



Développement et maintien des étalons de référence

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

DEVELOPPEMENT ET MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE

**Jérôme Couette, Fabrice Marioni, Fabien Mary, Laurent Saragoza,
Christophe Sutour, Thomas Venault, Tatiana Macé (LCSQA-LNE)**

Octobre 2015



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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDE et aux AASQA.

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
1. CONTEXTE	8
2. OBJECTIF.....	9
3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX.....	9
3.1 Objectif.....	9
3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (SO ₂ et NO ₂) ...	9
3.2.1 Description des étalons de référence	9
3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO ₂	10
3.3 Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX)	10
3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence ...	11
3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre	11
3.4.2 Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés	12
3.5 Etude de l'efficacité de filtration d'un système de filtration mobile pour la protection individuelle et collective.....	13
3.5.1 Contexte	13
3.5.2 Objectif	13
3.5.3 Présentation du dispositif de filtration	13
3.5.4 Principe.....	14
3.5.5 Montage utilisé.....	16
3.5.6 Protocoles d'essais	17
3.5.7 Réalisation des essais	19
4. AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE NO₂ PAR PERMEATION	19
4.1 Contexte	19
4.2 Objectifs	20
4.3 Rappels généraux sur la perméation en phase gazeuse.....	20
4.3.1 Schéma	20
4.3.2 Principe.....	21
4.4 Moyen actuellement utilisé	21
4.4.1 Principe de la balance à suspension électromagnétique.....	21
4.4.2 Inconvénients du système.....	22

4.5	Mise en place d'une nouvelle balance à suspension électromagnétique en acier inoxydable.....	23
4.5.1	Description du système.....	23
4.5.2	Mise en service.....	24
4.6	Résultats des premiers essais	24
4.7	Conclusion.....	25

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

La première partie de l'étude a consisté à faire une ***synthèse des actions menées pour maintenir l'ensemble des étalons de référence*** afin de pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » d'octobre 2015.

La deuxième partie a porté sur ***l'amélioration de la méthode de génération des mélanges gazeux de référence de NO₂ par perméation***.

Depuis quelques années, une chaîne de raccordement pilote des mélanges gazeux de NO₂ en bouteille des laboratoires de niveau 2 a été mise en place ; cette chaîne consiste en un étalonnage des mélanges gazeux par le LCSQA-LNE tous les 3 mois. Les résultats d'étalonnage trimestriels montrent parfois une fluctuation des concentrations déterminées sur un même mélange gazeux en bouteille, parfois imputables aux étalons de référence de NO₂.

De nouveaux analyseurs spécifiques pour la mesure directe du polluant NO₂ (analyseurs AS32M d'Environnement SA, T200UP NO-NO₂ de Teledyne...) ont été ou sont en cours de développement par les fabricants. Ces analyseurs pouvant être amenés à être déployés dans les stations de mesure, il est important d'anticiper les besoins et d'améliorer les étalons de référence NO₂ et les procédures d'étalonnage nécessaires à un raccordement fiable et robuste des étalons de NO₂ des AASQA.

Le LCSQA-LNE a donc proposé de s'intéresser de nouveau à la méthode de génération des étalons de référence de NO₂ par perméation afin d'améliorer cette méthode au vu de l'expérience acquise depuis 15 ans.

En 2015, le LNE s'est équipé d'une nouvelle balance à suspension électromagnétique en acier inoxydable électropoli permettant de déterminer le taux de perméation du tube avec une meilleure précision ; certaines modifications au niveau du software ont été nécessaires afin d'avoir une plus grande souplesse d'utilisation.

Les premiers résultats montrent une stabilité correcte, mais qui doit être encore améliorée en travaillant sur l'alignement des différentes parties du système, et en optimisant les paramètres de mesure.

Une fois ces derniers réglages optimisés, des essais seront réalisés avec un tube à perméation de dioxyde d'azote afin de suivre l'évolution de la masse du tube en fonction du temps. Des analyses en NO₂ et H₂O seront également réalisées en parallèle en sortie du système afin d'établir ou non une corrélation entre l'évolution du taux de perméation et la fraction molaire en H₂O contenue dans le mélange gazeux généré.

1. CONTEXTE

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

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

Localement, la surveillance de la qualité de l'air est confiée aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui effectuent des mesures dans l'air ambiant : ces résultats de mesure sont ensuite utilisés pour calculer des indicateurs de la qualité de l'air diffusés quotidiennement dans les médias.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. OBJECTIF

L'objectif est :

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

3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

3.1 Objectif

Dans le cadre du maintien et de l'amélioration des étalons de référence, cette étude a pour objectif de faire un point sur les actions mises en œuvre pour maintenir un bon niveau de qualité des étalons de référence.

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

3.2.1 Description des étalons de référence

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

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

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

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

3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO₂

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

Après analyse des problèmes rencontrés, il a été décidé de mettre en place une procédure de vérification hebdomadaire du débit des tubes à perméation SO₂ avant leur utilisation pour le raccordement des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2.

Cette procédure consiste à comparer un mélange gazeux généré avec un tube à perméation avec un autre mélange gazeux de référence, qui pour l'instant, est un mélange gazeux généré avec un autre tube à perméation.

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

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

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

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques "haute concentration" sont utilisés pour réaliser les étalonnages de NO, CO et BTEX prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » d'octobre 2015).

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

En 2015, le LCSQA-LNE a préparé 3 mélanges gazeux de référence par gravimétrie (cf. tableau ci-après).

Date	Référence	Concentration gravimétrique	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
02/02/2015	NO/N2 0071	NO : 10,945 $\mu\text{mol/mol}$ NO ₂ : 0,00170 $\mu\text{mol/mol}$ NO _x : 10,946 $\mu\text{mol/mol}$	0,047 $\mu\text{mol/mol}$ 0,00025 $\mu\text{mol/mol}$ 0,047 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme
06/02/2015	OMP-X/N2 0008	p-Xylène : 2,003 $\mu\text{mol/mol}$ m-Xylène : 2,038 $\mu\text{mol/mol}$ o-Xylène : 2,085 $\mu\text{mol/mol}$	0,013 $\mu\text{mol/mol}$ 0,013 $\mu\text{mol/mol}$ 0,013 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme
09/06/2015	EBen/N2 015	2,041 $\mu\text{mol/mol}$	0,025 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme

Tableau 1 : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude LCSQA-LNE « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » d'octobre 2015

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

3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre

Dans le cadre du maintien des étalons de référence et conformément à notre accréditation COFRAC, les procédures techniques prévoient l'étalonnage de certains matériels selon une périodicité déterminée.

Quelques exemples sont donnés ci-après :

- Etalonnage annuel des débitmètres Molbox/Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA,
- Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- Etalonnage annuel des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- Etalonnage annuel du capteur mesurant la pression, la température et l'humidité environnante,
- Détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NO_x tous les 6 mois...

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

3.4.2.1 Traitement des résultats bruts obtenus

Le LCSQA-LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) filtré provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

Comme les spécifications fournies par le fabricant de gaz Air Liquide notamment en CO sont relativement importantes (de l'ordre de 100 nmol/mol), il a été décidé de déterminer précisément les concentrations des impuretés majeures de l'air zéro N57 POL, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau tous les mois.

Les essais consistent à réaliser un spectre infrarouge de l'air zéro à analyser dans un domaine de nombres d'onde compris entre 500 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier.

Ce spectre est ensuite comparé à des spectres de référence des composés CO, CO₂ et H₂O afin de quantifier les concentrations de ces composés dans l'air zéro à analyser.

3.4.2.2 Vérification mensuelle de la qualité de l'azote en bouteille

Le LCSQA-LNE utilise de l'azote en bouteille de pureté 99,9999 % (N60) filtré provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

De même que pour l'air zéro N57 POL en bouteille, la qualité de l'azote N60 en bouteille est vérifiée périodiquement, en mesurant les impuretés majeures, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau.

Le principe est identique à celui décrit au paragraphe 3.4.2.1.

3.4.2.3 Vérification mensuelle de la qualité de l'air comprimé épuré

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

Par conséquent, le LCSQA-LNE a mis en place une procédure de vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro comprimé épuré.

Cette procédure consiste à comparer l'air zéro comprimé épuré à de l'air zéro N57 POL (Air Liquide) en utilisant le photomètre de référence NIST de la façon suivante :

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

Dans le cas où un écart entre les différentes concentrations, aux incertitudes près, est constaté, le filtre à particules du photomètre NIST et la cartouche de charbon actif sont mis en cause et changés, si nécessaire.

3.5 Etude de l'efficacité de filtration d'un système de filtration mobile pour la protection individuelle et collective

3.5.1 Contexte

Dans les laboratoires de métrologie des gaz, il est manipulé des composés gazeux pouvant être dangereux pour la santé qui sont généralement dans des circuits hermétiques et évacués dans des systèmes d'extraction « boas ». Mais lors de certaines manipulations, ces polluants peuvent être mis à l'air et représenter un danger pour les opérateurs effectuant les manipulations ainsi que pour les opérateurs sur des postes de travail un peu plus éloignés.

C'est pourquoi un dispositif de filtration mobile a été acquis dans le cadre du LCSQA-LNE et doit être testé pour différents composés d'intérêt afin de vérifier l'efficacité de filtration de ceux-ci.

3.5.2 Objectif

L'objectif est donc de réaliser une étude de vérification de l'efficacité de filtration concernant les composés estimés les plus à risque utilisés au laboratoire, à savoir le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les OMP-xylène, voire même les dioxydes d'azote et de soufre, le formaldéhyde et le trioxane (servant de source de formaldéhyde après conversion).

3.5.3 Présentation du dispositif de filtration

Le dispositif de filtration présenté à la figure 1 est composé de 3 éléments :

- Premier élément : le bras de prélèvement, qui est composé de 2 tuyaux autoporteurs, reliés par un élément servant également à la fixation au poste de travail et qui possède un clapet d'ouverture ou fermeture de la ligne de prélèvement. A l'extrémité du tuyau, est fixé un embout demi-dôme.
- Deuxième élément : le système d'aspiration, sur lequel est branché le tuyau souple, et sur lequel il est possible de connecter jusqu'à 3 bras de prélèvement. Le système d'aspiration doit être raccordé électriquement pour faire fonctionner le dispositif. Le débit de prélèvement du dispositif peut être ajusté à l'aide d'un variateur qui fait également office d'interrupteur et permet de faire varier la vitesse d'aspiration.
- Troisième partie : le filtre, sur lequel le système d'aspiration est connecté. Ce filtre représente la majeure partie du dispositif. L'air refoulé dans le filtre par le système d'aspiration passe au travers du filtre et est diffusé dans la pièce.

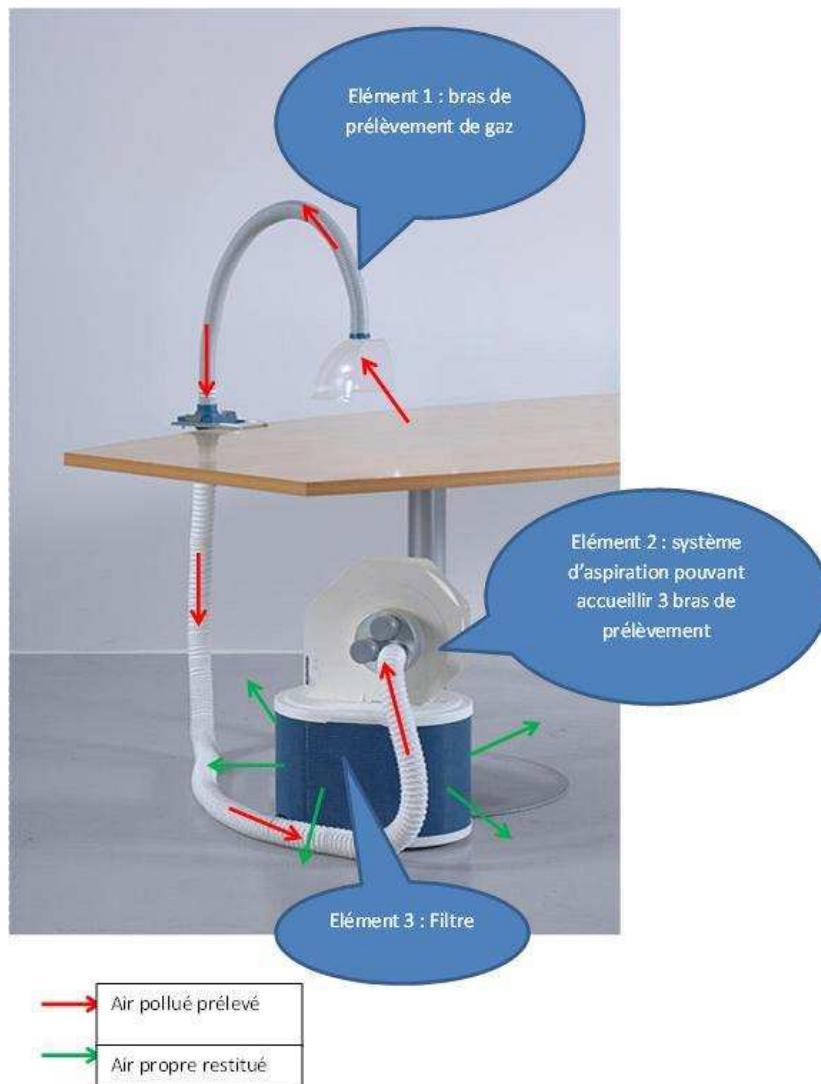


Figure 1 : Schéma du système de filtration et principe de fonctionnement

3.5.4 Principe

Afin de déterminer l'efficacité de filtration du dispositif, celui-ci est placé dans une chambre dans laquelle seront injectés les polluants à tester.

Le principe des essais pour tester chaque polluant est schématisé sur la figure 2.

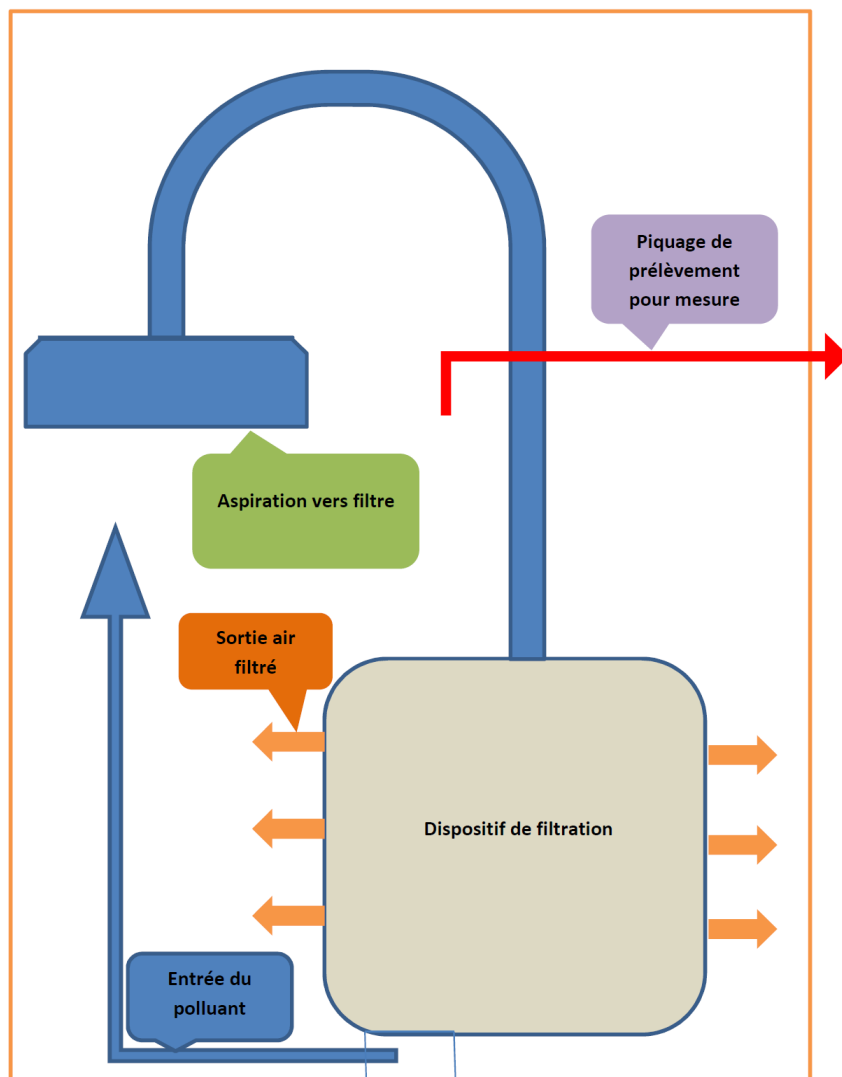


Figure 2 : Schéma de principe des tests

L'efficacité de filtration sera déterminée par la différence entre la concentration initiale dans la chambre de test représentant le palier haut (à laquelle il faudra éventuellement soustraire le blanc) et la concentration obtenue après allumage du dispositif représentant le palier bas.

$$\% \text{ filtration} = \left(1 - \frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100$$

Avec : C_i = Concentration du palier Haut

C_f = Concentration du palier final Bas

3.5.5 Montage utilisé

Le montage pour effectuer les tests est présenté sur la figure 3.



Figure 3 : Dispositif mis en situation de test dans la chambre de prélèvement a) Dispositif dans son ensemble avec la génération d'air de dilution épuré (à gauche) b) Dispositif dans la chambre de test (à droite)

La chambre dans laquelle est placé le dispositif mesure environ $\frac{1}{4}$ de m³. Ce volume est nécessaire du fait de l'encombrement du dispositif mais reste toutefois suffisamment petit pour être transporté vers chaque analyseur dédié aux polluants à tester.

La figure 3 montre que le dispositif de filtration est placé sur une table roulante avec en dessous le système de génération de l'air de dilution afin de pouvoir déplacer l'ensemble en fonction des composés à tester ; ce montage permettra de générer pendant des heures voire des nuits des concentrations en composé dans la chambre avec un débit pouvant être de 2,5 l/min environ. Le montage a été rendu hermétique afin de ne pas polluer l'environnement voisin des essais.

Pour des raisons de durée de « remplissage » de la chambre et de consommation de gaz, le gaz de dilution sera généré à partir d'un compresseur sur lequel sera disposé un filtre pour particules et huiles, mais également un sécheur afin de ne pas endommager le régulateur de débit qui servira à générer les concentrations cibles lors des essais.

L'entrée du polluant se fera par l'arrière de la chambre et le prélèvement pour les mesures sera situé au centre de la chambre de test.

3.5.6 Protocoles d'essais

Le but étant de déterminer l'efficacité de filtration pour les composés représentant des dangers potentiels dans le laboratoire, il faut donc générer dans la chambre dans laquelle est placé le dispositif de filtration, des concentrations en polluants qui soient significatives pour être mesurées par les différents analyseurs, et qui soient également représentatives des concentrations auxquelles peuvent être exposés dans les pires des cas les opérateurs lors des manipulations.

3.5.6.1 Composés d'intérêt et concentrations cibles

Le tableau suivant résume les essais qui seront réalisés : il reprend les différents polluants, mais aussi à quelles concentration cibles seront faites les mesures et sur quel type d'analyseur.

Les différentes concentrations à générer pour les mesures d'efficacité de filtration sont dépendantes de chaque polluant, en fonction des sources, mais également des débits de prélèvement de chaque analyseur.

Polluants	Sources des polluants	Concentration maximum en sortie de source	Concentrations générées	Analyseurs
Formaldéhyde	Tube à perméation	$\pm 7 \mu\text{mol/mol}$ avec source voisine de 900ng/min et balayage à 100ml/min	250 nmol/mol avec TUB 0096 à 2,5l/min	AERODYNE QC-TILDAS-CS
Formaldéhyde	Tube à diffusion de 1,3,5-Trioxane	$\pm 75 \mu\text{mol/mol}$ avec source voisine de 4000ng/min et balayage à 40ml/min	1 $\mu\text{mol/mol}$ TUB DIF BC140300 à 2,5 l/min	
Benzène	Mélange gazeux en bouteille	Mélange gazeux multi-constituants en bouteille à 50 $\mu\text{mol/mol}$	400 nmol/mol généré avec le mélange gazeux de NPL à 20ml/min dilué dans 2500 ml/min de débit total	Interscience CompactGC
Toluène				
Ethylbenzène				
o-Xylène				
m-Xylène				
p-Xylène				
Dioxyde d'azote	Tube à perméation	$\pm 8 \mu\text{mol/mol}$ avec source voisine de 1640ng/min et balayage à 100ml/min	400 nmol/mol avec TUB 0104 dans 2000 ml/min de débit total	Thermo 42i
Dioxyde de soufre	Tube à perméation	$\pm 4 \mu\text{mol/mol}$ avec source voisine de 1120ng/min et balayage à 100ml/min	400 nmol/mol avec TUB 0079 dans 1000 ml/min de débit total	Thermo 43C Trace Level

Tableau 2 : Résumé des composés d'intérêt et des concentrations cibles

3.5.6.2 Protocole de mesure des concentrations des composés BTEX, du SO₂ et du NO₂

Le même protocole de mesure décrit ci-après sera mis en œuvre pour chacun des composés (BTEX, SO₂ et NO₂).

L'analyseur dédié à la mesure des composés (BTEX, SO₂ ou NO₂) sera branché sur le piquage de prélèvement de la chambre et le gaz de dilution sera injecté dans la chambre à un débit nominal de 2,5 l/min.

Pour ces essais de mesure d'efficacité de filtration, il faut s'assurer que le dispositif ne génère pas lui-même ces composés, d'une part lorsque le système de filtration est arrêté et d'autre part, lorsqu'il est en fonctionnement.

Des mesures seront donc tout d'abord effectuées avec le système de filtration arrêté placé dans la chambre (zéro). Puis, le système de filtration sera mis en fonctionnement et les mesures obtenues seront comparées à la celles précédemment réalisées afin de valider le zéro et le fait que le dispositif ne génère pas de BTEX, SO₂ ou NO₂.

Par la suite, il faudra que l'atmosphère de la chambre atteigne une concentration voisine de 400 nmol/mol de BTEX, SO₂ ou NO₂ qui sera générée soit par dilution dynamique d'un mélange gazeux haute concentration en bouteille pour les BTEX, soit par perméation pour le SO₂ ou le NO₂. Au vu du volume de la chambre, un temps de stabilisation de la concentration dans la chambre d'une nuit sera nécessaire. Après ce temps d'attente, il conviendra de contrôler le niveau de la concentration et sa stabilité.

Puis, le système de filtration sera mis en fonctionnement et l'évolution de la concentration du composé sera mesurée en continu, tout en continuant de générer la concentration de 400 nmol/mol de BTEX, SO₂ ou NO₂.

Il sera ensuite déterminé le pourcentage de filtration et le temps associé.

3.5.6.3 Protocole de mesures des concentrations des composés Formaldéhyde et 1,3,5-Trioxane

Le même mode opératoire que celui décrit au paragraphe 3.5.6.2 sera suivi, mais avec des concentrations différentes, à savoir :

- 250 nmol/mol en formaldéhyde générée par perméation,
- 1 µmol/mol de 1,3,5-trioxane générée avec un tube à diffusion par le biais d'un four de conversion.

3.5.7 Réalisation des essais

Les essais seront effectués en 2016.

4. AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE NO₂ PAR PERMEATION

4.1 Contexte

Depuis quelques années, une chaîne de raccordement pilote des mélanges gazeux de NO₂ en bouteille des laboratoires de niveau 2 a été mise en place ; cette chaîne consiste en un étalonnage des mélanges gazeux par le LCSQA-LNE tous les 3 mois. Les résultats d'étalonnage trimestriels montrent parfois une fluctuation des concentrations déterminées sur un même mélange gazeux en bouteille, parfois imputables aux étalons de référence de NO₂.

De nouveaux analyseurs spécifiques pour la mesure directe du polluant NO₂ (analyseurs AS32M d'Environnement SA, T200UP NO-NO₂ de Teledyne...) ont été ou sont en cours de développement par les fabricants. Ces analyseurs pouvant être amenés à être déployés dans les stations de mesure, il est important d'anticiper les besoins et d'améliorer les étalons de référence NO₂ et les procédures d'étalonnage nécessaires à un raccordement fiable et robuste des étalons de NO₂ des AASQA.

Les étalons de référence développés par le LCSQA-LNE depuis une quinzaine d'années pour le composé NO_2 sont basés sur le principe de la perméation.

4.2 Objectifs

Le LCSQA-LNE propose de s'intéresser de nouveau à la méthode de génération des étalons de référence de NO_2 par perméation afin d'améliorer cette méthode au vu de l'expérience acquise depuis 15 ans.

Un premier point d'amélioration porte sur l'acquisition d'une nouvelle balance à suspension électromagnétique en acier inoxydable électropoli permettant de déterminer le taux de perméation du tube avec une meilleure précision.

Un second point d'amélioration porte sur la détermination de la pureté de l'étalon de référence généré par perméation ; en effet, l'impureté principale est la vapeur d'eau contenue dans les tubes à perméation. Grâce aux nouveaux moyens techniques du laboratoire, il est proposé de quantifier et de suivre l'évolution de cette impureté au cours du temps.

4.3 Rappels généraux sur la perméation en phase gazeuse

4.3.1 Schéma

Un tube à perméation est un moyen de générer un mélange gazeux étalon. Le LCSQA-LNE utilise ce moyen pour la génération de gaz de référence pour le dioxyde de soufre (SO_2) et le dioxyde d'azote (NO_2).

Il est composé d'un réservoir contenant le composé pur en phase liquide et d'une membrane perméable. La membrane a le rôle le plus important, car c'est en fonction de celle-ci que se fait la perméation. En effet, le composé va traverser cette membrane en fonction de la perméabilité du matériau composant la membrane et de la température du tube.

Il est placé dans une enceinte (four ou bain) régulée en température et balayée par un flux de gaz pur et sec.

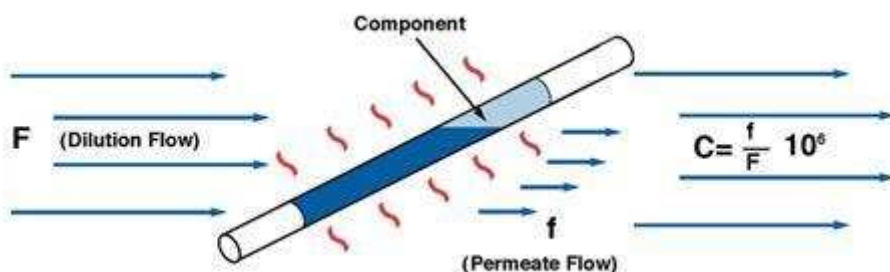


Figure 4 : Schéma d'un tube à perméation

4.3.2 Principe

Le taux de perméation (ng/min) est déterminé en calculant la perte de masse du tube en fonction du temps. Il est ainsi raccordé aux grandeurs fondamentales masse et temps, ce qui conduit à la formule générale :

$$\text{Taux de perméation} = \frac{\Delta \text{Masse}}{\Delta \text{Temps}}$$

4.4 Moyen actuellement utilisé

4.4.1 Principe de la balance à suspension électromagnétique

La figure ci-après présente le principe de fonctionnement de la balance à suspension électromagnétique.

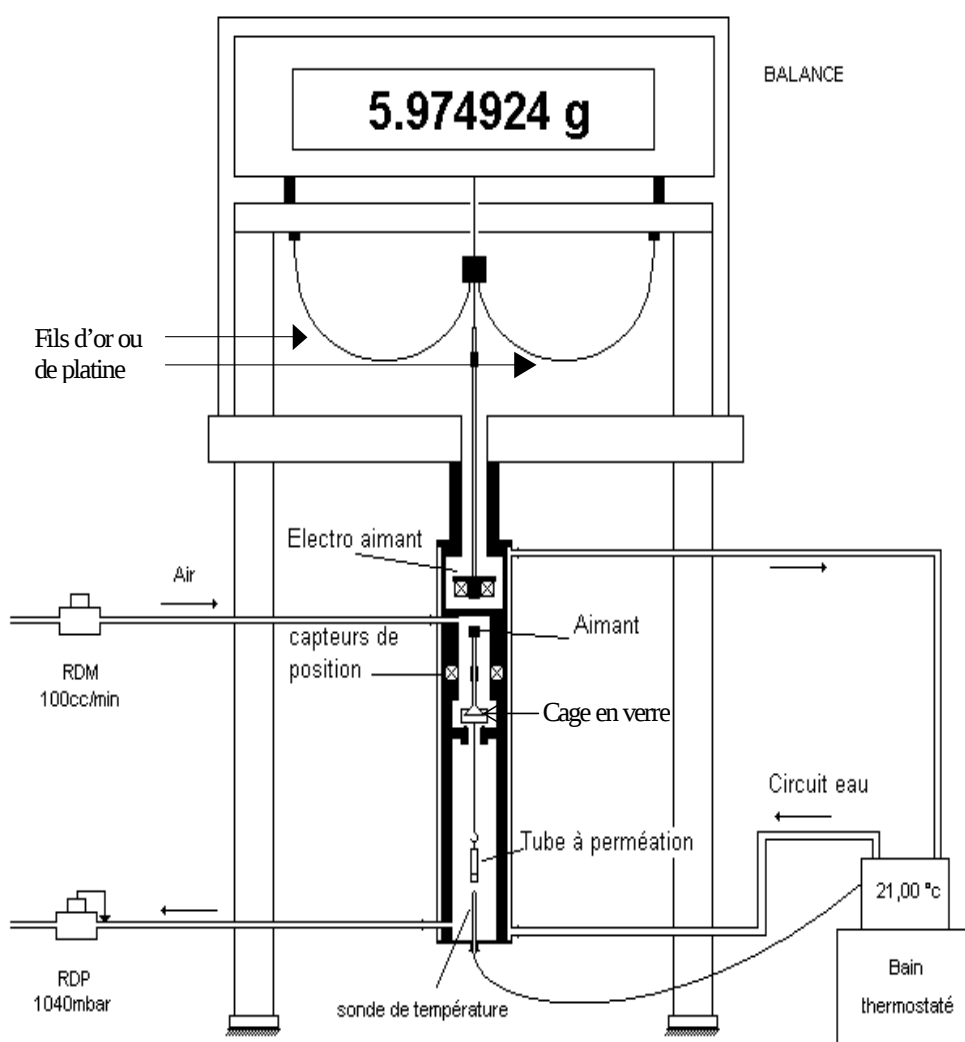


Figure 5 : Schéma de principe de la balance à suspension électromagnétique

Le système est constitué d'une balance ayant une résolution au micro gramme, reliée à un électro-aimant par le dessous de son plateau. Un aimant permanent situé à l'intérieur d'une cellule en verre est relié au tube à perméation. Grâce à la force électromagnétique, la pesée du tube peut être réalisée in situ sans sortir le tube de son environnement.

Un système automatique externe de masses étalons situé sur le plateau de la balance permet de calibrer périodiquement la balance afin de compenser les fluctuations des conditions ambiantes.

La cellule en verre et le tube à perméation sont régulés en température par la circulation d'un fluide caloporteur à 21°C (sonde PT100).

Un débit d'air régulé par un régulateur de débit massique balaie le tube à perméation en continu, maintenu à une pression de 1040 mbar par un déverseur électronique.

Ce système est très performant, car il permet de réaliser les pesées du tube in situ en comparaison des fours classiques qui eux, nécessitent de peser les tubes à perméation aux moyens de balances externes.

Tous les paramètres d'influence (température, pression, débit, poussée de l'air) sont maîtrisés assurant ainsi une stabilité du taux de perméation. Cependant, certains points sont à améliorer dans le système.

4.4.2 Inconvénients du système

Afin d'obtenir des pesées correctes, il est nécessaire d'aligner parfaitement l'aimant et l'électro-aimant afin que la levée et la dépose de l'aimant se fasse dans de bonnes conditions. La distance entre l'aimant et l'électro aimant est également très importante, car elle détermine la masse possible à « lever » : il y a donc une distance optimale à trouver pour une masse donnée. Les tubes à perméation étant pesés en continu sur les balances à suspension électromagnétique afin de déterminer leur perte de masse en fonction du temps, la masse à peser est donc en évolution constante et l'optimisation des réglages est à réinitier relativement souvent.

Ces réglages sont particulièrement difficiles à réaliser d'autant que le matériau utilisé, à savoir le verre, n'est pas propice à la réalisation de pièces parfaitement usinées.

Les connections nécessaires au gaz de balayage du tube à perméation sont des jonctions entre acier inoxydable avec raccords double bagues et verre. Ces connections sont sources de fuites et de pollution à la vapeur d'eau, ce qui peut altérer la concentration théorique générée et rendre impossible la détermination de l'impureté H₂O issue du tube.

L'utilisation d'une cellule en acier inoxydable peut pallier ces problèmes.

4.5 Mise en place d'une nouvelle balance à suspension électromagnétique en acier inoxydable

4.5.1 Description du système

Pour s'affranchir des sources d'incertitude explicitées au paragraphe 4.4.2, il a été décidé de s'équiper d'une nouvelle balance à suspension électromagnétique version « acier inoxydable ». Celle-ci a été commandée en fin d'année 2014 à la société Rubotherm et a été livrée en août 2015.

Cette nouvelle balance à suspension électromagnétique repose sur le même principe que l'ancienne, mais est de conception différente. Elle est représentée en Figure 6.



Figure 6 : Balance à suspension électromagnétique version « acier inoxydable » (Rubotherm)

Le système est constitué, d'une balance SARTORIUS ME66S ayant une résolution au μg , d'un système externe de masses étalons (correction de la poussée de l'air), d'un électro-aimant et d'un aimant permanent, d'une cellule en acier inoxydable recevant le tube à perméation et d'un bain thermostaté.

Ce système se différencie de l'ancienne version par la nature des matériaux utilisés ainsi que le type de connexions. En effet, toute la cellule de mesure est en acier inoxydable électropoli ainsi que les parties mobiles permettant de réaliser les pesées (cage et support).

Ce point est très important, car l'usinage des pièces est bien mieux maîtrisé à la fabrication, rendant le réglage du système bien plus facile (alignement, pose et dépose de l'aimant).

L'utilisation de raccords type VCR rend le système complètement étanche et donc sans contaminant provenant de l'air ambiant (vapeur d'eau, oxygène...).

Le maintien en température de la cellule en acier inoxydable dans lequel se trouve le tube à perméation est assuré par la circulation d'un fluide caloporteur régulé à 21,00°C par un bain thermostaté de la société JULABO.

Un débit d'azote ou d'air régulé à 100 ml/min et maintenu à 1040 mbar, balaie en continu l'intérieur de la cellule afin de générer le mélange gazeux de référence.

4.5.2 Mise en service

Le système a été installé fin août au LNE, et le personnel du LNE a été formé durant deux journées au montage et démontage du système ainsi qu'à l'utilisation du logiciel.

L'installation s'est déroulée sans problème, et le système a été mis en route sans rencontrer de souci particulier.

Cependant, le logiciel associé au système ne nous a pas donné entière satisfaction.

En effet, l'intervalle des mesures et le temps total de la mesure n'étaient pas paramétrables, rendant le système peu flexible.

Un autre point bloquant était lié au fait que le logiciel pilotait la consigne du bain thermostaté et qu'il n'était possible que de travailler dans ce mode de configuration. Cela était particulièrement gênant, car lorsque le système n'était pas en mesure, le logiciel coupait la régulation de température. Il est évident que lorsque le tube à perméation est inséré dans la cellule de mesure, celui-ci doit être maintenu de manière continue à température constante que l'on effectue des pesées du tube à perméation ou non.

Nos remarques ont été prises en compte par la société Rubotherm et un nouveau logiciel intégrant nos besoins a été développé et installé sur notre système au mois de septembre.

Les premiers essais ont pu ensuite être réalisés.

4.6 Résultats des premiers essais

Le système a été équipé d'un régulateur de débit massique (RDM) et d'un déverseur, permettant de balayer la cellule à un débit d'azote de 50ml/min et à une pression de 1040 mbar. La cellule est régulée à une température de 21°C.

Afin d'évaluer les performances du système, une masse « fixe » de 14 g a été placée dans la cellule de mesure et sa masse a été suivie sur une période de deux jours en effectuant un zéro de la balance toute les 3 minutes et un étalonnage de la balance toutes les 30 minutes.

La figure 7 représente l'évolution de la différence de masse observée.

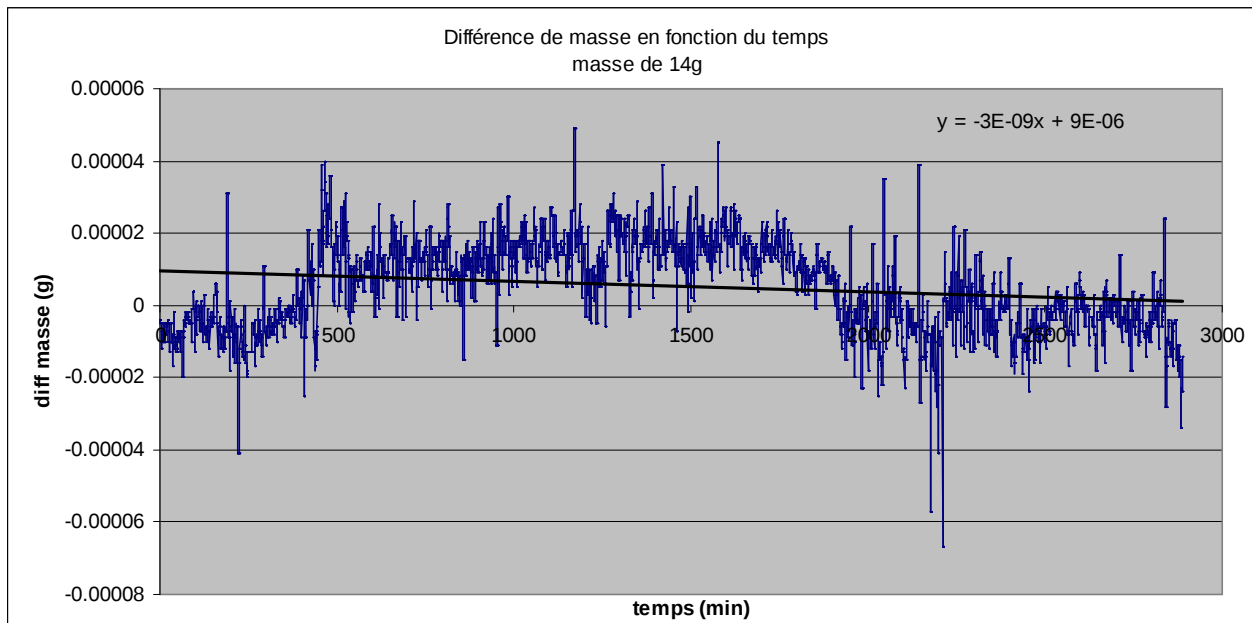


Figure 7 : Stabilité de la différence de masse sur une masse fixe de 14 g

Les premiers résultats mettent en évidence une stabilité des pesées qui représente sur deux jours une évolution de l'ordre de 3 ng/min. Cette évolution est faible au regard des taux de perméation des tubes à évaluer (500 ng/min) soit une erreur inférieure à 1% relatif, ce qui est encourageant.

Cependant, le système devrait pouvoir conduire à des résultats plus performants en termes de pesées.

De plus, certains problèmes de climatisation sont à l'origine des pics que nous pouvons observer.

Il conviendra également de travailler sur l'optimisation des réglages du système (alignement, distance de l'aimant...) et des paramètres de pesées (fréquence du zéro et de l'étalonnage de la balance, temps de stabilité...).

4.7 Conclusion

Une nouvelle balance à suspension électromagnétique de la société Rubotherm a été installée dans notre laboratoire ; certaines modifications au niveau du software ont été nécessaires afin d'avoir une plus grande souplesse d'utilisation.

Les premiers résultats montrent une stabilité correcte, mais qui doit être encore améliorée en travaillant sur l'alignement des différentes parties du système, et en optimisant les paramètres de mesure.

Une fois ces derniers réglages optimisés, des essais seront réalisés avec un tube à perméation de dioxyde d'azote afin de suivre l'évolution de la masse du tube en fonction du temps. Des analyses en NO₂ et H₂O seront également réalisées en parallèle en sortie du système afin d'établir ou non une corrélation entre l'évolution du taux de perméation et la fraction molaire en H₂O contenue dans le mélange gazeux généré.



direction et secrétariat du LCSQA

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