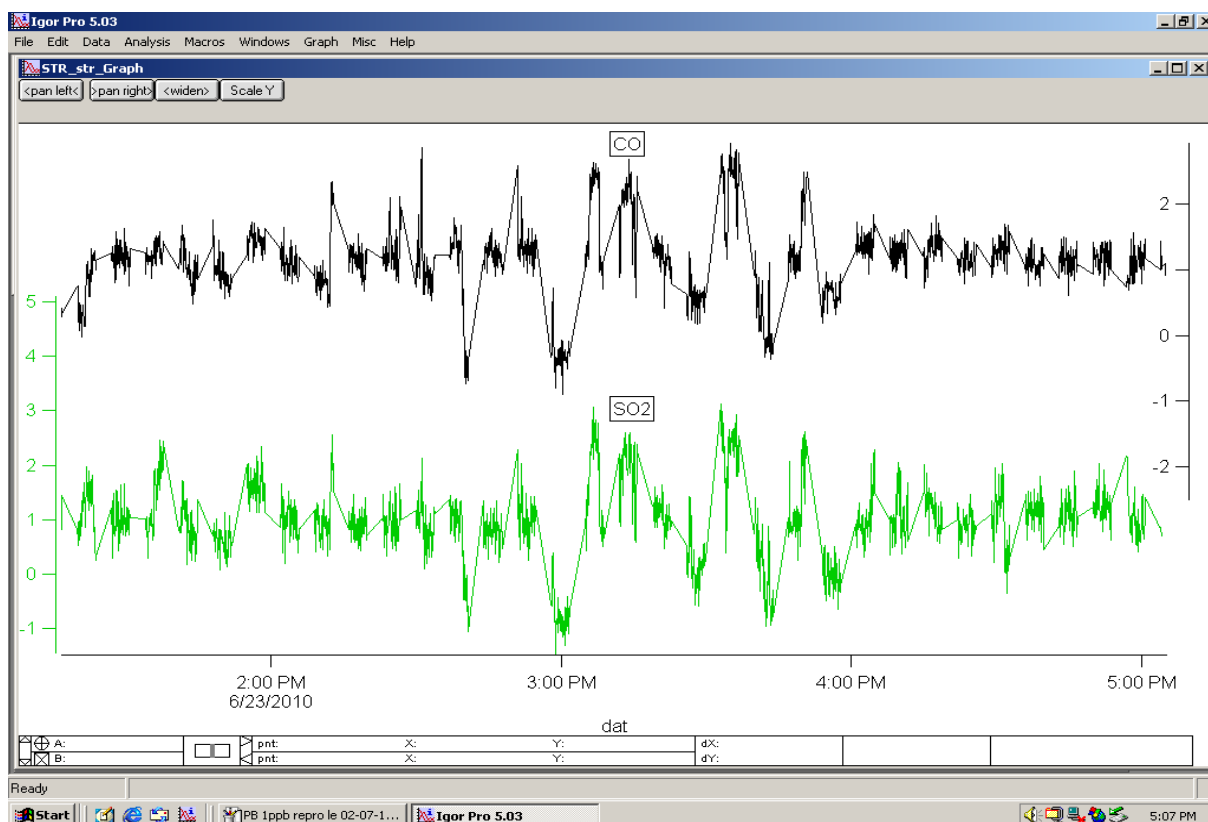


Figure 12 : Suivi de la concentration en CO et SO₂ lors de la reproductibilité à 1 nmol/mol le 23/06/2010

Suite du rapport page suivante

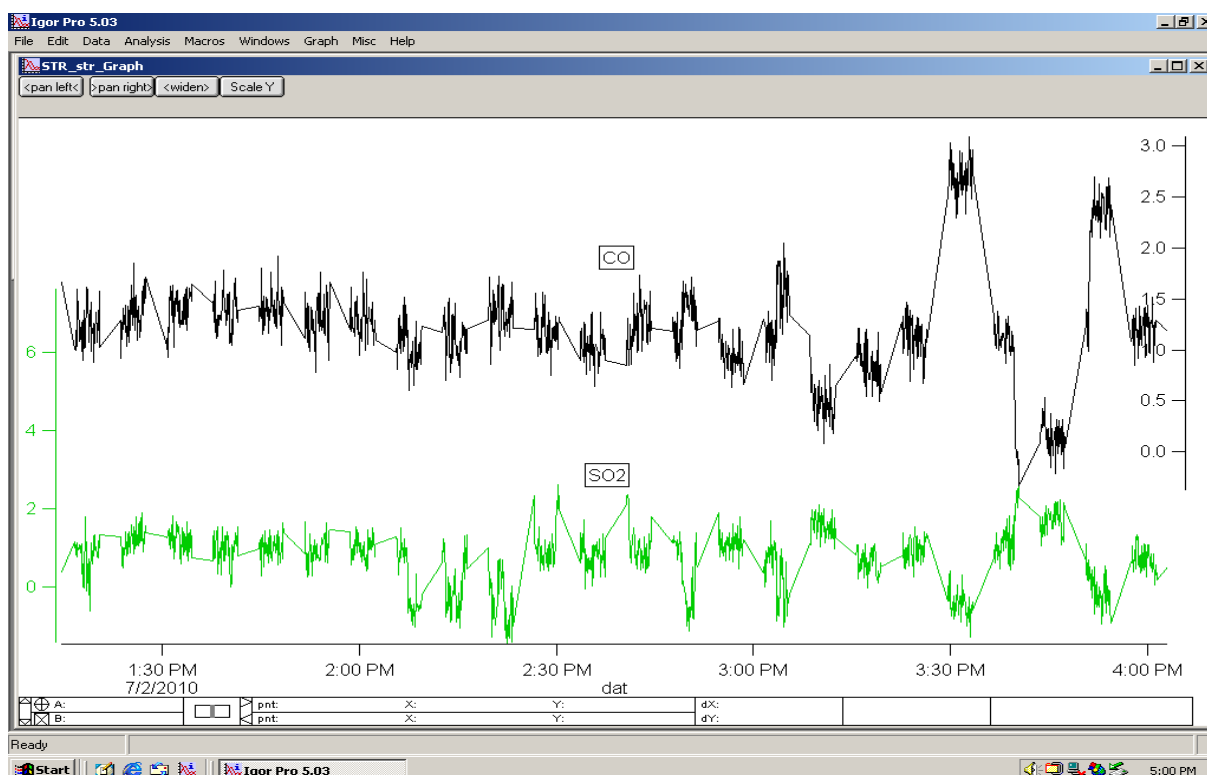


Figure 13 : Suivi de la concentration en CO et SO₂ lors de la reproductibilité à 1 nmol/mol le 02/07/2010

Sur les figures 12 et 13, il est constaté que les valeurs sont correctes jusqu'à un certain moment où le signal se dégrade. A cet instant-là, la ligne de base des spectres d'absorption se déforme et le programme détecte des pics d'absorption des différents composés dont les surfaces ne représentent plus la teneur réelle. Les figures 14 et 15 prises à moins de 5 secondes d'intervalle montrent ce phénomène. Les pics d'absorption en CO et SO₂ représentés en bleu changent d'orientation par rapport à la ligne de base du signal.

Suite du rapport page suivante

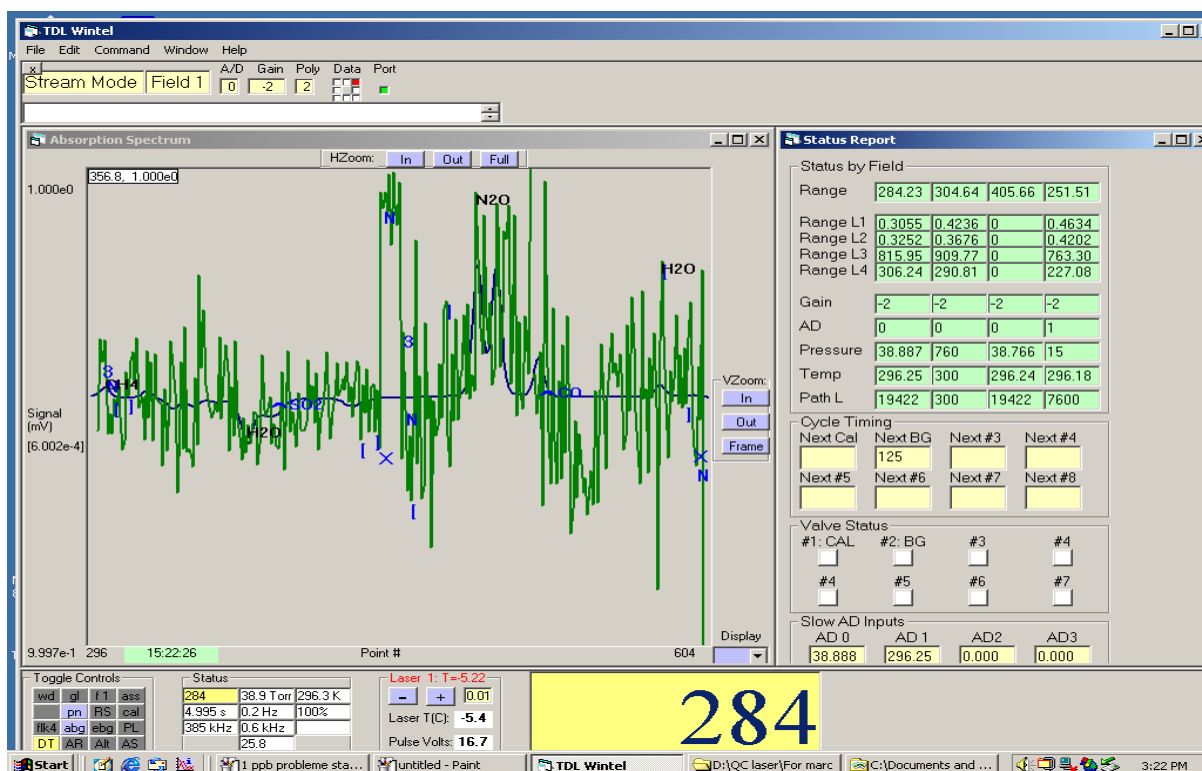


Figure 14 : Spectre d'absorption obtenu au temps t

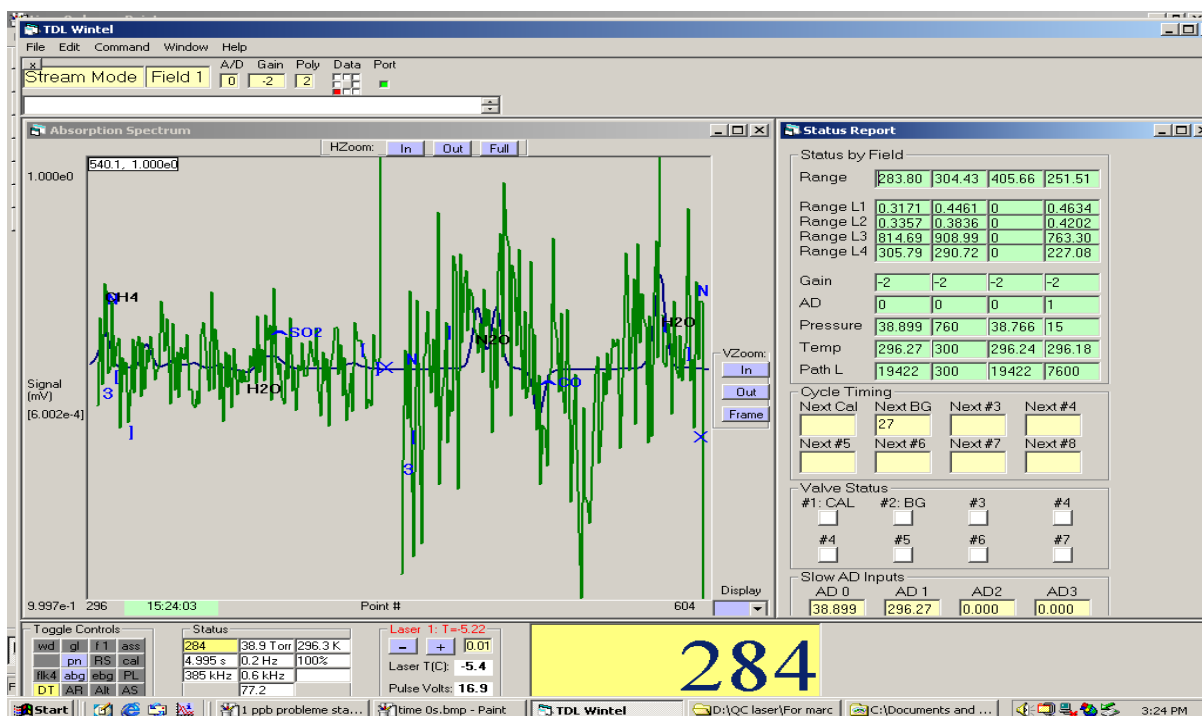


Figure 15 : Spectre d'absorption obtenu au temps t + 5 secondes

Au vu de ces courbes, l'objectif a été de rechercher les causes de ces anomalies après avoir vérifié auparavant que le problème ne provenait pas éventuellement du système de dilution.

12.2. ESSAIS SANS LE SYSTEME DE DILUTION

De l'azote pur en bouteille contenant une teneur en CO d'environ 27 nmol/mol est dilué dans de l'air contenant très peu de CO (en quantité inférieure à ce que détecte le QC-Laser) par gravimétrie afin de fabriquer un mélange gazeux contenant une concentration de CO proche de 1 nmol/mol.

Ce mélange gazeux est ensuite analysé par le QC-Laser sans passer par un système de dilution.

Les résultats sont identiques à ceux obtenus avec la dilution hormis un temps de stabilisation relativement long provoqué par une mise en condition insuffisante du manomètre.

Par conséquent, les problèmes rencontrés ne pouvaient pas provenir d'une instabilité de la concentration du mélange gazeux généré.

12.3. OPTIMISATION DU REGLAGE DES MIROIRS

De multiples contacts avec le fabricant ont permis de mettre en évidence que les tensions permettant d'obtenir des résultats optimaux sont de l'ordre de grandeur de celles répertoriées dans le tableau 28.

Trajet optique	Laser 1 (NO ₂)	Laser 2 (NO)	Laser 3 (SO ₂)	Laser 4 (CO)
PN	1205	844	1395	334
LL	516	237	661	95
M	881	530	1256	363

Tableau 28 : Paramètres pour obtenir des résultats optimaux

Les éléments à reconsidérer pour diminuer la reproductibilité des mesures sont les suivants :

- ü Pour chaque laser, il n'est pas nécessaire d'avoir exactement la même tension sur le détecteur pour les trajets « PN » et « M ». Idéalement, pour notre système, le ratio de PN/M doit être compris entre 0,8 et 1,1. Dans le tableau 2 du paragraphe 5.3., ce ratio est égal à 0,73 pour le SO₂ et 0,98 pour le CO. Il semblerait donc que le problème ne proviennet pas de la valeur des tensions. Il est cependant important de respecter ces ratios lorsqu'un nouveau réglage des lasers est réalisé.
- ü Les miroirs doivent être réglés avec précision de manière à obtenir un signal le plus élevé possible (cf. tableau 28) sur les deux lasers en même temps.

Un nouveau réglage des paramètres des lasers pour CO et SO₂ a conduit aux valeurs indiquées dans le tableau 29.

Trajet optique	Pendant les essais métrologiques (tableau 2)		Avec le nouveau réglage du 07/09/2010	
	Laser 3 (SO ₂)	Laser 4 (CO)	Laser 3 (SO ₂)	Laser 4 (CO)
PN	652	279	894	289
LL	252	226	502	269
M	893	286	918	293

Tableau 29 : Paramètres obtenus lors du réglage du 07/09/2010

Une légère amélioration a été obtenue pour le laser SO₂, mais il n'y a pas eu de changement significatif pour le CO. Cependant, l'appareil est réglé selon des informations spécifiques du fabricant.

Des essais supplémentaires ont été effectués avec ce nouveau réglage afin de déterminer si les résultats étaient plus reproductibles.

Ces essais ont été réalisés à 1 nmol/mol et à 0,5 nmol/mol en alternance uniquement en CO, car la cellule de référence ne contenait plus que du CO, le SO₂ s'étant dégradé (cf. figure 16). A partir de 16h30, lors de la génération à 1 nmol/mol, il est à nouveau constaté une dégradation de la ligne de base du signal et donc de la répétabilité de la concentration analysée.

Il a donc été décidé de modifier notre façon d'aligner les deux lasers en sortie du trou calibré de manière à avoir leurs images mieux superposées en sortie de celui-ci. De cette manière, le réglage des miroirs réalisé pour un laser serait également valable pour le second.

12.4. REALIGNEMENT DES LASERS

Dans le paragraphe 5, il a été expliqué que les lasers de mesure CO et SO₂ étaient alignés avec les lasers d'appoint visibles étant eux-mêmes alignés par l'intermédiaire du trou calibré. Les « images » de ces deux lasers visibles en sortie de ce trou calibré doivent être très proches comme le montre la figure 17 ci-après.

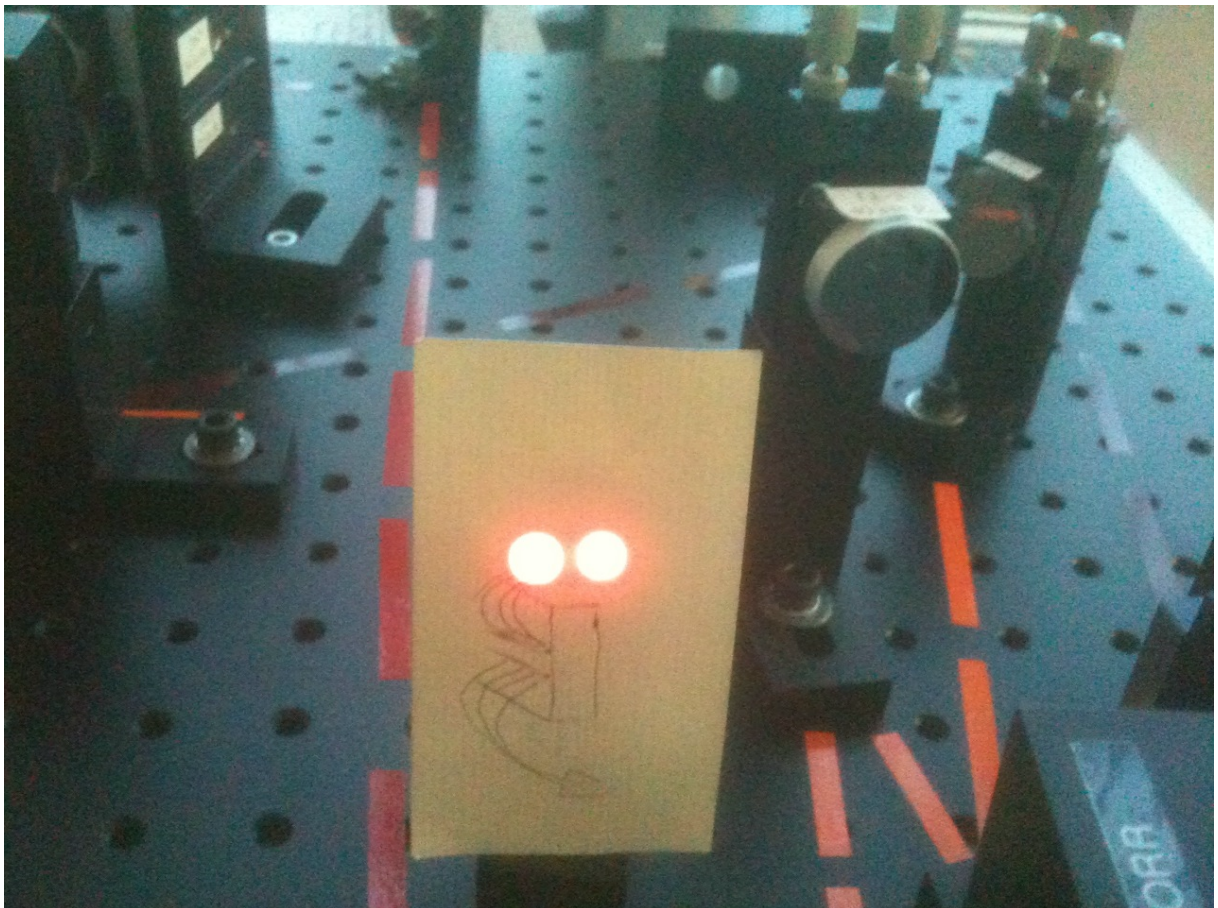


Figure 17 : Exemple de réglage à obtenir (réglage des deux lasers d'appoints à travers le trou calibré pour les lasers 1 et 2)

De cette manière, comme les lasers CO et SO₂ auront des images très proches, le réglage devrait être maximum et valable pour les 2 lasers.

Les lasers visibles ont donc été réglés de manière à ce que les images obtenues soient les plus proches possible (cf. figure 18).

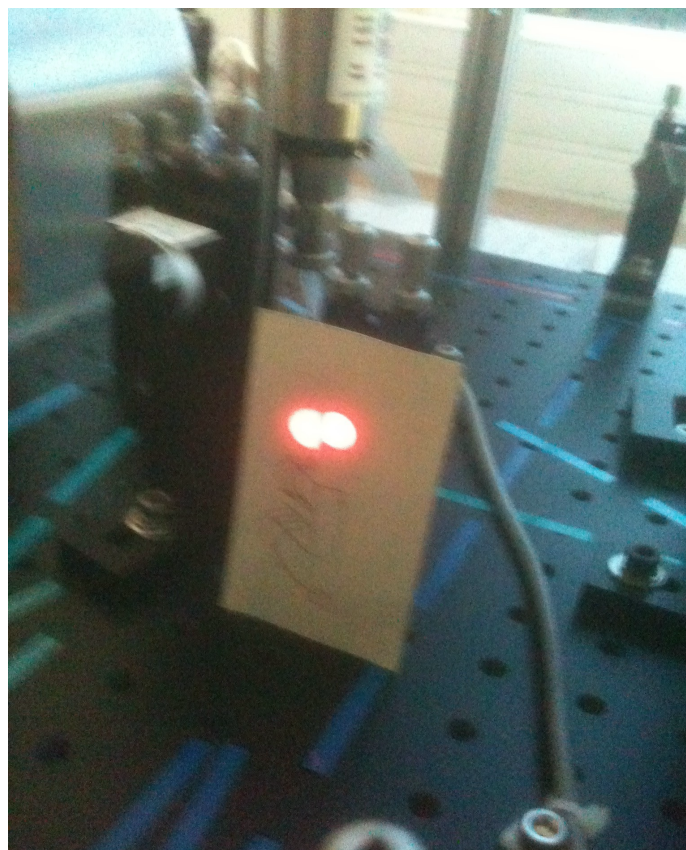


Figure 18 : Réglages des deux lasers d'appoints à travers le trou calibré pour les lasers 3 et 4

Il n'est pas obtenu une image identique à la figure 17 ; néanmoins, les points lumineux semblent être plus proches l'un de l'autre. Une fois terminé, les lasers de mesure CO et SO₂ ont été alignés sur ces lasers d'appoints puis les différents miroirs ont été ajustés afin d'obtenir un signal maximum. Les paramètres obtenus sont indiqués dans le tableau 30.

Trajet optique	Laser 3 (SO ₂)	Laser 4 (CO)
PN	899	332
LL	405	93
M	849	320

Tableau 30 : Paramètres obtenus lors du réglage du 10/09/2010 après l'alignement des lasers

Les tensions des lasers sont correctes pour le CO. Des améliorations sont constatées en ajustant ainsi les lasers visibles. Par contre, pour le SO₂, le signal pouvait être encore augmenté, mais des essais supplémentaires à 1 nmol/mol en CO montraient que le problème persistait malgré des tensions identiques à ce qui devait être obtenu.

12.5. REGLAGE DES LASERS D'APPOINT ET ALIGNEMENT DES LASERS DE MESURE SUR LES LASERS D'APPOINT

Le fabricant a été informé de l'ensemble des essais effectués et a demandé à intervenir sur le système de mesure par une connexion à distance via INTERNET à partir des Etats-Unis afin de pouvoir récupérer les différentes valeurs des paramètres et nous proposer une nouvelle procédure de réglage.

Sur les conseils du fabricant, des tests ont été de nouveau effectués pour optimiser d'une part, le réglage des lasers d'appoint et d'autre part, l'alignement des lasers de mesure sur ces mêmes lasers d'appoint.

Ces nouveaux réglages ont permis de supprimer les dispersions anormales des mesures observées précédemment et d'obtenir des écarts-types de répétabilité de l'ordre de 10 % pour le CO et SO₂ pour des mesures de concentrations voisines de 1 nmol/mol.

12.6. CONCLUSION

Les nombreux essais réalisés pour régler le QC-Laser nous ont permis de mieux connaître et de mieux maîtriser le fonctionnement de cet appareil relativement complexe et de déterminer les contrôles et les réglages à effectuer pour pouvoir analyser les impuretés dans les gaz de zéro avec une justesse suffisante et de faibles incertitudes, surtout à des concentrations de NO, NO₂, CO et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol.

13. CONCLUSION GENERALE

L'étude 2010 a été consacrée à :

- ü L'apprentissage du fonctionnement complexe du QC-Laser et à l'optimisation des réglages optiques de cet appareil afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles;
- ü La détermination des caractéristiques métrologiques de cet appareil pour les mesures des impuretés de CO et de SO₂ dans les gaz de zéro.

Lors de la mise en service du QC-Laser en 2008, le fabricant avait formé le LNE de façon très sommaire et uniquement sur le logiciel d'acquisition des résultats : cette formation s'était révélée suffisante pour le développement de la méthode de mesure pour le NO et le NO₂. Cependant, les réglages effectués lors de cette étude ont été remis en cause lors du rajout des 2 lasers pour les mesures de CO et de SO₂ en 2010, car il s'avère que d'autres réglages plus complexes sont à effectuer sur le QC-Laser si l'on veut disposer d'un appareil de mesure performant, surtout pour des mesures de concentrations inférieures à 1 nmol/mol.

Le premier point critique a porté sur la maîtrise du remplissage des cellules de référence avec du CO et du SO₂ purs afin de faciliter la reconnaissance en longueur d'onde des pics servant à la quantification des composés. Un mélange contenant ces deux gaz purs dans des proportions équivalentes a été effectué en amont pour rendre le remplissage plus aisé. Malgré cette opération préliminaire, le remplissage reste une opération très délicate à réaliser en raison du système d'ouverture/fermeture de la cellule qui présente des problèmes d'étanchéité.

Pour palier ces problèmes, les cellules seront remplies sur une rampe spécifique indépendante de l'appareil.

Le second point critique a consisté à régler les tensions des lasers de mesure du QC-Laser. Avant de commencer l'étude, les tensions des lasers de mesure ont été relevées pour les différents trajets optiques et il a été constaté un signal très faible sur l'un d'eux. Les différents miroirs ainsi que les vis de réglage des lasers de mesure ont donc été réglés, ce qui a permis d'augmenter le signal et de caractériser le QC-Laser pour des mesures de concentrations de CO et de SO₂ proches de 1 nmol/mol. La détermination des caractéristiques métrologiques du QC-Laser pour les mesures de concentrations de CO et de SO₂ a conduit aux résultats suivants :

- ü La réponse de l'appareil est linéaire autour de 1 nmol/mol;
- ü La limite de détection de l'appareil est de 0,13 nmol/mol et la limite de quantification de 0,42 nmol/mol pour la mesure du CO dans l'air;
- ü La limite de détection de l'appareil est de 0,17 nmol/mol et la limite de quantification de 0,57 nmol/mol pour la mesure du SO₂ dans l'air;
- ü La dispersion des mesures sur une journée (écart-type de répétabilité) est de l'ordre de 10 % pour le SO₂ et inférieure à 10 % pour le CO, mais pouvait se dégrader jusqu'à obtenir des écarts-types de répétabilité de 56 % pour le CO et 85 % pour le SO₂ ; le même réglage de l'appareil appliqué aux mesures de concentration de NO et de NO₂ conduisait également à des résultats moins bons que ceux observés lors des études précédentes.

Ces résultats élevés de répétabilité et donc de reproductibilité expliqués par des concentrations instables dans le temps nous ont donc amenés à retravailler sur le réglage du QC-Laser.

Les nombreux essais de réglage ont permis de mettre en évidence que le fait de toucher aux miroirs et aux vis de réglage des lasers de mesure avait certes permis d'augmenter les tensions et donc le signal, mais avait également entraîné un désalignement des lasers qui n'avait pu être détecté que lors de la détermination de la reproductibilité des mesures.

Par conséquent, sur quelques informations données par le fabricant, des tests ont été de nouveau effectués pour optimiser d'une part, le réglage des lasers d'appoint et d'autre part, l'alignement des lasers de mesure sur ces mêmes lasers d'appoint.

Ces nouveaux réglages ont permis de supprimer les dispersions anormales des mesures observées précédemment et d'obtenir des écarts-types de répétabilité de l'ordre de 10 % pour des mesures de concentrations de CO et de SO₂ voisines de 1 nmol/mol.

Il est important de souligner que la procédure de mesure des concentrations de NO, NO₂, CO et SO₂ dans les gaz de zéro n'a pas pu être finalisée en 2010, car au fur et à mesure de la réalisation des essais, des problèmes sont survenus mettant en évidence que le QC-Laser est un appareil très complexe et très pointu d'utilisation. De plus, la localisation du fabricant aux Etats-Unis a compliqué la résolution des problèmes rencontrés. De ce fait, le LNE a été amené à se former lui-même sur cet appareil, ce qui a certes nécessité un certain temps pour acquérir des compétences et des connaissances pointues, mais qui à présent a permis au LNE de mieux connaître et de mieux maîtriser son principe et son fonctionnement intrinsèque.

En effet, de nombreux essais ont été réalisés sur le QC-Laser afin de déterminer les contrôles et les réglages à effectuer pour pouvoir analyser les impuretés dans les gaz de zéro avec une justesse et une reproductibilité suffisantes ainsi que de faibles incertitudes, surtout à des concentrations de NO, NO₂, CO et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol. Grâce à ces essais, le LNE a pu mettre en place une procédure permettant le contrôle et le réglage de tous les éléments du QC-Laser qui sont susceptibles de se dérégler au cours du temps.

14. PERSPECTIVES

Cette étude devra être poursuivie et finalisée en 2011 afin :

- ü D'optimiser la méthode d'analyse pour pouvoir mesurer simultanément de très faibles concentrations (inférieures à 1 nmol/mol) de NO, NO₂, SO₂ et CO dans un même gaz de zéro en utilisant l'ensemble des résultats obtenus lors des études menées de 2008 à 2010,
- ü De développer une procédure pour s'assurer de la stabilité des performances métrologiques de l'appareil dans le temps conformément aux exigences de la norme 17025 en terme d'assurance qualité,
- ü De réaliser de premiers raccordements "pilotes" de gaz de zéro de certains niveaux 2 selon une périodicité à fixer avec les AASQA, une fois la méthode d'analyse finalisée.

15. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Rapport LCSQA "Analyse des impuretés dans les gaz de zéro", Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2008
- [2] Norme NF ISO 5725-2 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée", décembre 1994

16. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010

ETUDE N° 1/4 : ANALYSE DES IMPURETES DANS LES « GAZ DE ZÉRO »

Responsable de l'étude : LNE

Objectif

Un gaz de zéro est un gaz de pureté contrôlée qui doit être au moins exempt du gaz à analyser et des substances pouvant interférer (ex : air, azote).

L'objectif de cette étude est de mettre en place des moyens techniques pour vérifier la pureté des gaz de zéro en caractérisant et en quantifiant les impuretés présentes dans ces gaz de zéro.

Ceci permettra à terme d'analyser et de comparer les gaz de zéro vendus par les fabricants de gaz afin de valider le choix des fournisseurs et de répondre aux exigences normatives.

Contexte et travaux antérieurs

Les gaz de zéro sont largement utilisés dans le domaine de la qualité de l'air :

- Les AASQA mettent en œuvre ces gaz de zéro (Air zéro en bouteille...) pour le réglage à zéro des analyseurs : il est alors considéré que les concentrations des impuretés sont inférieures au seuil de détection des analyseurs et de ce fait, sont données comme étant égales à zéro.
Toutefois, ceci reste un postulat pouvant parfois être remis en cause par exemple lors des audits réalisés par le COFRAC.
Il est à noter que les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 fournissent des spécifications pour les gaz de zéro à utiliser. Mais, la chaîne d'étalonnage pour l'air zéro n'existant pas pour l'instant, il n'est pas possible de déterminer si les exigences normatives sont respectées.
- Le LNE utilise des gaz de zéro (azote ou air) lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, lors de la génération de mélanges gazeux de référence dynamiques (dilution d'un mélange gazeux haute concentration par voie dynamique, mélange gazeux généré par perméation...)...
Une des sources d'erreur dans le calcul de la concentration de ces mélanges gazeux de référence est la pureté des gaz de zéro utilisés, ce qui est soulevé de façon récurrente par les auditeurs techniques du COFRAC et lors des réunions sur les comparaisons européennes et internationales, car les laboratoires nationaux se doivent d'être capables de déterminer la pureté des gaz utilisés.

En 2000, une première étude avait été réalisée afin de déterminer la technique analytique la plus adaptée à la quantification des impuretés dans les gaz de zéro : il avait été conclu que la technique la plus adaptée était la spectroscopie par absorption infra-rouge avec une cellule à long trajet optique. Par conséquent, le LNE s'était équipé d'un spectrophotomètre FTIR (BIO-RAD) avec une cellule à gaz ayant un long trajet optique de 100 mètres (INFRARED ANALYSIS). Toutefois, la limite de détection obtenue pour le NO avec cet appareil était de 8 nmol/mol, ce qui était trop élevé pour les applications indiquées ci-dessus.

Des améliorations apportées au système ont permis de diminuer la limite de détection pour le NO à 4 nmol/mol, mais ceci restait encore trop élevé vis-à-vis des spécifications des normes européennes (concentration en NO inférieure à 1 nmol/mol dans les gaz de zéro).

Par conséquent, à l'époque, il avait été conclu que l'étude sur la quantification des impuretés de NO dans les gaz zéro ne pourrait être poursuivie que si des investissements étaient effectués, car il ne subsistait plus, en l'état actuel, de possibilités d'amélioration du spectrophotomètre FTIR. En 2007, au vu des exigences des nouvelles normes européennes et pour répondre à la demande des AASQA, le LNE a repris ces recherches en réalisant une étude bibliographique pour faire une synthèse des systèmes analytiques les plus appropriés aux besoins techniques et en effectuant des essais préliminaires sur les matériels susceptibles de répondre à notre cahier des charges.

En conclusion, la bibliographie, les différents contacts avec les fabricants et les essais effectués ont montré qu'un seul système analytique présentait les performances techniques requises pour l'analyse des quatre impuretés NO, NO₂, CO et SO₂ en simultané avec des limites de détection inférieures à 1 nmol/mol : cet appareil est un spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de marque DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research. Cet appareil a été réceptionné au LNE en juin 2008.

Les essais effectués en 2008 et 2009 pour les composés NO et NO₂ dans les gaz de zéro montrent que cet appareil est très performant et très sensible avec des caractéristiques métrologiques permettant d'analyser de très faibles concentrations de NO et de NO₂ dans les gaz de zéro à partir de 0,2 nmol/mol : ceci est en adéquation avec la norme européenne NF EN 14211 qui indique que le gaz de zéro doit contenir des concentrations en NO et NO₂ inférieures ou égales à 1 nmol/mol.

Fin 2009, deux lasers ont été rajoutés à ce système analytique pour pouvoir effectuer des mesures de SO₂ et de CO, en même temps que les mesures de NO et NO₂ : de cette façon, les concentrations de SO₂, de NO, de NO₂ et de CO pourront être déterminées simultanément dans un même gaz de zéro.

Travaux proposés pour 2010

En 2010, le LNE propose d'optimiser les conditions opératoires pour pouvoir atteindre les limites de détection requises par les normes européennes pour les composés CO et SO₂.

Le LNE développera ensuite la méthode de mesure du CO et du SO₂ dans les gaz de zéro, ainsi que ses caractéristiques métrologiques (détermination de la répétabilité, de la reproductibilité, de la linéarité...) afin d'estimer les incertitudes de mesure.

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude	Analyse des impuretés dans les gaz de zéro
Personne responsable de l'étude	Christophe Sutour
Travaux	Pluri-annuels
Durée des travaux pluriannuels	4 ans (2007-2010)
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 200
Heures de technicien	LNE : 600
Document de sortie attendu	Rapport d'étude
Lien avec le tableau de suivi CPT	Thème 2 : Métrologie (Tableau des besoins des AASQA pour 2007) Evaluation de la pureté des gaz proposés par les différents fournisseurs, selon les spécifications indiquées dans les 4 normes européennes de juillet 2005 (ceci afin de répondre aux exigences normatives et de valider le choix des fournisseurs)
Lien avec un groupe de travail LCSQA	-
Matériel acquis pour l'étude	Petit matériel (tubes, capteurs de pression...)