



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 des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable 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

Dans le cadre de l'amélioration des étalons de référence pour la qualité de l'air, ce rapport rend compte des essais effectués :

- sur l'analyseur LMA-3D dont l'avantage est d'être un analyseur spécifique de NO₂,
- sur les balances à suspension électromagnétique qui permettent de peser un tube à perméation dans une cellule en verre régulée en température, hygrométrie et pression sur une période de l'ordre de 24 heures tout en générant un mélange gazeux de référence
- sur le spectromètre infrarouge à transformée de fourrier Bio Rad modèle FTS175C pour diminuer la limite de détection sur le composé NO dans les gaz zéro.

Concernant l'analyseur LMA-3D :

L'analyseur LMA-3D présente les avantages suivants :

- C'est un analyseur spécifique de NO₂,
- Il permet d'analyser directement le NO₂ sans passer par un four de conversion comme les analyseurs classiques (42C de TEI, AC32M d'Environnement SA...),
- Vu son principe, les mesures de NO₂ sont directement reliées à l'étalon de référence NO₂, à savoir la perméation (et non plus à l'étalon de référence NO lorsqu'on utilise les analyseurs classiques).

Toutefois, de nombreux essais ont dû être effectués pour optimiser le fonctionnement de l'analyseur LMA-3D et notamment pour obtenir une bonne régulation du débit à l'intérieur de l'analyseur.

Les améliorations ont consisté à ne plus utiliser la pompe interne de l'analyseur LMA-3D et à la remplacer par une pompe péristaltique externe.

D'après les résultats obtenus avec la pompe péristaltique externe, la réponse de l'analyseur LMA-3D est répétable, reproductible, linéaire dans la gamme 0,4-2.10⁻⁹ mol/mol et non linéaire dans la gamme 2-400.10⁻⁹ mol/mol.

De plus, les derniers essais effectués montrent que lorsqu'on utilise un mélange gazeux de référence généré par perméation avec la balance à suspension électromagnétique comme étalon de référence, les concentrations mesurées pour un mélange gazeux en bouteille de NO₂ dans l'air avec un analyseur classique (42C de TEI) et avec l'analyseur LMA-3D ne sont pas significativement différentes (écart inférieur à 1.10⁻⁹ mol/mol).

Les procédures d'étalonnage des mélanges gazeux de NO₂ avec l'analyseur LMA-3D sont en cours d'écriture.

Lorsque ce travail sera complètement finalisé, cet analyseur remplacera les analyseurs classiques utilisés jusqu'à présent afin d'offrir une meilleure qualité d'étalonnage des mélanges gazeux NO₂.

Concernant les balances à suspension électromagnétique :

Les avantages de ce système sont multiples :

- Il permet de peser un tube à perméation sans que celui-ci ne subisse des chocs thermiques et les agressions de l'air ambiant responsables notamment des problèmes de stabilité dans le temps des tubes à perméation NO₂.
- Le tube à perméation étant maintenu dans une atmosphère constante en température, en hygrométrie, en pression et en débit, il peut être utilisé à tous moments.
- De part la précision de la balance et la facilité pour réaliser les pesées, le débit de perméation peut être, pour un tube à perméation de l'ordre de 1000 ng/min, déterminé en 24 heures.
Cela permet de suivre journalièrement le comportement du tube à perméation et de pouvoir réagir à toute chute ou évolution rapide de son débit de perméation : ceci est une nette amélioration vis-à-vis du système classique où l'évolution du tube à perméation ne pouvait être connue que de manière mensuelle.
Une meilleure justesse sur la détermination du débit de perméation du tube est ainsi atteinte.
- Grâce au système de compensation de la poussée de l'air de la balance, les fluctuations de densité de l'air ambiant n'ont pas d'influence sur les pesées.

Au regard des résultats obtenus, les systèmes de balances à suspension électromagnétique sont maintenant opérationnels et peuvent être utilisés pour déterminer le débit de perméation d'un tube.

Les calculs d'incertitudes liés à l'utilisation de ces systèmes sont en cours de réalisation et les procédures de détermination du débit de perméation d'un tube par pesée électromagnétique sont en cours d'écriture.

Lorsque ce travail sera complètement finalisé, ces systèmes viendront remplacer les anciens systèmes afin d'offrir une meilleure qualité d'étalonnage des mélanges gazeux NO₂ et SO₂.

Concernant la détermination des impuretés dans les gaz zéro :

Tout appareil de mesures doit être réglé à l'aide d'étalons, afin d'effectuer des mesures en accord avec les étalons nationaux. Ce réglage s'effectue en général à un point « zéro » et à un point « échelle ».

Le gaz utilisé pour régler les appareils à zéro doit donc être exempt de toutes traces d'impuretés du composé à mesurer (à 1.10^{-9} mol/mol).

Afin de pouvoir mesurer la concentration de ces composés présents à l'état de traces dans les gaz zéro, le LNE s'est équipé d'un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier Bio Rad modèle FTS175C ayant un détecteur MCT couplé à une cellule à gaz de 96 mètres de trajet optique, permettant de mesurer des concentrations de l'ordre de 1.10^{-9} mol/mol.

La limite de détection obtenue pour les composés SO₂, NO₂, CO₂ est de 1.10^{-9} mol/mol et convient tout à fait aux besoins.

Cependant, concernant le NO, la limite de détection de l'appareil est de 8.10^{-9} mol/mol au lieu des 1.10^{-9} mol/mol recherchés.

Afin d'améliorer la limite de détection du NO par infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), des tests ont été réalisés avec un autre type de détecteur, à savoir un détecteur InSb.

Les résultats montrent que le fait d'utiliser un détecteur InSb à la place du détecteur MCT avec le spectromètre infrarouge à transformée de fourrier Bio-Rad a permis de réduire la limite de détection du NO d'un facteur 3 à 4, mais ne permet pas d'obtenir une limite de détection à 1.10^{-9} mol/mol.

De plus, les composés SO_2 , NO_2 et C_6H_6 ne sont plus visibles de part la coupure du détecteur InSb.

Par conséquent, avec le détecteur InSb, il n'est pas possible de quantifier l'ensemble des composés présents à l'état de traces dans les gaz zéro.

Il est à noter que le spectromètre BIO RAD utilisé ne permet pas de coupler les deux détecteurs en même temps.

Le changement de détecteur est toutefois facile à réaliser, mais engendre plusieurs jours d'inutilisation du système (refaire le vide, purge du système...).

Par conséquent, pour parvenir à quantifier l'ensemble des composés présents à l'état de traces dans les gaz zéro, il faudrait un nouveau spectromètre acceptant les deux types de détecteurs (MCT et InSb) en parallèle, et offrant également une possibilité de mise sous vide du spectromètre afin de réduire le bruit de fond.

Il serait alors peut-être possible d'arriver à une limite de détection de 1.10^{-9} mol/mol pour le NO tout en gardant les mêmes performances pour les autres composés.

SOMMAIRE

1. OBJECTIF	1
2. ETUDE DE L'ANALYSEUR SPECIFIQUE LMA-3D DE DIOXYDE D'AZOTE (NO₂)	1
2.1. Introduction	1
2.2. Description de l'appareil	3
2.3. Essais effectués avec la pompe interne de l'analyseur LMA-3D	4
2.4. Essais effectués avec une pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D	8
2.5. Essais effectués avec une nouvelle pompe péristaltique externe	14
2.6. Conclusions	25
3. ETUDE DE LA PESEE DES TUBES A PERMEATION AVEC LA BALANCE A SUSPENSION ELECTROMAGNETIQUE	26
3.1. Introduction	26
3.2. Principe	27
3.3. Fonctionnement	29
3.4. Comparaison des deux modes de mesure sur un tube à perméation NO ₂	31
3.5. Comportement d'un tube à perméation lors de sa mise en service	32
3.6. Evolution du débit de perméation de tubes SO ₂ et NO ₂ au cours du temps	34
3.7. Comparaison de mélanges gazeux de référence générés par différentes méthodes de perméation	36
3.8. Conclusion	37
4. MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO	38
4.1. Introduction	38
4.2. Détermination de la limite de détection du NO avec le spectromètre IRFT équipé du détecteur MCT	38
4.3. Détermination de la limite de détection du NO avec le spectromètre IRFT équipé du détecteur InSb	40
4.4. Conclusion	41
5. ANNEXES	42
5.1. Annexe A1	42
5.2. Annexe A2	43

1. OBJECTIF

L'objectif de cette fiche est de développer des étalons de référence (SO_2 , NO , NO_2 , CO , O_3 et COV) pour le domaine de la qualité de l'air puis, de les maintenir et de les améliorer.

2. ETUDE DE L'ANALYSEUR SPECIFIQUE LMA-3D DE DIOXYDE D'AZOTE (NO_2)

2.1. INTRODUCTION

Le dioxyde d'azote (NO_2) fait l'objet d'une réglementation qui oblige les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) à mesurer les concentrations de ce polluant dans l'air ambiant.

Le dioxyde d'azote est donc à ce titre un polluant très important.

Actuellement, la concentration en NO_2 est mesurée à l'aide d'analyseurs dont le principe est basé sur la chimiluminescence de l'ozone (O_3) et du monoxyde d'azote (NO).

Par conséquent, de par leur principe, ces analyseurs ne peuvent mesurer que des concentrations de NO : la concentration en NO_2 est donc mesurée indirectement, puisqu'il est nécessaire de le transformer en NO à l'aide d'un four de conversion au molybdène.

Cependant, ce principe de mesure pose différents problèmes :

- Ø La traçabilité des mesures de concentrations en NO_2 aux étalons de référence se fait par l'intermédiaire d'étalons de transfert qui sont des mélanges gazeux de NO et non de NO_2 .
- Ø La mesure de concentration en NO_2 dépend du rendement du four de conversion qui peut être différent de 100%.

Les problèmes énoncés ci-dessus sont donc des sources supplémentaires d'erreur de justesse sur les mesures de concentrations de NO_2 .

Par conséquent, il est apparu comme nécessaire de rechercher un analyseur qui serait capable d'effectuer des mesures de concentrations en NO_2 de manière directe, sans conversion, rendant ainsi possible la traçabilité des mesures de concentrations de NO_2 à l'étalon de référence national de NO_2 .

Ces investigations ont permis de trouver un analyseur spécifique de NO_2 (LMA-3D) développé par la société américaine Unisearch Associates et basé sur le principe de la chimiluminescence du NO_2 : cet appareil a donc été acheté et a été livré en avril 2001.

Les essais effectués en 2002 (cf. rapport LCSQA d'août 2002 : convention LNE/MEDD n°30/2001) montraient que cet appareil pouvait mesurer de très faibles concentrations de NO₂ dans l'air dans la mesure où certaines précautions étaient prises.

Effectivement, il convient :

- Ø de connaître la concentration en oxygène du mélange à doser afin d'éliminer son influence,
- Ø d'introduire une concentration d'oxygène parfaitement connue (cf. remarque ci-dessus) pour doser du NO₂ dans une matrice telle que l'azote, puisque la quantification du NO₂ dans une matrice ne contenant pas d'oxygène est impossible.

A l'inverse, le fait que la quantification du NO₂ dans un gaz pur d'azote exempt d'oxygène soit impossible peut s'avérer être un avantage : en effet, dans ces conditions, comme aucune réaction chimique ne peut avoir lieu, ceci est mis à profit pour effectuer le réglage du zéro de l'appareil avec de l'azote.

Toutefois, les problèmes de péremption du Luminol et les défauts de linéarité de l'appareil avaient retardé la réalisation de la totalité des essais prévus.

De nouvelles solutions de Luminol et un nouveau logiciel avaient ensuite été commandés et réceptionnés.

Concernant les solutions de Luminol, il a été pris des contacts, à la fin de l'année 2002, avec le Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs-CNRS à l'Université d'Orléans qui nous a indiqué le mode opératoire pour préparer nous-mêmes ces solutions.

Par conséquent, à partir du 6 janvier 2003, les solutions de Luminol ont été préparées par le LNE de la façon suivante.

Dans une fiole jaugée de 2 litres, sont introduits les composés suivants :

- 0,0354 g de luminol (3-aminophthalhydrazide),
- 0,584 g d'EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid),
- 2,521 g de Na₂SO₃ (sodium sulfite anhydrous),
- 4 g de NaOH (sodium hydroxide).

On complète ensuite au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Concernant le nouveau logiciel, celui-ci a été installé dans l'analyseur LMA-3D et testé.

De nouveaux essais ont pu être ensuite effectués et ont consisté :

- à optimiser la régulation du débit dans l'analyseur LMA-3D,
- à déterminer les performances de cet analyseur,
- à comparer ces performances avec un analyseur classique 42C.

2.2. DESCRIPTION DE L'APPAREIL

2.2.1. Schéma

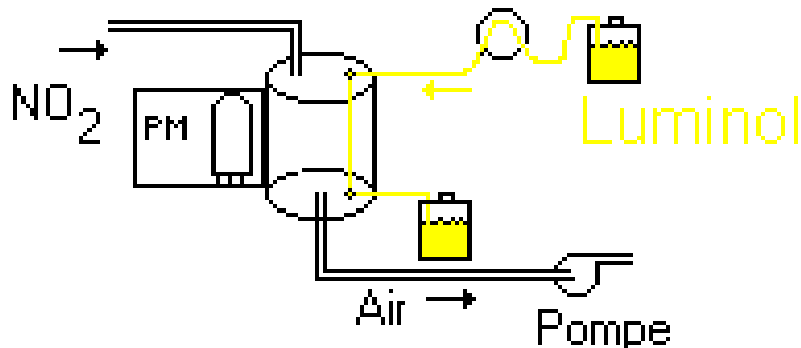


Figure 1 : Schéma de l'analyseur LMA-3D

2.2.2. Principe

L'air à analyser est entraîné par une pompe vers une bandelette saturée par une solution de luminol. Lorsque le NO₂ entre en contact avec cette bandelette, le luminol oxydé produit une chimiluminescence à 425 nm.

Un photomultiplicateur (PM) mesure la lumière produite et la convertit en un signal proportionnel à la concentration de NO₂.

La solution de luminol doit être conservée au froid et à l'abri de la lumière.

Dans ces conditions, elle peut être conservée pendant une année sans altération.

En utilisation continue, un litre de solution permet d'effectuer des mesures pendant une durée de l'ordre de 15 jours.

2.2.3. Spécifications

La limite de détection est de $10 \cdot 10^{-12}$ mol/mol.

Le temps de réponse est de 0,2 s.

La réponse de l'analyseur LMA-3D en fonction de la concentration de NO₂ n'est pas linéaire.

Un programme de linéarisation par l'intermédiaire de table de coefficients a été intégré par le fabricant dans l'appareil pour rendre ainsi sa réponse linéaire : ce programme peut être activé ou non par la fonction « Linearisation » (LIN ON ou LIN OFF).

2.3. ESSAIS EFFECTUES AVEC LA POMPE INTERNE DE L'ANALYSEUR LMA-3D

2.3.1. Détermination de la linéarité de l'analyseur LMA-3D sur la gamme de mesure 0-200.10⁻⁹ mol/mol

Ces essais ont été effectués dans le but de quantifier l'écart de linéarité de l'analyseur LMA-3D en vue d'effectuer des étalonnages de mélanges gazeux ayant des concentrations comprises entre 0 et 200.10⁻⁹ mol/mol.

2.3.1.1. Réglage de l'analyseur

Le réglage de l'analyseur et les lectures après réglage ou après un zéro de l'analyseur sont effectués :

- soit avec une bouteille à 236.10⁻⁹ mol/mol en NO₂ (Messer),
- soit avec une bouteille à 221.10⁻⁹ mol/mol en NO₂ (Messer).

Le zéro de l'analyseur est effectué avec de l'air synthétique.

Les différentes opérations sont reportées dans le tableau ci-après, ainsi que les lectures obtenues pour les différents gaz après chaque opération.

Date	Heure	Opération	Lecture après opération (lin on)	Raw (*)	PM en V (**)
27/06/2002	8:00	départ	234,0	2^15	593
	8:15	réglage	236,7	2^13	709
	8:30	zéro	224,0	2^13	709
	8:45	réglage	237,8	2^13	713
	9:00	zéro	262,0	2^13	713
	9:30	réglage	236,8	2^13	709
	9:50	réglage	236,0	2^13	711
	10:00	zéro	stabilisation	2^13	711
	10:20	réglage	250,0	2^13	710
	10:45	réglage	221,0	2^13	710
	11:00	réglage	278,0	2^13	709
	11:55	réglage	224,0	2^13	710
	12:55	réglage	232,0	2^13	710
	13:25	réglage	263,0	2^13	710
	//	réglage	stabilisation	2^13	709
	//	zéro	215,6	instable	
	//	réglage	214,1	2^15	591
	//	réglage	stabilisation	2^15	593

Tableau 1 : Essais de réglage de l'analyseur LMA-3D

(*) Réglage grossier (Raw)

(**) Réglage fin (Tension du photomultiplicateur - PM)

Le tableau 1 montre que le réglage est très difficile à effectuer et que les lectures ne parviennent pas à se stabiliser après de multiples zéro et réglages au point échelle.

D'une part, il est à noter que le bouton de réglage du photomultiplicateur (PM) a une forte amplitude. D'autre part, le fait de changer la valeur du PM demande ensuite une longue période de stabilisation.

2.3.1.2. Essais de linéarité (0-200.10⁻⁹ mol/mol)

Mode opératoire :

Les essais ont été réalisés le 28 juin 2002 avec une bouteille à 221.10⁻⁹ mol/mol de NO₂ dans l'air (Messer).

Différentes concentrations en NO₂ sont générées par dilution dynamique de la bouteille de NO₂ et injectées dans l'analyseur LMA-3D.

Puis, les réponses de l'analyseur LMA-3D sont relevées en fonction des différentes concentrations.

Ces essais sont réalisés en mode LIN ON et LIN OFF.

Conditions opératoires pour l'analyseur LMA-3D :

Réglage grossier (Raw) : 2¹⁵

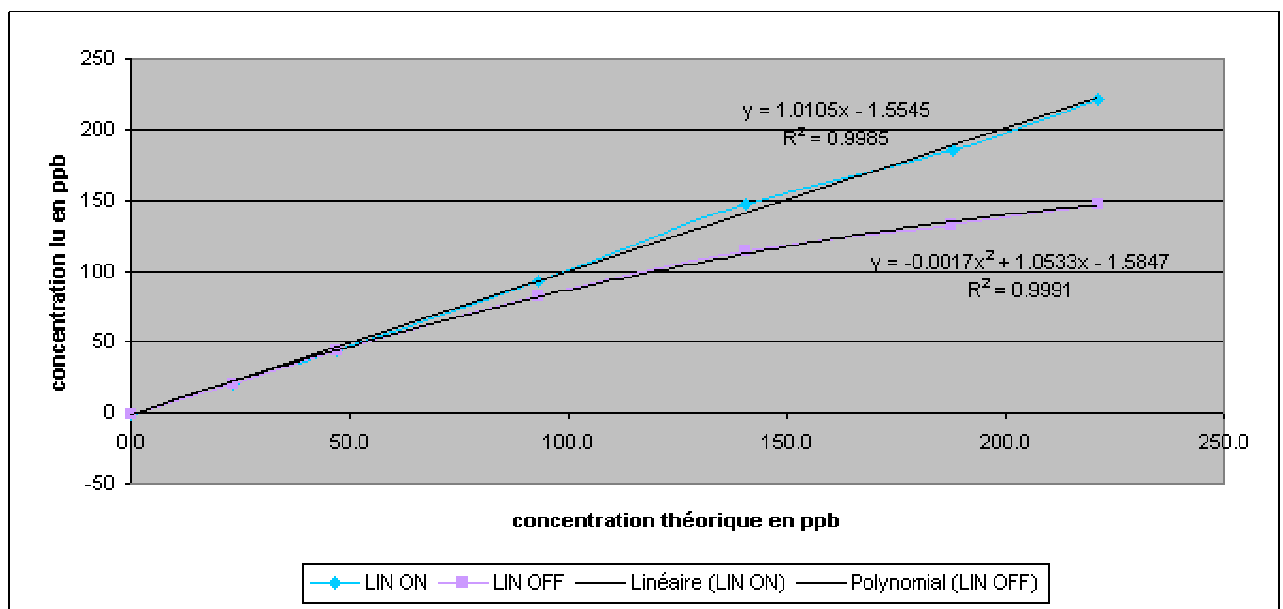
Réglage fin (Tension du PM) : 593 volts

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2 et représentés sur le graphe 1.

Conc. théorique (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Lecture avec LIN ON	Conc. théorique (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Lecture avec LIN OFF
221,0	221,1	221,0	147,4
187,8	184,6	187,6	131,8
140,3	147,0	140,4	114,1
93,1	92,7	93,0	81,7
47,1	43,9	47,1	43,7
23,2	20,4	23,1	20,4
0,0	-0,5	0,0	-0,5

Tableau 2 : Essais de linéarité sur l'analyseur LMA-3D (en modes LIN ON et LIN OFF) sur la gamme de mesure 0-200.10⁻⁹ mol/mol



Graphe 1 : Représentation graphique des essais de linéarité effectués sur l'analyseur LMA-3D (en modes LIN ON et LIN OFF) sur la gamme de mesure 0-200.10⁻⁹ mol/mol

Le graphe ci-dessus met en évidence la non-linéarité de l'appareil (courbe mauve), lorsqu'il est utilisé en mode « LIN OFF » : sans linéarisation, la réponse de l'appareil en fonction de la concentration générée est de type polynomiale.

Par contre, lorsque le signal de l'appareil est linéarisé (courbe bleue), la relation entre les réponses de l'appareil et les concentrations théoriques générées se rapproche d'une droite. Toutefois, dans certaines zones de concentrations, la réponse de l'appareil en fonction de la concentration théorique générée n'est pas complètement linéaire.

Cela s'explique par le mode de linéarisation de l'appareil.

En effet, celui-ci fait appel à des coefficients correctifs différents selon les valeurs du signal de l'appareil. Le coefficient appliqué change même pour des concentrations très voisines, voir à même concentration, ce qui peut entraîner des lectures différentes pour une même concentration.

Ces coefficients sont stockés dans l'eeprom de l'appareil et ne peuvent pas à ce jour être modifiés.

2.3.2. Etalonnage de bouteilles de NO₂ en utilisant l'analyseur LMA-3D et un analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI)

Mode opératoire :

Deux bouteilles de NO₂ dans l'air ont été étalonnées en utilisant l'analyseur LMA-3D et un analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI). Ces bouteilles sont les suivantes :

- Bouteille n°614967 (Messer) du LNE à 191.10^{-9} mol/mol,
- Bouteille n°11026 (Messer) de l'EMD à environ 400.10^{-9} mol/mol.

L'étalonnage a consisté :

- à injecter le mélange gazeux en bouteille et à relever la lecture indiquée par l'analyseur ($L_{\text{mél}}$),
- à injecter un mélange gazeux de référence généré par perméation ($C_{\text{réf}}$) et à relever la lecture indiquée par l'analyseur ($L_{\text{réf}}$) ($L_{\text{mél}}$ et $L_{\text{réf}}$ doivent être très voisines).

La concentration mesurée ($C_{\text{mél}}$) du mélange gazeux à titrer est alors égale à :

$$C_{\text{mél}} = \frac{L_{\text{mél}} \times C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}}$$

Conditions opératoires pour l'analyseur LMA-3D :

Réglage grossier (Raw) : 2¹⁵

Réglage fin (Tension du PM) : 677 volts

Linéarisation : LIN OFF

Pompe interne de l'analyseur LMA-3D

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3.

Date	Analyseur utilisé	N° de la bouteille	Tube à perméation (TUB 0004)		Bouteille	
			C _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	C _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
09 janvier 2003	LMA-3D	614967	172	169	168	171
			172	169	168	171
		11026	363	327	326	362
			370	333	332	369
			370	332	330	368
	42C	614967	172	170	173	175

Tableau 3 : Etalonnage de bouteilles de NO₂ en utilisant l'analyseur LMA-3D et un analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI), ainsi que la pompe interne de l'analyseur LMA-3D

Les résultats du tableau 3 montrent qu'avec la pompe interne :

- les essais effectués avec l'analyseur LMA-3D sont répétables pour un mélange gazeux ayant une concentration voisine de 200.10⁻⁹ mol/mol, mais non répétables pour une concentration voisine de 400.10⁻⁹ mol/mol,
- les concentrations mesurées avec l'analyseur LMA-3D et avec l'analyseur 42C ne se recoupent pas à 200.10⁻⁹ mol/mol.

2.3.3. Conclusion

Ces premiers essais semblent montrer qu'il est certainement préférable :

- ***d'étalonner les mélanges gazeux par comparaison avec un mélange gazeux de référence ayant une concentration proche de celle du mélange gazeux à titrer (règle de 3),***
- ***plutôt que par réglage de l'analyseur avec un mélange gazeux de référence, puis injection du mélange gazeux à titrer et lecture directe de sa concentration.***

Une hypothèse pourrait être que le débit de l'analyseur LMA-3D n'est pas stable dans le temps avec la pompe interne. Par conséquent, il a été décidé de remplacer la pompe interne par une pompe péristaltique externe et de refaire des essais.

2.4. ESSAIS EFFECTUES AVEC UNE POMPE PERISTALTIQUE EXTERNE A L'ANALYSEUR LMA-3D

Une pompe péristaltique relativement ancienne a été utilisée pour réaliser des essais complémentaires afin de déterminer si les performances de l'analyseur LMA-3D pouvaient être améliorées.

Les caractéristiques de cette pompe sont les suivantes :

- *Marque : ISMATEC*
- *Type : MS4-REGLO/8-100*

2.4.1. Etalonnage de bouteilles de NO₂ en utilisant l'analyseur LMA-3D et un analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI)

Mode opératoire :

Deux bouteilles de NO₂ dans l'air ont été étalonnées en utilisant l'analyseur LMA-3D et un analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI). Ces bouteilles sont les suivantes :

- Bouteille n°614967 (Messer) du LNE à 191.10^{-9} mol/mol,
- Bouteille n°11026 (Messer) de l'EMD à environ 400.10^{-9} mol/mol.

1) Lorsque *l'analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI)* est utilisé, l'étalonnage est réalisé de la façon suivante :

- Réglage de l'analyseur en NO et en NO_x avec un mélange gazeux de référence obtenu par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 10.10^{-6} mol/mol de NO/NO_x,
- Injection du mélange gazeux en bouteille 3 fois de suite (retour à zéro entre chaque injection) et relevé de la lecture indiquée par l'analyseur ($L_{\text{mél}}$),
- Injection d'un mélange gazeux de référence généré par perméation ($C_{\text{réf}}$) et relevé de la lecture indiquée par l'analyseur ($L_{\text{réf}}$) ($L_{\text{mél}}$ et $L_{\text{réf}}$ doivent être voisines).

Lorsqu'on prend le mélange gazeux de référence obtenu par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 10.10^{-6} mol/mol de NO/NO_x comme étalon de référence, la concentration mesurée ($C_{\text{mél}}$) du mélange gazeux à titrer est la moyenne des lectures.

Lorsqu'on prend le mélange gazeux de référence généré par perméation comme étalon de référence, la concentration mesurée ($C_{\text{mél}}$) du mélange gazeux à titrer est alors égale à :

$$C_{\text{mél}} = \frac{L_{\text{mél}} \times C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}}$$

2) Lorsque *l'analyseur LMA-3D* est utilisé, l'étalonnage est réalisé de la façon suivante :

- Injection du mélange gazeux en bouteille et relevé de la lecture indiquée par l'analyseur ($L_{\text{mél}}$),
- Injection d'un mélange gazeux de référence généré par perméation ($C_{\text{réf}}$) et relevé de la lecture indiquée par l'analyseur ($L_{\text{réf}}$) ($L_{\text{mél}}$ et $L_{\text{réf}}$ doivent être très voisines).

La concentration mesurée ($C_{\text{mél}}$) du mélange gazeux à titrer est alors égale à :

$$C_{\text{mél}} = \frac{L_{\text{mél}} \times C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}}$$

Conditions opératoires pour l'analyseur LMA-3D :Réglage grossier (Raw) : 2¹⁵

Réglage fin (Tension du PM) : 677 volts

Linéarisation : LIN OFF

Pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D (D=4)

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux 4 et 5.

Date	Analyseur utilisé	N° de la bouteille	Référence			Bouteille	
			Référence utilisée	C _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	C _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
14 janvier 2003	42C	614967	NO/NO _x	180,8	181,0	175,0 176,0 175,0	176,0
		TUB 0004	175,0	174,0		176,0	
	LMA-3D	614967	TUB 0004	175,0	156,0	156,0	175,0

Tableau 4 : Etalonnage de la bouteille n°614967 en utilisant l'analyseur LMA-3D et un analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI), ainsi qu'une pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D

Date	Analyseur utilisé	N° de la bouteille	Référence			Bouteille	
			Référence utilisée	C _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	C _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
15 janvier 2003	42C	11026	NO/NO _x	371,4	371,0	359,0 360,0 359,0	360,5
		TUB 0004	360,3	348,0		372,0	
	LMA-3D	11026	TUB 0004	373,2	270,0	271,0	375,0

Tableau 5 : Etalonnage de la bouteille n°11026 en utilisant l'analyseur LMA-3D et un analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI), ainsi qu'une pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D

Les résultats semblent avoir été améliorés en utilisant une pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D. Toutefois, un essai de répétabilité devra être effectué pour confirmer les résultats.

Par ailleurs, on notera qu'à 200.10^{-9} mol/mol, les concentrations mesurées avec des analyseurs et des étalons de référence différents se recoupent, alors que ce n'est pas le cas pour une concentration de l'ordre de 400.10^{-9} mol/mol.

Les tubes à perméation sont pesés chaque mois : bien que la chute du débit du tube à perméation soit linéarisée, il est toujours possible que le jour de l'utilisation du tube (entre 2 pesées), le débit calculé soit inexact et par conséquent, qu'il y ait une erreur systématique sur la concentration du mélange gazeux généré par perméation.

2.4.2. Détermination de la répétabilité de l'analyseur LMA-3D

2.4.2.1. Essais effectués à un débit fixe

Mode opératoire :

10 mesures de concentrations séparées par un retour à zéro de l'appareil sont effectuées le 21 janvier 2003 en utilisant une bouteille n°614929 à 191.10^{-9} mol/mol de NO₂ (Messer).

Conditions opératoires de l'analyseur LMA-3D :

Réglage grossier (Raw) : 2¹⁵

Réglage fin (Tension du PM) : 677 volts

Linéarisation : LIN OFF

Pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D (D=4)

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6.

N° de la mesure	Lecture (en 10^{-9} mol/mol)
1	141,2
2	143,3
3	143,2
4	143,7
5	144,5
6	purge mano
7	143,5
8	143,7
9	143,6
10	143
Moyenne	198,1
Ecart type	0,2

Tableau 6 : Etude de la répétabilité de l'analyseur LMA-3D à un débit fixé pour la pompe péristaltique externe

Il est difficile d'estimer le moment où l'analyseur peut être considéré comme stable. Le tracé de la lecture présente une très faible chute de la concentration.

Il serait plus juste de déterminer un temps de stabilisation avant mesure.

De plus, il conviendra de s'assurer au préalable que le débit de la pompe externe correspond bien à une utilisation optimum de l'analyseur.

Une même concentration a été analysée par l'analyseur LMA-3D à différents débits avec la pompe péristaltique externe (cf. annexe A).

Quand la roue codeuse est à 7, le tracé est stable (annexe A1), sauf par moment où la concentration descend rapidement pour remonter aussi vite à la valeur nominale. Ces « creux » se produisent aléatoirement.

Le même phénomène est observé aux autres débits, mais plus le débit est faible, plus l'amplitude des « creux » est faible.

Par contre, plus le débit est faible, plus la concentration a tendance à diminuer au cours du temps, d'où une stabilité beaucoup plus difficile à obtenir (annexe A2).

Il faut donc trouver un compromis entre les « creux » et la stabilité. A D=4 soit 20 µl/min, il semble atteint.

Il est décidé de réaliser des essais de répétabilité à D=4 et D=7 pour vérifier cette hypothèse.

2.4.2.2. Essais effectués à différents débits et avec un temps de stabilisation de 15 min

Mode opératoire :

10 mesures de concentrations séparées par un retour à zéro de l'appareil sont effectuées en utilisant une bouteille n°614929 à 191.10^{-9} mol/mol de NO₂ (Messer).

Conditions opératoires de l'analyseur LMA-3D :

Réglage grossier (Raw) : 2¹⁵

Réglage fin (Tension du PM) : 648 volts

Linéarisation : LIN OFF

Pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D

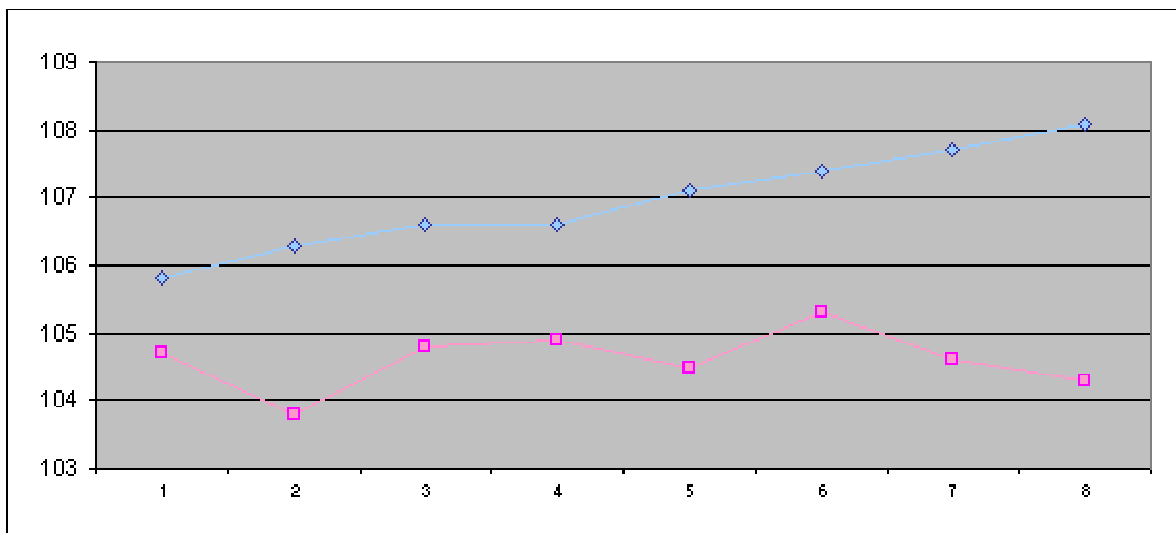
Temps de stabilisation : 15 min

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 7 et représentés sur le graphe 2.

Date	Roue codeuse	N° de la bouteille	Lecture (en 10^{-9} mol/mol)	Lecture moyenne (en 10^{-9} mol/mol)	Ecart-type (en 10^{-9} mol/mol)
03/02/2003	7	614929	105,8	106,95	0,77
			106,3		
			106,6		
			106,6		
			107,1		
			107,4		
			107,7		
			108,1		
04/02/2003	4	614929	104,7	104,61	0,44
			103,8		
			104,8		
			104,9		
			104,5		
			105,3		
			104,6		
			104,3		

Tableau 7 : Etude de la répétabilité de l'analyseur LMA-3D à différents débits de la pompe péristaltique externe et avec un temps de stabilisation de 15 min



Graph 2 : Représentation graphique des essais de répétabilité à différents débits de la pompe péristaltique externe et avec un temps de stabilisation de 15 min

On constate une constante augmentation de la lecture quand la roue codeuse est à 7 (~ 35 $\mu\text{l/min}$).

Par contre, quand la roue codeuse est à 4, il n'y a pas d'augmentation de la lecture, mais la répétabilité reste relativement élevée (5%).

Ceci pourrait s'expliquer par le temps de stabilisation qui a été fixé à 15 min dans ces essais et qui n'est peut-être pas assez long pour un débit d'environ 20 $\mu\text{l/min}$ (D = 4).

Les mêmes essais ont donc été recommencés en augmentant le temps de stabilisation à 20 min.

2.4.2.3. Essais effectués à différents débits et avec un temps de stabilisation de 20 min

Mode opératoire :

Des mesures de concentrations séparées par un retour à zéro de l'appareil sont effectuées en utilisant une bouteille n°614929 à 191.10^{-9} mol/mol de NO_2 (Messer).

Conditions opératoires de l'analyseur LMA-3D :

Réglage grossier (Raw) : 2^{15}

Réglage fin (Tension du PM) : 648 volts

Linéarisation : LIN OFF

Pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D

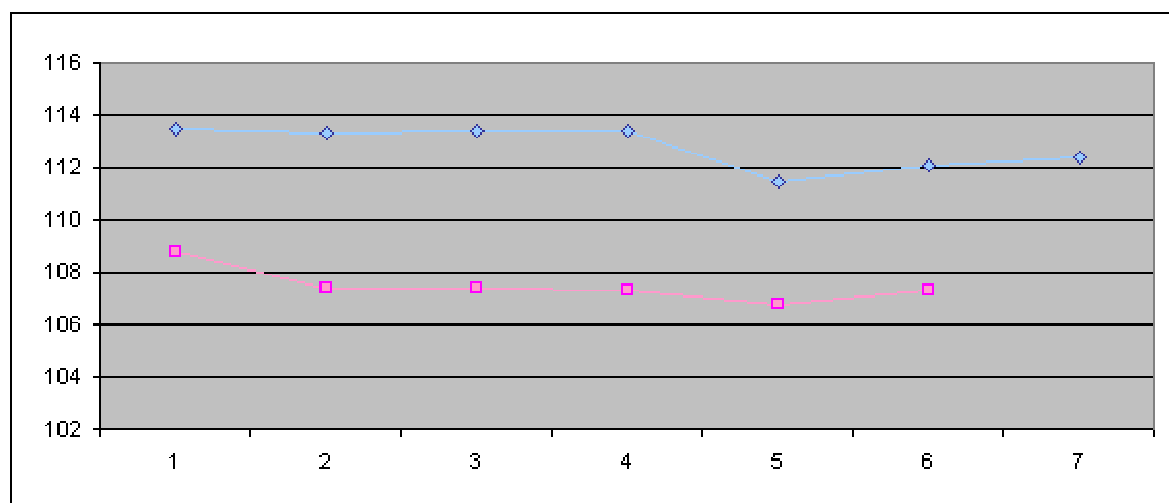
Temps de stabilisation : 20 min

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 8 et représentés sur le graphe 3.

Date	Roue codeuse	N° de la bouteille	Lecture (en 10^{-9} mol/mol)	Lecture moyenne (en 10^{-9} mol/mol)	Ecart type (en 10^{-9} mol/mol)
12/02/2003	4	614929	108,8	petit problème d'amorce (grand creux)	
			107,4	107,24	0,25
			107,4		
			107,3		
			106,8		
			107,3		
12/02/2003	7	614929	113,5	112,80	0,80
			113,3		
			113,4		
			113,4		
			111,5		
			112,1		
			112,4		

Tableau 8 : Etude de la répétabilité de l'analyseur LMA-3D à différents débits de la pompe péristaltique externe et avec un temps de stabilisation de 20 min



Graphe 3 : Représentation graphique des essais de répétabilité à différents débits de la pompe péristaltique externe et avec un temps de stabilisation de 20 min

Pour les deux débits, on constate une légère diminution des lectures au cours du temps.

A 35 µl/min (D=7), des « creux » subsistent toujours, ce qui n'est pas le cas à 20 µl/min (D=4).

Toutefois, dans le cas du débit à 20 µl/min (D=4), la répétabilité est nettement améliorée, ce qui tenterait à confirmer un temps de stabilisation de 20 min.

2.4.3. Conclusion

Ces essais montrent que la pompe interne de l'analyseur LMA-3D présentait bien des dysfonctionnements et que le fait d'utiliser une pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D permet d'améliorer les performances de l'analyseur et notamment sa répétabilité.

2.5. ESSAIS EFFECTUES AVEC UNE NOUVELLE POMPE PERISTALTIQUE EXTERNE

Une nouvelle pompe péristaltique a donc été achetée et mise en place après étude des différents paramètres (Février 2002).

Les caractéristiques de cette pompe sont les suivantes :

- ***Marque : ISMATEC***
- ***Type : MS-2/6***
- ***Canaux : 2***
- ***Gallets : 8***
- ***Tube ID : 0,13 mm***

2.5.1. Essais de linéarité sur l'analyseur LMA-3D

Des essais de linéarité ont été effectués à très faibles concentrations (inférieures à $20 \cdot 10^{-9}$ mol/mol) pour déterminer si les traces de NO₂ dans les mélanges de NO/NO_x à $10 \cdot 10^{-6}$ mol/mol (qui sont nos mélanges gazeux de référence gravimétriques) pourraient également être titrées avec l'analyseur LMA-3D.

2.5.1.1. Sur la gamme de mesure 0- $20 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Mode opératoire :

Les essais ont été réalisés le 17 juin 2003 avec une bouteille n°14419 à $214 \cdot 10^{-9}$ mol/mol en NO₂ (Messer).

Différentes concentrations en NO₂ sont générées par dilution dynamique de la bouteille de NO₂ n°14419 et injectées dans l'analyseur LMA-3D.

Puis, les réponses de l'analyseur LMA-3D sont relevées en fonction des différentes concentrations.

Ces essais sont réalisés en mode LIN ON et LIN OFF.

Conditions opératoires de l'analyseur LMA-3D :Réglage grossier (Raw) : 2¹¹

Réglage fin (Tension du PM) : 986 volts

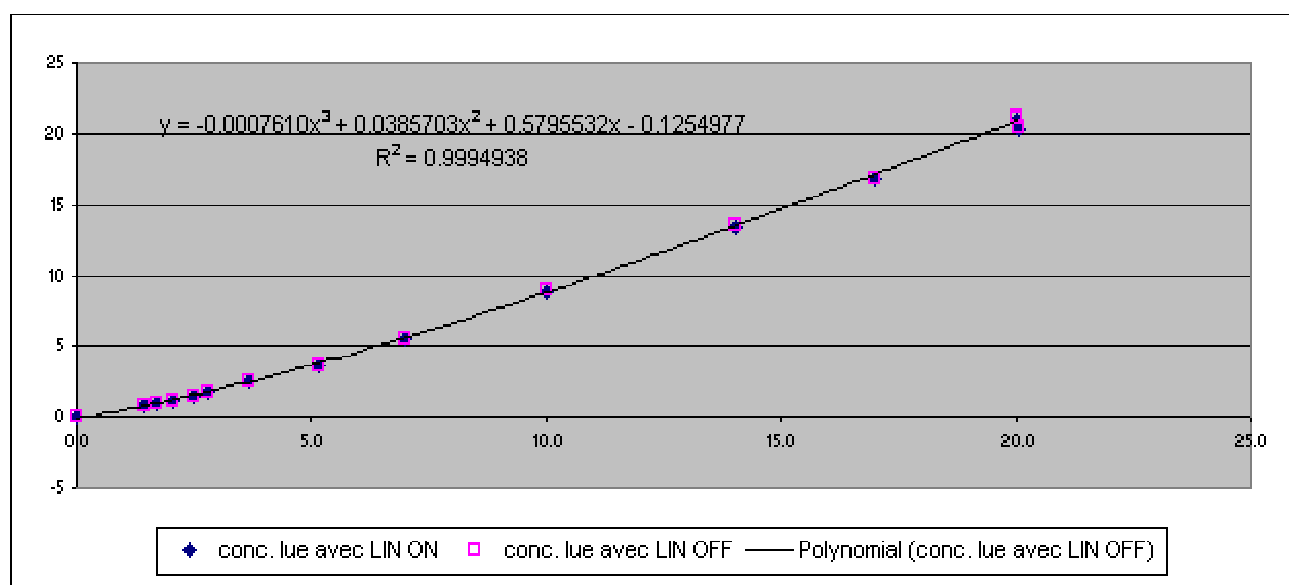
Nouvelle pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D (D=10)

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 9 et représentés sur le graphe 4.

Conc. théorique (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Lecture avec LIN ON	Conc. théorique (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Lecture avec LIN OFF
20,1	20,23	20,1	20,45
17,0	16,82	17,0	16,86
14,0	13,38	14,0	13,57
10,0	8,87	10,0	8,91
7,0	5,57	7,0	5,57
5,2	3,63	5,2	3,68
3,7	2,51	3,7	2,52
2,8	1,8	2,8	1,8
2,5	1,48	2,5	1,49
2,1	1,18	2,1	1,18
1,7	0,93	1,7	0,93
1,4	0,76	1,4	0,77
0,0	-0,02	0,0	-0,03
20,0	20,89	20,0	21,02
20,0	20,99	20,0	21,17
0,0	-0,01		

Tableau 9 : Essais de linéarité sur l'analyseur LMA-3D sur la gamme de mesure 0-20.10⁻⁹ mol/mol (Nouvelle pompe externe)



Graphe 4 : Représentation graphique des essais de linéarité sur l'analyseur LMA-3D sur la gamme de mesure 0-20.10⁻⁹ mol/mol (Nouvelle pompe externe)

En modes LIN ON et LIN OFF, on détermine une équation du troisième degré.

Ces résultats montrent que même dans la gamme $0-20.10^{-9}$ mol/mol, les réponses de l'analyseur LMA-3D ne sont pas linéaires.

Ceci confirme encore qu'il est préférable d'utiliser l'analyseur dans sa configuration LIN OFF et en comparaison directe étalon-échantillon : la réponse de l'analyseur obtenue pour l'étalon et celle obtenue pour l'échantillon à étalonner étant alors très voisines, ceci permettra de s'affranchir des écarts de linéarité.

2.5.1.2. Sur la gamme de mesure $0-2.10^{-9}$ mol/mol

Mode opératoire :

Les essais ont été réalisés les 1 et 2 octobre 2003 avec une bouteille n°14419 à 214.10^{-9} mol/mol en NO_2 (Messer).

Différentes concentrations en NO_2 sont générées par dilution dynamique de la bouteille de NO_2 n°14419 et injectées dans l'analyseur LMA-3D.

Puis, les réponses de l'analyseur LMA-3D sont relevées en fonction des différentes concentrations.

Ces essais sont réalisés en mode LIN OFF, vu les résultats obtenus précédemment.

Conditions opératoires de l'analyseur LMA-3D :

Réglage grossier (Raw) : 2^{12}

Réglage fin (Tension du PM) : 986 volts

Nouvelle pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D (D=10)

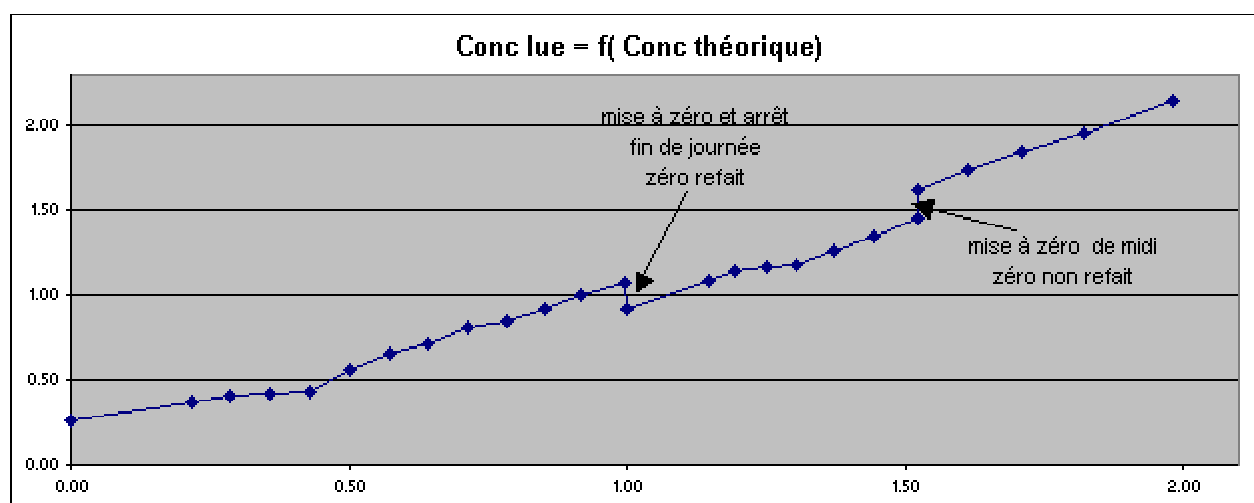
Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 10 et représentés sur le graphe 5.

Conc. théorique (en 10^{-9} mol/mol)	Lecture avec LIN OFF
1,98	2,14
1,82	1,95
1,71	1,85
1,61	1,74
1,52	1,62
1,52	1,45
1,44	1,35
1,37	1,26
1,31	1,18
1,25	1,17
1,20	1,14
1,15	1,08
1,00	0,92

Conc. théorique (en 10^{-9} mol/mol)	Lecture avec LIN OFF
0,99	1,07
0,92	1,00
0,85	0,92
0,79	0,85
0,71	0,81
0,64	0,71
0,57	0,66
0,50	0,56
0,43	0,43
0,36	0,42
0,29	0,40
0,22	0,37
0,00	0,26

Tableau 10 : Essais de linéarité sur l'analyseur LMA-3D (en mode LIN OFF) sur la gamme de mesure $0-2.10^{-9}$ mol/mol (Nouvelle pompe externe)



Graphe 5 : Représentation graphique des essais de linéarité sur l'analyseur LMA-3D (en mode LIN OFF) sur la gamme de mesure $0-2.10^{-9}$ mol/mol (Nouvelle pompe externe)

Les mesures sont faites successivement sans passer par un zéro intermédiaire, pour diminuer les temps de stabilisation dus à la dilution, pour chaque lecture.

Malgré tout, pour disposer d'un maximum de données, la linéarité a dû être réalisée sur deux jours.

Cependant, comme le zéro dérivait dans le temps, cela avait pour conséquence des inflexions sur la courbe.

Il apparaît toutefois sur le graphe, que les réponses de l'analyseur ont tendance à être linéaires, avec un pallier dans les très faibles concentrations (de 0 à $0,3.10^{-9}$ mol/mol).

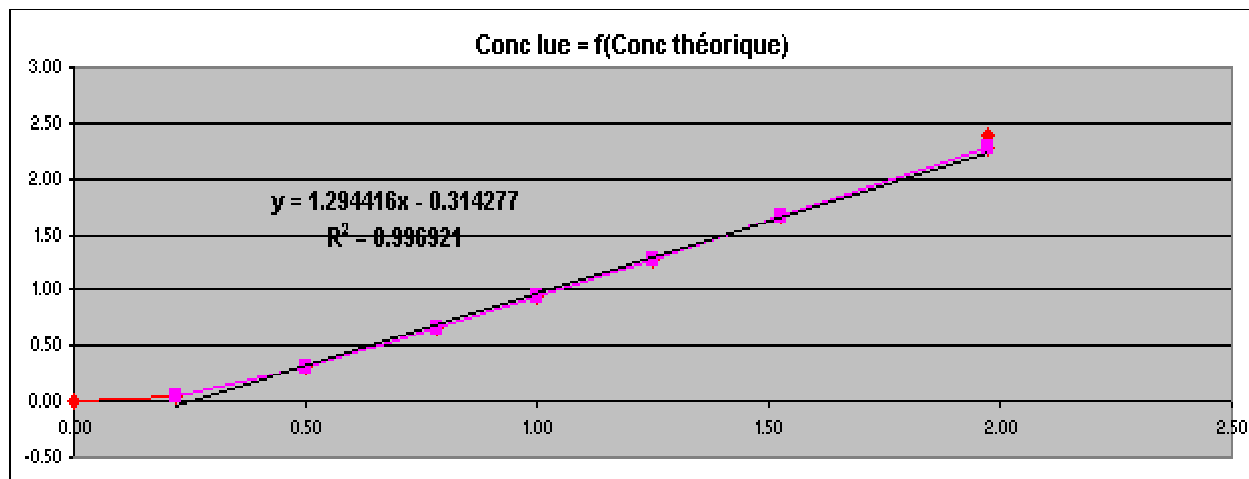
Cependant, il a été décidé de recommencer l'essai en diminuant le nombre de points et en faisant un zéro interne (passage sur du charbon actif) entre les différentes mesures.

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 11 et représentés sur le graphe 6.

Conc. théorique (en 10^{-9} mol/mol)	Lecture avec LIN OFF
1,98	2,39
1,97	2,28
1,53	1,67
1,25	1,28
1,00	0,95
0,79	0,65
0,50	0,32
0,22	0,04
0,00	0,00

Tableau 11 : Nouvelle série d'essais de linéarité sur l'analyseur LMA-3D (en mode LIN OFF) sur la gamme de mesure 0-2.10⁻⁹ mol/mol (Nouvelle pompe externe)



Graphe 6 : Représentation graphique de la nouvelle série d'essais de linéarité sur l'analyseur LMA-3D (en mode LIN OFF) sur la gamme de mesure 0-2.10⁻⁹ mol/mol (Nouvelle pompe externe)

La fonction peut être considérée comme linéaire pour des concentrations comprises entre 0,5 et 2.10⁻⁹ mol/mol.

2.5.1.3. Conclusion

La réponse de l'analyseur LMA-3D est linéaire dans la gamme 0,5-2.10⁻⁹ mol/mol et non linéaire dans la gamme 2-400.10⁻⁹ mol/mol (cf. paragraphe 2.3.1.).

2.5.2. Essais de reproductibilité sur les analyseurs LMA-3D et 42C

2.5.2.1. Essais de mars 2003

De nouveaux essais ont ensuite été entrepris sur des bouteilles pour tester la reproductibilité de la méthode.

Mode opératoire :

Des mesures de concentrations sont effectuées sur une bouteille n°614921 à 181.10^{-9} mol/mol de NO₂ (Messer) sur plusieurs jours.

Le même mode opératoire que celui décrit au paragraphe 2.4.1. est utilisé dans ces essais.

Conditions opératoires pour le LMA-3D :

Réglage grossier (Raw) : 2¹⁵

Réglage fin (Tension du PM) : 648 volts

Linéarisation : LIN OFF

Nouvelle pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D (D=10)

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 12.

Date	Analyseur utilisé	N° de la bouteille	Référence			Bouteille	
			Référence utilisée	C _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	C _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
03 mars 2003	42C	614921	NO/NO _x	186,0	186,0	157,0 156,0 157,0	157,0
			TUB 0004	157,0	157,0		158,0
	LMA-3D	614921	TUB 0004	181,0	126,0	127,0	156,0

Date	Analyseur utilisé	N° de la bouteille	Référence			Bouteille	
			Référence utilisée	C _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	C _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
10 mars 2003	42C	614921	NO/NO _x	167,2	167,2	157,6 158,9 158,6	158,4
			TUB 0004	158,9	157,4		159,9
	LMA-3D	614921	TUB 0004	159,0	133,7	132,6	157,7

Date	Analyseur utilisé	N° de la bouteille	Référence			Bouteille	
			Référence utilisée	C _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	C _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
11 mars 2003	42C	614921	NO/NO _x	168,0	168,0	162,3 161,5 162,4	157,0
			TUB 0004	161,7	161,8		162,0
	LMA-3D	614921	TUB 0004	181,0	132,1	133.6	159,9

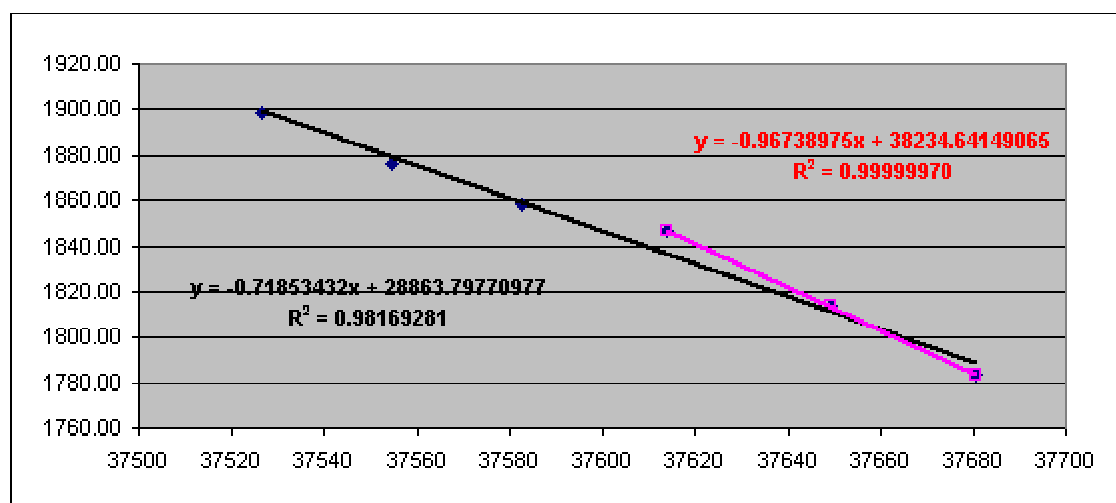
Tableau 12 : Essais de reproductibilité sur la bouteille n°614921 en utilisant l'analyseur LMA-3D et un analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI) (Nouvelle pompe externe - mars 2003)

Le tableau 12 montre que les résultats ont tendance à augmenter au cours du temps avec les deux analyseurs.

Au cours de ces essais, les paramètres Température, Pression et PM ont été visualisés en continu (à tour de rôle). Ils restent stables, sauf pour la température qui chute légèrement quand l'analyseur est mis sous balayage de gaz. Cependant, il n'y a aucune interaction entre la température et la concentration.

Cela pourrait venir du tube à perméation qui est un facteur commun.

Après ces essais, le tube à perméation a donc été pesé à nouveau. La nouvelle pesée a entraîné une modification de la pente de la droite de régression (cf. graphe 7).



Graphe 7 : Représentation graphique de la décroissance du débit du tube 0004 au cours du temps (Nouvelle pompe externe - mars 2003)

Lorsqu'on refait les calculs avec la nouvelle valeur du débit du tube à perméation, les valeurs de concentration sont légèrement différentes.

Date	Conc. avec l'ancienne valeur du débit de perméation (en 10^{-9} mol/mol)		Conc. avec la nouvelle valeur du débit de perméation (en 10^{-9} mol/mol)	
	42C	LMA-3D	42C	LMA-3D
03/03/2003	158,0	156,0	157,0	154,8
10/03/2003	159,9	157,7	158,5	156,3
11/03/2003	162,0	159,9	160,5	158,4

Ecart-type	2,00	1,96	1,76	1,81
------------	------	------	------	------

Tableau 13 : Essais de reproductibilité sur la bouteille n°614921 en prenant l'ancienne et la nouvelle valeur du débit du tube à perméation (Nouvelle pompe externe - mars 2003)

Le tableau montre que :

- les concentrations calculées avec la nouvelle valeur du débit du tube à perméation sont légèrement moins élevées qu'avec l'ancienne valeur,
- les écarts-types sont un peu moins élevés avec la nouvelle valeur du débit du tube à perméation,
- les concentrations mesurées avec l'analyseur 42C sont supérieures à celles mesurées avec l'analyseur LMA-3D de $2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Au vu de ces résultats, il a été décidé d'effectuer un quatrième étalonnage.

Date	Analyseur utilisé	N° de la bouteille	Référence			Bouteille	
			Référence utilisée	C _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{réf} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	L _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	C _{mél} (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
19 mars 2003	42C	614921	NO/NO _x	168,2	168,2	159,0 159,8 160,5	159,8
			TUB 0004	160,1	159,3		160,6
	LMA-3D	614921	TUB 0004	181,0	133,0	134,1	158,8

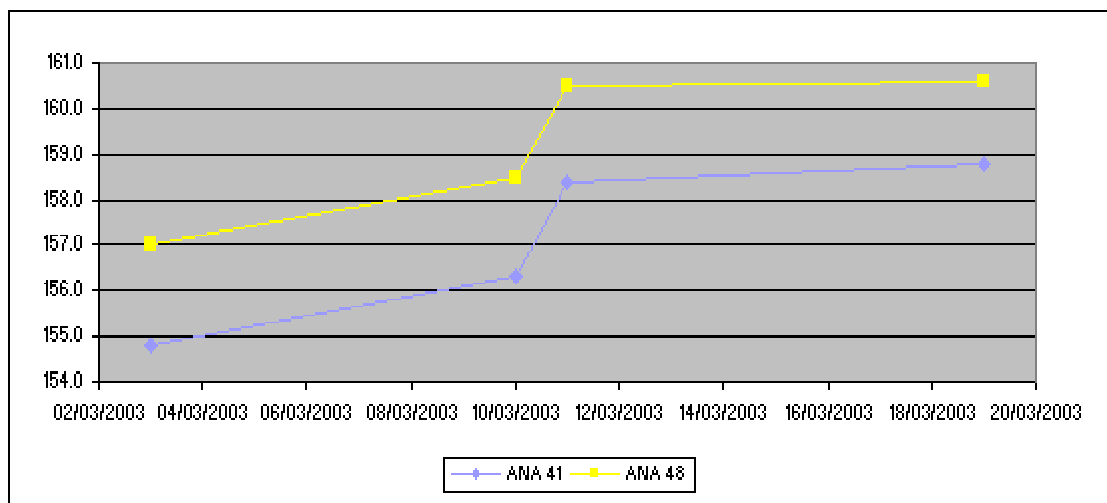
Tableau 14 : Nouvel essai de reproductibilité sur la bouteille n°614921 en utilisant l'analyseur LMA-3D et un analyseur classique NO/NO_x type 42C (TEI) (Nouvelle pompe externe - mars 2003)

Le tableau ci-après récapitule l'ensemble des résultats obtenus lors de l'essai de reproductibilité sur la bouteille n°614921, en utilisant la nouvelle valeur du débit du tube à perméation.

Les résultats sont représentés sur le graphe 7.

date	Conc. mesurée avec l'analyseur 42C (en 10^{-9} mol/mol)	Conc. mesurée avec l'analyseur LMA-3D (en 10^{-9} mol/mol)
03/03/2003	157,0	154,8
10/03/2003	158,5	156,3
11/03/2003	160,5	158,4
19/03/2003	160,6	158,8

Tableau 15 : Résumé des essais de reproductibilité menés sur la bouteille n°614921 en utilisant la nouvelle valeur du débit du tube à perméation (Nouvelle pompe externe - mars 2003)



Graph 7 : Représentation graphique des essais de reproductibilité menés sur la bouteille n°614921 en utilisant la nouvelle valeur du débit du tube à perméation (Nouvelle pompe externe - mars 2003)

La progression de la concentration est identique sur les deux analyseurs. Ceci pourrait être imputé à un phénomène se produisant à l'intérieur de la bouteille ou au comportement du tube à perméation.

De plus, les résultats montrent encore que les concentrations mesurées avec l'analyseur 42C sont supérieures à celles mesurées avec l'analyseur LMA-3D d'environ $2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

2.5.2.2. Essais de septembre 2003

De nouveaux essais ont donc été à nouveau entrepris, mais cette fois-ci en utilisant la balance à suspension électromagnétique NO₂ pour mieux cerner la décroissance du débit du tube à perméation au cours du temps et diminuer ainsi une source possible d'erreur.

Le débit massique du tube à perméation est alors connu sur une période de 24 heures encadrant les essais, et non plus sur un mois comme dans les mesures classiques de débit des tubes à perméation.

Mode opératoire :

Des mesures de concentrations sont effectuées sur une bouteille n°14419 à 214.10⁻⁹ mol/mol de NO₂ (Messer) sur plusieurs jours.

Pour chaque analyseur (42C et LMA-3D), l'étalonnage est réalisé de la façon suivante :

- Injection du mélange gazeux en bouteille et relevé de la lecture indiquée par l'analyseur (L_{mél}),
- Injection d'un mélange gazeux de référence généré par perméation (C_{réf}) et relevé de la lecture indiquée par l'analyseur (L_{réf}) (L_{mél} et L_{réf} doivent être très voisines).

La concentration mesurée (C_{mél}) du mélange gazeux à titrer est alors égale à :

$$C_{\text{mél}} = \frac{L_{\text{mél}} \times C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}}$$

Pour effectuer les calculs de concentration du mélange gazeux de référence généré par perméation le jour N, on utilisera 3 débits pour le tube à perméation, c'est à dire :

- le débit massique du tube à perméation mesuré en continu sur 24 heures entre le matin du jour N-1 et le matin du jour N (Dm avant),
- le débit massique du tube à perméation mesuré en continu sur 24 heures entre le matin du jour N et le matin du jour N+1 (Dm après),
- la moyenne de tous les débits massiques.

Conditions opératoires :

Réglage grossier (Raw) : 2¹⁵

Réglage fin (Tension du PM) : 684 volts

Linéarisation : LIN OFF

Nouvelle pompe péristaltique externe à l'analyseur LMA-3D (D=10)

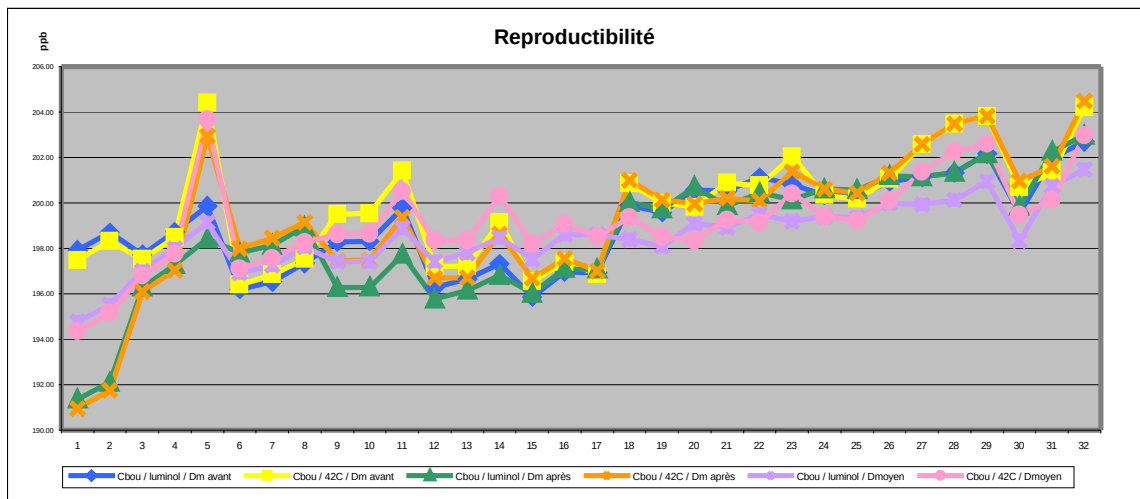
Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 16.

date	Dm avant en ng/min	Conc de la bouteille avec le LMA-3D Dm avant	Conc de la bouteille avec le 42C Dm avant	Dm après en ng/min	Conc de la bouteille avec le LMA-3D Dm après	Conc de la bouteille avec le 42C Dm après	Dm moyen en ng/min	Conc de la bouteille avec le LMA-3D Dm moyen	Conc de la bouteille avec le 42C Dm moyen
5/9/2003	1934,9	197,92	197,50	1870,7	191,36	190,94	1904,0375	194,77	194,35
	1934,9	198,69	198,33	1870,7	192,10	191,75	1904,0375	195,52	195,17
8/9/2003	1911,0	197,73	197,53	1897,1	196,29	196,09	1904,0375	197,01	196,81
	1911,0	198,72	198,48	1897,1	197,28	197,04	1904,0375	198,00	197,76
	1911,0	199,86	204,42	1897,1	198,41	202,93	1904,0375	199,13	203,67
9/9/2003	1897,1	196,21	196,41	1912,5	197,80	198,00	1904,0375	196,93	197,13
	1897,1	196,54	196,86	1912,5	198,13	198,46	1904,0375	197,26	197,58
	1897,1	197,35	197,53	1912,5	198,95	199,14	1904,0375	198,07	198,26
10/9/2003	1912,5	198,29	199,50	1893,0	196,27	197,47	1904,0375	197,42	198,62
	1912,5	198,32	199,53	1893,0	196,30	197,50	1904,0375	197,44	198,65
	1912,5	199,77	201,42	1893,0	197,73	199,37	1904,0375	198,89	200,53
11/9/2003	1893,0	196,27	197,21	1888,2	195,78	196,71	1904,0375	197,42	198,36
	1893,0	196,66	197,22	1888,2	196,16	196,72	1904,0375	197,80	198,37
	1893,0	197,32	199,14	1888,2	196,82	198,63	1904,0375	198,47	200,30
12/9/2003	1888,2	195,87	196,54	1889,6	196,02	196,69	1904,0375	197,52	198,19
	1888,2	196,96	197,41	1889,6	197,11	197,56	1904,0375	198,62	199,07
	1888,2	196,94	196,87	1889,6	197,08	197,02	1904,0375	198,59	198,52
15/9/2003	1918,2	199,87	200,84	1919,6	200,01	200,99	1904,0375	198,39	199,36
	1918,2	199,58	199,99	1919,6	199,72	200,14	1904,0375	198,10	198,51
	1918,2	200,56	199,82	1919,6	200,71	199,97	1904,0375	199,08	198,34
16/9/2003	1919,6	200,54	200,88	1913,1	199,86	200,20	1904,0375	198,91	199,25
	1919,6	201,12	200,76	1913,1	200,44	200,08	1904,0375	199,49	199,13
	1919,6	200,81	202,05	1913,1	200,13	201,37	1904,0375	199,18	200,41
17/9/2003	1913,1	200,34	200,35	1915,6	200,61	200,61	1904,0375	199,40	199,40
	1913,1	200,30	200,17	1915,6	200,57	200,43	1904,0375	199,36	199,22
	1913,1	200,93	201,05	1915,6	201,19	201,31	1904,0375	199,98	200,09
18/9/2003	1915,6	201,14	202,59	1915,6	201,14	202,59	1904,0375	199,93	201,37
	1915,6	201,33	203,49	1915,6	201,33	203,49	1904,0375	200,12	202,26
	1915,6	202,16	203,83	1915,6	202,16	203,83	1904,0375	200,94	202,60
19/9/2003	1915,6	199,55	200,69	1918,3	199,83	200,97	1904,0375	198,34	199,47
	1915,6	201,97	201,33	1918,3	202,26	201,61	1904,0375	200,75	200,12
	1915,6	202,70	204,20	1918,3	202,99	204,49	1904,0375	201,48	202,97
moyenne		199,14	199,81		198,52	199,19		198,51	199,18
écart-type		1,96	2,36		2,74	3,08		1,45	2,02

Tableau 16 : Essais de reproductibilité sur la bouteille n°14419 (Nouvelle pompe - septembre 2003)

Ces résultats sont représentés sur le graphe ci-après.



Graphe 8 : Représentation graphique des essais de reproductibilité menés sur la bouteille n°14419 (Nouvelle pompe - septembre 2003)

En utilisant un mélange gazeux de référence généré par perméation avec la balance à suspension électromagnétique, il y a une meilleure concordance entre les concentrations mesurées pour la bouteille n°14419 par les deux analyseurs (écart inférieur à 1.10^{-9} mol/mol).

Les résultats montrent toutefois une légère augmentation de la valeur de la concentration (peut être due à la baisse de pression dans la bouteille).

On remarque également que l'écart-type des concentrations mesurées en utilisant le débit massique du tube à perméation du matin (Dm avant) est plus faible que celui obtenu avec le débit massique du jour (Dm après) : les mesures sont donc plus reproductibles en utilisant le débit massique du tube à perméation du matin (Dm avant) que le débit massique du jour (Dm après).

2.6. CONCLUSIONS

L'analyseur LMA-3D présente les avantages suivants :

- C'est un analyseur spécifique de NO_2 ,
- Il permet d'analyser directement le NO_2 sans passer par un four de conversion comme les analyseurs classiques (42C de TEI, AC32M d'Environnement SA...),
- Vu son principe, les mesures de NO_2 sont directement reliées à l'étalon de référence NO_2 , à savoir la perméation (et non plus à l'étalon de référence NO lorsqu'on utilise les analyseurs classiques).

Toutefois, de nombreux essais ont dû être effectués pour optimiser le fonctionnement de l'analyseur LMA-3D et notamment pour obtenir une bonne régulation du débit à l'intérieur de l'analyseur.

Les améliorations ont consisté à ne plus utiliser la pompe interne de l'analyseur LMA-3D et à la remplacer par une pompe péristaltique externe.

D'après les résultats obtenus avec la pompe péristaltique externe, la réponse de l'analyseur LMA-3D est répétable, reproductible, linéaire dans la gamme $0,4-2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et non linéaire dans la gamme $2-400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

De plus, les derniers essais effectués montrent que lorsqu'on utilise un mélange gazeux de référence généré par perméation avec la balance à suspension électromagnétique comme étalon de référence, les concentrations mesurées pour un mélange gazeux en bouteille de NO_2 dans l'air avec un analyseur classique (42C de TEI) et avec l'analyseur LMA-3D ne sont pas significativement différentes (écart inférieur à $1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol).

Les procédures d'étalonnage des mélanges gazeux de NO_2 avec l'analyseur LMA-3D sont en cours d'écriture.

Lorsque ce travail sera complètement finalisé, cet analyseur remplacera les analyseurs classiques utilisés jusqu'à présent afin d'offrir une meilleure qualité d'étalonnage des mélanges gazeux NO_2 .

3. ETUDE DE LA PESEE DES TUBES A PERMEATION AVEC LA BALANCE A SUSPENSION ELECTROMAGNETIQUE

3.1. INTRODUCTION

Les étalons de référence développés au Laboratoire National d'Essais dans le cadre du LCSQA pour des composés comme le dioxyde de soufre (SO_2) et le dioxyde d'azote (NO_2) font appel à la méthode par perméation en phase gazeuse.

Les tubes à perméation sont maintenus à température constante dans un bain thermostaté à $30,00^\circ\text{C}$ et constamment balayés en gaz sec (Azote).

Actuellement, la perte de masse des tubes à perméation en fonction du temps est déterminée par pesée mensuelle à l'aide d'une balance de précision.

Afin d'effectuer ces pesées, les tubes à perméation sont retirés du banc de perméation et pesés dans les conditions ambiantes du laboratoire (pression, humidité, température).

A chaque pesée, les tubes à perméation subissent des chocs de température et peuvent être soumis à des réactions parasites dues à l'environnement (humidité).

Les résultats des pesées montrent que le débit des tubes à perméation n'est pas forcément stable dans le temps : en effet, une décroissance plus ou moins importante du débit de perméation peut être observée. De plus, cette décroissance peut ne pas être linéaire en fonction du temps.

La détermination mensuelle du débit de perméation engendre donc une erreur, car le débit de perméation utilisé pour générer des mélanges gazeux de référence est le débit calculé du mois précédent et non le débit réel du tube à perméation au moment de la génération du mélange gazeux de référence.

De plus, les chocs de température auxquels sont soumis les tubes à perméation lors de leur pesée peut générer une erreur de justesse supplémentaire.

Afin d'éliminer ces problèmes, le LNE s'est équipé de deux systèmes de pesées des tubes à perméation par balances à suspension électromagnétique.

Ces systèmes permettent de peser un tube à perméation dans une cellule en verre régulée en température, hygrométrie et pression sur une période de l'ordre de 24 heures tout en générant un mélange gazeux de référence.

Ce rapport résume les essais menés pour optimiser le fonctionnement des balances à suspension électromagnétique.

3.2. PRINCIPE

3.2.1. Schéma

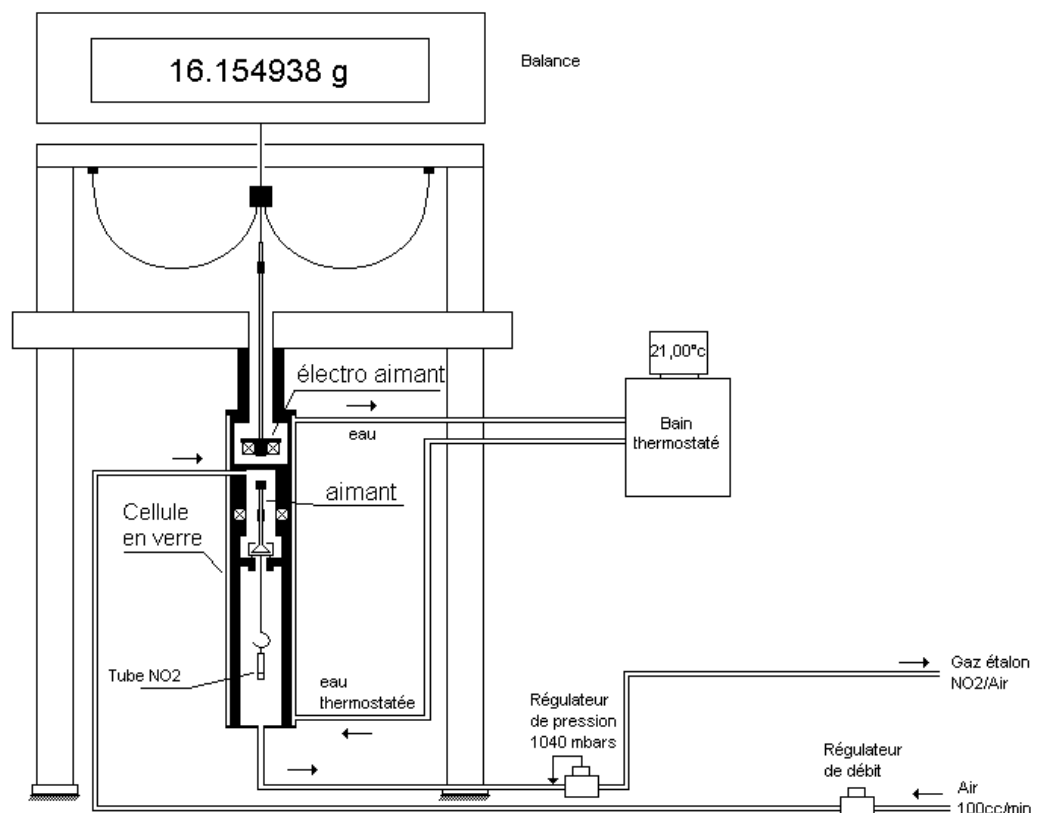


Figure 2 : Schéma de la balance à suspension électromagnétique

3.2.1. Description du système de pesée

3.2.2.1. Balances

Deux systèmes de pesée par suspension électromagnétique sont actuellement en service au LNE.

Un système est dédié à la pesée d'un tube à perméation SO₂ et un autre à la pesée d'un tube à perméation NO₂.

Les balances utilisées sont :

- Ø Balance Mettler AT 20 d'une portée de 20 g et de résolution 2 µg.
- Ø Balance Sartorius CC111 d'une portée de 20 g et de résolution 1 µg.

Les deux balances disposent d'un système de compensation de poussée de l'air constitué de deux masses étalons de masses différentes mais de volume identique. Les balances sont calibrées par différence des valeurs des deux masses.

3.2.2.2. Système électromagnétique

La partie électromagnétique est constituée d'un électro-aimant, d'un aimant permanent et d'une régulation électronique.

L'électro-aimant est relié au-dessous du plateau de la balance et est positionné dans la partie supérieure de la cellule en verre, isolée du reste du système. Il est physiquement solidaire de la balance. Deux fils de platine l'alimentent en courant afin de réguler la force électromagnétique.

L'aimant permanent est positionné dans la partie régulée en température de la cellule en verre et est complètement isolé de l'électro-aimant.

Il est maintenu en suspension (pas de contact physique) par la force électromagnétique de l'électro-aimant.

Cette force est asservie par des capteurs de positions.

3.2.2.3. Cellule de mesure

La cellule de mesure est constituée d'une cellule en verre à double enveloppe permettant d'une part la circulation du fluide thermostaté (eau distillée) et d'autre part, la circulation d'un gaz de balayage (air à 99,9997 %).

Une petite cage en verre à l'intérieur de la cellule permet en fonction de la position de l'aimant (zéro ou mesure), de rendre solidaire ou non le tube à perméation de l'aimant permanent et donc de la balance.

Le tube à perméation est relié à la cage en verre par une tige rigide.

3.2.3. Régulation de la pression, de l'hygrométrie et de la température

La pression, l'hygrométrie et la température sont régulées à l'intérieur de la cellule en verre. De cette façon, la densité de l'air dans la cellule en verre est maintenue constante.

Ø Température

La cellule en verre est thermostatée par une circulation d'eau régulée en température dans un thermo-cryostat.

La température est régulée à 21°C avec une précision de plus ou moins 0,01°C.

Ø Pression

La pression du gaz balayant le tube à perméation est régulée à 1040 mbar à l'aide d'un régulateur électronique de marque BROOKS avec une résolution de 0,1 mbar.

Ø Humidité (Débit gazeux)

Le tube à perméation est constamment balayé avec un flux gazeux d'air sec ayant une pureté de 99,9997 %.

Le débit de balayage est régulé à 100 ml/min à l'aide d'un régulateur de débit massique de marque BROOKS.

3.3. FONCTIONNEMENT

3.3.1. Description des positions « zéro » et « mesure »

3.3.1.1. Position « zéro »

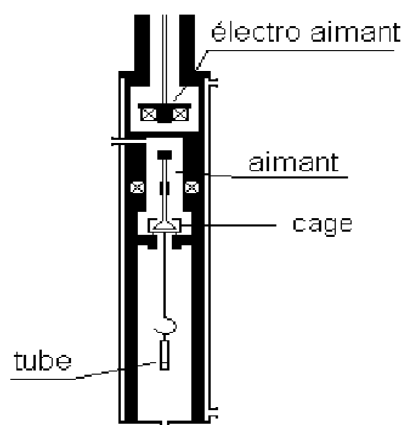


Figure 3 : Balance à suspension électromagnétique en position « zéro »

Le plateau de la balance supporte une masse étalon (Titane), l'électro-aimant et l'aimant permanent.

L'électro-aimant maintient l'aimant en suspension par l'intermédiaire d'une force électromagnétique.

Le zéro de la balance est effectué dans cette position.

3.3.1.2. Position « mesure »

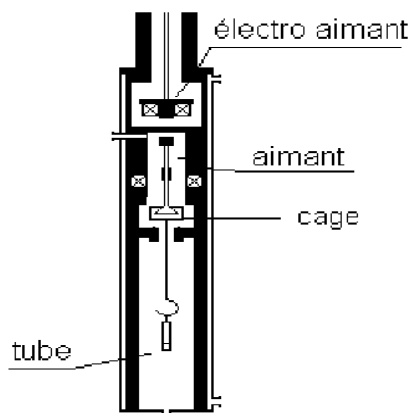


Figure 4 : Balance à suspension électromagnétique en position « mesure »

L'électro-aimant applique une force électromagnétique supplémentaire afin de maintenir l'aimant permanent en suspension dans une seconde position. Dans cette position, l'aimant permanent vient soulever la cage en verre et le tube à perméation.

Le plateau de la balance supporte alors une masse étalon, l'électro-aimant, l'aimant permanent, la cage en verre et le tube à perméation.

3.3.2. Description du calibrage

La balance dispose d'un système de calibrage interne constitué de deux étalons de masses différentes et de volume identique permettant la compensation de la poussée de l'air ambiant.

Le calibrage de la balance est basé sur la différence des valeurs des masses de ces deux étalons.

Le calibrage s'effectue en position zéro :

- dans un premier temps, un étalon en Titane est posé sur le plateau de la balance pour effectuer le zéro de la balance,
- puis, dans un deuxième temps, cette masse étalon est remplacée automatiquement par une masse étalon en Tantale de même volume mais ayant une masse différente.

3.3.3. Description des différents modes de mesures

Les systèmes de pesées à suspension électromagnétique permettent d'effectuer des pesées dans deux modes différents.

Ø Mode ponctuel

La pesée est réalisée à un temps donné de manière manuelle.

La balance est tarée en position zéro, puis calibrée avec les masses étalons.

Le tube à perméation est ensuite pesé.

Cette procédure peut être reconduite chaque jour afin de déterminer le débit de perméation du tube avant la génération du mélange gazeux de référence.

Le débit de perméation est alors égal à la différence de masse des deux pesées à 1 jour d'intervalle divisé par le temps écoulé entre les deux pesées.

Ø Mode continu

Le mode continu permet de réaliser à l'aide d'un logiciel, des pesées du tube à perméation toutes les minutes afin de visualiser en temps réel le comportement des tubes à perméation.

Le débit de perméation du tube est alors égal à la pente de la droite de régression de la masse en fonction du temps.

3.4. COMPARAISON DES DEUX MODES DE MESURE SUR UN TUBE A PERMEATION NO₂

Le débit de perméation d'un tube NO₂ est déterminé tous les jours simultanément en mode continu et en mode ponctuel.

Le tube à perméation est maintenu dans la cellule en verre à 21°C et à 1040 mbar sous un débit d'air pur.

Tube à perméation NO₂

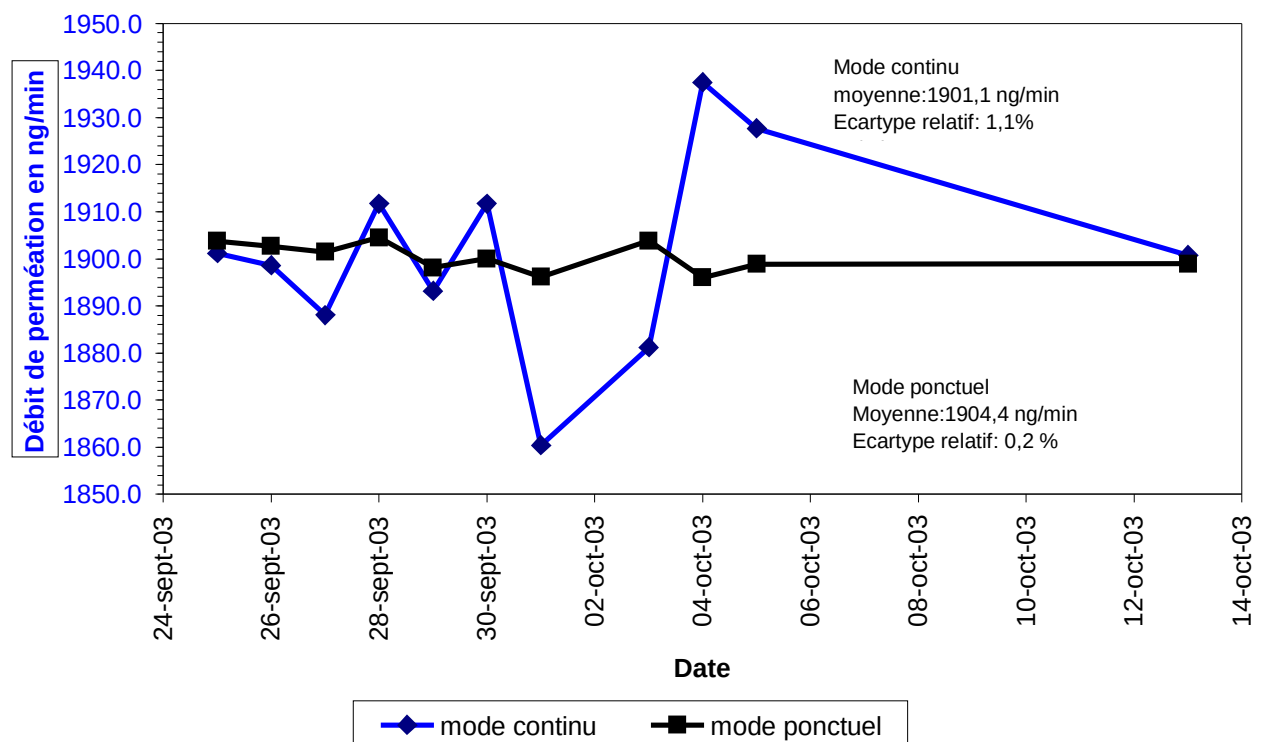


Figure 5 : Comparaison des deux modes de mesures (continu ou ponctuel) sur un tube à perméation NO₂

Les deux méthodes de détermination du débit de perméation avec la balance à suspension électromagnétique conduisent à des débits de perméation moyens tout à fait comparables (1901,1 ng/min pour le mode continu et 1904,4 ng/min pour le mode ponctuel).

Cependant, la dispersion des mesures est relativement différente d'un mode à l'autre de mesure.

En effet, les écart-types de reproductibilité des résultats obtenus en mode ponctuel sont bien inférieurs à ceux obtenus en mode continu (0,2 % en mode ponctuel pour 1,1 % en mode continu).

La différence des écart-types obtenus peut s'expliquer par le fait qu'en mode continu, les données sont corrigées informatiquement par le logiciel de pilotage de la balance. Le logiciel permettant de fonctionner en mode continu est très rigide et les différents paramètres ajustables ne sont pas forcément en adéquation avec les conditions expérimentales.

Les mesures ponctuelles seront donc à privilégier pour mesurer les débits de perméation des tubes, tandis que le mode continu pourra être utilisé pour mettre en évidence des phénomènes particuliers et rapides.

3.5. COMPORTEMENT D'UN TUBE A PERMEATION LORS DE SA MISE EN SERVICE

Un tube à perméation neuf conservé au réfrigérateur (5°C) est placé dans la cellule de mesure régulée à 21°C.

La perte de masse du tube à perméation est suivie en continu à l'aide d'un logiciel et de la balance à suspension électromagnétique Sartorius.

Le tube à perméation est pesé toutes les deux minutes pendant trois jours avec un zéro et un calibrage interne de la balance avant chaque pesée.

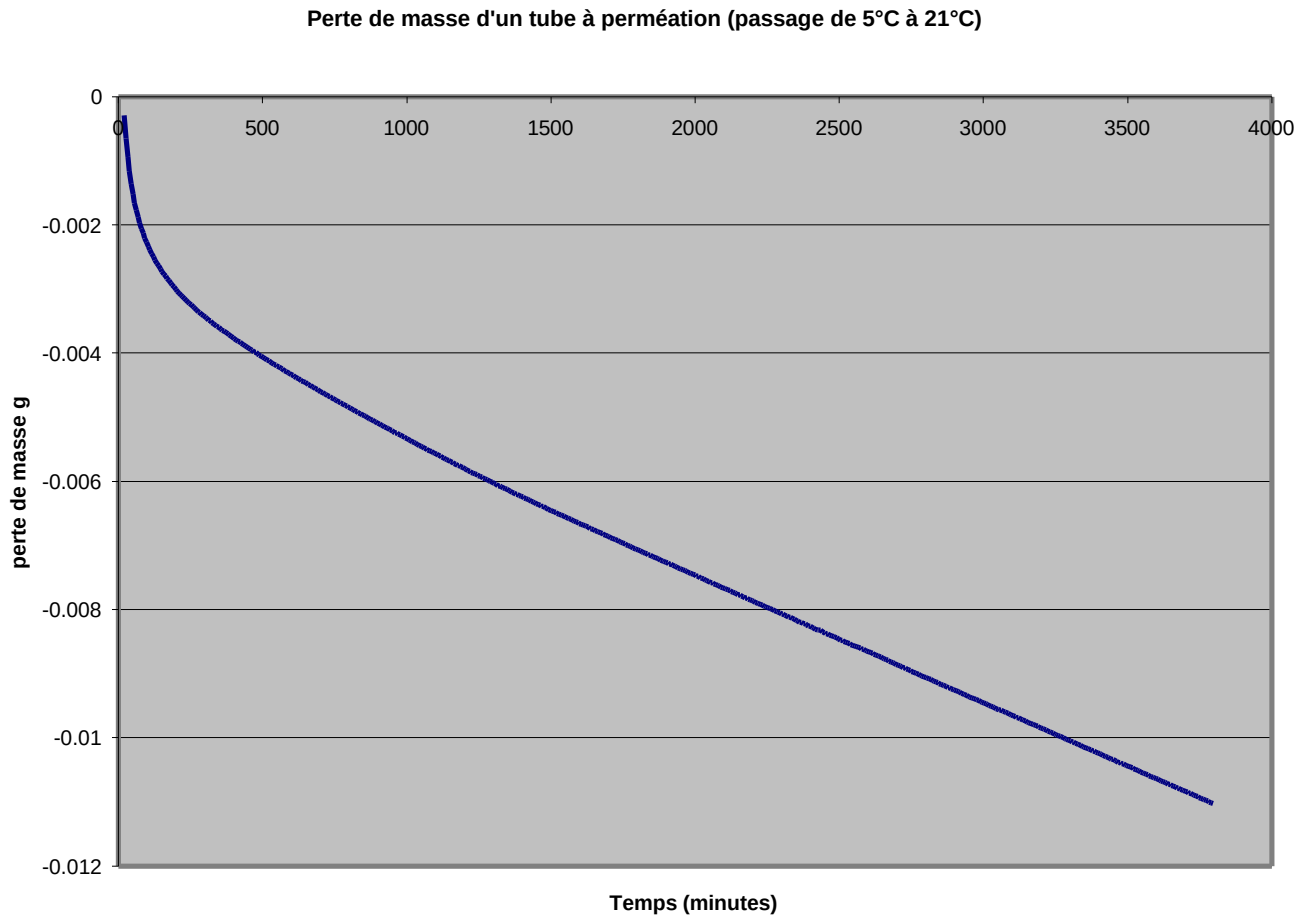


Figure 6 : Comportement d'un tube à perméation lors de sa mise en service

Cette courbe montre l'évolution du débit de perméation du tube en fonction du temps après un choc thermique.

La perte de masse du tube à perméation commence à devenir linéaire au bout de deux jours.

Cette expérience montre qu'un tube à perméation ne peut être utilisé qu'au moins deux jours après que celui-ci ait subi un choc thermique.

C'est le cas lorsque l'on effectue des pesées classiques des tubes à perméation (sortie du tube à perméation du bain thermostaté – pesée – puis, tubes à perméation replacés dans le bain thermostaté).

3.6. EVOLUTION DU DEBIT DE PERMEATION DE TUBES SO₂ ET NO₂ AU COURS DU TEMPS

Ø Tube à perméation SO₂

Le tube à perméation SO₂ est régulé en température à 21°C, en pression à 1040 mbar et est balayé avec un débit de 100 ml/min d'air pur.

Le débit de perméation du tube est déterminé tous 2 jours en mode continu avec la balance à suspension électromagnétique Mettler.

L'évolution du débit de perméation en fonction du temps est suivie sur une période de cinq mois.

Evolution dans le temps du débit de perméation d'un tube SO₂

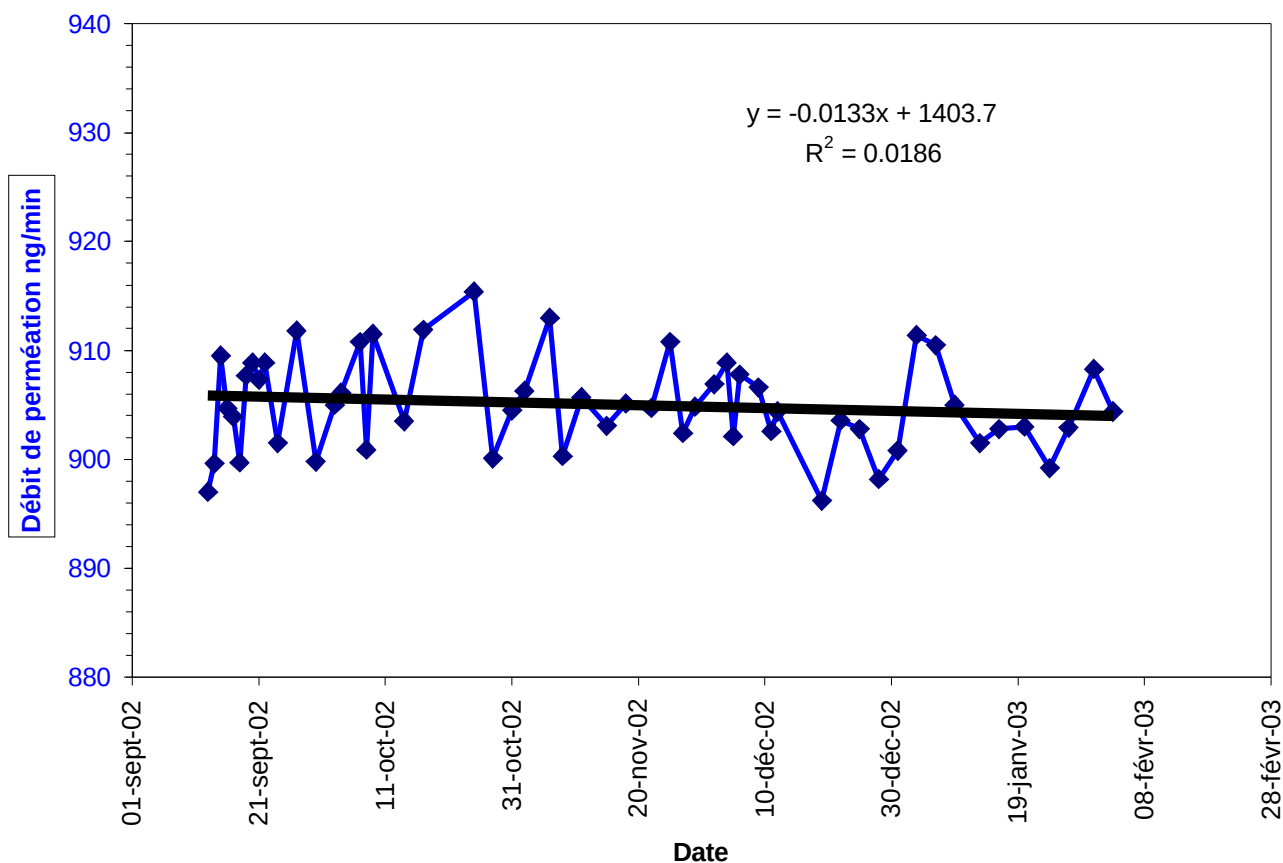


Figure 7 : Evolution du débit de perméation d'un tube SO₂ au cours du temps

Les résultats montrent une bonne stabilité du débit de perméation du tube SO₂ dans le temps.

Toutefois, une légère décroissance de l'ordre de 0,01 ng/min par jour est observée, soit une évolution de 0,3 ng/min par mois.

Cette tendance ne représentant que 0,03 % du débit de perméation du tube, elle peut donc être considérée comme négligeable.

Ø Tube à perméation NO₂

Le débit de perméation du tube NO₂ est suivi dans le temps avec la balance à suspension électromagnétique Sartorius en mode ponctuel.

Les conditions de pression, de température et de débit sont les mêmes que pour le tube à perméation SO₂.

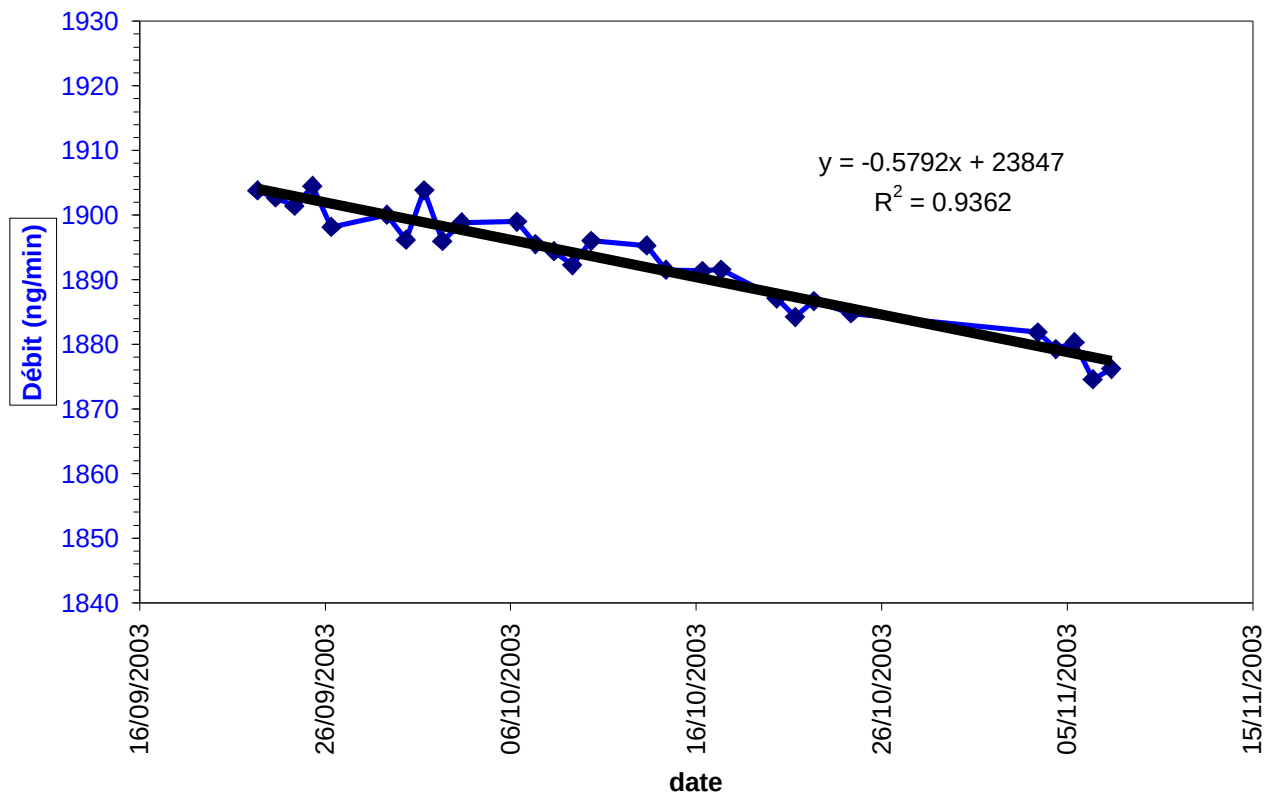
Evolution du taux de perméation d'un tube NO₂

Figure 8 : Evolution du débit de perméation d'un tube NO₂ au cours du temps

Les résultats montrent une décroissance significative du débit de perméation du tube dans le temps.

Cette évolution est de l'ordre de 0,6 ng/min par jour, soit 50 fois plus importante que celle déterminée pour le tube à perméation SO₂.

Sur une période d'un mois, **le débit de perméation diminue de 18 ng/min, soit 1% du débit de perméation.**

Cette évolution n'est pas négligeable et montre l'intérêt de l'utilisation du système à suspension électromagnétique pour la détermination du débit de perméation.

La détermination du débit de perméation avec la procédure classique de pesées des tubes à perméation (1 pesée tous les mois) aurait donc entraîné une erreur de l'ordre de 1,5 % sur la valeur du débit de perméation.

Toutefois, il est à noter que **tous les tubes à perméation NO_2 ne réagissent pas forcément de la même manière en fonction de leur fabrication, de leur vieillissement, des chocs thermiques subis et des réactions chimiques avec l'atmosphère.**

Par conséquent, **la décroissance du débit de perméation de tubes NO_2 dans le temps peut être dans certains cas moins importante, mais également encore plus importante que celle déterminée précédemment.**

3.7. COMPARAISON DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GENERES PAR DIFFERENTES METHODES DE PERMEATION

Le but était de comparer la concentration en SO_2 d'un mélange gazeux généré à partir d'un tube à perméation dont le débit a été déterminé par pesées mensuelles (système classique) à la concentration en SO_2 d'un mélange gazeux généré à partir d'un tube à perméation dont le débit a été déterminé par pesées journalières (système Balance à suspension électromagnétique - BSM).

Les essais sont réalisés selon la procédure COFRAC d'étalonnage de mélanges gazeux de SO_2 .

- Un analyseur de SO_2 par fluorescence (SF 2000G) est réglé à la concentration générée par le tube à perméation « classique »,
- Un mélange gazeux généré par perméation « BSM » est injecté dans l'analyseur de SO_2 et est analysé.

La réponse fournie par l'appareil de mesure pour le mélange gazeux généré par perméation « BSM » est comparée à la concentration théorique générée.

Cette opération est réalisée à plusieurs reprises à des jours différents.

Date	Etalonnage Perméation classique			Perméation BSM (Mettler)				
	débit ml/min	débit ng/min	Conc. théorique 10^{-9} mol/mol	débit ml/min	débit ng/min	Conc. théorique 10^{-9} mol/mol	lecture 10^{-9} mol/mol	écart %
23/06/2003	1717,25	539,911	110	2859,21	889	108,8	110	-1,1
04/07/2003	1912,17	644,935	118	2661,33	896,8	117,9	117	0,8
07/07/2003	1878,94	644,935	120	2607,43	894,7	120,1	120	0,0
08/07/2003	1878,94	644,935	80	3916,56	894,7	79,9	80	-0,1
10/07/2003	1996,65	644,935	113	2763,23	893,2	113,1	112	1,0
11/07/2003	1996,96	644,935	113	2762,14	891,6	112,9	113	-0,1

Tableau 17 : Comparaison de mélanges gazeux de référence générés par différentes méthodes de perméation

L'incertitude sur la concentration du gaz analysé (tube à perméation « BSM ») est de l'ordre de $1,8 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Les écarts de concentrations en SO_2 constatés sont de l'ordre de $1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Cet écart correspond à la résolution de l'appareil de mesure et est bien inférieur à l'incertitude sur la mesure.

Par conséquent, ***la différence entre les concentrations générées par les deux systèmes peut être considérée comme non significativement différentes.***

Cette comparaison permet de valider la méthode de détermination du débit de perméation d'un tube avec une balance à suspension électromagnétique.

Il serait intéressant dans le futur d'effectuer le même type de comparaisons à des concentrations plus importantes afin de ne pas être limité par la résolution de l'appareil de mesure.

3.8. CONCLUSION

Les avantages de ce système sont multiples :

- Il permet de peser un tube à perméation sans que celui-ci ne subisse des chocs thermiques et les agressions de l'air ambiant responsables notamment des problèmes de stabilité dans le temps des tubes à perméation NO₂.
- Le tube à perméation étant maintenu dans une atmosphère constante en température, en hygrométrie, en pression et en débit, il peut être utilisé à tous moments.
- De part la précision de la balance et la facilité pour réaliser les pesées, le débit de perméation peut être, pour un tube à perméation de l'ordre de 1000 ng/min, déterminé en 24 heures.
Cela permet de suivre journalièrement le comportement du tube à perméation et de pouvoir réagir à toute chute ou évolution rapide de son débit de perméation : ceci est une nette amélioration vis-à-vis du système classique où l'évolution du tube à perméation ne pouvait être connue que de manière mensuelle.
Une meilleure justesse sur la détermination du débit de perméation du tube est ainsi atteinte.
- Grâce au système de compensation de la poussée de l'air de la balance, les fluctuations de densité de l'air ambiant n'ont pas d'influence sur les pesées.

Au regard des résultats obtenus, les systèmes de balances à suspension électromagnétique sont maintenant opérationnels et peuvent être utilisés pour déterminer le débit de perméation d'un tube.

Les calculs d'incertitudes liés à l'utilisation de ces systèmes sont en cours de réalisation et les procédures de détermination du débit de perméation d'un tube par pesée électromagnétique sont en cours d'écriture.

Lorsque ce travail sera complètement finalisé, ces systèmes viendront remplacer les anciens systèmes afin d'offrir une meilleure qualité d'étalonnage des mélanges gazeux NO₂ et SO₂.

4. MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO

4.1. INTRODUCTION

Tout appareil de mesures doit être réglé à l'aide d'étalons, afin d'effectuer des mesures en accord avec les étalons de référence.

Ce réglage s'effectue en général à un point « zéro » et à un point « échelle ».

Le gaz utilisé pour régler les appareils à zéro doit donc être exempt de toutes traces d'impuretés du composé à mesurer (à 10^{-9} mol/mol).

Afin de pouvoir mesurer la concentration de ces composés présents à l'état de traces dans les gaz zéro, le LNE s'est équipé d'un spectromètre infrarouge à transformée de fourrier Bio Rad modèle FTS175C ayant une résolution spectrale de $0,5\text{ cm}^{-1}$.

Le détecteur est un détecteur MCT (mercure cadmium tellure) possédant une grande sensibilité dans le domaine de longueurs d'onde allant de 700 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} .

Ce spectromètre infrarouge est couplé à une cellule à gaz de 96 mètres de trajet optique, permettant de mesurer des concentrations de l'ordre de 1.10^{-9} mol/mol.

La limite de détection obtenue pour les composés SO_2 , NO_2 , CO_2 est de 1.10^{-9} mol/mol et convient tout à fait aux besoins.

Cependant, concernant le NO , la limite de détection de l'appareil est de 8.10^{-9} mol/mol au lieu des 1.10^{-9} mol/mol recherchés.

Afin d'améliorer la limite de détection du NO par infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), des tests ont été réalisés avec un autre type de détecteur, à savoir un détecteur InSb (Indium-Antimoine).

4.2. DETERMINATION DE LA LIMITE DE DETECTION DU NO AVEC LE SPECTROMETRE IRFT EQUIPE DU DETECTEUR MCT

Le détecteur MCT est de grande sensibilité dans un domaine allant de 700 cm^{-1} à 6000 cm^{-1} , ce qui permet de mesurer la majorité des gaz constituant la pollution atmosphérique (SO_2 , NO , NO_2 , CO , CO_2 , C_6H_6 , N_2O , HNO_3 ...)

4.2.1. Spectre du NO (détecteur MCT)

Le NO est identifiable par son spectre infrarouge principal, constitué de raies fines et symétriques dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 1790 cm^{-1} et 1945 cm^{-1} .

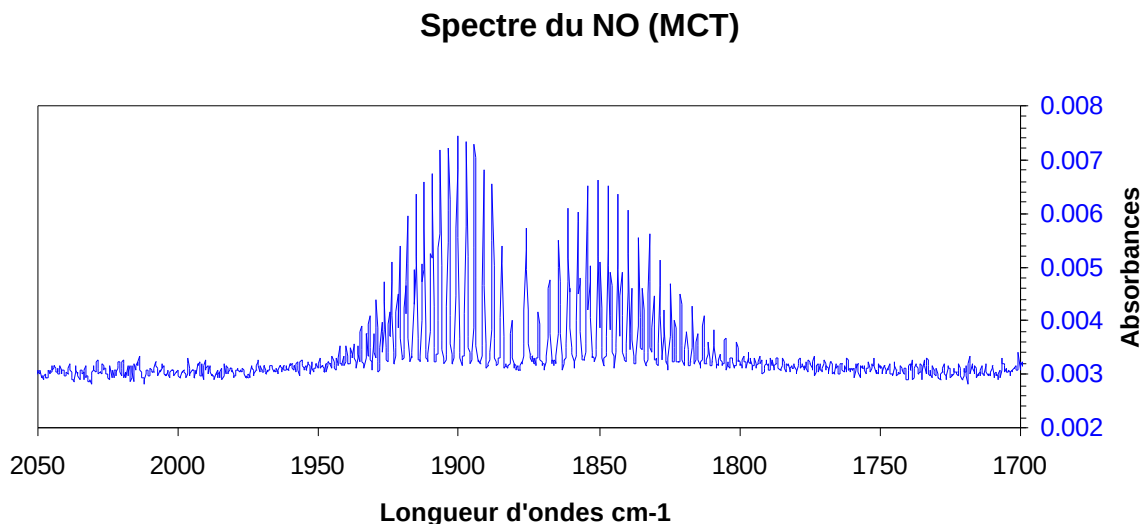


Figure 9 : Spectre infrarouge du NO dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 1790 cm^{-1} et 1945 cm^{-1} (détecteur MCT)

4.2.2. Limite de détection du NO (détecteur MCT)

La limite de détection obtenue avec un détecteur MCT et un trajet optique de 96 mètres est de 8.10^{-9} mol/mol .

Cette valeur est bien supérieure aux besoins des réseaux de mesure de la pollution atmosphérique.

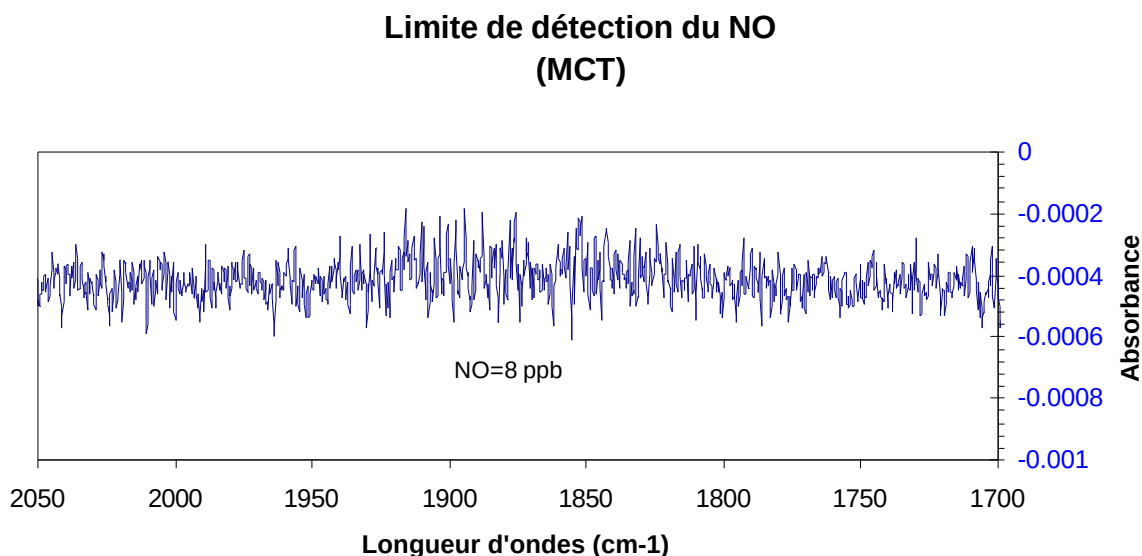


Figure 10 : Limite de détection du NO en infrarouge (détecteur MCT)

4.3. DETERMINATION DE LA LIMITE DE DETECTION DU NO AVEC LE SPECTROMETRE IRFT EQUIPE DU DETECTEUR InSb

Le détecteur InSb est de même type que le détecteur MCT, mais plus sensible dans un domaine de longueurs d'onde plus restreint.

4.3.1. Spectre du NO (détecteur InSb)

Le spectre du NO n'est pas complet, le détecteur ayant une coupure vers 1840 cm^{-1} . Il n'est donc pas possible d'obtenir le spectre entier du NO. Cela étant, la quantification de la concentration en NO est tout à fait possible sur cette partie du spectre.

Par contre, le domaine restreint de l'InSb ne permet pas de quantifier des composés comme NO_2 , SO_2 , C_6H_6 , car leur spectres sont situés dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 1800 cm^{-1} et 700 cm^{-1} .

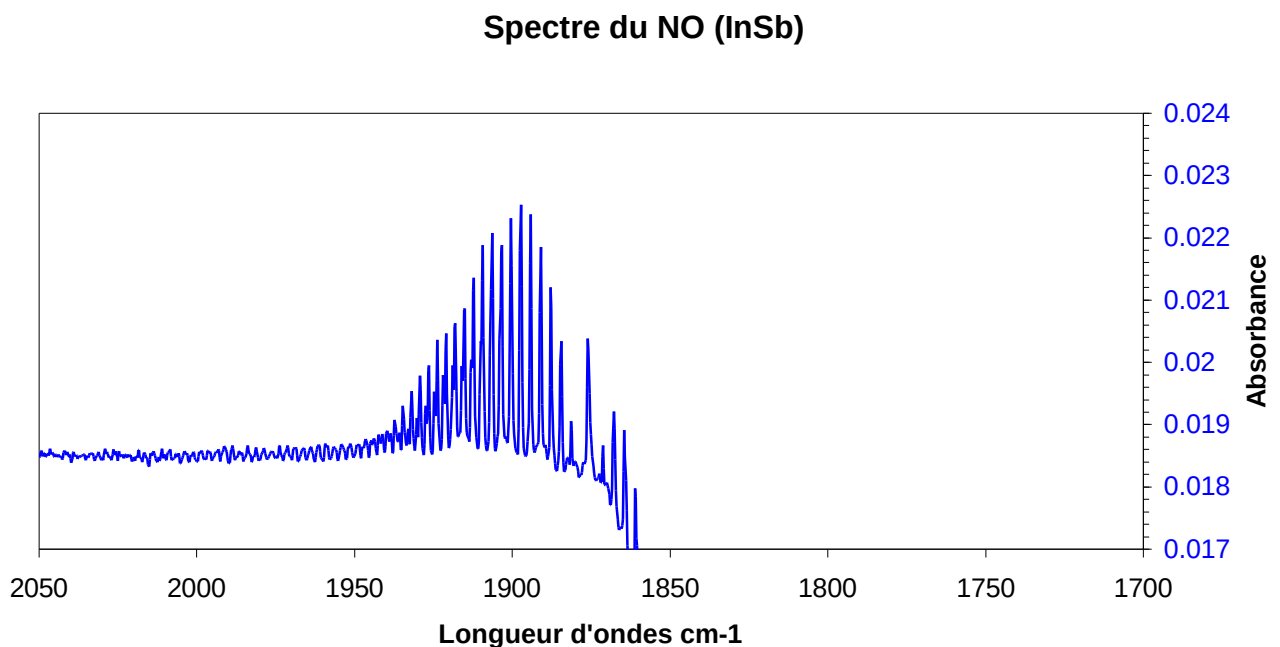


Figure 11 : Spectre infrarouge du NO dans le domaine de longueurs d'onde compris entre 1940 cm^{-1} à 1850 cm^{-1} (détecteur InSb)

4.3.2. Limite de détection du NO (détecteur InSb)

La limite de détection obtenue pour le NO avec le détecteur InSb est de l'ordre de $2\text{ à }3 \cdot 10^{-9}\text{ mol/mol}$.

Elle est donc 3 à 4 fois plus faible que celle obtenue avec le détecteur MCT, mais reste au-dessus du but fixé ($1 \cdot 10^{-9}\text{ mol/mol}$).

La limite de détection est aussi améliorée du même facteur sur d'autres composés (CO , CO_2 , N_2O , CH_4).

LIMITE DE DETECTION EN NO InSb

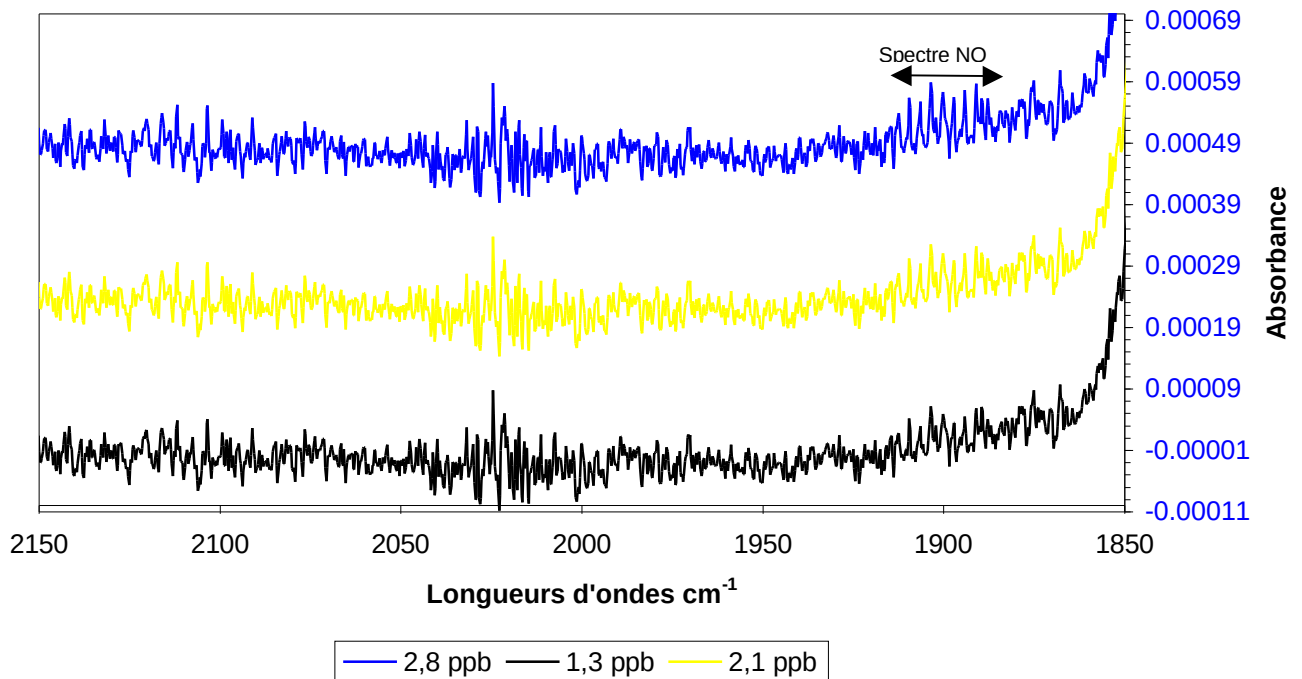


Figure 10 : Limite de détection du NO en infrarouge (détecteur InSb)

4.4. CONCLUSION

L'utilisation d'un détecteur InSb à la place du détecteur MCT avec le spectromètre infrarouge à transformée de fourrier Bio-Rad a permis de réduire la limite de détection du NO d'un facteur 3 à 4, mais ne permet pas d'obtenir une limite de détection à 1.10^{-9} mol/mol.

De plus, les composés SO₂, NO₂ et C₆H₆ ne sont plus visibles de part la coupure du détecteur InSb.

Par conséquent, avec le détecteur InSb, il n'est pas possible de quantifier l'ensemble des composés présents à l'état de traces dans les gaz zéro.

Il est à noter que le spectromètre BIO RAD utilisé ne permet pas de coupler les deux détecteurs en même temps.

Le changement de détecteur est toutefois facile à réaliser, mais engendre plusieurs jours d'inutilisation du système (refaire le vide, purge du système...).

Par conséquent, pour parvenir à quantifier l'ensemble des composés présents à l'état de traces dans les gaz zéro, il faudrait un nouveau spectromètre acceptant les deux types de détecteurs (MCT et InSb) en parallèle, et offrant également une possibilité de mise sous vide du spectromètre afin de réduire le bruit de fond.

Il serait alors peut-être possible d'arriver à une limite de détection de 1.10^{-9} mol/mol pour le NO tout en gardant les mêmes performances pour les autres composés.

5.1. ANNEXE A1

