



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 en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE) 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

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 » de novembre 2012.

La deuxième partie a porté sur ***le développement d'un étalon et d'une méthode de référence pour raccorder les mélanges gazeux de formaldéhyde qui pourraient être ensuite utilisés par les AASQA pour régler des analyseurs placés principalement sur des sites industriels.***

La première étape réalisée en 2008 a consisté à mettre en place un banc de perméation pour pouvoir générer des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde.

La deuxième étape commencée début 2009 portait sur le développement d'une méthode de référence pour analyser des mélanges gazeux de formaldéhyde à partir des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde générés par perméation. Fin 2008, le LNE s'était équipé d'un chromatographe en phase gazeuse GC450 VARIAN comprenant un méthaneur et une détection FID. L'ensemble des essais réalisés en 2009 avec cet appareil n'avait pas permis d'arriver à une solution satisfaisante pour l'analyse du formaldéhyde à basse concentration.

Par conséquent, l'appareil avait été repris en décembre 2009 par le fabricant qui a remboursé le LNE (remboursement au prix d'achat de l'appareil).

L'objectif de l'étude menée en 2010 était de réaliser une bibliographie sur les moyens analytiques pouvant être utilisés pour faire les analyses de formaldéhyde. Les recherches bibliographiques ont montré que seul le spectromètre CW-QCL de la société Aerodyne Research présentait les performances requises en terme de répétabilité et de sensibilité. Ce spectromètre constitué d'un laser à cascade quantique permet de travailler en ondes continues (CW) à température ambiante, augmentant ainsi la précision par comparaison à des lasers pulsés. La configuration de ce spectromètre est classique : en effet, il est constitué d'un laser, d'une cellule à long trajet optique et d'un détecteur infra-rouge (MCT) refroidi par effet Peltier. Cet appareil a été acheté en septembre 2010 et a été livré en juillet 2011.

Les essais menés en 2011 ont porté sur la prise en main du nouvel appareil (CW-QCL de la société Aerodyne Research), plus complexe que les analyseurs classiques, et sur la réalisation d'essais préliminaires.

L'étude des paramètres modifiables montrait que la pression et le débit du flux gazeux dans la cellule de mesure n'avaient pas d'influence significative sur la mesure du formaldéhyde. De plus, les premiers essais avaient conduit à une répétabilité et à une reproductibilité de l'analyseur correctes.

L'étude menée en 2012 a permis de développer une méthode d'analyse du formaldéhyde dans l'air ou l'azote basée sur la mise en œuvre du spectromètre CW-QCL. La méthode développée consiste à régler ce spectromètre avec un mélange gazeux de référence de formaldéhyde généré par perméation. Une fois réglé, le mélange gazeux à analyser est injecté dans le spectromètre et sa concentration en formaldéhyde est mesurée.

Le domaine d'utilisation de la méthode d'analyse est compris entre de 7 et 50 nmol/mol, ce qui est en adéquation avec les valeurs des mesures effectuées dans l'air ambiant. L'incertitude élargie (k=2) sur les résultats d'analyse est au maximum égale à 10 % de la concentration analysée. Les composantes majoritaires de l'incertitude sont les écarts-types de répétabilité des mesures ainsi que la non linéarité de l'appareil.

Grâce à cette étude, le LCSQA-LNE est maintenant en mesure d'analyser des mélanges gazeux de formaldéhyde en bouteille ou générés par perméation et d'assurer ainsi le raccordement de mesures automatiques de formaldéhyde effectuées en air ambiant.

La troisième partie a porté sur ***l'amélioration de la méthode de génération des mélanges gazeux de référence de SO₂ par perméation***.

De récents exercices d'intercomparaisons menés au niveau international montrent des différences significatives entre des étalons préparés par méthode gravimétrique (norme ISO 6142) et des étalons préparés par perméation pour le SO₂ (ceci est également valable pour le NO₂) : les raisons des écarts observés n'ont pour l'instant pas pu être expliqués.

Le but de cette étude est donc de réexaminer la méthode de génération des étalons de référence par perméation en reprenant la procédure de pesée des tubes à perméation, en reconsidérant le calcul des débits de perméation et en y associant un nouveau calcul d'incertitude dans l'objectif d'améliorer la justesse des mesures et l'estimation des incertitudes associées.

L'étude menée en 2011 a permis d'établir un bilan critique sur la mise en œuvre actuelle des tubes à perméation comme moyen de génération de mélange gazeux étalon.

Elle montre que l'amélioration de la détermination du volume des tubes et de la régulation de la température des tubes est indispensable pour réduire les incertitudes sur les concentrations des mélanges gazeux étalons générés. D'autres facteurs d'influence même si leurs impacts sont moindres, seront également à prendre en compte dans le calcul d'incertitudes final, comme la sortie des tubes pour leur pesée.

L'étude effectuée en 2012 a permis de réaliser une bibliographie sur les différents systèmes existants et d'identifier un bain à débordement dont la régulation de température se fait au centième de degré. La mise en œuvre de ce bain à débordement permet de s'affranchir des variations de température et donc d'utiliser un tube dont la température de fonctionnement nominale est de 21°C : ceci permet de négliger l'impact lié à la sortie du tube nécessaire pour le peser afin de déterminer son taux de perméation. Par conséquent, la justesse du taux de perméation s'en trouve améliorée et les incertitudes associées diminuées.

En parallèle, le LNE a commencé en 2012 à développer de nouveaux fonds Excel pour optimiser les calculs. Actuellement, le débit de perméation et les incertitudes associées sont calculés dans des fonds de calcul séparés : ceci implique plusieurs saisies de mêmes valeurs et peut donc induire des erreurs. Par conséquent, les nouveaux fonds ont pour but de simplifier le traitement des données pour l'opérateur : en effet, les calculs du taux de perméation et des incertitudes associées seront réalisés automatiquement dans Excel et de façon simultanée, contrairement à ce qui est effectué actuellement. Avec ces fonds, par exemple, une seule saisie des pesées sera nécessaire.

L'étude sera poursuivie en 2013 pour évaluer d'autres paramètres intervenant sur la justesse de la concentration générée et compléter les essais réalisés en 2012.

La quatrième partie a porté sur ***le développement d'étalons de référence gravimétriques pour SO₂***.

Pour le composé SO₂, le LNE a commencé à développer des étalons de référence dans le cadre de la qualité de l'air dès 1991. A l'époque, le traitement des bouteilles de gaz n'était pas optimisé comme à l'heure actuelle, ce qui dans le cas du composé SO₂ qui est très réactif, avait pour conséquence un manque de stabilité des concentrations au cours du temps (diminution des concentrations en fonction du temps pouvant s'expliquer par exemple par une adsorption du SO₂ sur les parois) : de ce fait, le développement de mélanges gazeux de référence en bouteille par la méthode gravimétrique ne semblait pas adapté au composé SO₂. Pour ces raisons, le LNE s'est basé sur la méthode de la perméation pour générer des mélanges gazeux de référence de SO₂. Toutefois, d'autres laboratoires comme le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre génèrent actuellement ces mélanges gazeux de référence par dilution de mélanges gazeux gravimétriques de SO₂ en bouteille.

Le but de cette étude est donc de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol. Ceci permettra au LNE de disposer d'une seconde méthode de référence qui devrait conduire à des incertitudes plus faibles. De plus, l'avantage de disposer de 2 méthodes de référence est qu'en cas de dysfonctionnements avérés sur l'une des méthodes, il est possible de mettre tout de suite en œuvre la seconde, évitant ainsi les arrêts des étalonnages.

L'étude menée en 2011 avait pour objectif de réaliser des essais en amont de la préparation du mélange gazeux de gravimétrie de SO₂ dans l'azote. L'élément clé de la fabrication de ces

mélanges gazeux gravimétriques est le traitement de la surface interne de la bouteille de gaz avant la fabrication, car il va conditionner la stabilité de la concentration du mélange gazeux fabriqué au cours du temps. Par conséquent, l'étude menée en 2011 a porté sur la mise au point d'une procédure de traitement des bouteilles basée sur la passivation à chaud des bouteilles avec des mélanges gazeux ayant une concentration en SO_2 proche de celle du mélange gazeux gravimétrique que l'on souhaite préparer dans cette bouteille : ce traitement permet une passivation correcte de la bouteille avec peu de relargage du SO_2 et qui semble être stable dans le temps.

Les essais effectués en 2012 ont porté sur la fabrication et la validation des mélanges gazeux de SO_2 à $10 \mu\text{mol/mol}$. La première étape a porté sur la préparation de quatre mélanges gazeux de référence de SO_2 dans l'azote à $10 \mu\text{mol/mol}$ par gravimétrie : lors de la fabrication, il a été mis en œuvre la procédure de passivation développée en 2011. La fabrication de ces mélanges gazeux a nécessité la fabrication de 2 mélanges gazeux intermédiaires (à 12000 et $375 \mu\text{mol/mol}$). La seconde étape a consisté à valider la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO_2 à $10 \mu\text{mol/mol}$ dans l'azote en les comparant soit un mélange gazeux de référence du NPL, soit à des mélanges gazeux de référence générés par perméation.

Les résultats montrent un bon accord entre le mélange gazeux du NPL et les quatre mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE ; néanmoins, les écarts observés sont plus importants pour deux des quatre mélanges gazeux, ce qui n'a pas pu être expliqué à ce jour. Par contre, les essais de validation effectués par rapport à des mélanges gazeux de référence générés par perméation conduisent à des résultats beaucoup plus dispersés, ce qui s'explique par une variation du débit de perméation du tube entre 2 pesées mensuelles, par un important facteur de dilution du mélange gazeux de référence entre le débit du mélange gazeux de référence et le débit d'air (ordre de grandeur de 45) et la résolution de l'analyseur.

Concernant la détermination de la stabilité dans le temps des quatre mélanges gazeux gravimétriques, les résultats montrent que la dérive globale des concentrations en SO_2 en fonction du temps est après 6 mois de l'ordre de $-0,15\%$ par an. Ces résultats sont très encourageants, mais il est probable qu'une incertitude liée à la stabilité dans le temps des mélanges gazeux doit être considérée et ajoutée à l'incertitude sur la concentration gravimétrique. Ce point sera confirmé par les analyses qui seront réalisées au cours de l'année 2013.

En conclusion, l'étude menée en 2012 a permis de confirmer l'efficacité de la méthode de passivation développée en 2011 qui est un élément clé dans la fabrication des mélanges gazeux par gravimétrie. Les mélanges gazeux gravimétriques de SO_2 à $10 \mu\text{mol/mol}$ sont globalement en accord avec un mélange gazeux de référence du NPL et présentent des concentrations qui sont stables sur 6 mois.

En 2013, le LCSQA-LNE finalisera le développement de ces mélanges gazeux de référence (étude de leur stabilité, reproductibilité du processus de fabrication) et mettra au point la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de SO_2 des AASQA avec ces mélanges gazeux de référence.

La cinquième partie a porté sur **la détermination de la quantité d'azote dans le monoxyde d'azote (NO) pur utilisé pour fabriquer les mélanges gazeux gravimétriques.**

Pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux NO dans l'azote des AASQA, le LCSQA-LNE fabrique des mélanges gazeux de référence gravimétriques. La concentration molaire de ces mélanges gazeux est déterminée à partir des masses de NO et d'azote injectées dans la bouteille et de la composition des composés purs. Le monoxyde d'azote pur est un composé relativement instable et de pureté médiocre (99,9 % annoncée par le producteur) pour une utilisation métrologique. Il est donc nécessaire de réaliser une analyse du NO pur au moment de la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique pour déterminer la quantité des principales impuretés et en connaître la pureté globale.

L'analyse de l'azote dans le composé NO pur gazeux est actuellement réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse acheté il y a une dizaine d'années. Ce système étant vieillissant et présentant des dysfonctionnements, il convenait de le remplacer afin d'assurer la continuité de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote.

En 2012, le LCSQA-LNE a réalisé le cahier des charges de l'appareil dont le LCSQA-LNE doit s'équiper pour analyser l'azote dans le composé NO pur gazeux. L'appareil retenu est un chromatographe en phase gazeuse distribué par la société SRA.

Une méthode analytique sera ensuite développée à la réception de ce nouveau chromatographe en phase gazeuse en 2013. Cette méthode sera validée et l'incertitude associée à la détermination de la concentration d'azote dans le NO pur sera estimée.

SOMMAIRE

1.	CONTEXTE.....	1
2.	OBJECTIF	2
3.	MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX	2
3.1.	OBJECTIF	2
3.2.	MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX GENERES PAR PERMEATION (SO ₂ , NO ₂ ET BTEX)	2
3.3.	MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES (NO, CO ET BTEX)	3
3.4.	OPERATIONS DE MAINTENANCE COMMUNES A L'ENSEMBLE DES ETALONS DE REFERENCE	3
4.	DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE DU FORMALDEHYDE DANS L'AIR AMBIANT PAR QC-LASER	5
4.1.	OBJECTIF	5
4.2.	RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS.....	5
4.3.	MATERIELS UTILISES	6
4.4.	OPTIMISATION DES PARAMETRES DEFINIS EN 2011.....	9
4.5.	DESCRIPTION DE LA METHODE ANALYTIQUE RETENUE	18
4.6.	DETERMINATION DES PARAMETRES METROLOGIQUES DE LA METHODE D'ANALYSE POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES	19
4.7.	ESTIMATION DES INCERTITUDES	24
4.8.	CONCLUSION	29
5.	AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE SO₂ PAR PERMEATION.....	29
5.1.	CONTEXTE.....	29
5.2.	OBJECTIF	29
5.3.	RAPPELS GENERAUX SUR LA PERMEATION EN PHASE GAZEUSE	29
5.4.	DESCRIPTION DE LA PROCEDURE ACTUELLE DE DETERMINATION DU TAUX DE PERMEATION DU TUBE	30
5.5.	BILAN CRITIQUE SUR LA PROCEDURE ACTUELLE	34
5.6.	REALISATION D'UN MONTAGE ADAPTE POUR L'ETUDE	35
5.7.	RESULTATS OBTENUS	37
5.8.	CONCLUSION	43
5.9.	PERSPECTIVES.....	44
6.	DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR SO₂.....	45
6.1.	OBJECTIF	45
6.2.	FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO ₂ A 10 µMOL/MOL DANS L'AZOTE	46
6.3.	VALIDATION DE LA FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO ₂ A 10 µMOL/MOL DANS L'AZOTE	50
6.4.	CONCLUSION	55
7.	DETERMINATION DE LA QUANTITE D'AZOTE DANS LE MONOXYDE D'AZOTE (NO) PUR UTILISE POUR FABRIQUER LES MELANGES GAZEUX GRAVIMETRIQUES	56
7.1.	CONTEXTE.....	56
7.2.	OBJECTIF	57
7.3.	CONTRAINTES TECHNIQUES ET CHOIX DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE	57
7.4.	CARACTERISTIQUES DU FUTUR CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE	58
7.5.	CONCLUSION	58

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 :

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

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

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

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

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

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

2. OBJECTIF

L'objectif est 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.

3. MAINTIEN ET AMELIORATION 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 ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX GENERES PAR PERMEATION (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 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 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 vers 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 ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES (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 $\mu\text{mol/mol}$ à quelques centaines de $\mu\text{mol/mol}$ 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 » de novembre 2012).

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 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 2012, le LCSQA-LNE n'a préparé que 3 mélanges gazeux de référence par gravimétrie (cf. tableau ci-après), car plusieurs mélanges gazeux avaient été fabriqués en fin d'année 2011.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
14/06/2012	CO/N2 0060	500,6	1,0	Validé
04/10/2012	OMP-X/N2 0005	Benzène : 0,00002271 Toluène : 0,0000850 Ethylbenzène : 0,00360 o-xylène : 2,108 m-xylène : 2,061 p-xylène : 2,025	Benzène : 0,00000079 Toluène : 0,0000027 Ethylbenzène : 0,00015 o-xylène : 0,013 m-xylène : 0,013 p-xylène : 0,013	Validé
16/10/2012	Tol/N2 0023	Toluène : 2,0712 Benzène : 0,000219	Toluène : 0,0085 Benzène : 0,000016	Validé

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 » de novembre 2012

3.4. OPERATIONS DE MAINTENANCE COMMUNES A L'ENSEMBLE DES ETALONS DE REFERENCE

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 :

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

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

3.4.2.1. Vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro

Le LCSQA-LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) 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 en CO, CO₂ et H₂O 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) 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 :

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

4. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE DU FORMALDEHYDE DANS L'AIR AMBIANT PAR QC-LASER

4.1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est de développer et de caractériser une méthode d'analyse du formaldéhyde en mettant en œuvre le QC-Laser (CW-QCL de la société Aerodyne Research) acheté en 2011 afin de pouvoir raccorder des mélanges gazeux de formaldéhyde qui pourraient être ensuite utilisés par les AASQA pour régler des analyseurs placés principalement sur des sites industriels.

4.2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

La première étape réalisée **en 2008** a consisté à mettre en place un banc de perméation pour pouvoir générer des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde.

Le tube à perméation est pesé tous les mois pour pouvoir déterminer son taux de perméation qui est ensuite utilisé pour calculer la concentration des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde générés par perméation.

La deuxième étape commencée début 2009 portait sur le développement d'une méthode de référence pour analyser les mélanges gazeux de formaldéhyde à partir des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde générés par perméation.

Le LCSQA-LNE s'était donc équipé d'un chromatographe en phase gazeuse GC450 VARIAN comprenant un méthaniseur et une détection FID pour réaliser l'analyse du formaldéhyde. **Tout au long de l'année 2009**, de nombreux dysfonctionnements ont été observés et de nombreuses modifications ont dû être réalisées par le fabricant. Toutefois, l'ensemble des essais réalisés avec ce chromatographe n'ont pas permis d'arriver à une solution satisfaisante pour l'analyse du formaldéhyde à basse concentration et les multiples problèmes techniques rencontrés sur l'appareil n'ont pas pu être résolus par le fabricant malgré sa forte implication à vouloir les résoudre. Par conséquent, l'appareil a été repris en décembre 2009 par le fabricant qui a remboursé le LCSQA-LNE.

L'année 2010 a permis de réaliser une bibliographie sur les autres moyens analytiques pouvant être utilisés pour faire les analyses de formaldéhyde. Les recherches bibliographiques ont montré que très peu d'appareils permettent de faire des mesures à des concentrations de l'ordre de quelques nmol/mol. Seul le spectromètre CW-QCL de la société Aerodyne Research présente les performances requises en terme de répétabilité et de sensibilité : par conséquent, cet appareil a été acheté en septembre 2010 et a été livré en juillet 2011.

Les essais menés en 2011 ont porté sur la prise en main du nouvel appareil (CW-QCL de la société Aerodyne Research), plus complexe que les analyseurs classiques, et sur la réalisation d'essais préliminaires. Ils avaient pour but d'optimiser les conditions opératoires afin de mieux comprendre et de quantifier l'influence de différents paramètres sur la mesure de la concentration en formaldéhyde (fréquence et durée du zéro, débit et pression dans la cellule de mesure,...). Il a ensuite été entrepris de déterminer les caractéristiques de performance de cet appareil (limite de détection, linéarité, répétabilité, reproductibilité).

Les résultats obtenus en 2011 étaient très encourageants. L'étude des paramètres modifiables montrait que la pression et le débit du flux gazeux dans la cellule de mesure n'avaient pas d'influence significative sur la mesure du formaldéhyde. De plus, bien qu'au jour d'aujourd'hui, aucune étude de stabilité sur les tubes à perméation de formaldéhyde n'ait été entreprise, il avait été constaté que la répétabilité et la reproductibilité de l'analyseur étaient correctes. Il pouvait donc être conclu que le tube délivrait un taux de perméation relativement constant et surtout que l'analyseur était adapté à la mesure du formaldéhyde aux concentrations de l'ordre du nmol/mol, puisqu'il était suffisamment sensible pour détecter des variations de signal de l'ordre de 0,1 nmol/mol.

4.3. MATERIELS UTILISES

4.3.1. Description de l'analyseur

L'appareil développé par la société américaine Aerodyne Research est un analyseur de gaz au niveau de traces doté d'un laser à cascade quantique (QC-Laser). Cette technologie laser a l'avantage de pouvoir balayer une large gamme de longueur d'onde dans l'infrarouge. Les progrès récents permettent de travailler en ondes continues (CW) à température ambiante, augmentant ainsi la précision par comparaison à des lasers pulsés. De même, l'applicabilité des détecteurs thermoélectriques est étendue tout en éliminant totalement le besoin en azote liquide.

Le modèle qui a été acheté est le compact CWQCL-76-D doté d'un laser fonctionnant en mode continu. Le spectromètre a une configuration classique : un laser, une cellule à long trajet optique et un détecteur IR (MCT) refroidi par effet Peltier.

L'utilisation du laser à 1765 cm^{-1} permet la mesure simultanée du formaldéhyde, de l'acide formique et de l'eau. Un exemple de spectre pour le formaldéhyde pur est présenté en figure 1 et les longueurs d'onde associées aux pics sont données dans le tableau 2.

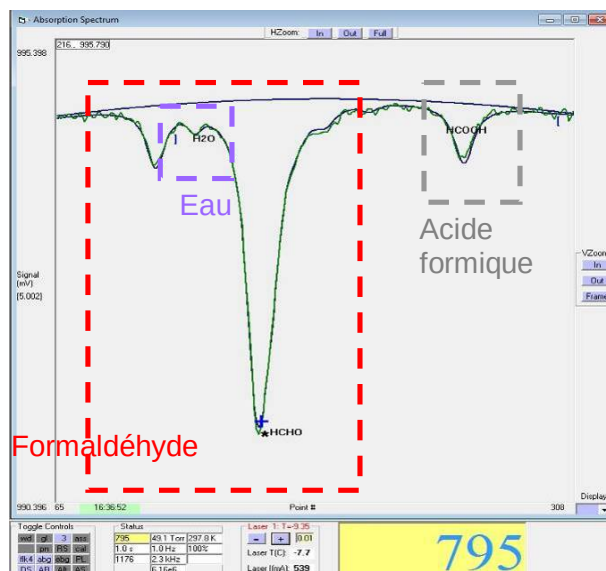


Figure 1 : Spectre d'absorption pour le formaldéhyde pur

Composé	Longueur d'onde (en cm^{-1})
H_2O	1764,700 et 1764,858
H_2CO (formaldéhyde)	1764,902
H_2COO (Acide formique)	1765,024

Tableau 2 : Longueurs d'onde de l'eau, du formaldéhyde et de l'acide formique

Le bloc optique est présenté en figure 2.

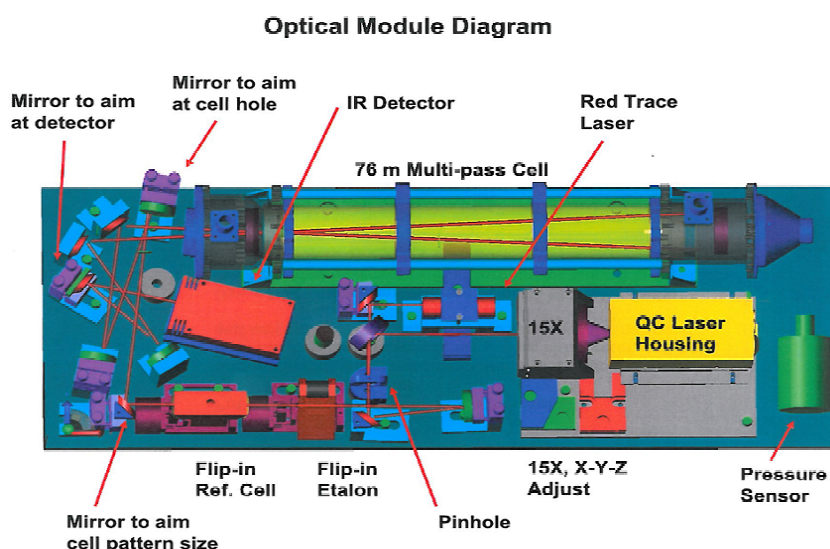


Figure 2 : Schéma de la partie optique du spectromètre CWQCL-76-D

Le laser est refroidi thermoélectriquement dans un compartiment étanche et opère en mode continu. Son faisceau est tout d'abord collecté par une paire d'objectifs 15X, puis est concentré dans un trou d'épingle. Le rayon est enfin dirigé par un jeu de miroirs à haute réflectivité ($> 99,1\%$) vers la cellule à long trajet optique. Cette cellule de type HERRIOT a une longueur de 32 cm et un volume de 0,5 L, son trajet optique est de 76 m. Son revêtement permet au rayon d'effectuer 238 trajets à l'intérieur de la cellule et ainsi de minimiser le bruit de fond du détecteur. La pression du gaz dans la cellule doit être comprise entre 30 et 60 Torr. L'utilisation d'une pompe à vide Triscoll (Varian) sans huile à 420 L/min permet d'obtenir un temps de réponse inférieur à 0,5 s. Enfin, le détecteur MCT est refroidi thermoélectriquement (effet Peltier) afin d'obtenir une meilleure sensibilité.

Une cellule de référence contenant du formaldéhyde concentré à une pression de 35 Torr bascule à une fréquence donnée sur le trajet du rayon laser. Les lignes d'absorption générées permettent de bloquer la fréquence du laser à ces lignes d'absorption spécifiques. Le basculement d'un étalon de Germanium dans le trajet optique à intervalle de temps régulier a pour but de réajuster les réglages du laser. On s'assure ainsi que les mesures sont correctement effectuées, au maximum et au minimum de l'intensité du signal électrique généré.

L'instrument est doté de deux électrovannes permettant de permuter entre le gaz de zéro et le gaz échantillon. Une mesure en absorption implique une comparaison entre trois signaux : le signal de l'air de zéro, le signal de ligne de base nu et le signal centré sur la ligne d'absorption choisie. Un fitting du signal à partir de la base HITRAN brut permet à partir des paramètres spectroscopiques de calculer la concentration du gaz échantillon. Elle est en effet déterminée par l'aire contenue sous la ligne de base à la ligne d'absorption définie, correspondant ainsi à la déviation de la lumière par rapport à la ligne de base observée en l'absence de composé. Cette dernière est elle-même corrigée automatiquement à chaque mesure en tenant compte du gaz de zéro.

4.3.2. Description du montage

Le schéma de montage utilisé pour les essais est représenté sur la figure 3.

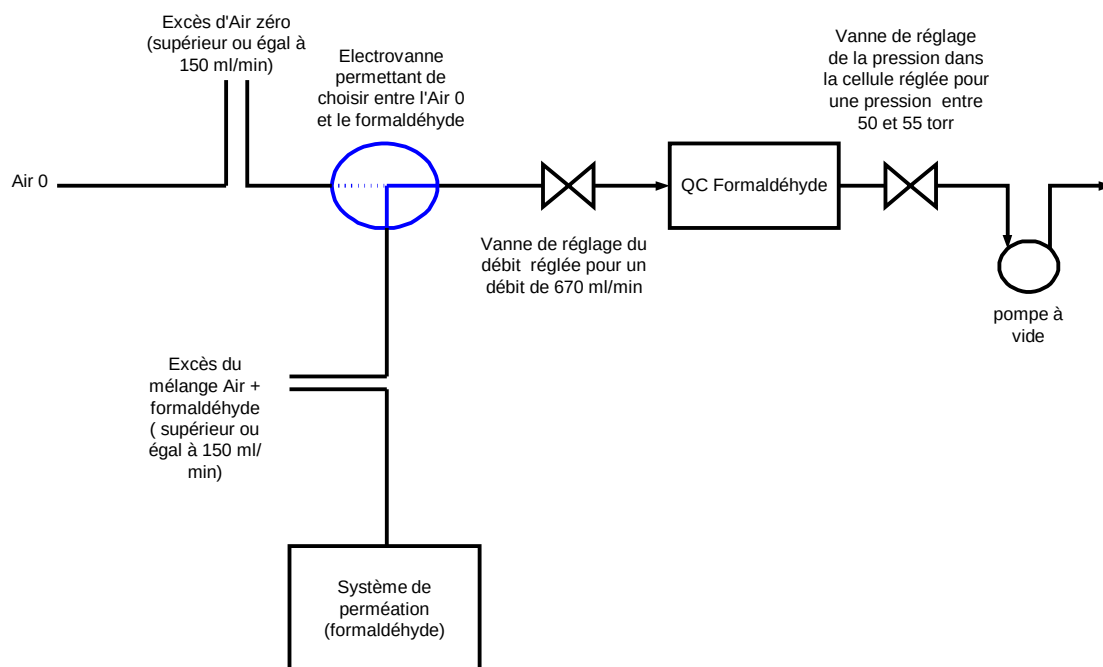


Figure 3 : Schéma de montage utilisé pour les essais

Ce schéma comprend deux mises à l'air ambiant afin d'obtenir toujours la même pression à l'entrée de la cellule de mesure du QC-Laser. Une électrovanne permet de commuter entre l'air zéro et le système à perméation (ou le gaz à titrer). Deux vannes sont installées en amont et en aval de l'appareil. La vanne en amont permet de régler le débit d'air dans la cellule de mesure. Elle est réglée de manière à obtenir un débit de 670 ml/min. La vanne en aval permet de régler également le débit en sortie de la cellule de mesure et donc la pression à l'intérieur de celle-ci. La pression est réglée entre 50 et 55 torr environ.

Ce schéma de montage reste identique lorsqu'un gaz est analysé ; dans ce cas, le système à perméation de référence est remplacé par le gaz à titrer.

4.3.3. Description du montage

La figure 4 montre le système à perméation utilisé pour générer des mélanges gazeux de référence dans le but de titrer des mélanges de gaz ayant des concentrations comprises entre 7 et 50 nmol/mol en formaldéhyde.

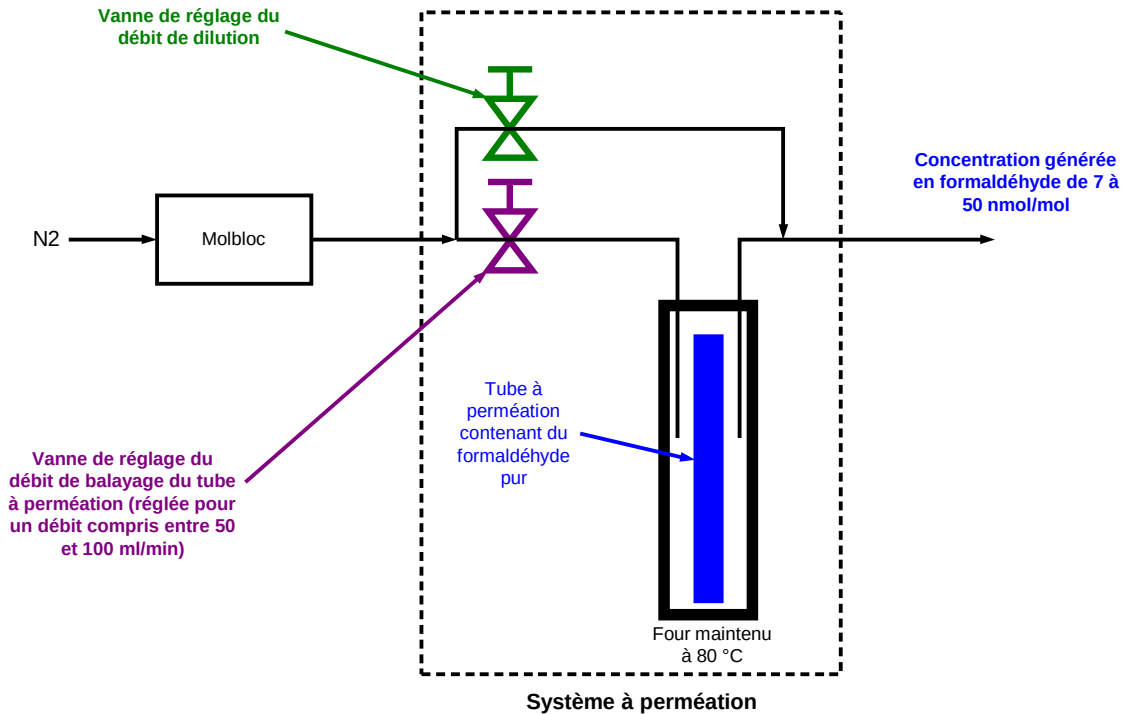


Figure 4 : Système à perméation de référence utilisé pour les essais

L'appareil utilisé est le modèle 491M-B de la marque Kin-Tek. A l'intérieur du four maintenu à 80°C se trouve un tube à perméation dont le taux de perméation (49,244 ng/min) est déterminé à partir de la perte de masse du tube en fonction du temps (pesées mensuelles). Le tube est balayé en permanence par un flux gazeux (azote ou air) de 100 ml/min. La concentration en formaldéhyde générée par le système à perméation est fonction du taux de perméation et du débit de dilution. Le débit de dilution est mesuré à l'aide d'un débitmètre de précision de type MOLBLOC et est compris entre 700 et 3600 ml/min.

4.4. OPTIMISATION DES PARAMETRES DEFINIS EN 2011

4.4.1. Introduction

Pour rappel, les paramètres optimisés en 2011 étaient les suivants :

- Fréquence de basculement de la cellule de référence : 60 s
- Fréquence et temps de passage de l'air de zéro : 120 s / 10 s
- Temps de purge dans la cellule de mesure : 15 s
- Pression dans la cellule de mesure : 50 ± 2 Torr
- Débit du gaz à travers la cellule de mesure : 1050 ± 250 mL/min

Il a été effectué une bibliographie pour déterminer la quantité de formaldéhyde présente dans l'air ambiant : celle-ci est globalement comprise entre 7 et 50 nmol/mol. Pour réaliser l'étalonnage de mélanges gazeux dans cette gamme de concentration, il est donc nécessaire de pouvoir générer des mélanges gazeux de référence par perméation ayant des concentrations allant jusqu'à 50 nmol/mol. Pour atteindre cette concentration, un débit d'aspiration dans la cellule de mesure du QC-laser de 670 ml/min est suffisant. Néanmoins, comme le débit nominal d'aspiration d'utilisation de l'appareil est de 1 L/min, il a été effectué des tests permettant de valider le choix de la nouvelle valeur du débit d'aspiration. De plus, le débit d'aspiration ayant été modifié, certains paramètres doivent être optimisés.

Cependant, la pression dans la cellule de mesure ainsi que la fréquence de basculement de la cellule de référence resteront inchangées.

Par conséquent, dans un premier temps, la dispersion des mesures est déterminée avec les paramètres d'origine afin de connaître le comportement de l'appareil pour un fonctionnement normal.

Ensuite, différents essais sont effectués en optimisant certains paramètres : les résultats obtenus sont alors comparés à ceux obtenus dans les conditions initiales.

4.4.2. Etude de la dispersion des mesures sur une journée

4.4.2.1. Principe

Le système à perméation de référence génère une concentration de l'ordre de 50 nmol/mol. Le spectromètre QC-Laser analyse la concentration en formaldéhyde générée sur une période d'une journée.

4.4.2.2. Mode opératoire

Le débit de balayage du tube de formaldéhyde est de 100 ml/min.

Le débit de gaz pompé par le spectromètre est de 670 ml/min.

Les paramètres de la méthode sont les suivants :

Ø **Fréquence et temps de passage de l'air de zéro : 300 s / 10 s**

Ø **Temps de purge de la cellule de mesure : 20 s**

Par rapport aux essais de 2011, il a été modifié la fréquence de passage de l'air zéro afin d'avoir suffisamment de mesures entre chaque background. Le temps de purge de la cellule a été également augmenté de 15 s à 20 s en raison de certains pics de concentration observés juste après le background de l'appareil.

4.4.2.3. Résultats

La figure 5 montre les résultats obtenus sur une journée. En ordonnée sont reportées les concentrations analysées en nmol/mol. Les moyennes sont calculées sur une durée d'une heure environ.

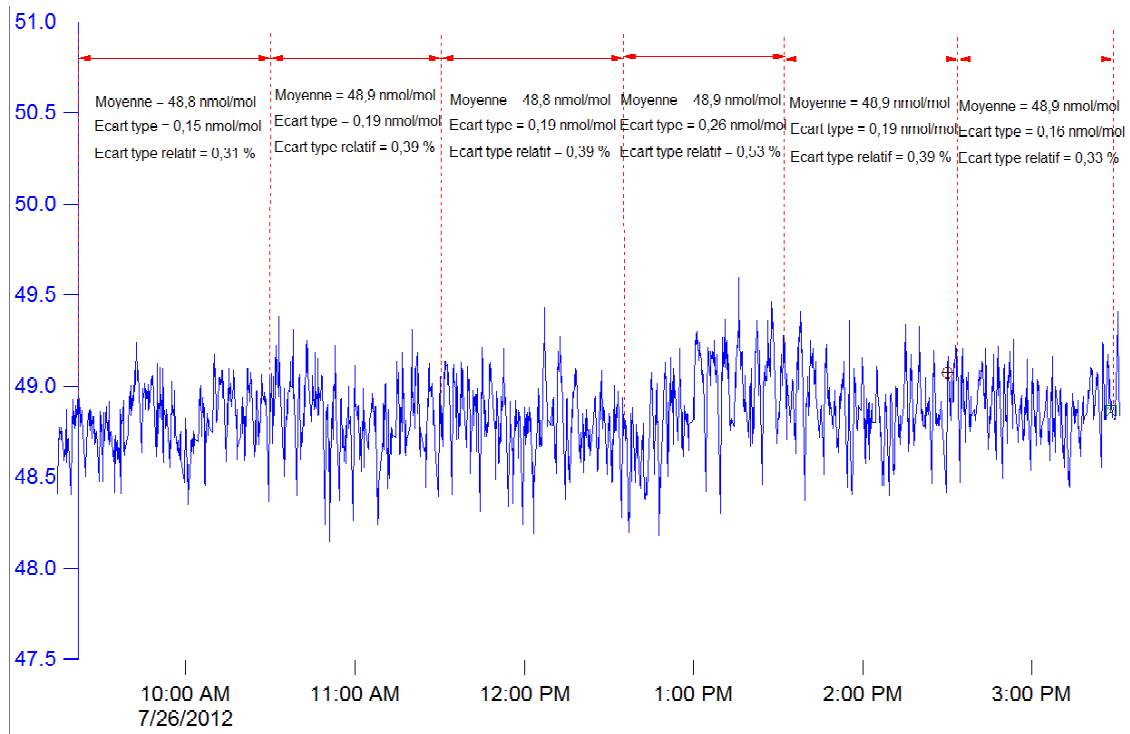


Figure 5 : Suivi de la concentration sur une journée

Les différents écarts-types obtenus sur les moyennes horaires au cours d'une journée varient de 0,31 % à 0,53 %.

4.4.2.4. Conclusion

La dispersion des mesures semble légèrement plus forte en milieu de journée, ce qui pourrait s'expliquer par un défaut de climatisation du laboratoire surtout à cette période de l'année (mois de juillet). De même, les écarts-types peuvent varier légèrement sur une journée.

Par conséquent, pour les prochains essais, il est estimé que des écarts-types des mesures inférieurs ou égaux à 0,55% ne sont pas significatifs d'un changement du fonctionnement de l'appareil suite à la modification de certains paramètres.

4.4.3 Changement du débit d'excès du gaz à analyser

4.4.3.1. Principe

Le débit d'excès du système à perméation est modifié et réglé successivement à 70, 150 et 300 ml/min afin de quantifier son influence sur la qualité des mesures (voir figure 6). La concentration générée par le système à perméation étant liée au débit de dilution et donc au débit d'excès, la concentration en formaldéhyde ne sera pas constante au cours de ce test.

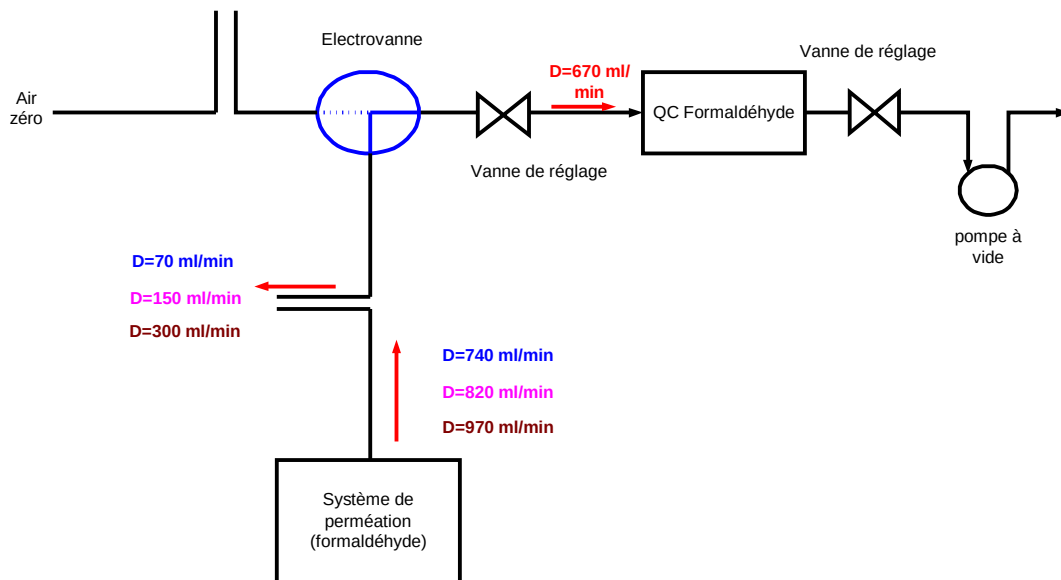


Figure 6 : Changement du débit d'excès sur le système à perméation.

4.4.3.2. Mode opératoire

Les essais sont réalisés avec les paramètres suivants :

Ø Fréquence et temps de passage de l'air de zéro : 120 s / 10 s

Ø Temps de purge de la cellule de mesure : 20 s

4.4.3.3. Résultats

Les résultats sont représentés sur la figure 7.

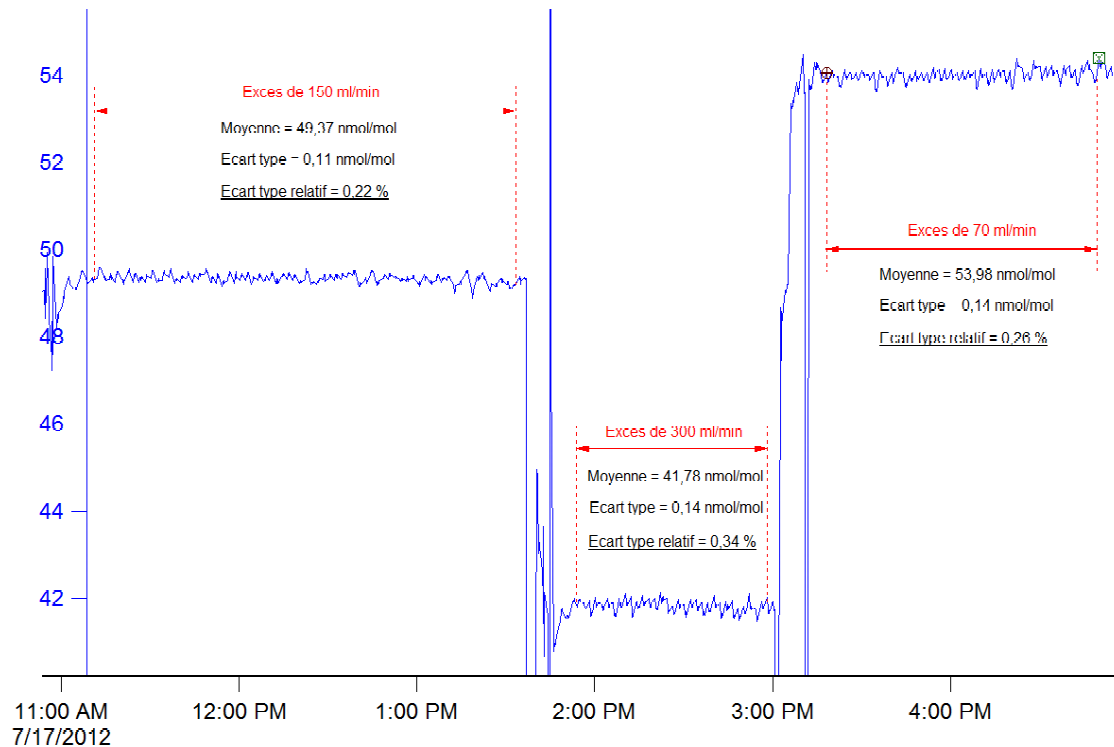


Figure 7 : Modification du débit d'excès du gaz à analyser

4.4.3.4. Conclusion

Les écarts-types obtenus pour les 3 débits d'excès testés ne sont pas significativement différents. Par conséquent, la variation du débit d'excès ne perturbe pas les mesures. Le débit d'excès du gaz à analyser sera fixé à 150 ml/min dans la procédure finalisée. Cette valeur d'excès nous permet de générer des concentrations pouvant aller jusqu'à 50 nmol/mol, ce qui est suffisant pour le domaine de mesures envisagé.

4.4.4 Changement du débit d'excès de l'air zéro

4.4.4.1. Principe

Le débit d'excès de l'air zéro est modifié et réglé successivement à 160 et 500 ml/min afin de constater ou non une influence sur l'écart-type des mesures (voir figure 8). Le débit d'excès sur la voie analyse est égal à 150 ml/min.

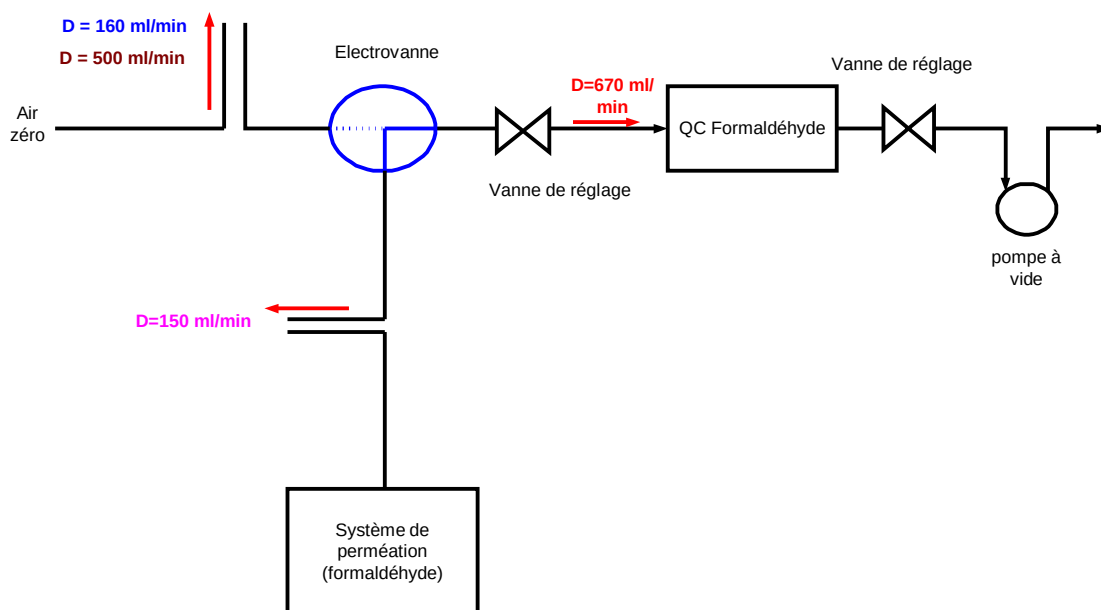


Figure 8 : Changement du débit d'excès de l'air zéro

4.4.4.2. Mode opératoire

Les essais sont réalisés avec les paramètres suivants :

Ø Fréquence et temps de passage de l'air de zéro : 120 s / 10 s

Ø Temps de purge de la cellule de mesure : 20 s

4.4.4.3. Résultats

Les résultats sont représentés sur la figure 9.

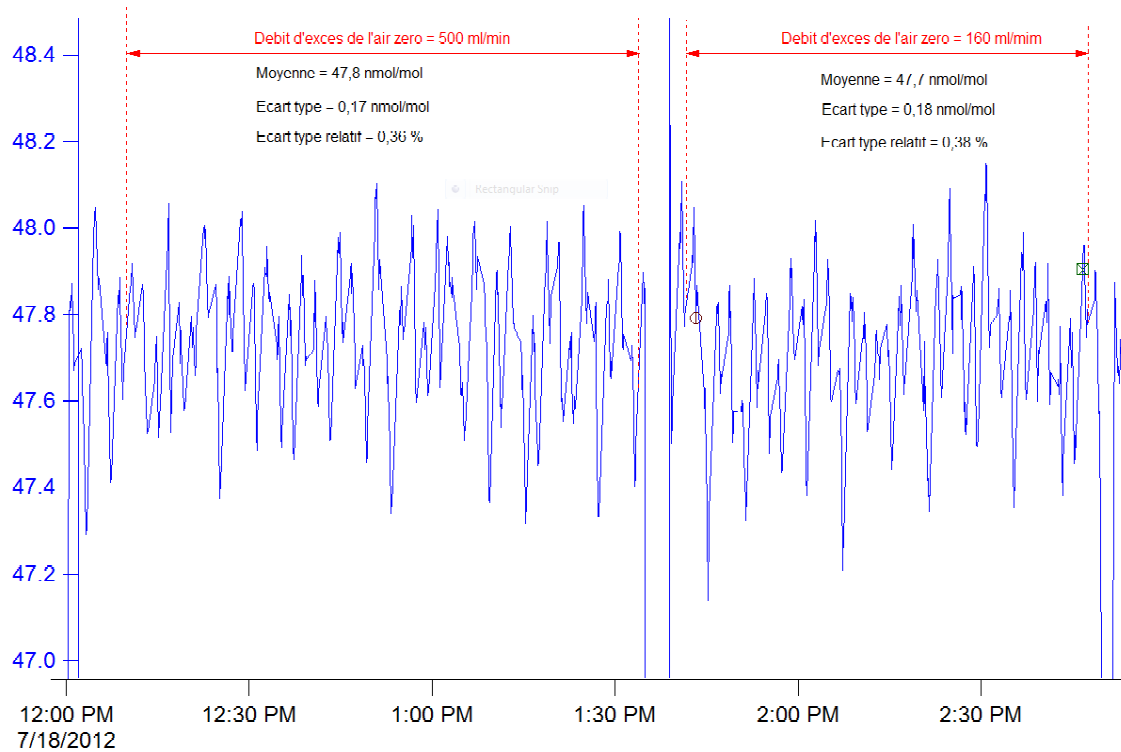


Figure 9 : Changement du débit d'excès de l'air zéro

4.4.4.4. Conclusion

Un débit d'excès de l'air zéro de 160 ml/min n'engendre pas de dégradation de l'écart-type des mesures. Celui-ci sera donc fixé entre 150 et 200 ml/min dans la procédure d'analyse.

4.4.5 Modification de la fréquence du background

4.4.5.1. Principe

La fréquence du background est modifiée à 120, 135 puis 150 secondes afin de s'assurer que celle-ci n'influe pas sur l'écart-type des mesures.

4.4.5.2. Mode opératoire

Les essais sont réalisés avec les paramètres suivants :

- Ø Fréquence de passage de l'air de zéro : Variable (120, 135 et 150 s)
- Ø Temps de passage de l'air de zéro : 10 s
- Ø Temps de purge de la cellule de mesure : 20 s

4.4.5.3. Résultats

Les résultats sont reportés sur la figure 10.

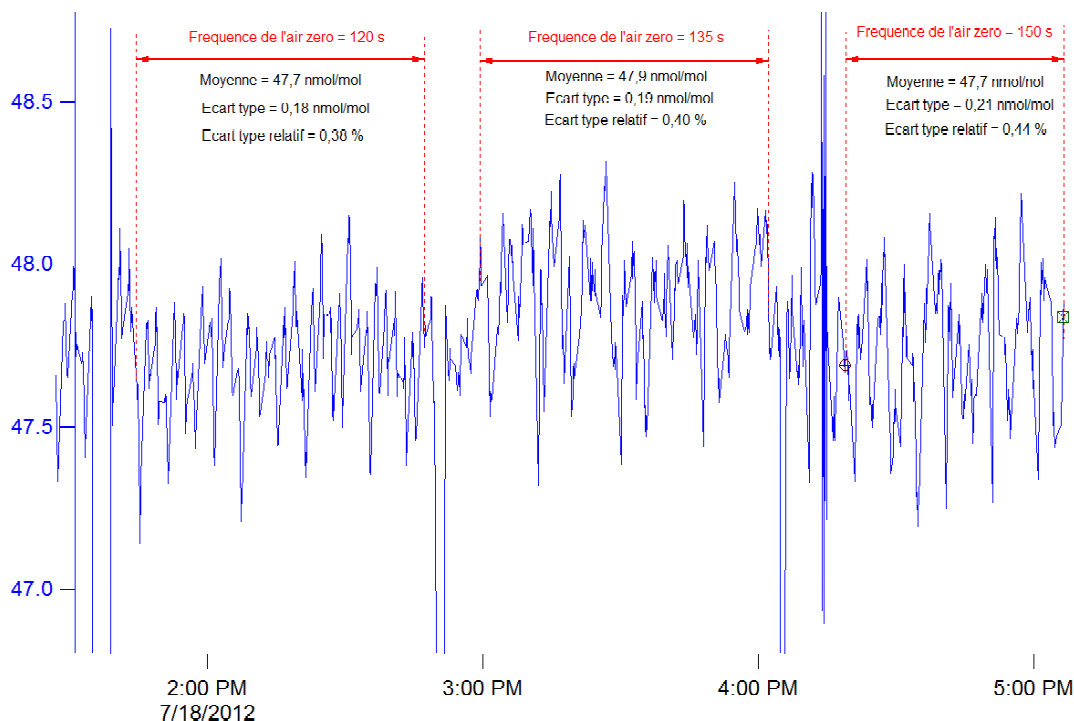


Figure 10 : Essais avec modification de la fréquence du background

4.4.5.4. Conclusion

Les résultats montrent des écarts-types compris entre 0,38 % et 0,44 % : ces écarts-types étant inférieurs à 0,55 %, la modification de la fréquence du background ne semble pas détériorer la qualité des mesures.

Comme le montre le paragraphe 4.4.2, ce paramètre peut être augmenté jusqu'à 300 s sans observer de comportement particulier de l'appareil. La fréquence du background sera donc fixée à 300 s dans la procédure finalisée afin d'obtenir suffisamment de données lorsqu'un gaz est analysé et pallier au temps d'attente avant l'acquisition de données : en effet, lorsque l'appareil bascule sur l'air zéro ou sur la cellule de référence, un temps d'attente est observé avant l'acquisition de données, ce qui diminue considérablement le nombre de valeurs disponibles pour l'utilisateur.

4.4.6 Influence du temps de purge

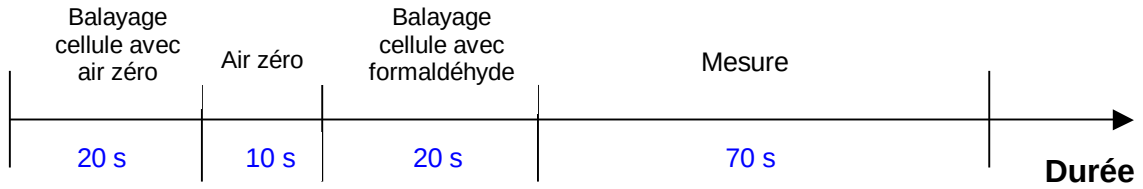
4.4.6.1. Principe

Le temps de purge de la cellule de mesure est un élément important à vérifier surtout si le débit d'aspiration de la cellule de mesure du spectromètre est plus faible qu'en 2011. En effet, la cellule de mesure risque de ne pas être purgée convenablement entre l'air zéro et le gaz à titrer. Des essais sont effectués avec des temps de purge de 20, 35 et 50 secondes.

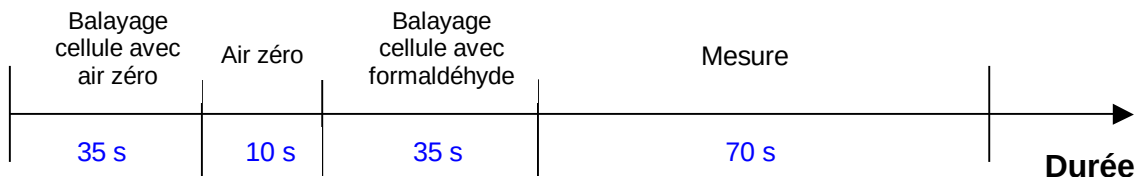
4.4.6.2. Mode opératoire

Trois cycles de mesure différents sont effectués :

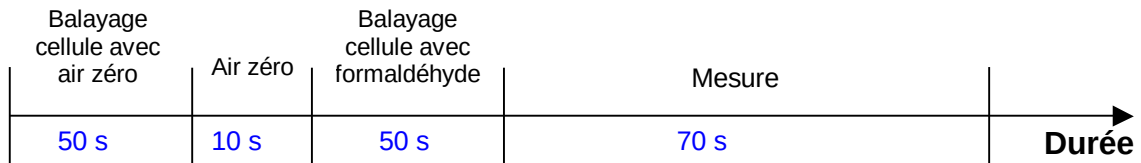
Ø 1^{er} cycle : Temps de purge de la cellule de mesure de 20 s



Ø 2^{ème} cycle : Temps de purge de la cellule de mesure de 35 s



Ø 3^{ème} cycle : Temps de purge de la cellule de mesure de 50 s



4.4.6.3. Résultats

Les résultats sont résumés sur la figure 11.

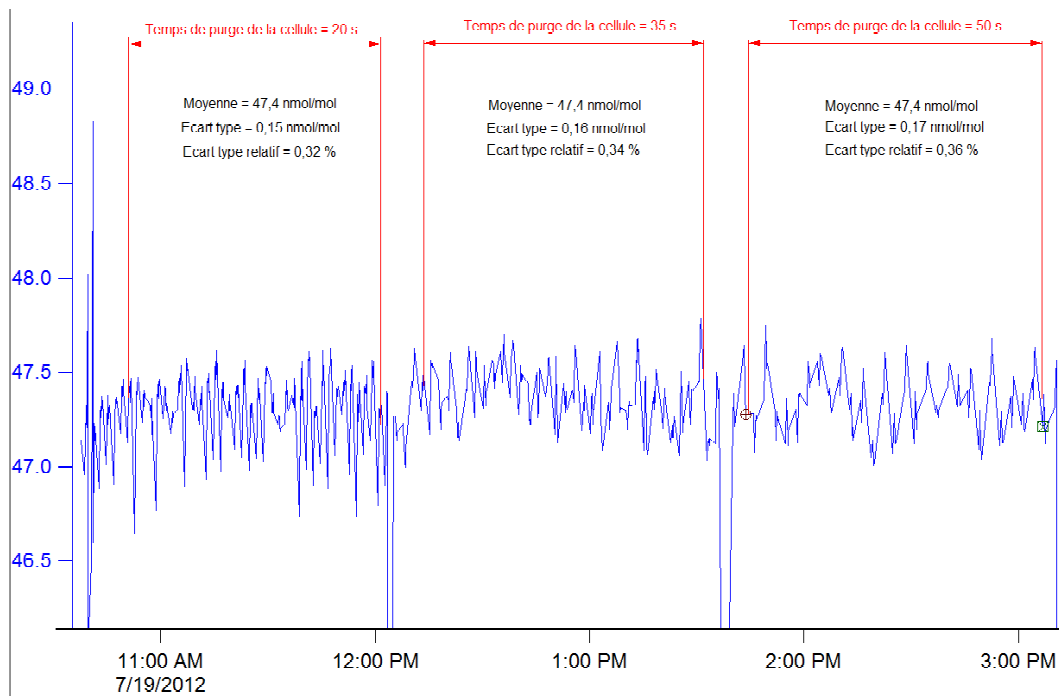


Figure 11 : Résultats obtenus en modifiant le temps de purge de la cellule de mesure

4.4.6.4. Conclusion

Les écarts-types des moyennes obtenues varient entre 0,32 et 0,36 %. Un allongement du temps de purge de la cellule de mesure n'améliore pas les résultats et le nombre de données est diminué. Par conséquent, dans la procédure d'analyse, le temps de purge de 20 s est conservé.

4.4.7 Essais supplémentaires pour améliorer la répétabilité

4.4.7.1. Essai avec un réservoir de 450 ml

Lorsque l'électrovanne commute pour passer de l'air zéro au gaz à analyser, il est possible qu'il y ait un à-coup de pression entre la vanne et le système à perméation, perturbant ainsi la concentration en sortie de celui-ci. Pour mettre en évidence ce phénomène, des essais ont été effectués en ajoutant un réservoir de 450 ml au niveau de l'excès de la perméation afin de servir de volume tampon (voir figure 12). Des essais ont été également réalisés en positionnant le réservoir directement en sortie du système à perméation.

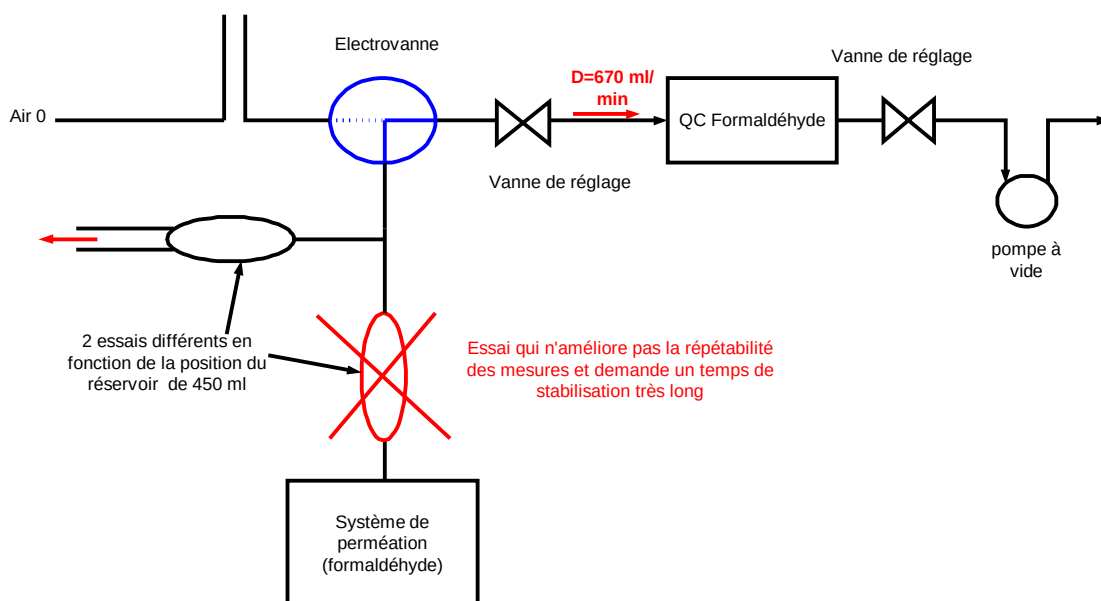


Figure 12 : Essais avec un réservoir de 450 ml

Les essais montrent des temps de stabilisation relativement longs et des dispersions des mesures élevées. Par conséquent, l'utilisation d'un réservoir tampon n'améliore pas les résultats.

4.4.7.2. Essai en augmentant le diamètre des excès de gaz

Les deux excès présents dans le montage permettent la mise à la pression atmosphérique du dispositif de mesure. Si le diamètre des tuyaux est trop petit, la mise à l'air peut ne pas s'effectuer correctement et dans ce cas, une légère surpression peut être présente à l'intérieur des tuyauteries. Pour éviter ce problème, des essais ont été effectués en augmentant le diamètre des excès. La figure 13 montre le schéma de montage.

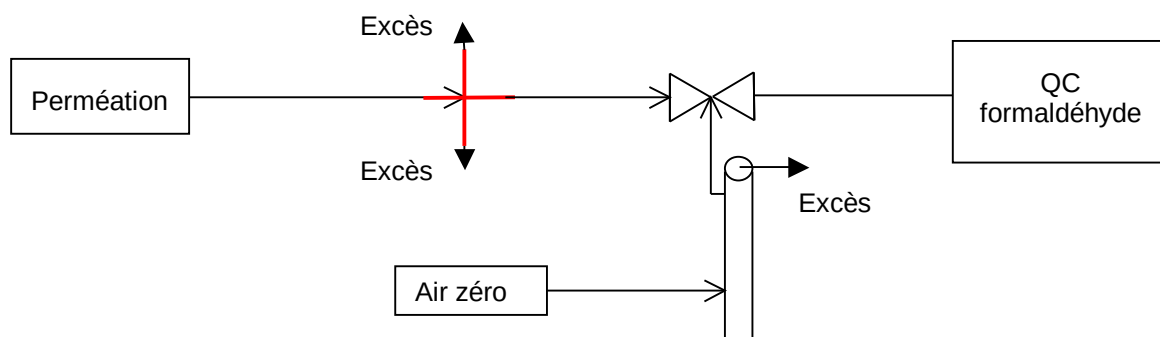


Figure 13 : Essai en augmentant le diamètre des 2 excès présents

Les résultats montrent que ces essais ne permettent pas d'améliorer la dispersion des mesures.

4.5 DESCRIPTION DE LA METHODE ANALYTIQUE RETENUE

4.5.1 Récapitulatif des paramètres à utiliser

Les essais précédents ont permis de fixer les paramètres de la méthode d'analyse qui sont les suivants :

- Ø Fréquence du background : 300 s
- Ø Durée d'analyse de l'air zéro : 10 s
- Ø Temps de purge de la cellule de mesure : 20 s
- Ø Débit dans la cellule de mesure : 670 ml/min
- Ø Débit d'excès de l'air zéro : entre 150 et 200 ml/min
- Ø Débit d'excès du gaz à analyser (ou de référence) : minimum 150 ml/min
- Ø Débit de balayage du tube à perméation de formaldéhyde : 100 ml/min

4.5.2 Mode opératoire retenu pour la méthode d'analyse

L'appareil est étalonné avec le système à perméation de référence du LCSQA-LNE à une concentration supérieure de 10 nmol/mol maximum par rapport à la teneur en formaldéhyde du gaz à analyser.

Ensuite, le gaz à titrer est injecté et analysé.

La teneur du gaz à titrer est déterminée d'après la formule (1) :

$$C_{\text{analysée}} = \frac{\bar{L}_{\text{éch}} \times C_{\text{réf}}}{\bar{L}_{\text{réf}}} \quad (1)$$

Avec :

- $\bar{L}_{\text{éch}}$ La moyenne des mesures relevées sur le QC-Laser pendant 30 minutes pour le gaz à titrer
- $C_{\text{réf}}$ La concentration de référence générée par perméation
- $\bar{L}_{\text{réf}}$ La moyenne des mesures relevées sur le QC-Laser pendant 30 minutes pour le mélange gazeux de référence (perméation)

4.6 DETERMINATION DES PARAMETRES METROLOGIQUES DE LA METHODE D'ANALYSE POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES

4.6.1 Linéarité de l'appareil sur un domaine de 7 à 47 nmol/mol

4.6.1.1 Principe

La linéarité de l'appareil est effectuée sur une journée et sur un domaine de 7 à 47 nmol/mol. 6 niveaux de concentration sont testés : 7,5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 47 nmol/mol.

4.6.1.2 Mode opératoire

Les paramètres de la méthode sont ceux décrits dans le paragraphe 4.5. Pour chaque niveau de concentration, l'analyse dure une heure environ.

4.6.1.3 Résultats

Les essais réalisés le 27/07/2012 sont reportés sur la figure 14.

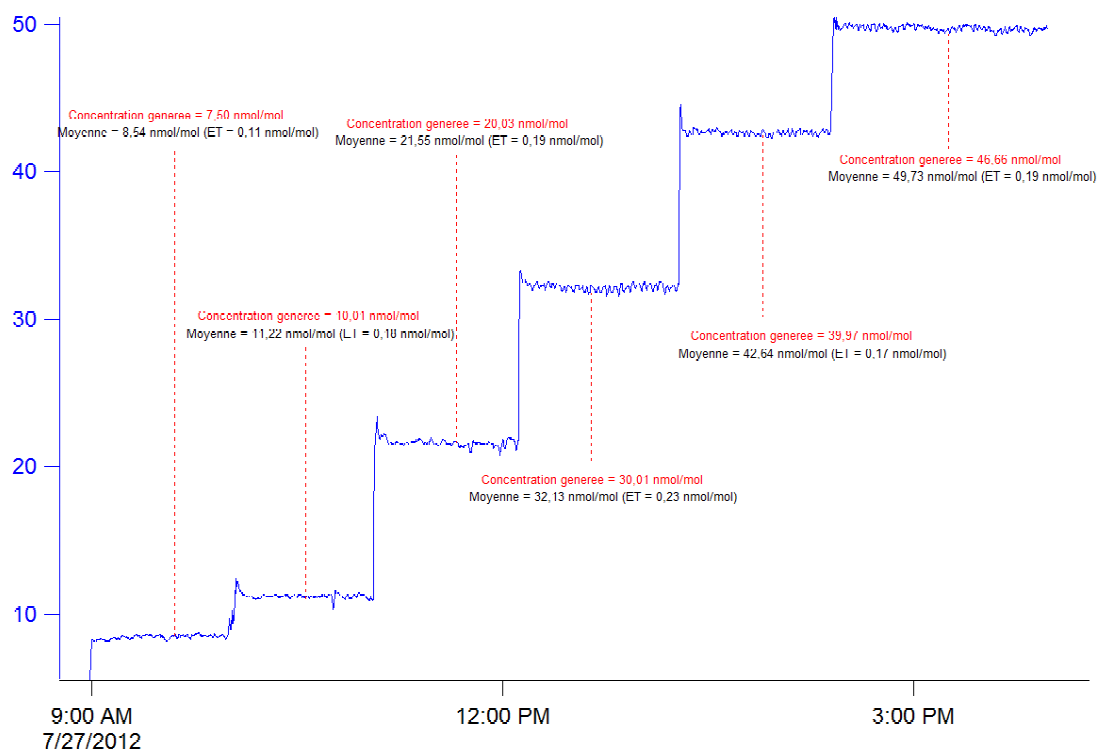


Figure 14 : Linéarité sur un domaine de 7 à 47 nmol/mol

Les résultats sont également résumés dans le tableau ci-après.

Concentration générée par perméation (nmol/mol)	Concentration mesurée (nmol/mol)	Ecart absolu entre la concentration générée et mesurée (nmol/mol)	Ecart relatif entre la concentration générée et mesurée (%)
7,50	8,54	1,04	13,88
10,01	11,22	1,21	12,09
20,03	21,55	1,52	7,57
30,01	32,13	2,12	7,07
39,97	42,64	2,67	6,68
46,66	49,73	3,07	6,57

Tableau 3 : Résultats de la linéarité sur un domaine de 7 à 47 nmol/mol

La droite de régression obtenue avec les résultats ci-dessus ainsi que les résidus sont tracés sur les figures suivantes.

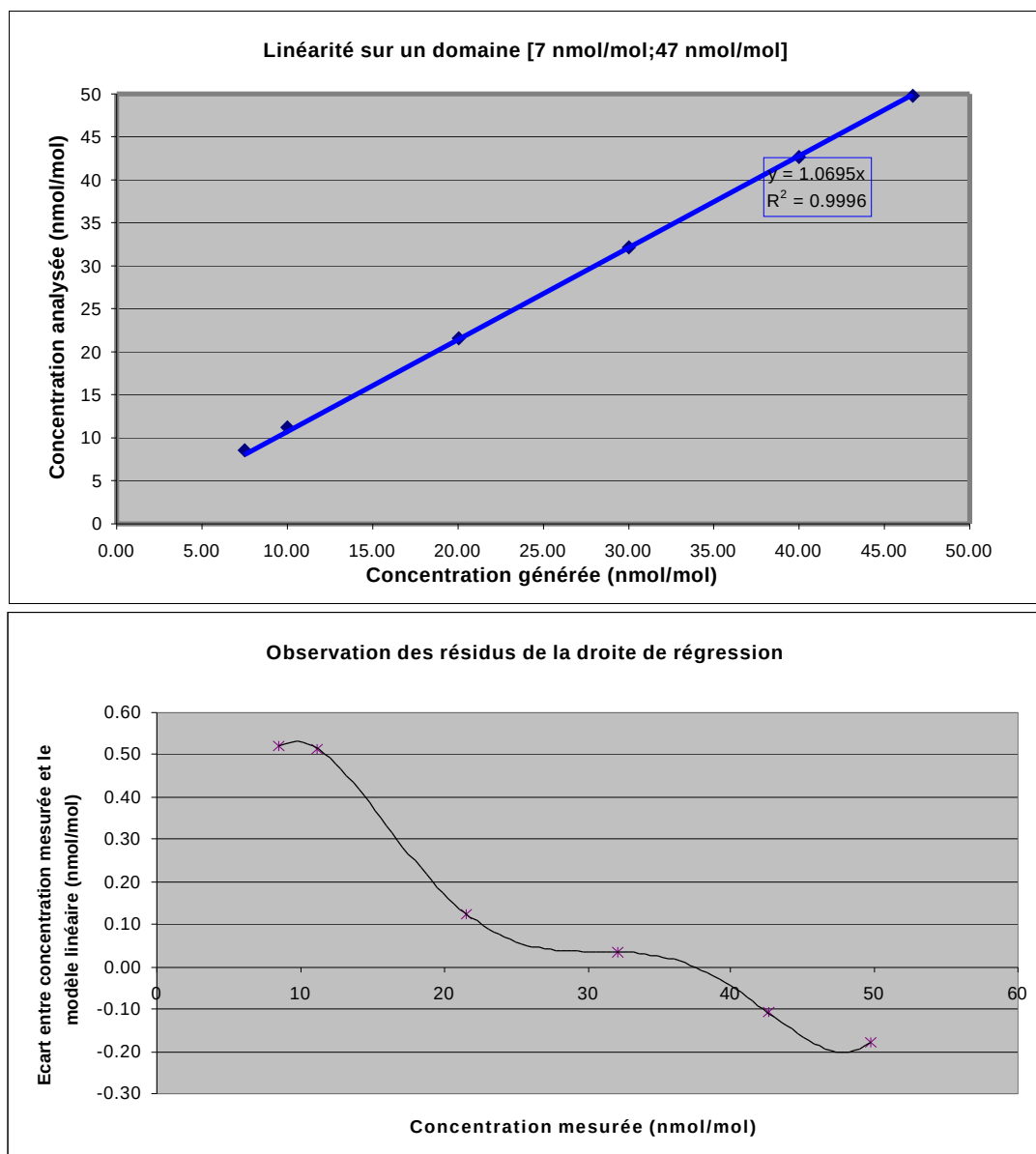


Figure 15 : Droite de régression et résidus obtenus pour les essais de linéarité sur un domaine de 7 à 47 nmol/mol

4.6.1.4 Conclusion

Des écarts importants sont observés entre les concentrations générées et mesurées en dessous de 20 nmol/mol. L'appareil semble non linéaire en dessous de cette valeur. Il est également constaté un écart de justesse de 7 % sur l'ensemble du domaine étudié.

Afin d'obtenir des informations plus précises sur les écarts observés à faibles concentrations, la linéarité est également effectuée sur un domaine plus restreint.

4.6.2 Linéarité de l'appareil sur un domaine de 7 à 20 nmol/mol

4.6.2.1 Principe

La linéarité de l'appareil est effectuée sur une journée et sur un domaine de 7 à 20 nmol/mol. 8 niveaux de concentration sont testés : 7,5 ; 10 ; 11 ; 12 ; 14 ; 15 ; 17 ; 20 nmol/mol.

4.6.2.2 Mode opératoire

Les paramètres de la méthode sont ceux décrits dans le paragraphe 4.5.

4.6.2.3 Résultats

Les essais réalisés le 08/08/2012 sont reportés dans le tableau ci-après.

Concentration générée par perméation (nmol/mol)	Concentration mesurée (nmol/mol)	Ecart absolu entre la concentration générée et mesurée (nmol/mol)	Ecart relatif entre la concentration générée et mesurée (%)
7,49	8,55	1,06	14,08
9,99	11,06	1,07	10,70
11,00	12,2	1,2	10,87
12,01	13,04	1,03	8,55
14,00	15,25	1,25	8,89
15,00	16,35	1,35	8,98
17,01	18,35	1,34	7,86
19,99	21,41	1,42	7,10

Tableau 4 : Linéarité du 08/08/2012 sur un domaine de 7 à 20 nmol/mol

La droite de régression obtenue avec les résultats ci-dessus ainsi que les résidus sont tracés sur les figures suivantes.

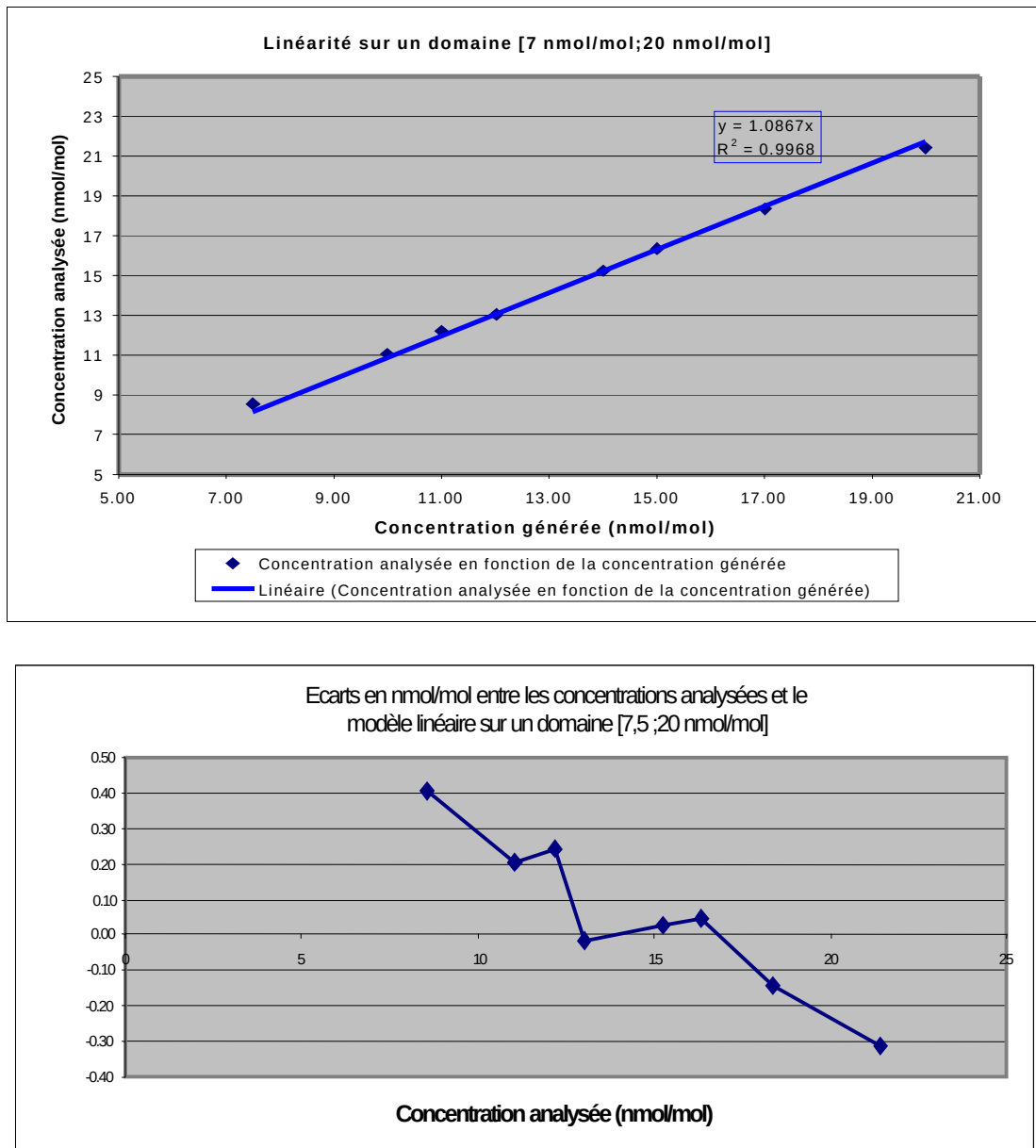


Figure 16 : Droite de régression et résidus obtenus pour les essais de linéarité sur un domaine de 7 à 20 nmol/mol

4.6.2.4 Conclusion

Les essais de linéarité sur le domaine restreint de 7,5 à 20 nmol/mol permettent de confirmer que la réponse de l'appareil est moins linéaire en dessous de 10 nmol/mol. En effet, le résidu maximum observé est de 0,4 nmol/mol entre le modèle linéaire et la concentration analysée. Une incertitude de non-linéarité sera donc ajoutée au calcul de l'incertitude sur le résultat final et sera calculée de la manière suivante :

$$u(nlin) = \frac{\text{Résidu}_{\max}}{\sqrt{3}}$$

4.6.3 Reproductibilité de la méthode d'analyse

4.6.3.1 Principe

La reproductibilité de la méthode est effectuée sur 10 jours. Pour chaque jour d'essai, les mesures sont effectuées de la manière suivante :

- Ø L'appareil est étalonné à 45 nmol/mol puis des mesures sont effectuées à 35 et 40 nmol/mol ;
- Ø L'appareil est étalonné à 20 nmol/mol puis des mesures sont effectuées à 15 et 10 nmol/mol.

Toutes ces concentrations sont générées par le même système à perméation de formaldéhyde, ce qui permet de s'affranchir de dérives éventuelles.

4.6.3.2 Mode opératoire

Les mesures effectuées à 10, 15, 35 et 40 nmol/mol sont corrigées par rapport aux différents étalonnages de l'appareil en utilisant la formule (1). Puis, les concentrations obtenues ($C_{analysée}$) sont normées par rapport aux concentrations nominales en utilisant la formule (2) afin de ne pas prendre en compte, dans le calcul de la reproductibilité, des variations de la réponse de l'appareil liée aux variations des concentrations générées par perméation d'un jour à l'autre. Le calcul est effectué comme suit :

$$C_{corrigée} = \frac{C_{analysée} \times C_{nominale}}{C_{générée}} \quad (2)$$

Avec :

- $C_{analysée}$ La concentration analysée après étalonnage de l'appareil
- $C_{nominale}$ La concentration nominale (40, 35, 15 ou 10 nmol/mol)
- $C_{générée}$ La concentration en sortie du système à perméation calculée avec le taux de perméation du tube et du débit total utilisé

4.6.3.3 Résultats

Les moyennes des résultats sont reportées dans le tableau ci-après. Les résultats sont exprimés en nmol/mol.

Date	Etalonnage à 45 nmol/mol		Etalonnage à 20 nmol/mol	
	Analyse à 40 nmol/mol	Analyse à 35 nmol/mol	Analyse à 15 nmol/mol	Analyse à 10 nmol/mol
31/07/12	39,98	35,05	15,21	10,24
01/08/12	40,09	35,12	15,23	10,16
02/08/12	40,04	35,15	15,08	10,34
03/08/12	40,13	35,16	15,16	10,28
06/08/12	39,90	35,00	15,08	10,22
07/08/12	40,11	35,21	15,09	10,33
08/08/12	40,07	35,20	15,26	10,34
09/08/12	40,10	35,06	15,08	10,26
10/08/12	40,14	35,09	15,15	10,23
13/08/12	40,00	35,04	15,19	10,29

Tableau 5 : Résultats obtenus lors des essais de reproductibilité

Les écarts-types de reproductibilité sont ensuite calculés comme suit, pour chaque concentration :

$$s(\text{repro}) = \sqrt{\frac{n \times \sum x^2 - (\sum x)^2}{n \times (n-1)}}$$

Le tableau ci-après résume les résultats de reproductibilité obtenus.

	40 nmol/mol	35 nmol/mol	15 nmol/mol	10 nmol/mol
Ecart-type absolu de reproductibilité (nmol/mol)	0,074	0,071	0,069	0,059
Ecart-type relatif de reproductibilité (%)	0,19	0,20	0,46	0,59

Tableau 6 : Ecarts-types de reproductibilité de la méthode d'analyse

L'écart-type de reproductibilité pour toute mesure effectuée dans le domaine [7 nmol/mol; 45 nmol/mol] sera estimé comme étant égal à 0,1 nmol/mol.

4.7 ESTIMATION DES INCERTITUDES

4.7.1 Estimation de l'incertitude sur la concentration de référence ($C_{\text{réf}}$)

4.7.1.1 Calcul de l'incertitude-type sur la concentration de référence $u(C_{\text{réf}})$

La concentration molaire en formaldéhyde du mélange gazeux de référence est obtenue en utilisant la formule suivante :

$$C_{\text{réf}} = \frac{D_T}{M} \times \left(\frac{D_T}{M} + \frac{D_{\text{dil}}}{V} \right)^{-1}$$

Avec :

- Ø D_T Le débit massique du tube à perméation de formaldéhyde (en g/min)
- Ø D_{dil} Le débit volumique du gaz de dilution dans le système à perméation (en NI/min)
- Ø M La masse molaire du formaldéhyde (en g/mol)
- Ø V Le volume molaire normal (en l/mol)

La variance $u^2(C_{\text{réf}})$ est donc fonction de :

$$u^2(C_{\text{réf}}) = f(D_T, D_{\text{dil}}, M, V)$$

Cette variance a été déterminée en utilisant la loi de propagation des variances (cf. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) dont la formule générale est :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j)$$

Appliquée au cas de la concentration en formaldéhyde du mélange gazeux de référence, la loi de propagation des variances prend la forme suivante :

$$u^2(C_{réf}) = \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial D_T} \right)^2 \times u^2(D_T) + \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial D_{dil}} \right)^2 \times u^2(D_{dil}) + \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial M} \right)^2 \times u^2(M) + \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial V} \right)^2 \times u^2(V)$$

Une fois les coefficients de sensibilité calculés, on obtient :

$$u^2(C_{réf}) = \left(\frac{\left(\frac{D_T \times D_{dil}}{V \times M^2} \right)}{\left(\frac{D_T}{M} + \frac{D_{dil}}{V} \right)^2} \right)^2 \times u^2(M) + \left(\frac{\left(\frac{D_{dil}}{V \times M} \right)}{\left(\frac{D_T}{M} + \frac{D_{dil}}{V} \right)^2} \right)^2 \times u^2(D_T) + \left(\frac{\left(\frac{D_T}{V \times M} \right)}{\left(\frac{D_T}{M} + \frac{D_{dil}}{V} \right)^2} \right)^2 \times u^2(D_{dil}) + \left(\frac{\left(\frac{D_T \times D_{dil}}{V^2 \times M} \right)}{\left(\frac{D_T}{M} + \frac{D_{dil}}{V} \right)^2} \right)^2 \times u^2(V)$$

Et $u(C_{réf}) = \sqrt{u^2(C_{réf})}$

4.7.1.2 Estimation des incertitudes-types

1) Incertitude-type sur le débit massique du tube $u(D_T)$

L'incertitude-type sur le débit massique du tube à perméation $u(D_T)$ est calculée suivant une procédure spécifique développée au LCSQA-LNE.

A la date du 23/08/2012, le débit massique du tube TUB 064 est égal à 51,6 ng/min avec une incertitude élargie de 2,5 %. L'incertitude-type sera donc fixée à 1,5 % du débit massique du tube.

2) Incertitude-type sur le débit du gaz de dilution $u(D_{dil})$

L'incertitude-type sur le débit du gaz de dilution $u(D_{dil})$ tient compte des incertitudes liées aux performances du débitmètre (étalonnage, dérive, écart de linéarité...) et est estimée à 0,25 % du débit mesuré.

3) Incertitude-type sur le volume molaire normal $u(V)$

L'incertitude-type sur le volume molaire normal $u(V)$ est donnée par la norme NF X 02-012 "Normes fondamentales – Constantes physiques fondamentales" d'Avril 1987.

Le volume molaire normal est égal à 22,414 l/mol avec une incertitude-type $u(V)$ de $1,900 \cdot 10^{-4}$ l/mol.

4) Incertitude-type sur la masse molaire du formaldéhyde $u(M)$

L'incertitude-type sur la masse molaire du formaldéhyde $u(M)$ est calculée à partir du Guide EURACHEM/CITAC d'avril 2000 et des tables IUPAC de 1999.

La masse molaire du formaldéhyde est égale à 30,02598 g/mol avec une incertitude-type $u(M)$ de 0,00086 g/mol.

4.7.1.3 Application numérique

Deux exemples sont reportés dans les tableaux ci-après pour un débit de dilution faible ($C_{réf} = 46$ nmol/mol) et un débit de dilution élevé ($C_{réf} = 10$ nmol/mol).

Variable (x)	Valeur de la variable (x)	u(x)	$\left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial x}\right)^2$	$\left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial x}\right)^2 \times u^2(x)$	% poids
D _{dil}	3,68 l/min	0,0092 l/min	7,59614.10 ⁻¹⁸	6,42937.10 ⁻²²	2,703
D _T	5,00E ⁻⁸ g/min	7,5.10 ⁻¹⁰ g/min	0,041147997	2,31457.10 ⁻²⁰	97,297
V	22,414 l/mol	1,900.10 ⁻⁴ l/mol	2,04762.10 ⁻¹⁹	7,39.10 ⁻²⁷	0,000
M	30,02598 g/mol	8,6.10 ⁻⁴ g/mol	1,14102.10 ⁻¹⁹	8,439.10 ⁻²⁶	0,000
			$u^2(C_{réf}) =$	2,38.10 ⁻²⁰	

Tableau 7 : Calcul de l'incertitude sur une concentration de référence de 10 nmol/mol

L'incertitude-type relative en fonction de la concentration générée (10 nmol/mol) est calculée comme suit :

$$\frac{u(C_{réf}) \times 100}{C_{réf}} = \frac{100 \times \sqrt{2,38 \cdot 10^{-20}}}{1,01 \cdot 10^{-8}} = 1,52 \%$$

Variable (x)	Valeur de la variable (x)	u(x)	$\left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial x}\right)^2$	$\left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial x}\right)^2 \times u^2(x)$	% poids
D _{dil}	0,815 l/min	0,0020375 l/min	3,15758.10 ⁻¹⁵	1,31084.10 ⁻²⁰	2,703
D _T	5,00.10 ⁻⁸ g/min	7,5.10 ⁻¹⁰ g/min	0,838936435	4,71902.10 ⁻¹⁹	97,297
V	22,414 l/mol	1,900.10 ⁻⁴ l/mol	4,17475.10 ⁻¹⁸	1,51.10 ⁻²⁵	0,000
M	30,02598 g/mol	8,6.10 ⁻⁴ g/mol	2,32635.10 ⁻¹⁸	1,72057.10 ⁻²⁴	0,000
			$u^2(C_{réf}) =$	4,85.10 ⁻¹⁹	

Tableau 8 : Calcul de l'incertitude sur une concentration de référence de 46 nmol/mol

L'incertitude-type relative en fonction de la concentration générée (46 nmol/mol) est calculée comme suit :

$$\frac{u(C_{réf}) \times 100}{C_{réf}} = \frac{100 \times \sqrt{4,85 \cdot 10^{-19}}}{4,58 \cdot 10^{-8}} = 1,52 \%$$

L'incertitude-type sur la concentration de référence sera majorée à 2% de la concentration générée. Ce calcul a été déterminé avec une incertitude-type relative sur le débit total de 0,25 % et une incertitude type relative sur le taux de perméation du tube de 1,5 %.

4.7.2 Calcul de l'incertitude sur le résultat final

4.7.2.1 Calcul de la variance sur le résultat final

La concentration du gaz à titrer est déterminée d'après la formule ci-après :

$$C_{analysée} = \frac{\bar{L}_{éch} \times C_{réf}}{\bar{L}_{réf}}$$

Avec :

$\bar{L}_{éch}$ La moyenne des mesures relevées sur le QC-Laser pendant 30 minutes pour le gaz à titrer

$C_{réf}$	La concentration de référence générée par perméation
$\bar{L}_{réf}$	La moyenne des mesures relevées sur le QC-Laser pendant 30 minutes pour le mélange gazeux de référence (perméation)

La variance sur la concentration du gaz à titrer $u(C_{analysée})$ est déterminée en utilisant la loi de propagation des variances (cf. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) dont la formule générale est :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j)$$

Appliquée au cas de la concentration en formaldéhyde du mélange gazeux à titrer, la loi de propagation des variances prend la forme suivante :

$$u^2(C_{analysée}) = \left(\frac{\partial C_{analysée}}{\partial \bar{L}_{éch}} \right)^2 \times u^2(\bar{L}_{éch}) + \left(\frac{\partial C_{analysée}}{\partial C_{réf}} \right)^2 \times u^2(C_{réf}) + \left(\frac{\partial C_{analysée}}{\partial \bar{L}_{réf}} \right)^2 \times u^2(\bar{L}_{réf})$$

Une fois les coefficients de sensibilité calculés, on obtient :

$$u^2(C_{analysée}) = \left(\frac{-\bar{L}_{éch} \times C_{réf}}{(\bar{L}_{réf})^2} \right)^2 \times u^2(\bar{L}_{réf}) + \left(\frac{\bar{L}_{éch}}{\bar{L}_{réf}} \right)^2 \times u^2(C_{réf}) + \left(\frac{C_{réf}}{\bar{L}_{réf}} \right)^2 \times u^2(\bar{L}_{éch})$$

A cette formule, il convient d'ajouter les variances de reproductibilité $u^2(repro)$, de non-linéarité $u^2(nlin)$ ainsi que de l'air zéro $u^2(air\ zéro)$ soit :

$$u^2(C_{analysée}) = \left(\frac{-\bar{L}_{éch} \times C_{réf}}{(\bar{L}_{réf})^2} \right)^2 \times u^2(\bar{L}_{réf}) + \left(\frac{\bar{L}_{éch}}{\bar{L}_{réf}} \right)^2 \times u^2(C_{réf}) + \left(\frac{C_{réf}}{\bar{L}_{réf}} \right)^2 \times u^2(\bar{L}_{éch}) + u^2(repro) + u^2(nlin) + u^2(air\ zéro)$$

4.7.2.2 Estimation des variances

1) Estimation des variances sur les moyennes des mesures $u^2(\bar{L}_{réf})$ et $u^2(\bar{L}_{éch})$

Les variances sur les moyennes des mesures $u^2(\bar{L}_{réf})$ et $u^2(\bar{L}_{éch})$ ont été estimées lors des essais de reproductibilité. Les écarts-types des mesures pour $\bar{L}_{réf}$ et $\bar{L}_{éch}$ sont inférieurs à 0,3 nmol/mol.

Les variances sur ces moyennes seront donc les suivantes :

$$u^2(\bar{L}_{réf}) = u^2(\bar{L}_{éch}) = (0,3)^2 = 0,09 \text{ nmol}^2 / \text{nmol}^2$$

Néanmoins, lors des essais, il conviendra de s'assurer que les écarts-types des mesures sont $\leq 0,3$ nmol/mol.

2) Estimation de la variance sur la concentration de référence $u^2(C_{réf})$

La variance sur la concentration de référence $u^2(C_{réf})$ est déterminée au paragraphe 4.7.1

3) Estimation de la variance sur la reproductibilité de la méthode $u^2(repro)$

La variance sur la reproductibilité de la méthode $u^2(repro)$ a été estimée au paragraphe 4.6.3 et est égale à :

$$u^2(repro) = (0,1)^2 = 0,01 \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$$

4) Estimation de la variance de non-linéarité $u^2(nlin)$

La variance de non-linéarité $u^2(nlin)$ a été déterminée au paragraphe 4.6.2 et est égale à :

$$u^2(nlin) = \left(\frac{\text{Résidu}_{\max}}{\sqrt{3}} \right)^2 = \left(\frac{0,4}{\sqrt{3}} \right)^2 = (0,23)^2 = 0,06 \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$$

5) Estimation de la variance sur l'air zéro $u^2(air \text{ zéro})$

La variance sur l'air zéro $u^2(air \text{ zéro})$ rend compte de la quantité de formaldéhyde présente dans le gaz zéro utilisé pour effectuer le zéro de l'appareil.

Un filtre assure la filtration du gaz zéro en amont de l'appareil. Les caractéristiques fournies par le fabricant indiquent que l'utilisation du filtre permet d'avoir des concentrations en formaldéhyde inférieures à 0,001 nmol/mol. Compte-tenu de la haute pureté de l'air zéro utilisé (Air Alphagaz 2 ou équivalent) et des caractéristiques du filtre, l'impureté en formaldéhyde est considérée comme négligeable dans le calcul de l'incertitude.

4.7.2.3 Application numérique

Le tableau ci-après montre un exemple de calcul pour une concentration analysée de 10 nmol/mol. Les valeurs sont exprimées en nmol/mol.

Variable (x)	Valeur de la variable (x)	u(x)	$\left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial x} \right)^2$	$\left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial x} \right)^2 \times u^2(x)$	% poids
$\bar{L}_{éch}$	10	0,3	1	0,09	41,8
$\bar{L}_{réf}$	20	0,3	0,25	0,0225	10,4
$C_{réf}$	20	0,4	0,25	0,04	18,6
Reproductibilité	0	0,1	1	0,01	4,6
nlin	0	0,23	1	0,0529	24,6
Air zéro	0	Négligeable	-	-	-
			$u^2(C_{analysée}) =$	$2,15.10^{-1}$	

Tableau 9 : Exemple de calcul pour une concentration analysée de 10 nmol/mol

Ce qui conduit à une concentration en formaldéhyde et une incertitude élargie de :

$$C_{éch} = 10,0 \text{ nmol/mol} \pm 0,9 \text{ nmol/mol}$$

4.8 CONCLUSION

Le LCSQA-LNE a développé une méthode d'analyse du formaldéhyde dans l'air ou l'azote basée sur la mise en œuvre d'un spectromètre constitué d'un laser à cascade quantique (QC-Laser). Cet appareil permet de travailler en ondes continues (CW) à température ambiante, augmentant ainsi la précision par comparaison à des lasers pulsés. La configuration de ce spectromètre est classique : en effet, il est constitué d'un laser, d'une cellule à long trajet optique et d'un détecteur infra-rouge (MCT) refroidi par effet Peltier.

La méthode développée consiste à régler ce spectromètre avec un mélange gazeux de référence de formaldéhyde généré par perméation. Une fois réglé, le mélange gazeux à analyser est injecté dans le spectromètre et sa concentration en formaldéhyde est mesurée.

Le domaine d'utilisation de la méthode d'analyse est compris entre de 7 et 50 nmol/mol, ce qui est en adéquation avec les valeurs des mesures effectuées dans l'air ambiant. L'incertitude élargie ($k=2$) sur les résultats d'analyse est au maximum égale à 10 % de la concentration analysée. Les composantes majoritaires de l'incertitude sont les écarts-types de répétabilité des mesures ainsi que la non linéarité de l'appareil.

Grâce à cette étude, le LCSQA- LNE est maintenant en mesure d'analyser des mélanges gazeux de formaldéhyde en bouteille ou générés par perméation et d'assurer ainsi le raccordement de mesures automatiques de formaldéhyde effectuées en air ambiant.

5. AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE SO₂ PAR PERMEATION

5.1. CONTEXTE

De récents exercices d'intercomparaisons menés au niveau international montrent des différences significatives entre des étalons préparés par méthode gravimétrique (norme ISO 6142) et des étalons préparés par perméation pour le SO₂ (ceci est également valable pour le NO₂) : les raisons des écarts observés n'ont pour l'instant pas pu être expliqués. Par conséquent, il était intéressant d'examiner de nouveau la méthode de génération des étalons de référence par perméation en reprenant la procédure de pesée des tubes à perméation, en évaluant les facteurs d'influence (utilisation d'une balance plus précise, détermination de la pureté du SO₂ pur des tubes à perméation...), en reconsidérant le calcul des débits de perméation et en y associant un nouveau calcul d'incertitude.

5.2. OBJECTIF

Le but de cette étude est la révision de la procédure de pesée des tubes à perméation et de détermination du taux de perméation dans l'objectif d'améliorer la justesse des mesures et l'estimation des incertitudes associées.

5.3. RAPPELS GENERAUX SUR LA PERMEATION EN PHASE GAZEUSE

5.3.1. 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 (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂).

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 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.

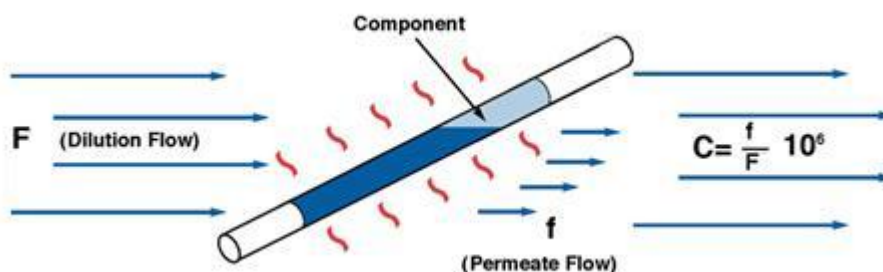


Figure 17 : Schéma du tube à perméation

5.3.2. Principe

Actuellement, ces tubes sont placés dans des bancs à perméation régulés en température, et balayés par un gaz pur et sec. Pour déterminer leurs taux de perméation, les tubes SO_2 et NO_2 sont sortis chaque mois du banc et pesés à l'aide d'une balance de précision. 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 :

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

Le taux de perméation est fortement lié à la température, comme le montre la formule suivante :

$$\text{Log}_{\text{Taux1}} = \text{Log}_{\text{Taux0}} + 0,034 * (T1 - T0)$$

Avec :

Taux0	le taux de perméation déterminé par pesée à la température T0
Taux1	le taux de perméation calculé à une température T1

5.4. DESCRIPTION DE LA PROCEDURE ACTUELLE DE DETERMINATION DU TAUX DE PERMEATION DU TUBE

5.4.1. Description du four de perméation

Les fours ou bains à perméation sont schématisés comme ci-après.

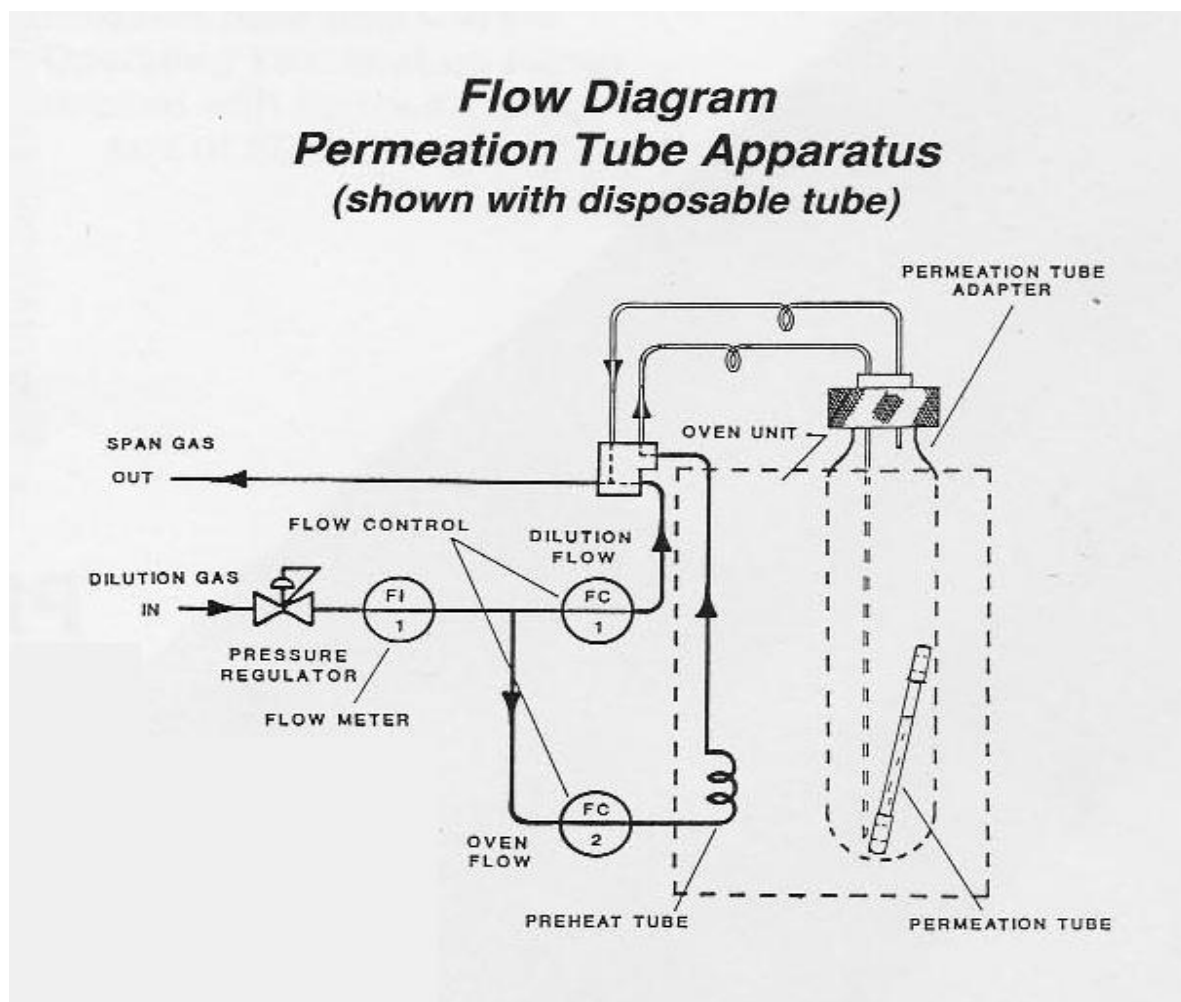


Figure 18 : Schéma montage four à perméation

Le tube est placé dans une enceinte régulée à une température de 30,0°C dans laquelle circule un flux de gaz de balayage permanent. Un débit de dilution est appliqué lorsque l'on veut générer un mélange gazeux étalon. La concentration générée par le système de perméation et exprimée en nmol/mol est calculée à partir du taux de perméation du tube et du débit air de dilution :

$$C_{\text{générée}} = \frac{\text{Taux de perméation}/M}{\text{Débit}/V_n}$$

Avec :

Taux de perméation

le taux de perméation exprimé en ng/min

M

la masse molaire du composé exprimée en g/mol

Débit

le débit de dilution exprimé en NL/min

V_n

le volume aux conditions normales exprimé en mol/l

5.4.2. Description de la procédure de pesée des tubes

Avant la mise en service d'un tube servant aux étalonnages de mélanges gazeux, le volume du tube à perméation est calculé et l'évolution de son débit massique est surveillée pendant deux à quatre mois.

La détermination du débit massique est ensuite réalisée de façon systématique tous les mois ou plus si nécessaire selon la valeur du débit.

A chaque tube est associée une masse étalon définie lors de la mise en service du tube. Elle est choisie de façon à ce que sa masse soit voisine de la masse initiale du tube.

L'opérateur devra utiliser des gants ainsi que des pinces lors des manipulations suivantes.

- Ø Sortir le tube du puits régulé à 30 °C,
- Ø Ouvrir les fenêtres de la balance afin que l'air présent à l'intérieur de la balance soit homogène avec l'air ambiant,
- Ø Laisser le tube à l'air ambiant pendant 30 minutes afin qu'il se stabilise dans les conditions de température et d'humidité ambiantes (21 ± 2 °C et 50 ± 15 % d'humidité relative),
- Ø Fermer les fenêtres de la balance,
- Ø Réaliser un ajustage interne de la balance,
- Ø Tarer la balance,
- Ø Poser la masse étalon sur le plateau de la balance,
- Ø Après stabilisation de l'afficheur, relever la valeur de la masse étalon : M_{E1} ,
- Ø Retirer la masse étalon du plateau de la balance,
- Ø Vérifier que la lecture sur l'affichage de la balance revienne à zéro,
- Ø Poser le tube à perméation sur le plateau de la balance,
- Ø Après stabilisation de l'afficheur, relever sa valeur M_{T1} ,
- Ø Enlever le tube du plateau de la balance,
- Ø Saisir la date et l'heure,
- Ø Relever les valeurs de la pression P (mbar), de la température T (°C) et de l'humidité relative de l'air H (%),
- Ø Vérifier que la lecture sur l'affichage de la balance revienne à zéro,
- Ø Poser le tube à perméation sur le plateau de la balance,
- Ø Après stabilisation de l'afficheur, relever sa valeur M_{T2} ,
- Ø Enlever le tube du plateau de la balance,
- Ø Vérifier que la lecture sur l'affichage de la balance revienne à zéro,
- Ø Poser la masse étalon sur le plateau de la balance,
- Ø Après stabilisation de l'afficheur, relever la valeur de la masse étalon : M_{E2} ,
- Ø Retirer la masse étalon du plateau de la balance,
- Ø Remettre le tube dans le puits régulé à 30°C.

5.4.3. Détermination du taux de perméation

5.4.3.1 Volume du tube

La détermination du volume du tube se fait par mesure des longueurs et diamètres du tube ; ces mesures sont réalisées avec un pied à coulisse.

Il est nécessaire de connaître le volume du tube, car il intervient dans la correction de la masse du tube, liée à la poussée de l'air exercée sur celui-ci.

5.4.3.2 Masse volumique de l'air

Pour déterminer la masse corrigée du tube, il est nécessaire de calculer la masse volumique de l'air pour faire une correction due à la poussée de l'air exercée sur le volume du tube.

Pour cela, le LCSQA-LNE utilise un thermo-hygromètre et un capteur de pression de référence étalonnés et avec les données, calcule la masse volumique de l'air selon la formule issue de la recommandation internationale OIML R 111-1 de 2004.

5.4.3.3 Pesée du tube et correction de masse

La pesée des tubes (de type ABBA) est présentée dans le paragraphe 5.4.2. La correction de la masse est effectuée d'après la formule :

$$M_T = \left[\left(M_E + \frac{(M_{T1} + M_{T2}) - (M_{E1} + M_{E2})}{2} \right) \times \left(1 - \frac{\rho_{air}}{8000} \right) \right] + V \times \rho_{air}$$

Avec : M_T	Masse corrigée du tube (kg)
M_E	Masse de la masse étalon (cf. certificat d'étalonnage) (kg)
M_{T1}	Masse mesurée du tube, lors du 1 ^{er} essai (kg)
M_{T2}	Masse mesurée du tube, lors du 2 ^{ème} essai (kg)
M_{E1}	Masse mesurée de la masse étalon, lors du 1 ^{er} essai (kg)
M_{E2}	Masse mesurée de la masse étalon, lors du 2 ^{ème} essai (kg)
ρ_{air}	Masse volumique de l'air (kg/m ³)
V	Volume du tube (m ³)

5.4.3.4 Taux de perméation du tube

Le taux de perméation pour les tubes placés dans des fours ou des bains est déterminé à partir de trois pesées consécutives (trois mois). Le calcul de ce taux de perméation est présenté ci-après.

$$D_T = a = \frac{3 \times (M_{T1}J_1 + M_{T2}J_2 + M_{T3}J_3) - (J_1 + J_2 + J_3)(M_{T1} + M_{T2} + M_{T3})}{3 \times (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2) - (J_1 + J_2 + J_3)^2}$$

Avec : M_{T1}	Masse corrigée à la date J_1
M_{T2}	Masse corrigée à la date J_2
M_{T3}	Masse corrigée à la date J_3
J_1	Date 1 (jour/mois/année heure d'hiver:minutes)
J_2	Date 2
J_3	Date 3

5.4.4. Bilan des incertitudes sur la détermination actuelle du taux de perméation

Le bilan des incertitudes sur la détermination actuelle du taux de perméation est décrit dans le rapport « Maintien des étalons de référence » de 2011 et a permis d'évaluer les poids des incertitudes de chaque variable qui sont indiqués dans le tableau ci-après.

Nom	Variable	Type de loi	Poids de chaque incertitude
Taux de perméation	Masse corrigée 1	Personnalisé	50,68 %
	Masse corrigée 2	Personnalisé	0,00 %
	Masse corrigée 3	Personnalisé	49,32 %
	Temps 1	Personnalisé	0,00 %
	Temps 2	Personnalisé	0,00 %
	Temps 3	Personnalisé	0,00 %
Masse corrigée du tube	Masse étalon	Personnalisé	29,21 %
	Pesée 1 du tube	Personnalisé	11,41 %
	Pesée 2 du tube	Personnalisé	11,41 %
	Pesée 1 de l'étalon	Personnalisé	11,41 %
	Pesée 2 de l'étalon	Personnalisé	11,41 %
	Masse volumique de l'air	Personnalisé	0,95 %
	Volume du tube	Personnalisé	24,21 %
Masse volumique de l'air	Température	Personnalisé	91,58 %
	Pression	Personnalisé	6,77 %
	Hygrométrie	Personnalisé	1,65 %
Volume du tube	Diamètre	Uniforme	99,85 %
	Longueur	Uniforme	0,15 %

Tableau 10 : Récapitulatif du poids de chaque incertitude avant modification des calculs

5.5. BILAN CRITIQUE SUR LA PROCEDURE ACTUELLE

Une analyse critique de notre procédure actuelle de pesée des tubes à perméation a mis en évidence un certain nombre de points qu'il convenait d'investiguer.

Cette analyse critique se divise en deux parties, qui prennent en compte deux types de facteurs influents : les facteurs directement liés à la procédure, aux mesures et aux matériels et les facteurs environnementaux influents sur la perméation.

5.5.1. Facteur lié à la procédure de pesée

La détermination du volume du tube est un facteur sur lequel il conviendra de travailler. Néanmoins, ce point sera traité en 2013, afin de mettre en place une méthode pour le déterminer avec une incertitude moins importante.

5.5.2. Facteurs d'influence

Les différents facteurs d'influence sont les paramètres auxquels le tube est soumis.

- ü La stabilité de la température dans le four est un facteur influent sur la qualité des étalonnages ; il est donc nécessaire de faire des essais afin de mieux en quantifier l'impact sur le taux de perméation du tube et l'incertitude associée. Ce point est traité au paragraphe 5.7.2.
- ü Un facteur à prendre en compte est la sortie du tube, car lors des pesées, le tube passe d'une température de 30°C à 21°C ; dans ce cas, le taux de perméation peut être modifié pendant cette période. Ce point est traité au paragraphe 5.7.3.

- ü La pression atmosphérique au niveau du tube peut avoir une influence sur le taux de perméation. Par conséquent, un régulateur de pression est ajouté au montage initial, et en appliquant différentes consignes de pression au niveau du puits du four (donc au tube), il peut être déterminé l'influence de ce facteur. Des essais ont été menés en 2012 avec un bain à débordement qui possède une très bonne régulation de température, ce qui permet de s'acquitter de l'influence des variations de température. Ce point est traité au paragraphe 5.7.4.
- ü Un essai sur le débit de balayage du puits du four a été réalisé afin de voir si ce facteur pouvait avoir une influence sur le taux de perméation à court terme en 2011 (cf. paragraphe 5.7.5). Un essai à plus long terme sera réalisé dès que le facteur « influence de la pression sur le tube » sera terminé. Ce point sera donc réalisé en 2013.
- ü Le dernier point porte sur la détermination de la présence d'éventuelles impuretés en sortie du système à perméation. Ce point sera traité en 2013.

5.5.3. Détermination du taux de perméation

Le taux de perméation actuel est déterminé suivant une méthode pour laquelle il a été mis en évidence que des ajustements sont nécessaires du point de vue métrologique. Il est donc nécessaire de revoir la procédure de détermination du calcul du taux de perméation. Le mode de calcul du taux de perméation des tubes n'a pas encore été revu, puisque tous les facteurs d'influence n'ont pas encore été quantifiés. De même, un nouveau bilan d'incertitude sur le taux de perméation sera réalisé une fois l'étude effectuée et donnera lieu à un tableau reprenant les différents facteurs déjà pris en compte et les nouveaux facteurs qui y seront intégrés.

Néanmoins, en 2012, le LCSQA-LNE a commencé à développer de nouveaux fonds Excel pour optimiser les calculs.

Actuellement, le débit de perméation et les incertitudes associées sont calculés dans des fonds de calcul séparés : ceci implique plusieurs saisies de mêmes valeurs et peut donc induire des erreurs.

Par conséquent, les nouveaux fonds ont pour but de simplifier le traitement des données pour l'opérateur : en effet, les calculs du taux de perméation et des incertitudes associées seront réalisés automatiquement dans Excel et de façon simultanée, contrairement à ce qui est effectué actuellement. Avec ces fonds, par exemple, une seule saisie des pesées sera nécessaire.

5.6. REALISATION D'UN MONTAGE ADAPTE POUR L'ETUDE

Le montage utilisé pour effectuer les essais est composé d'un bain à débordement avec un régulateur de pression situé en sortie du puits afin que le tube se trouvant dans le puits ne subisse pas l'influence des variations de la pression atmosphérique, et pour réaliser des essais sur l'influence de la pression (cf. figure ci-après).



Figure 19 : Représentation du bain à débordement

De plus, il a été ajouté une sonde de température dans le puits du bain à débordement afin de vérifier la stabilité de la température et son influence sur le taux de perméation.

Par conséquent, le montage est composé des éléments suivants :

- ü Un bain à débordement disposant d'une bonne qualité de régulation de température (0,01°C),
- ü Un débitmètre très précis pour la mesure du débit (Molbox/Molbloc),
- ü Un régulateur de débit massique (RDM),
- ü Un régulateur de pression électronique (avec leurs boîtiers),
- ü Une sonde de température type Pt100 dans le puits.

Des essais devaient être également réalisés avec une balance à suspension magnétique utilisée pour peser les tubes à perméation sans les sortir de leur milieu.

En juillet 2012, un problème électrique est survenu au laboratoire entraînant des dysfonctionnements de cette balance :

- ü Le moteur permettant le déplacement des masses étalons et de compensation est resté bloqué ;
- ü Le bloc d'affichage de la balance a été endommagé ; en effet, il était impossible d'éteindre et de rallumer la balance, l'accès aux différents menus étant indisponible.

La balance à suspension électromagnétique a donc été réexpédiée au fabricant Rubotherm pour réparation et solutionner les différents dysfonctionnements en Août 2012.

La société Rubotherm étant en plein déménagement, la réparation a été reportée au mois d'octobre.

En octobre, l'ensemble du système a été testé et il a été conclu que le problème provenait de la balance elle-même. Cette balance a été renvoyée par la société Rubotherm à la société Sartorius pour réparation du boîtier électronique. A ce jour, cette balance n'a toujours pas été renvoyée au LCSQA-LNE.

L'indisponibilité de cette balance a eu pour conséquence de retarder cette étude, car des essais auraient dû être effectués au moyen de cette balance à suspension électromagnétique pour évaluer l'impact des facteurs d'influence.

5.7. RESULTATS OBTENUS

5.7.1 Stabilisation du tube

Un tube à perméation dédié pour la révision de la procédure de pesée a été mis en service. Le suivi de ce tube identifié TUB 0060 est représenté sur le graphique ci-après.

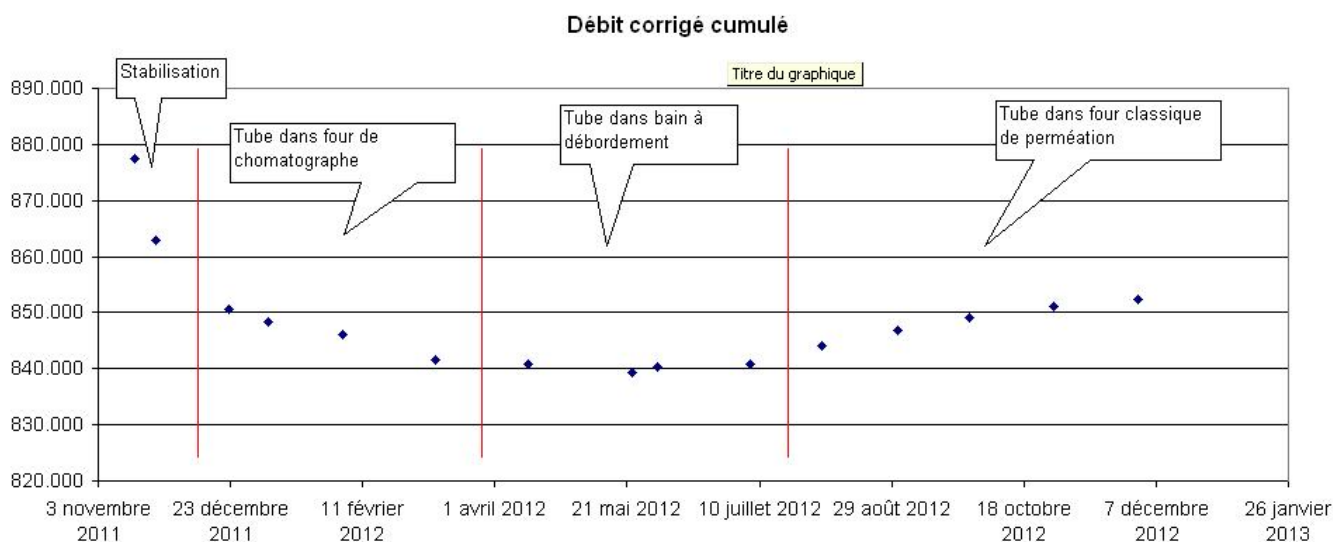


Figure 20 : Représentation graphique du suivi du tube TUB 0060 utilisé pour les essais

L'évolution du taux de perméation du tube TUB 0060 a été étudiée en fonction de l'enceinte où il est placé pour assurer sa régulation en température. Il est important de noter que le tube est placé dans un puits régulé en pression à 1100 mbars dans le cas du four chromatographique et de celui du bain à débordement.

La figure 19 montre que lorsque le tube était dans le four chromatographique, le taux de perméation a diminué au cours du temps, ce qui peut s'expliquer par une période de stabilisation un peu longue.

Par contre, lorsque le tube est placé dans un puits du bain à débordement, le taux de perméation est resté pratiquement constant sur 4 mois : en effet, une variation du taux de perméation inférieure à 2 ng/min est observée (taux de perméation de 840,93 ; 839,24 ; 840,25 et 840,76 ng/min).

Le tube a de nouveau été déplacé pour être remis dans un four classique, car le bain à débordement devait être utilisé pour réaliser les étalonnages en routine des étalons de transfert des niveaux 2. Dans ce cas, le taux de perméation est moins stable que celui obtenu avec le bain à débordement : en effet, le taux de perméation a tendance à augmenter et semble se stabiliser à une valeur plus haute, ce qui peut s'expliquer par le fait que ce four n'est pas régulé en pression.

5.7.2. Remplacement du four à perméation par un bain à débordement

La température à laquelle est exposé le tube étant le facteur d'influence principal jouant sur le taux de perméation, un effort doit être fait dans le contrôle de ce paramètre.

Les essais menés en 2011 ont montré que la régulation en température des fours classiques à perméation utilisés jusqu'à présent par le LCSQA-LNE n'était pas suffisante à 21°C ou 30°C. En effet, il s'avère que les fours classiques ne disposent pas de système de refroidissement lorsque la température ambiante devient trop élevée.

Par conséquent, une bibliographie a été réalisée pour faire un point sur les différents systèmes disponibles sur le marché : celle-ci a permis d'identifier un système de bain à débordement dont le LCSQA-LNE s'est équipé en 2012. Ce système est un bain, dans lequel est plongé un puits en verre. Par le système de débordement, le puits est toujours immergé dans le même volume de liquide, ce qui permet d'éviter les problèmes liés à l'évaporation. De plus, il a été choisi d'utiliser un fluide caloporteur différent de l'eau afin d'éviter les problèmes tels que l'évaporation, la corrosion des matériaux (oxydation) et les dépôts (calcaire) qui peuvent être gênants.

En parallèle, un tube à perméation a été placé dans le four d'un chromatographe pour vérifier la régulation de température qui pour ce type de four est bien meilleure que celle obtenue pour les fours classiques : cependant, ce système ne possède pas de refroidissement si ce n'est la ventilation. Il ne faut donc pas que la température ambiante soit trop élevée pour obtenir une bonne régulation.

Le graphique ci-après représente les régulations des trois systèmes décrits précédemment.

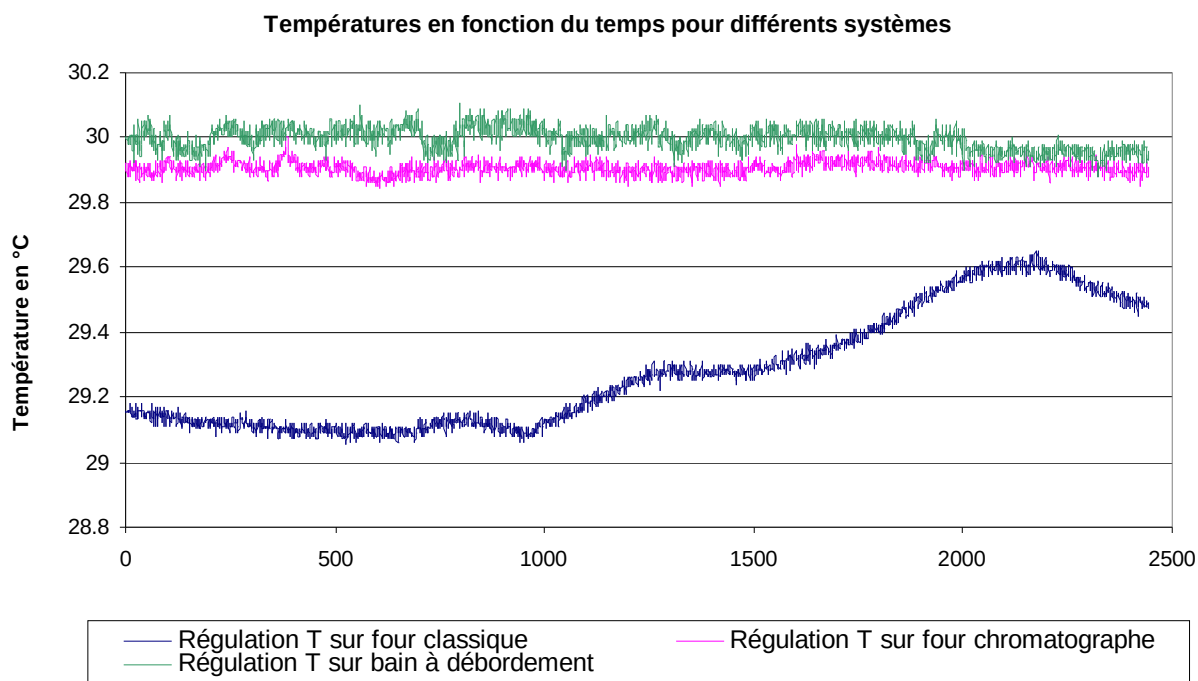


Figure 21 : Régulation de température pour les différents systèmes utilisés

Les résultats montrent que le système qui sera retenu pour avoir une meilleure régulation de température et une meilleure maîtrise du facteur température quelle que soit la consigne de température est le bain à débordement.

Les caractéristiques de ce bain à débordement sont les suivantes.

Données techniques JULABO FK31-SL Thermostat de calibration	
Domaines de température	-30 à 200 °C
Régulation de température	ICC
Constance de la température	±0.005 °C
Affichage	VFD + LCD
Précision de l'affichage	0.01 °C
Régulateur programmable	vorhanden
Puissance calorifique	2000 W
Fluide réfrigérant	R134a
Caractéristiques de la pompe	Foulante: 0,7 bar Aspirante: 0,4 bar Débit: 22-26 l/min
Prise digitale	RS232, optional Profibus
Prise pour connexion de sonde Pt100 externe	disponible
Ouverture du bain /Profondeur du bain (L x l x P)	Ø = 12 / 31 cm
Volume de remplissage	24 Litres
Dimensions (L x P x H)	32 x 45 x 91 cm
Poids	51 kg
Température environnante	5 à 40 °C
Classe de sécurité selon DIN 12876-1	3 (FL)

Tableau 11 : Données techniques du bain à débordement

Le bain à débordement permet de s'affranchir des fluctuations de la température ambiante, car en cas de problème de température dans le laboratoire (panne de climatisation par exemple), la capacité de ce système à refroidir le liquide caloporteur permet de garder les étalons que sont les tubes à perméation à leur température de service. Pour y placer les tubes à perméation, il a été nécessaire de faire des puits adaptés au montage. Il a été choisi de réaliser des puits en verre, car le verre est inerte et permet un bon échange calorifique.

Suivi de température du bain à débordement à 21°C

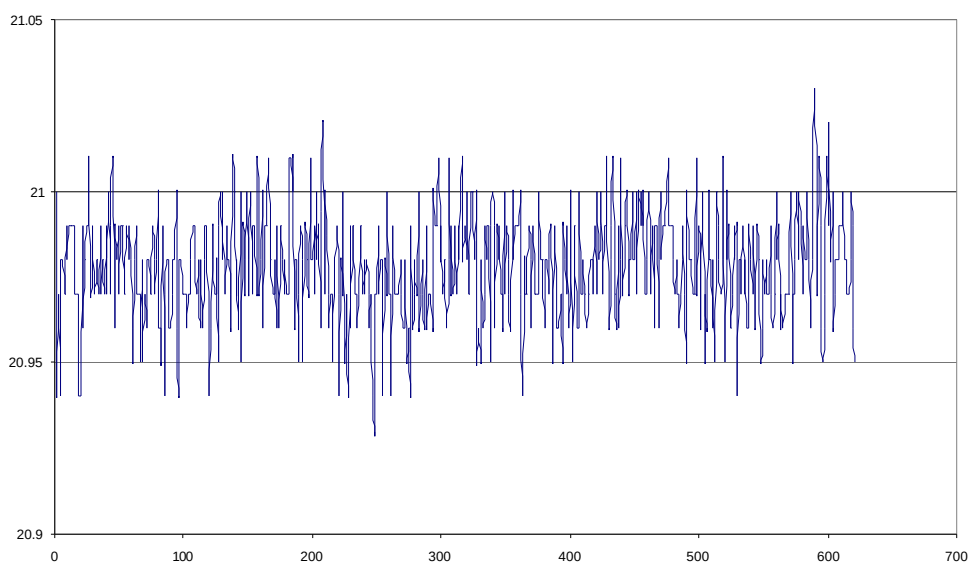


Figure 22 : Suivi de la régulation de température du bain à débordement à 21 °C

Pour éviter les chocs thermiques (cf. paragraphe 5.7.3), des essais ont été effectués en réglant la température du bain à débordement à 21°C.

Nous obtenons une très bonne régulation de la température, qui n'est pas influencée par la température ambiante comme le montre le graphique ci-après qui juxtapose la température dans le puits du bain à débordement à la température du laboratoire durant la même période.

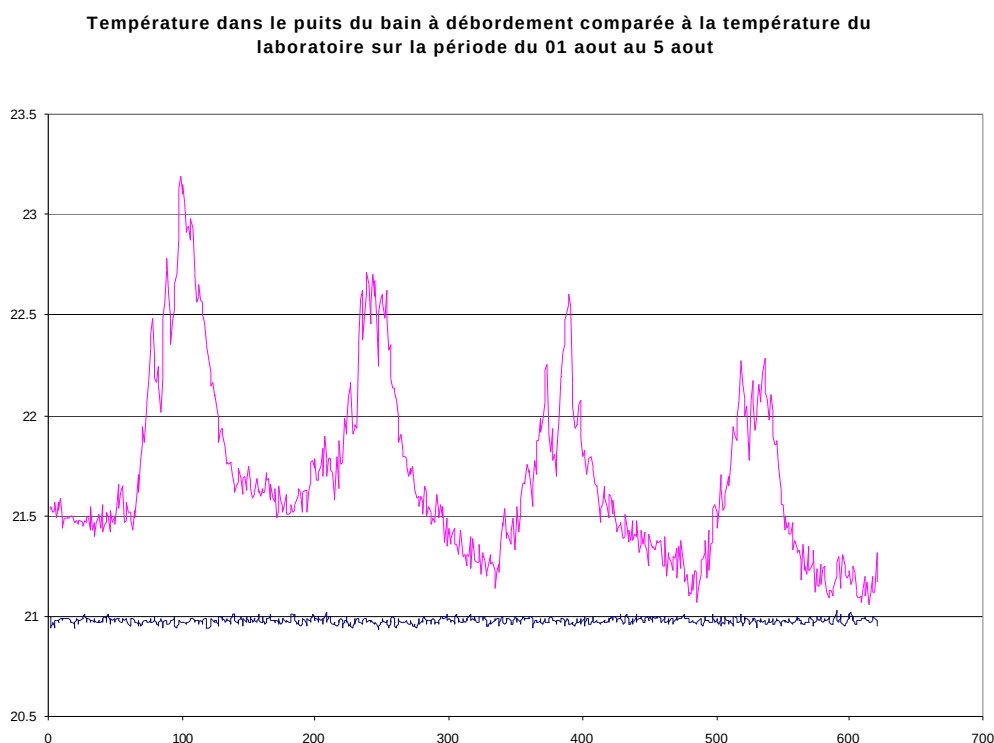


Figure 23 : Comparaison des températures dans le puits du bain à débordement et du laboratoire

Au cours de l'année 2011, les essais effectués ont permis de montrer que la température du laboratoire avait une influence sur la température des puits dans les fours classiques, car ceux-ci ne disposent d'aucun système de refroidissement permettant d'obtenir une meilleure régulation.

Avec le bain à débordement, il n'y a plus aucune influence de la température ambiante sur la température du puits dans celui-ci.

5.7.3 Choix de la température de régulation des tubes

Le comportement des tubes est perturbé lorsqu'ils sont sortis pour être pesés. En effet, pour les tubes à perméation dont le fonctionnement nominal se fait à 30°C, un temps de mise en température à 21°C est nécessaire pour pouvoir les peser avec précision. Ce temps d'attente engendre des incertitudes sur le taux de perméation obtenu, car durant sa sortie et son refroidissement, le tube continue de « perméer », mais de façon non homogène par rapport à son fonctionnement nominal.

L'estimation des pertes de masse et du temps de sortie des tubes a été effectuée en 2011, et il en est ressorti les éléments résumés ci-après.

Un point important à vérifier était le temps de mise en équilibre thermique du tube une fois sorti du puits du four. En effet, si l'équilibre thermique n'est pas atteint au moment où la pesée est réalisée, celle-ci est faussée du fait des mouvements de convection thermique dans l'enceinte de la balance. Lors des essais effectués, le tube a atteint la température ambiante en 28 min. Dans la procédure actuelle, une durée d'une demi-heure entre la sortie du tube et sa pesée est indiquée. Par conséquent, le temps actuellement précisé dans la procédure est suffisant mais également nécessaire pour réaliser la pesée, car on peut voir que si on laisse refroidir moins de 30 min, le tube n'est pas encore totalement refroidi.

La perte de masse correspondant à la sortie du tube a également été calculée et conduit à un écart systématique de 0,12% par rapport à la masse actuellement calculée.

Au vu de ces résultats, il a été décidé d'utiliser une température de 21 °C pour le tube placé dans le bain à débordement. De cette façon, pour ce tube dont le fonctionnement nominal se fait à 21°C, le temps de sortie de ce tube pour la pesée devient minimisé, car le laboratoire est régulé à 21°C également : il n'y a donc pas d'attente de stabilisation de température. De plus, le taux de perméation du tube reste constant, car sa température reste la même.

5.7.4. Influence de la pression appliquée au niveau du puits du four

Un essai à court terme réalisé en 2011 n'avait pas montré de variation du taux de perméation significatif en fonction de la pression comme le montre le tableau ci après.

Pression dans le puits (mbars)	Débit (ml/min)	Moyenne (nmol/mol)	Ecart-type (nmol/mol)	Taux de perméation calculés (ng/min)	Taux de perméation moyen calculé
1100	1460	201,65	0,21	841,5	840,5 ng/min
1070	1461	201,40	0,15	841	
1040	1463	201,59	0,21	843	
1014	1463	201,41	0,18	842,2	
1013	1464	200,96	0,20	841	
1040	1464	200,65	0,37	839,6	
1070	1464	200,37	0,20	838,5	
1100	1464	200,14	0,19	837,5	

Tableau 12 : Influence de la pression appliquée au niveau du puits du four

Ce tableau montre une variation des taux de perméation de 0,65% autour du taux de perméation moyen calculé sur du court terme.

Des essais à plus long terme sont actuellement en cours en ce qui concerne l'influence de la pression appliquée sur le tube à perméation.

Le tube est placé dans un puits en verre dans le bain à débordement avec une température de fonctionnement nominal de 21°C. Lors de ces essais, la température ne devient plus le facteur influent, car comme vu dans les points précédents, la régulation de la température est maîtrisée, et lors de la sortie du tube pour la pesée mensuelle, le tube reste à sa température de fonctionnement nominal, car le laboratoire est régulé en température à 21°C.

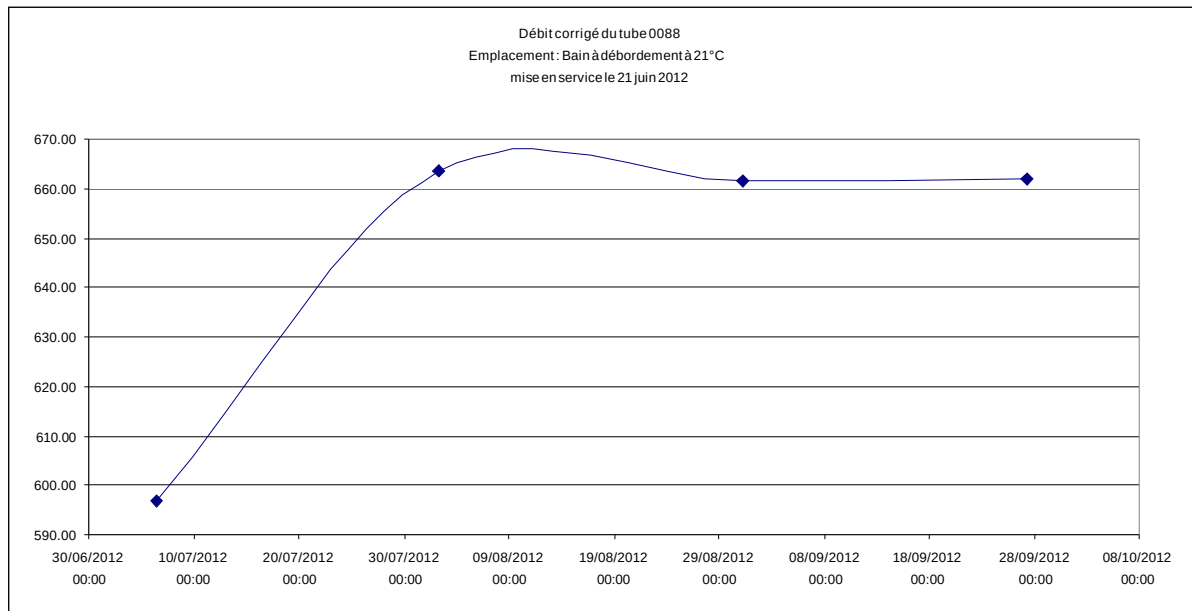


Figure 24 : Stabilisation du tube TUB 0088 à 21°C dans le bain à débordement à 1100 mbars

Le graphique ci-dessus montre la mise en service d'un tube dans le bain à débordement à 21°C et régulé à 1100 mbars. Dès que l'historique de ce tube sera suffisant et stable, la consigne de régulation de pression sera changée pour une consigne inférieure, mais légèrement supérieure à la pression atmosphérique (1040 mbars) pour toujours garder une même valeur de pression.

5.7.5. Influence du débit de balayage dans le puits du four

Des essais ont été réalisés afin de déterminer l'influence du débit de balayage sur la concentration générée par perméation.

Les concentrations générées permettent de recalculer les taux de perméation en connaissant les débits de balayage et de dilution utilisés (cf. tableau ci-après).

Débit de balayage du puits (mbars)	Débit (ml/min)	Moyenne (nmol/mol)	Ecart-type (nmol/mol)	Taux de perméation calculés (ng/min)	Taux de perméation moyen calculé
30	1460	202,58	0,18	845,4	844,8 ng/min
50	1460	202,25	0,30	844	
75	1460	203,25	0,19	848,2	
100	1460	202,44	0,17	844,8	
100	1460	202,93	0,33	846,8	
75	1460	202,24	0,17	844	
50	1460	202,00	0,20	843	
30	1460	201,29	0,57	842,5	

Tableau 13 : Influence du débit de balayage dans le puits du four

Ces essais n'ont pas permis de mettre en évidence une corrélation à court terme entre le débit de balayage du tube et la concentration générée.

En 2013, à la suite des essais menés pour déterminer l'influence de la pression appliquée sur le tube, l'influence du débit de balayage sera étudiée sur le long terme. Cet essai sera réalisé à une pression qui sera maintenue à 1040 mbars, car nous disposerons alors de l'historique dans ces conditions à la suite des essais sur l'influence de la pression.

5.8 CONCLUSION

Cette étude a permis d'établir un bilan critique sur la mise en œuvre actuelle des tubes à perméation comme moyen de génération de mélanges gazeux étalons.

Les essais effectués ont mis en évidence que les variations de température était un facteur d'influence important sur la détermination du taux de perméation des tubes. Au cours de l'année 2011, l'étude avait montré que la température du laboratoire avait une influence sur la température des puits dans les fours classiques utilisés en routine pour effectuer les étalonnages, car ceux-ci ne disposaient d'aucun système de refroidissement permettant d'obtenir une meilleure régulation. L'étude menée en 2012 a permis de réaliser une bibliographie sur les différents systèmes existants et d'identifier un bain à débordement dont la régulation de température se fait au centième de degré. La mise en œuvre de ce bain à débordement permet de s'affranchir des variations de température et donc d'utiliser un tube dont la température de fonctionnement nominale est de 21°C : ceci permet de négliger l'impact lié à la sortie du tube nécessaire pour le peser afin de déterminer son taux de perméation. Par conséquent, la justesse du taux de perméation s'en trouve améliorée et les incertitudes associées diminuées.

L'étude montre également qu'il est nécessaire d'approfondir la détermination du volume du tube, car c'est un élément important influent sur la justesse du taux de perméation des tubes.

En parallèle, le LCSQA-LNE a commencé en 2012 à développer de nouveaux fonds Excel pour optimiser les calculs.

Actuellement, le débit de perméation et les incertitudes associées sont calculés dans des fonds de calcul séparés : ceci implique plusieurs saisies de mêmes valeurs et peut donc induire des erreurs.

Par conséquent, les nouveaux fonds ont pour but de simplifier le traitement des données pour l'opérateur : en effet, les calculs du taux de perméation et des incertitudes associées seront réalisés automatiquement dans Excel et de façon simultanée, contrairement à ce qui est effectué actuellement. Avec ces fonds, par exemple, une seule saisie des pesées sera nécessaire.

5.9. PERSPECTIVES

L'étude sera poursuivie en 2013 pour évaluer d'autres paramètres intervenant sur la justesse de la concentration générée, et compléter les essais réalisés en 2011 et 2012.

5.9.1 Influence de la pression sur la perméation à long terme

Des essais sur l'influence de la pression appliquée au niveau du tube seront réalisés sur du long terme pour déterminer l'influence de la pression atmosphérique sur le taux de perméation du tube. En effet, suivant les conditions ambiantes, il se peut que le tube réagisse de manière non négligeable aux variations de pression, ce qui est susceptible de générer des variations significatives du taux de perméation.

Des essais seront réalisés à 1100 mbars avec une stabilisation du taux de perméation (plusieurs mois) puis la pression appliquée sera diminuée à 1040 mbars au niveau du puits du four par le biais du régulateur de pression afin de déterminer s'il y a une évolution du taux de perméation du tube.

5.9.2 Influence du débit de balayage du tube sur la perméation à long terme

Une fois que les essais d'influence de la pression sur le tube à perméation auront été effectués, un essai sera réalisé comme suit. En utilisant l'historique du tube à perméation maintenu à une pression de 1040 mbar et en sachant que le débit de balayage actuel de ce tube est de 50 ml/min, celui-ci sera modifié pour passer à 100 ml/min. Il a été remarqué que pour certains tubes, notamment pour les tubes présents dans les balances à suspension magnétique, un débit de 50 ml/min est insuffisant du fait du grand volume des cellules de pesée. Pour ce qui est des autres tubes, il est important de savoir si ce débit de balayage n'est pas un facteur pénalisant pour le bon fonctionnement nominal des tubes. Les pesées mensuelles du tube permettront de déterminer si la modification du débit de balayage a une influence significative sur le taux de perméation.

5.9.3 Influence de la température sur la perméation à long terme

Avec le nouveau bain à débordement utilisé pour cette étude et si le tube le permet avant sa fin de vie, une vérification de l'impact de la température sur le taux de perméation sera faite en faisant évoluer la consigne de régulation de température dans un sens ou dans l'autre : +1°C et -1°C de manière à chiffrer réellement l'évolution du taux de perméation par degré perdu ou gagné.

5.9.4 Pureté des composés sortant des tubes

La détermination de la pureté de l'étalon sortant du tube est un point important.

Par conséquent, la pureté doit être déterminée sur les composés qui sortent du tube par perméation et non pas sur un prélèvement effectué à l'intérieur du tube, car il se peut que des impuretés contenues dans le tube ne sortent pas de ce tube par perméation.

Par ailleurs, une fois que la méthode pour contrôler la pureté des tubes à perméation sera développée, il serait intéressant de savoir si cette pureté évolue en fonction du temps (mise en service du tube, milieu de vie du tube et fin de vie du tube).

5.9.5 Modification du montage

Dans l'objectif d'améliorer les étalonnages effectués avec des mélanges gazeux étalons générés par perméation, il a été acheté des vannes permettant de sélectionner un tube, tous les autres tubes restant balayés par le gaz de balayage.

Ces vannes permettront de n'utiliser qu'un seul débitmètre de précision Molbox/Molbloc par polluant. Chaque polluant pourra donc avoir plusieurs tubes à perméation mis en parallèle.

5.9.6 Détermination du mode de calcul du taux de perméation

Le mode de calcul utilisé actuellement prend en compte les trois dernières pesées : de ce fait, il n'intègre pas une éventuelle dérive/évolution du taux de perméation.

Il conviendra donc de réétudier les calculs conduisant à la détermination du taux de perméation.

5.9.7 Estimation des incertitudes sur le taux de perméation des tubes et mise à jour de la procédure

Une fois que les paramètres influant sur le taux de perméation seront maîtrisés, le calcul d'incertitude sur le taux de perméation et la procédure seront mis à jour.

6. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR SO₂

6.1. OBJECTIF

Pour générer les mélanges gazeux de référence, plusieurs méthodes peuvent être utilisées : la dilution dynamique de mélanges gazeux de référence préparés par gravimétrie, la méthode de perméation... Le LCSQA-LNE a commencé à développer des étalons de référence dans le cadre de la qualité de l'air dès 1991. A l'époque, le traitement des bouteilles de gaz n'était pas optimisé comme à l'heure actuelle, ce qui dans le cas du composé SO₂ qui est très réactif, avait pour conséquence un manque de stabilité des concentrations au cours du temps (diminution des concentrations en fonction du temps pouvant s'expliquer par exemple par une adsorption du SO₂ sur les parois) : de ce fait, le développement de mélanges gazeux de référence en bouteille par la méthode gravimétrique ne semblait pas adapté au composé SO₂. Pour ces raisons, le LCSQA-LNE s'est basé sur la méthode de la perméation pour générer des mélanges gazeux de référence de SO₂.

Toutefois, d'autres laboratoires comme le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre génèrent actuellement ces mélanges gazeux de référence par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ en bouteille.

Le but de cette étude est donc de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol.

Ceci permettra au LCSQA-LNE de disposer d'une seconde méthode de référence qui devrait conduire à des incertitudes plus faibles.

De plus, l'avantage de disposer de 2 méthodes de référence est qu'en cas de dysfonctionnements avérés sur l'une des méthodes, il est possible de mettre tout de suite en œuvre la seconde, évitant ainsi les arrêts des étalonnages.

L'étude menée en 2012 avait pour objectif de fabriquer et de valider des mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol.

La première étape a porté sur la préparation de quatre mélanges gazeux de référence de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol par gravimétrie : lors de la fabrication, il a été mis en œuvre la procédure de passivation à chaud des bouteilles avec des mélanges gazeux ayant une concentration en SO₂ proche de celle du mélange gazeux gravimétrique que l'on souhaite préparer dans cette bouteille (cf. étude menée en 2011). La fabrication de ces mélanges gazeux a nécessité la fabrication de 2 mélanges gazeux intermédiaires (à 12000 et 375 µmol/mol).

La seconde étape a consisté à valider la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO_2 à $10 \mu\text{mol/mol}$ dans l'azote en déterminant la concentration en SO_2 par analyse physico-chimique des mélanges gazeux et en la comparant aux concentrations gravimétriques.

6.2 FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO_2 A $10 \mu\text{mol/mol}$ DANS L'AZOTE

6.2.1 Principe

La fabrication des mélanges gazeux de référence par gravimétrie est un compromis entre les éléments suivants :

- La masse minimale du premier constituant à introduire dans la bouteille de gaz pour respecter la gamme de pesée du comparateur ;
- La masse maximale du premier constituant à mettre dans la bouteille de gaz pour ne pas être limité par la pression maximum d'introduction du second constituant (140 bars environ) ;
- Le nombre de mélanges gazeux intermédiaires qu'il convient de limiter pour réduire l'incertitude de fabrication sur la concentration en SO_2 du mélange gazeux de référence final.

Dans le cas présent, les mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO_2 dans l'azote à $10 \mu\text{mol/mol}$ ne peuvent pas être fabriqués directement à partir du SO_2 pur, car la masse en SO_2 pur serait trop faible pour pouvoir être pesée avec le comparateur de masse Mettler. Par conséquent, leur fabrication nécessite 3 étapes :

- Fabrication d'un mélange gazeux intermédiaire en SO_2 dans l'azote à environ $12000 \mu\text{mol/mol}$;
- Fabrication d'un mélange gazeux intermédiaire en SO_2 dans l'azote à environ $375 \mu\text{mol/mol}$;
- Fabrication du mélange gazeux de référence à environ $10 \mu\text{mol/mol}$ en SO_2 dans l'azote.

Les mélanges gazeux intermédiaires en SO_2 dans l'azote doivent être utilisés rapidement pour la fabrication du mélange gazeux de référence à $10 \mu\text{mol/mol}$, car leur stabilité dans le temps n'a pas été évaluée.

Ce processus est schématisé sur la figure ci-après.

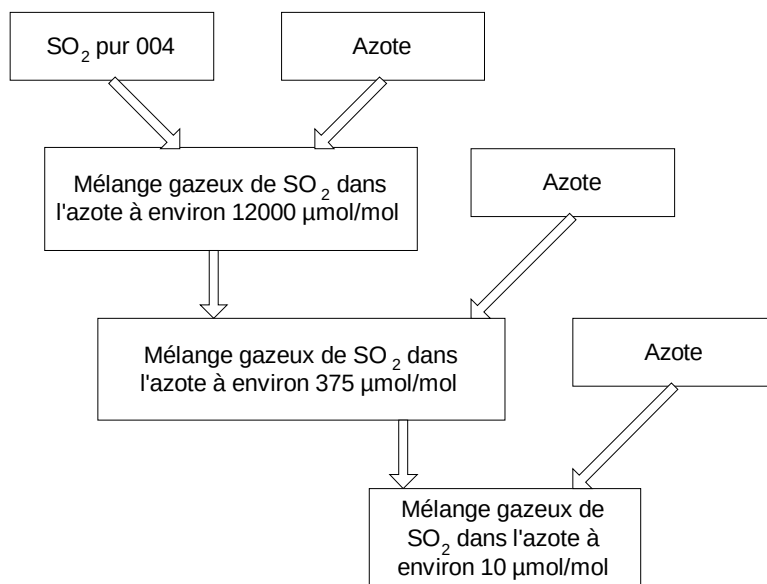


Figure 25 : Schéma de principe de fabrication des mélanges gazeux de référence de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol par gravimétrie

6.2.2 Matériel utilisé

Pour réaliser l'étude, le LCSQA-LNE a acheté :

- Une bouteille de 5 litres (B5) d'Air Liquide contenant du SO₂ pur ;
- Deux bouteilles de gaz vides de 10 litres (B10) d'Air Products dans lesquelles seront fabriqués des mélanges gazeux de SO₂ dans l'azote à environ 300 µmol/mol et 12000 µmol/mol ; ces mélanges gazeux seront rapidement utilisés, car ils ne sont pas stables pour passiver les bouteilles de gaz destinées à contenir les mélanges gazeux intermédiaires à environ 375 µmol/mol et 12000 µmol/mol ;
- Deux bouteilles de gaz vides de 10 litres (B10) d'Air Products dans lesquelles seront fabriqués les mélanges gazeux intermédiaires de SO₂ dans l'azote à environ 300 µmol/mol et 12000 µmol/mol ;
- Un mélange gazeux de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol contenu dans une bouteille de gaz de 50 litres (B50) et fabriqué par Air Liquide afin de réaliser la passivation à chaud des bouteilles de gaz destinées à contenir les différents mélanges gazeux à 10 µmol/mol ;
- Quatre bouteilles de gaz vides de 10 litres (B10) d'Air Products dans lesquelles seront fabriqués les mélanges gazeux de SO₂ dans l'azote à environ 10 µmol/mol.

6.2.3 Mode opératoire

Les grandes étapes de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques à 10 µmol/mol de SO₂ dans l'azote sont résumées ci-après :

- Nettoyage de la bouteille :
 - o Externe (Grattage, nettoyage à l'éthanol, ...)
 - o Interne (Mise sous vide)

- Passivation de la bouteille avec un gaz contenant du SO_2 à une concentration équivalente au mélange gazeux final à réaliser ;
- Introduction du premier constituant (Gaz pur ou mélange gazeux intermédiaire) dans la bouteille de gaz ;
- Introduction du second constituant (Gaz de dilution : Azote) dans la bouteille de gaz.

6.2.4 Problème de stabilité rencontré pendant la pesée de la bouteille de gaz

Une légère dérive des pesées de la bouteille de gaz a été constatée pendant le cycle de mesures : en effet, les écarts-types obtenus étaient plus importants que ceux obtenus habituellement.

L'évolution de la différence de masse peut s'expliquer par l'évolution des facteurs suivants :

- Instabilité de la pesée due à un mauvais centrage de la bouteille de gaz sur le plateau ;
- Evolution importante des conditions opératoires (température, humidité, pression).

Il a été décidé d'effectuer des cycles « auto-centrage » (montée et descente de la bouteille de gaz sur le plateau de pesée) avant de lancer les cycles de pesées pour s'affranchir d'un mauvais centrage de la bouteille de gaz sur le plateau. Néanmoins, un mauvais centrage de la bouteille de gaz est très peu probable au vu de la configuration du comparateur de masse. De même, la température, la pression et l'hydrométrie ont été mesurées dans les cloches du comparateur et dans le laboratoire : les résultats montraient que ces 3 paramètres étaient stables dans le temps.

Par conséquent, il a été recherché d'autres causes pouvant expliquer la dérive des pesées de la bouteille de gaz.

La bouteille de gaz est chauffée à 75-80°C (température de la paroi externe) pendant les phases de nettoyage interne ou de passivation à chaud. La vapeur d'eau fixée sur la paroi externe de la bouteille est désorbée pendant cette phase. La remise de la bouteille à température du laboratoire va permettre aux molécules de vapeur d'eau de se fixer de nouveau sur les parois externes de la bouteille.

Ce phénomène étant lent, il est donc nécessaire d'adapter la procédure afin d'optimiser le temps d'attente nécessaire avant de réaliser les pesées de la bouteille.

Des essais ont donc été effectués afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre la stabilité des pesées de la bouteille de gaz. Ces essais ont consisté à :

- Chauffer la bouteille de gaz à 75°C-80°C pendant 24h ;
- Refroidir à l'aide de deux ventilateurs la bouteille de gaz jusqu'à la température ambiante ;
- Peser la bouteille de gaz jusqu'à obtenir la stabilité des mesures.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

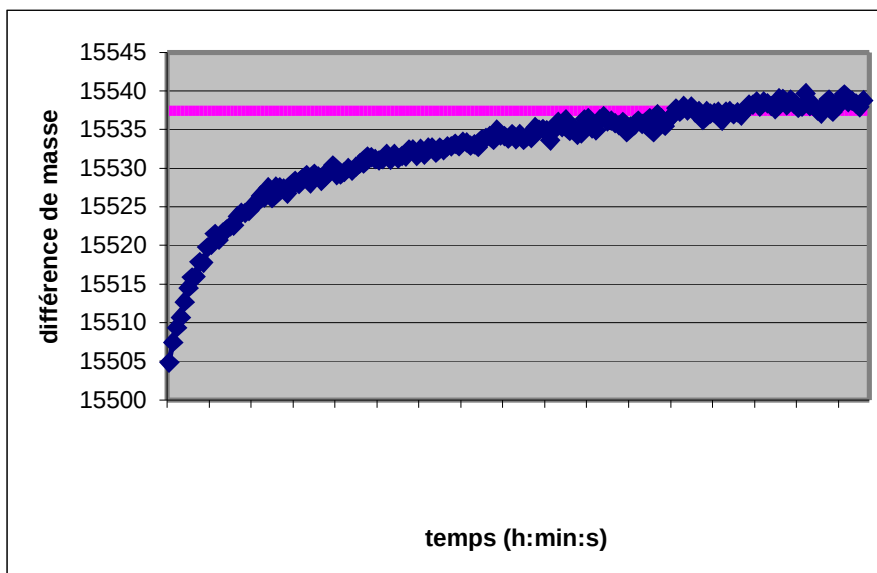


Figure 26 : Evolution de la différence de masse en fonction du temps

L'évolution des pesées montre qu'il est nécessaire d'attendre environ une trentaine d'heures pour obtenir des mesures de pesée stables. Le phénomène d'échange des molécules de vapeur d'eau de l'air ambiant avec les parois externes de la bouteille est très lent.

En conclusion, on considérera par mesure de précaution un temps d'attente de 48 heures pour une bouteille de gaz chauffée à 80°C avant de réaliser les pesées.

6.2.5 Conclusion

Après optimisation de la méthode de fabrication, il a été préparé les mélanges gazeux intermédiaires et les mélanges gazeux finaux à 10 $\mu\text{mol/mol}$ de SO_2 dans l'azote (cf. figure ci-après).

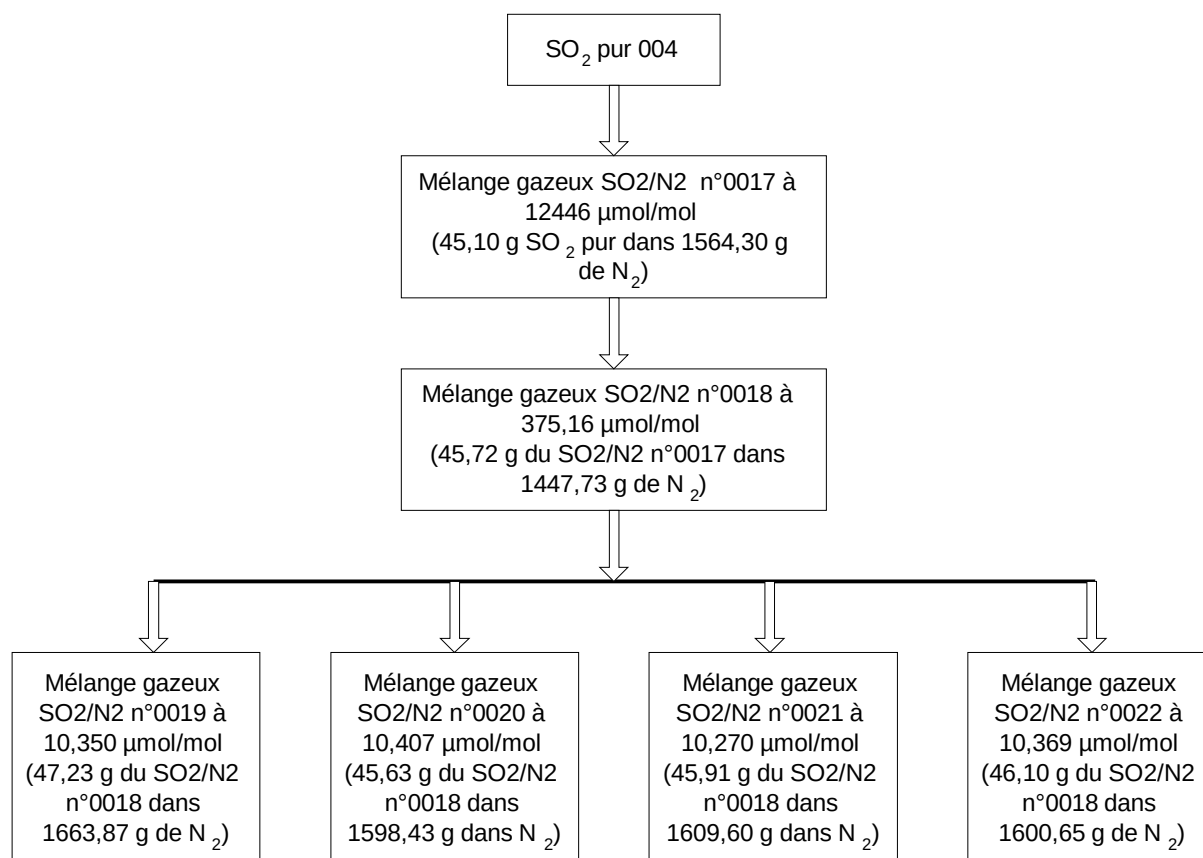


Figure 27 : Résumé des mélanges gazeux fabriqués par gravimétrie par le LCSQA-LNE

6.3 VALIDATION DE LA FABRICATION DES MÉLANGES GAZEUX DE RÉFÉRENCE GRAVIMÉTRIQUES DE SO₂ À 10 µMOL/MOL DANS L'AZOTE

6.3.1 Principe

La fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ à 10 µmol/mol dans l'azote doit être ensuite validée en déterminant la concentration en SO₂ par analyse physico-chimique des mélanges gazeux et en la comparant aux concentrations gravimétriques.

Deux méthodes d'analyses ont été utilisées pour déterminer la concentration en SO₂ des quatre mélanges gazeux à 10 µmol/mol de SO₂ dans l'azote.

6.3.2 Etalonnage des mélanges gazeux préparés avec un mélange gazeux généré par perméation

La première méthode consiste à déterminer la concentration analytique des quatre mélanges gazeux à 10 µmol/mol de SO₂ dans l'azote en étalonnant l'analyseur avec un mélange gazeux de référence généré par perméation.

Les concentrations générées par l'intermédiaire de tubes à perméation de SO₂ étant de l'ordre de 200 nmol/mol, il sera nécessaire de réaliser une dilution dynamique du mélange gazeux à 10 µmol/mol de SO₂ dans l'azote à analyser afin de se ramener à ce domaine de concentration.

Matériel utilisé :

Le matériel nécessaire pour générer un mélange gazeux de référence de SO₂ dans l'azote à 200 nmol/mol par perméation est le suivant :

- Tube à perméation régulé en température dans un four thermostaté à 30°C (débit massique du tube à perméation déterminé tous les mois : 790 ng/min environ) ;
- Régulateur de débit massique (Bronkhorst El FloW select) à 5 L/min ;
- Débitmètre de précision Molbox/Molbloc mesurant le débit massique du gaz de dilution.

Le matériel nécessaire pour générer un mélange gazeux de SO₂ dans l'azote à 200 nmol/mol par dilution dynamique du mélange gazeux à 10 µmol/mol est le suivant :

- Régulateur de débit massique (Bronkhorst El FloW) à 100 ml/min ;
- Régulateur du débit massique (Bronkhorst El FloW select) à 5 L/min ;
- 2 Débitmètres de précision Molbox/Molbloc mesurant les débits massiques.

L'analyseur 43C de SO₂ (TEI) est utilisé pour comparer les concentrations en SO₂ du mélange gazeux dilué de SO₂ à 10 µmol/mol et du mélange gazeux de référence généré par perméation.

6.3.3 Etalonnage des mélanges gazeux préparés par comparaison à un mélange gazeux de référence à 10 µmol/mol du NPL

La seconde méthode consiste à comparer directement les mélanges gazeux à 10 µmol/mol préparés par gravimétrie à un mélange gazeux de référence à 10 µmol/mol du Laboratoire National de Métrologie anglais (NPL).

Matériel utilisé :

- L'analyseur 43C de SO₂ (TEI) est utilisé pour comparer la concentration molaire des mélanges gazeux ;
- Un mélange gazeux de référence du NPL à 10,00 µmol/mol de SO₂ dans l'azote.

6.3.4 Résultats d'analyses des mélanges gazeux de référence préparés par gravimétrie

Les analyses des mélanges gazeux de référence obtenues par comparaison à la méthode de perméation correspondent aux points 1, 2, 3, 4, 6.

Les analyses des mélanges gazeux de référence obtenues par comparaison au mélange gazeux de référence du NPL correspondent aux points 5, 7, 8.

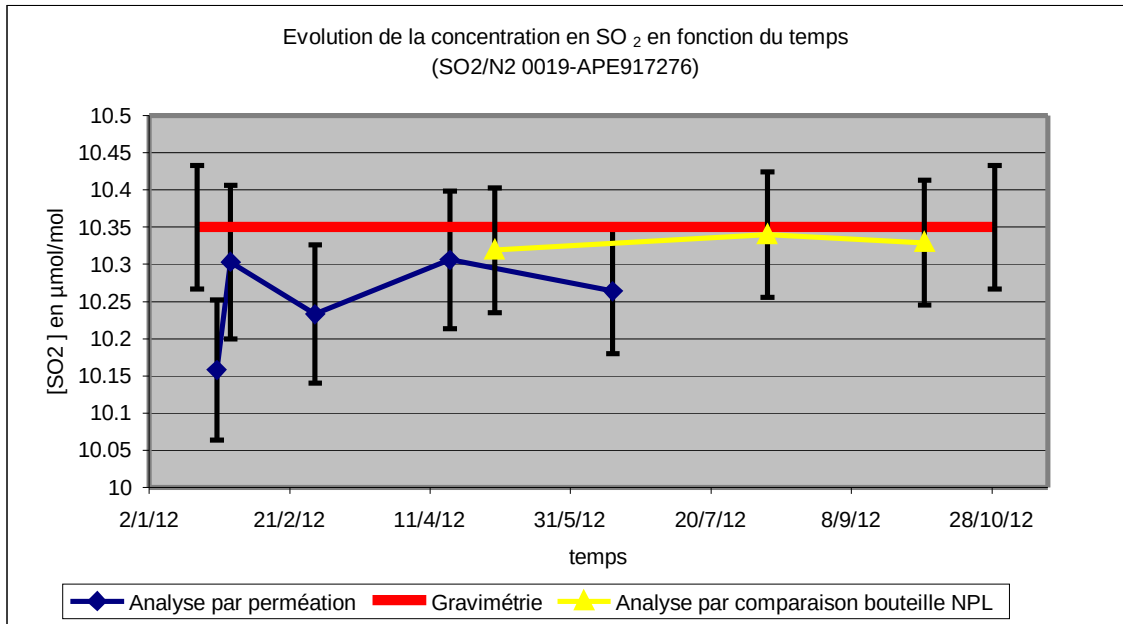


Figure 28 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps
(SO₂/N₂ n°0019-APE917276)

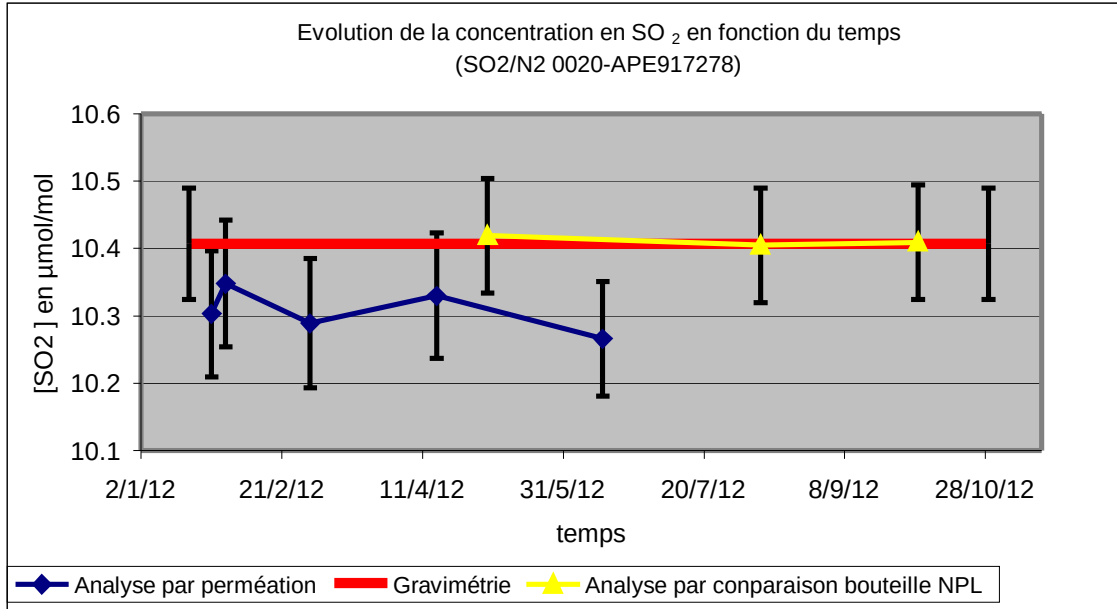


Figure 29 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps
(SO₂/N₂ n°0020-APE917278)

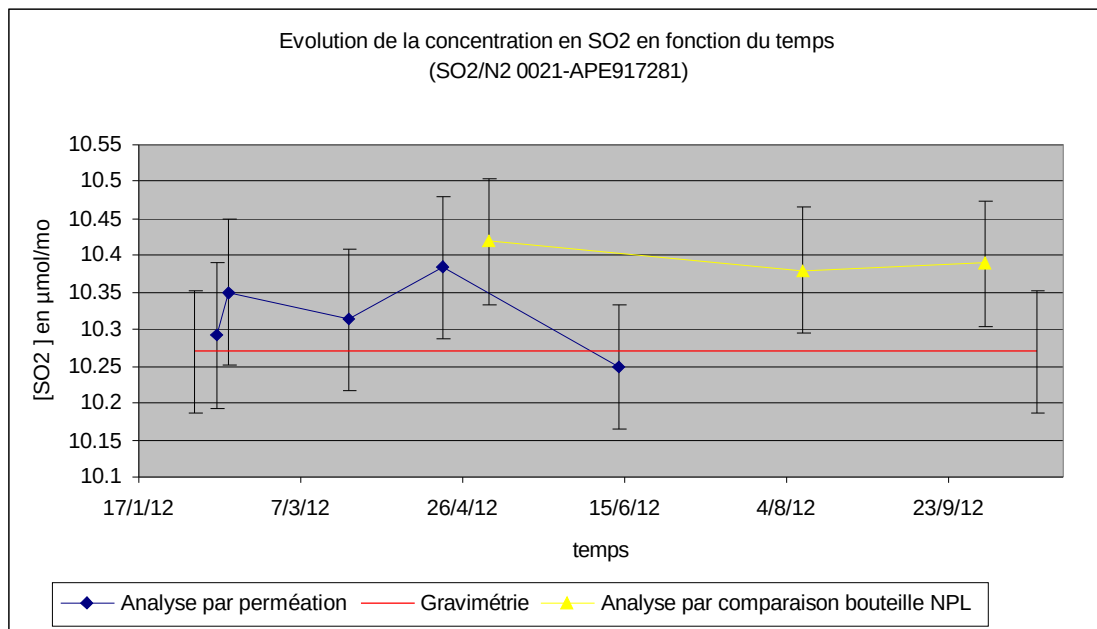


Figure 30 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps
(SO₂/N₂ n°0021-APE917281)

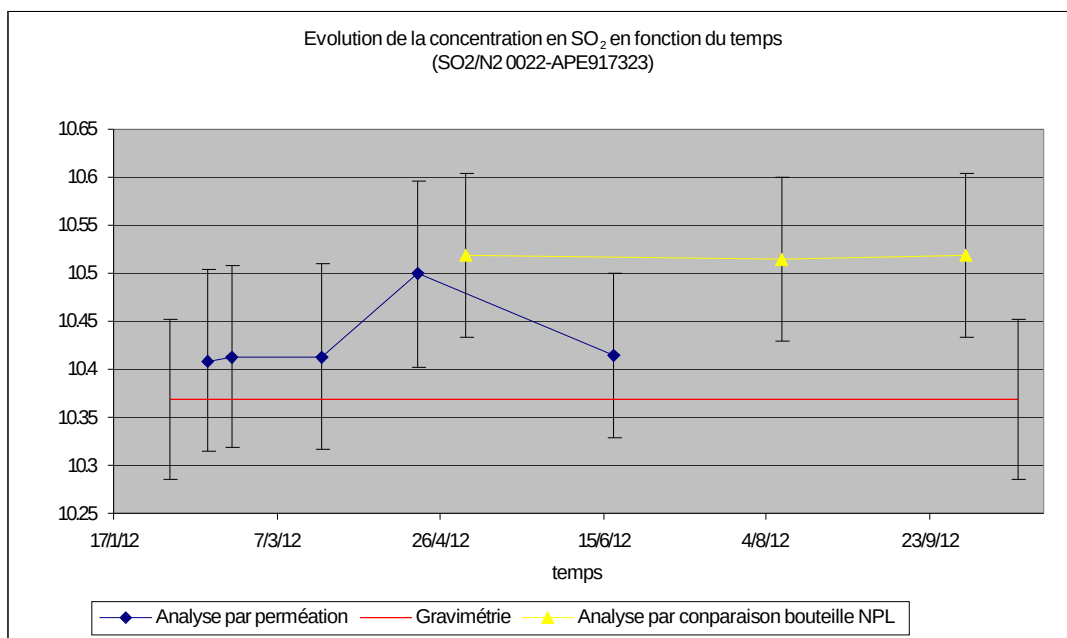


Figure 31 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps
(SO₂/N₂ n°0022-APE917323)

Les résultats montrent un bon accord entre le mélange gazeux du NPL et les quatre mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE ainsi qu'une faible dispersion des mesures au cours du temps.

Néanmoins, même si les écarts entre le mélange gazeux du NPL et les quatre mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE ne sont pas significativement différents, les écarts observés sont plus importants pour les mélanges gazeux SO₂/N₂ 0021 et SO₂/N₂ 0022 que pour les mélanges gazeux SO₂/N₂ 0019 SO₂/N₂ 0020.

Pour expliquer ces écarts, il a été mis en cause la stabilité au cours du temps du mélange gazeux à 375 µmol/mol utilisé pour la fabrication des 4 mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol, car les mélanges gazeux SO₂/N₂ 0021 et SO₂/N₂ 0022 ont été fabriqués 15 jours après les mélanges gazeux SO₂/N₂ 0019 SO₂/N₂ 0020.

La concentration en SO₂ du mélange gazeux à 375 µmol/mol a donc été analysée pour déterminer son évolution au cours du temps. Les concentrations analytique et gravimétrique n'étant pas significativement différentes, il n'est donc pas constaté de dérive au cours du temps de la concentration du mélange gazeux à 375 µmol/mol ; cette hypothèse ne peut donc pas expliquer les écarts observés.

Les essais vont être poursuivis pour trouver des explications à ces écarts.

Par contre, concernant les essais de validation effectués par rapport à des mélanges gazeux de référence générés par perméation, les résultats sont beaucoup plus dispersés, ce qui peut s'expliquer par les éléments suivants.

Les résultats obtenus pour la première analyse avec la perméation sont plus faibles que ceux obtenus lors de la seconde analyse des bouteilles. Ceci est dû à une optimisation du mode opératoire pour l'analyse des mélanges gazeux de référence par perméation (Temps de passivation de la ligne de dilution, optimisation du temps d'analyse). Il est à noter que le taux de perméation entre l'analyse n°1 et n°2 était identique.

Quant aux écarts et fluctuations observés sur l'année 2012, ils peuvent s'expliquer par :

- Une variation du débit de perméation du tube entre 2 pesées mensuelles due à des fluctuations de la température ambiante qui ont un impact plus important sur la stabilité de la concentration des mélanges gazeux générés par perméation que sur la concentration des mélanges gazeux préparés par gravimétrie ;
- Un facteur de dilution du mélange gazeux de référence important entre le débit du mélange gazeux de référence et le débit d'air (ordre de grandeur de 45) ;
- La résolution de l'analyseur.

6.3.5 Détermination de la stabilité des mélanges gazeux gravimétriques de SO₂ dans le temps

Les laboratoires nationaux de métrologie producteurs de matériaux de référence doivent se conformer au guide ISO 34 de novembre 2009 (« General requirements for the competence of reference material producers ») qui décrit les compétences que doivent remplir les producteurs de matériaux de référence sur le plan technique et sur le plan qualité : le respect des préconisations données dans ce guide conditionne le maintien des CMC déposés au BIPM par le LNE.

Une des exigences du guide ISO 34 porte sur l'étude de la stabilité dans le temps des mélanges gazeux préparés.

Par conséquent, pour répondre à cette exigence, le LCSQA-LNE a entrepris de démontrer la stabilité temporelle des 4 mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol.

Cette étude qui sera réalisée sur plusieurs années consiste à suivre dans le temps les concentrations des mélanges gazeux en mesurant leurs concentrations analytiques par rapport au mélange gazeux du NPL afin de déterminer l'évolution et la stabilité de la concentration en SO₂ des mélanges gazeux au cours du temps.

Une approche est décrite dans la norme internationale ISO 6142 (norme spécifique sur la préparation des mélanges gazeux par gravimétrie) pour calculer l'incertitude u_{stab} liée à la stabilité qui est directement tirée du coefficient directeur de la droite :

$$u_{stab} = b \times t$$

Avec :

b le coefficient directeur de la droite
t le temps

Les résultats obtenus sur 6 mois sont représentés sur la figure ci-après.

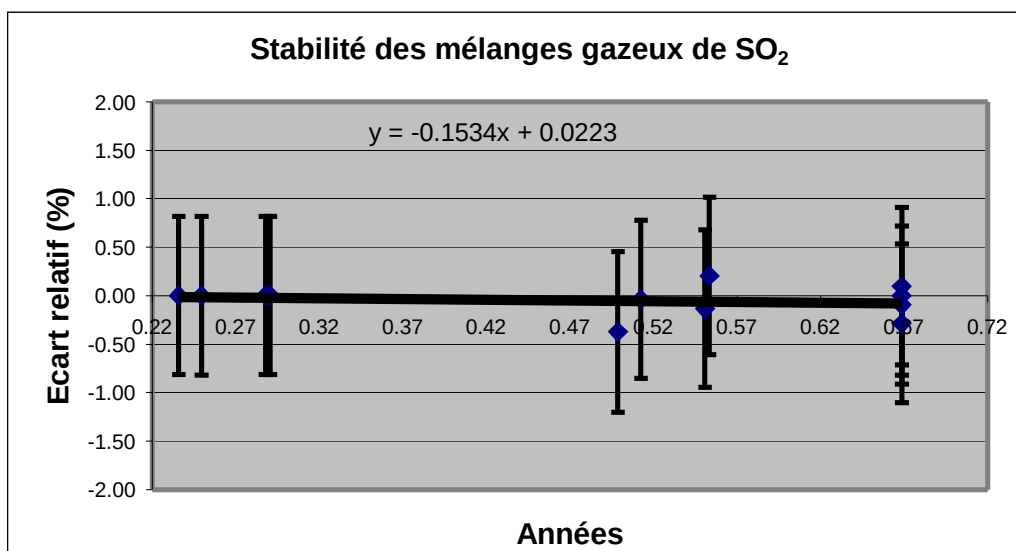


Figure 32 : Suivi de la stabilité des concentrations des mélanges gazeux de dioxyde de soufre à 10 $\mu\text{mol/mol}$ dans le temps

Les résultats montrent que la dérive globale des concentrations en SO₂ en fonction du temps est après 6 mois de l'ordre de - 0,15% par an.

Ces résultats sont très encourageants, mais il est probable qu'une incertitude liée à la stabilité dans le temps des mélanges gazeux doit être considérée et ajoutée à l'incertitude sur la concentration gravimétrique.

Ce point sera confirmé par les analyses qui seront réalisées au cours de l'année 2013.

6.4 CONCLUSION

Cette étude a pour objectif le développement des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ de l'ordre de 10 $\mu\text{mol/mol}$ destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol.

L'étude menée en 2011 avait permis de mettre au point une procédure de traitement de la surface interne de la bouteille de gaz avant la fabrication des mélanges gazeux, car cet élément clé de la fabrication des mélanges gazeux gravimétriques va conditionner la stabilité de la concentration du mélange gazeux fabriqué au cours du temps. Cette procédure est basée sur la passivation à chaud des bouteilles avec des mélanges gazeux ayant une concentration en SO₂ proche de celle du mélange gazeux gravimétrique que l'on souhaite préparer dans cette bouteille : ce traitement permet une passivation correcte de la bouteille avec peu de relargage du SO₂ et qui semble être stable dans le temps.

Cette procédure a été mise en œuvre en 2012 pour préparer quatre mélanges gazeux de référence de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol par gravimétrie. La fabrication de ces mélanges gazeux a nécessité la fabrication de 2 mélanges gazeux intermédiaires (à 12000 et 375 µmol/mol).

Les quatre mélanges gazeux ont été ensuite analysés pour valider leur fabrication.

Deux méthodes ont été utilisées. La première a consisté à comparer directement les mélanges gazeux à 10 µmol/mol préparés par gravimétrie à un mélange gazeux de référence à 10 µmol/mol du Laboratoire National de Métrologie anglais (NPL). La seconde a consisté à déterminer leur concentration analytique en étalonnant l'analyseur avec un mélange gazeux de référence généré par perméation : les concentrations générées par l'intermédiaire de tubes à perméation de SO₂ étant de l'ordre de 200 nmol/mol, il a été nécessaire de réaliser une dilution dynamique de chaque mélange gazeux à 10 µmol/mol de SO₂ dans l'azote afin de se ramener à ce domaine de concentration.

Les résultats montrent un bon accord entre le mélange gazeux du NPL et les quatre mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE ; néanmoins, les écarts observés sont plus importants pour deux des quatre mélanges gazeux, ce qui n'a pas pu être expliqué à ce jour.

Par contre, les essais de validation effectués par rapport à des mélanges gazeux de référence générés par perméation conduisent à des résultats beaucoup plus dispersés, ce qui s'explique par une variation du débit de perméation du tube entre 2 pesées mensuelles, par un important facteur de dilution du mélange gazeux de référence entre le débit du mélange gazeux de référence et le débit d'air (ordre de grandeur de 45) et la résolution de l'analyseur.

Concernant la détermination de la stabilité dans le temps des quatre mélanges gazeux gravimétriques, les résultats montrent que la dérive globale des concentrations en SO₂ en fonction du temps est après 6 mois de l'ordre de - 0,15% par an.

Ces résultats sont très encourageants, mais il est probable qu'une incertitude liée à la stabilité dans le temps des mélanges gazeux doit être considérée et ajoutée à l'incertitude sur la concentration gravimétrique. Ce point sera confirmé par les analyses qui seront réalisées au cours de l'année 2013.

En conclusion, l'étude menée en 2012 a permis de confirmer l'efficacité de la méthode de passivation développée en 2011 qui est un élément clé dans la fabrication des mélanges gazeux par gravimétrie. Les mélanges gazeux gravimétriques de SO₂ à 10 µmol/mol sont globalement en accord avec un mélange gazeux du Laboratoire National de Métrologie anglais (NPL) et présentent des concentrations qui sont stables sur 6 mois.

7. DETERMINATION DE LA QUANTITE D'AZOTE DANS LE MONOXYDE D'AZOTE (NO) PUR UTILISE POUR FABRIQUER LES MELANGES GAZEUX GRAVIMETRIQUES

7.1 CONTEXTE

Pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux NO dans l'azote des AASQA, le LCSQA-LNE fabrique des mélanges gazeux de référence gravimétriques. La concentration molaire de ces mélanges gazeux est déterminée à partir des masses de NO et d'azote injectées dans la bouteille et de la composition des composés purs.

Le monoxyde d'azote pur est un composé relativement instable et de pureté médiocre (99,9 % annoncée par le producteur) pour une utilisation métrologique.

Il est donc nécessaire de réaliser une analyse du NO pur au moment de la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique pour déterminer la quantité des principales impuretés et en connaître la pureté globale.

7.2 OBJECTIF

L'analyse de l'azote dans le composé NO pur gazeux est actuellement réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse acheté il y a une dizaine d'années. Ce système étant vieillissant et présentant des dysfonctionnements, il convenait de le remplacer afin d'assurer la continuité de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote.

En 2012, le LCSQA-LNE a réalisé le cahier des charges de l'appareil dont le LCSQA-LNE doit s'équiper pour analyser l'azote dans le composé NO pur gazeux.

7.3 CONTRAINTES TECHNIQUES ET CHOIX DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE

Les données du fabricant associée à la pureté du NO pur sont présentées ci-après.

NO-N30 ST (Gaz Pur DIVERS)		
N°: 3068489003		CERTIFICAT
PAGE 1 /1		
Composants	Teneur demandée	Résultat
MONOXYDE D'AZOTE	100	Mol-%
PROTOXYDE D'AZOTE	<200	<200 Mol-ppm
DIOXYDE DE CARBONE	<100	<100 Mol-ppm
AZOTE	<500	<500 Mol-ppm
DIOXYDE D'AZOTE	<100	<100 Mol-ppm
EAU	<20	<20 Mol-ppm

Figure 33 : Données du producteur pour le NO pur

D'après la figure ci-dessus, l'azote apparaît comme l'impureté la plus importante selon le fabricant.

Les paramètres suivants sont à prendre en compte avant d'effectuer un choix technique :

- ü La concentration d'azote dans le NO pur semble être comprise entre 10 et 1000 µmol/mol.
- ü La quantité de gaz dans les bouteilles de NO pur n'est que de 20 bars. La consommation de gaz nécessaire à l'analyse de l'azote doit donc être la plus faible possible.
- ü Le NO pur étant particulièrement corrosif, des matériaux adaptés et compatibles devront être utilisés.

Par conséquent, compte-tenu de ces contraintes techniques, le LCSQA-LNE a décidé de s'orienter vers un système d'analyse par chromatographie en phase gazeuse, technique bien moins consommatrice en gaz que les techniques optiques.

7.4 CARACTERISTIQUES DU FUTUR CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

Un cahier des charges comprenant les caractéristiques du chromatographe en phase dont le LCSQA-LNE souhaite s'équiper a été rédigé.

Les éléments principaux sont résumés dans le tableau ci-après.

Caractéristique	Description
Injecteur	L'injection par boucle semble la solution la plus adaptée. Il sera également nécessaire de s'approvisionner en moyens de régulation de débit et de pression pour obtenir une bonne répétabilité des injections.
Colonne	La séparation de l'azote et du NO s'effectue très bien sur une colonne de type tamis moléculaire.
Détecteur	Le détecteur devra présenter une limite de quantification inférieure à 100 nmol/mol afin de minimiser les incertitudes d'analyse. Un détecteur nouvelle génération de type « PlasmaDetek » présente des caractéristiques intéressantes pour cette application, notamment la possibilité de jouer sur la sensibilité en fonction des composés d'intérêt grâce un système de filtres optiques spécifiques.
Temps de rétention	Le NO est un composé qui possède un temps de rétention assez important en chromatographie en phase gazeuse. Par conséquent, pour diminuer la durée des analyses, la montée et la descente en température du four du chromatographe devront pouvoir être effectuées très rapidement.

Tableau 14 : Cahier des charges pour le chromatographe en phase gazeuse à acheter

Par ailleurs, le chromatographe en phase gazeuse sera étalonné avec des mélanges gazeux de référence gravimétriques fabriqués au LCSQA-LNE. Ces mélanges gazeux de NO seront probablement fabriqués dans une matrice hélium ou argon.

Une étude devra être réalisée pour chiffrer l'influence de la matrice entre le gaz à analyser (Azote dans une matrice NO) et les mélanges gazeux de référence gravimétriques (Azote dans une matrice hélium ou argon).

7.5 CONCLUSION

Le LCSQA-LNE dispose actuellement d'un système analytique (chromatographe en phase gazeuse) vieillissant et présentant des dysfonctionnements pour l'analyse de l'azote contenu dans le NO pur utilisé ensuite pour fabriquer des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Au vu des contraintes, le LCSQA-LNE a sélectionné un chromatographe en phase gazeuse distribué par la société SRA.

Une méthode analytique sera ensuite développée à la réception de ce nouveau chromatographe en phase gazeuse en 2013. Cette méthode sera validée et l'incertitude associée à la détermination de la concentration d'azote dans le NO pur sera estimée.