



PREAMBULE

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

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

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

RESUME

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTX (benzène, toluène, 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 2010.

La deuxième partie a porté sur ***le développement de méthodes de référence pour étalonner les mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène utilisés par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA)***.

Depuis 2005, le LNE étalonne les mélanges gazeux de benzène, toluène et o-xylène utilisés par les AASQA.

La méthode d'étalonnage consiste à comparer au moyen d'un chromatographe les mélanges gazeux à étalonner avec des mélanges gazeux de référence fabriqués par le LNE par la méthode gravimétrique. La fabrication de ces mélanges gazeux de référence ainsi que la méthode d'étalonnage ont fait l'objet d'une accréditation par le COFRAC dans le domaine de 1 à 100 nmol/mol.

En 2008, il a été décidé d'étendre le domaine d'étalonnage à trois composés supplémentaires l'éthylbenzène, le p-xylène et m-xylène.

Le raccordement en p-xylène, en m-xylène et en éthyl-benzène implique :

- ü Le développement de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène qui est constitué des étapes suivantes :
 - o Préparation de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène par la méthode gravimétrique,
 - o Validation de leur préparation à partir de matériaux de référence gazeux d'un autre Laboratoire de Métrologie,
- ü Le développement d'une méthode d'étalonnage basée sur l'utilisation des mélanges gazeux de référence ci-dessus et permettant de titrer les mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène utilisés par les AASQA.

L'étude 2008 portant sur le premier point a permis de préparer et de valider des mélanges gazeux de référence gravimétriques de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène à 2 µmol/mol.

Les études menées depuis 2009 portent sur le 2^{ème} point, c'est à dire sur le développement d'une méthode d'étalonnage en p-xylène, m-xylène et éthyl-benzène.

Dans ce but, le LNE a fait l'acquisition, en septembre 2008, d'un chromatographe en phase gazeuse 450GC (VARIAN) équipé d'une pré-concentration avec désorption thermique et de deux voies d'analyse indépendantes constituées chacune d'une colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme pour développer une méthode chromatographique permettant la séparation des 6 composés (benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène) avec une répétabilité des surfaces inférieure à 0,3% afin de garantir une incertitude relative finale sur l'étalonnage inférieure à 1%.

Les études menées en 2008 et 2009 ont conduit à la mise au point d'une méthode d'analyse satisfaisante dans laquelle les six composés étaient correctement séparés en un temps acceptable. Néanmoins, l'avancée de cette étude a été fortement perturbée par des problèmes de communication provoquant parfois l'arrêt du chromatographe en cours d'analyses. Ce problème a persisté jusqu'en janvier 2010 où le chromatographe est tombé en panne et a été repris par le fabricant.

En avril 2010, un nouveau chromatographe 450GC (VARIAN) identique a été livré au LNE en remplacement de l'appareil défectueux.

Après réception du nouveau chromatographe 450GC et intervention du fabricant pour y apporter de nouvelles modifications, les résultats des essais montraient une séparation des six composés en 32 min avec des chromatogrammes très proches de ceux obtenus avec la méthode définie lors de l'étude de 2009 et l'ancien chromatographe. La répétabilité des surfaces après les premiers essais était inférieure à 0,3%, ce qui était conforme aux objectifs.

Cependant, de nouvelles pertes de communications ont été à nouveau constatées.

Par conséquent, malgré des résultats encourageants, tant que les problèmes de communication ne sont pas résolus par le fabricant, une utilisation en routine du chromatographe 450GC (VARIAN) pour les étalonnages des mélanges gazeux de BTEX des AASQA ne peut pas être envisagée.

En parallèle, le LNE s'est équipé en août 2010 d'un chromatographe Compact GC d'Interscience qui est un compromis entre un chromatographe en phase gazeuse classique (GC) et un μ chromatographe en phase gazeuse (μ GC). En effet, le système prend peu de place, effectue les analyses rapidement et avec une grande sensibilité comme peut le faire un μ GC et présente aussi une bonne modularité (changement de colonne, de piège, de vanne, de conduites...) tel un GC classique.

Suite à différents problèmes rencontrés lors de la mise en place de l'appareil, l'étude menée en 2010 par le LNE sur le développement de la méthode d'étalonnage du benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène avec le chromatographe en phase gazeuse Compact GC n'a pas pu être terminée.

Néanmoins, les premiers essais effectués ont permis de fixer les conditions opératoires, de mettre au point la méthode d'analyse et d'obtenir des résultats satisfaisants et conformes à notre cahier des charges. En effet, les 6 composés sont correctement séparés, la durée totale d'une analyse n'excède pas 15 minutes, la limite de détection et la répétabilité des mesures sont inférieures aux objectifs fixés (respectivement de 0,05 nmol/mol et 0,2%).

La caractérisation de la méthode (reproductibilité, linéarité, etc...) est en cours et devra se poursuivre en 2011 de manière à pouvoir réaliser les étalonnages de benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène des mélanges gazeux des AASQA dès juin 2011.

La troisième 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 les 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. De plus, de multiples problèmes techniques rencontrés sur l'appareil n'avaient pu être résolus par le fabricant malgré sa forte implication à vouloir les résoudre.

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 donc d'identifier un autre système analytique pour analyser le formaldéhyde à basse concentration.

La bibliographie réalisée montre que différentes techniques peuvent être utilisées pour la mesure du formaldéhyde : cependant, elles ont des performances métrologiques relativement différentes notamment en terme de limite de détection. Ce critère est très important, car les concentrations en formaldéhyde mesurées dans l'air ambiant sont relativement faibles : il est donc nécessaire de disposer d'un système analytique capable de mesurer quelques mol/mol.

La technique basée sur le principe de la "Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)" ne donne pas satisfaction sur ce point, puisque les deux systèmes vendus par Tiger Optic et Picarro affichent des limites de détection de l'ordre de 15 nmol/mol.

L'analyseur commercialisé par Aerolaser quant à lui est suffisamment sensible pour notre application, mais il nécessite beaucoup de maintenance périodique et certains composés sont susceptibles d'interférer avec la mesure du formaldéhyde.

Notre choix s'est donc porté sur l'appareil TILDAS fabriqué par la société Aerodyne qui conjugue tous les avantages nécessaires à une bonne mesure de la concentration en formaldéhyde.

En effet, cet appareil a une limite de détection de l'ordre de 0,08 nmol/mol et sa très bonne résolution spectrale ($0,0001\text{ cm}^{-1}$) permet d'effectuer des mesures qui ne sont pas interférées avec d'autres molécules. De plus, son temps de réponse est très rapide et sa reproductibilité excellente comme nous l'avons démontré lors de l'étude sur l'analyse d'impuretés dans les gaz de zéro réalisée avec une technologie similaire (cf. rapports LCSQA "Analyse des impuretés dans les gaz de zéro", Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Tatiana Macé de Novembre 2008 et Novembre 2009). Enfin, la connaissance du système d'exploitation de l'appareil est un avantage majeur pour avancer rapidement dans l'étude sur l'analyse du formaldéhyde à basse concentration.

Le LNE a donc décidé de s'équiper de l'appareil TILDAS (Aerodyne) qui a été commandé en septembre 2010 et qui devrait être livré en février 2011.

La quatrième partie a porté sur ***la mise en place et l'utilisation du comparateur de masse AX32004 (METTLER) réalisant la pesée automatique des masses lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.***

Le LNE a pour mission au sein du LCSQA de garantir la traçabilité des mesures réalisées par les AASQA aux étalons de référence nationaux sur l'ensemble du territoire français.

Le LNE a développé des matériaux de référence gazeux en bouteille pour les composés NO, CO et BTX en se basant sur la méthode gravimétrique décrite dans la norme internationale NF EN ISO 6142, garantissant ainsi un raccordement au kilogramme étalon.

La concentration gravimétrique de chacun des constituants est calculée à partir de leurs masses respectives introduites dans la bouteille.

Afin d'avoir une meilleure précision sur ces masses, le LNE s'est équipé en 2009 d'un comparateur AX320004, commercialisé par la société METTLER-TOLEDO. Il est équipé d'un plateau tournant avec 4 postes de pesée indépendants, de 4 cloches de protection en aluminium, d'une série de poids commutables et d'un contrôleur de balance.

L'étude menée en 2009 avait permis de définir un protocole de pesée, de trouver une équation adaptée pour déterminer les masses de gaz injectées lors de la fabrication des mélanges de gaz de référence et de déterminer les caractéristiques métrologiques du comparateur de masse (justesse, répétabilité, reproductibilité) : les résultats montraient que cet appareil est juste, répétable et reproductible dans le temps comme annoncé par le fabricant avec des paramètres en adéquation avec ceux exigés par le LNE pour la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

L'étude réalisée en 2010 a permis de finaliser la mise en œuvre du comparateur de masse par les étapes suivantes :

- ü Conception d'un fond Excel spécifique destiné aux calculs des masses de gaz et de leurs incertitudes ;
- ü Fabrication d'une vingtaine de mélanges gazeux de référence gravimétriques en utilisant le comparateur de masse, ce qui a permis de confirmer la fiabilité des résultats obtenus avec ce système et d'optimiser le mode opératoire de pesée ;
- ü Rédaction de la procédure de pesée au moyen du comparateur de masse ;
- ü Définition d'une procédure de vérification annuelle de la justesse du comparateur (suivi métrologique) afin de garantir l'exactitude des résultats obtenus lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Il est à noter que la rédaction de la procédure de pesée au moyen du comparateur de masse s'inscrit dans le cadre d'une réécriture complète des procédures de fabrication des mélanges de gaz afin de mieux respecter les recommandations de la norme internationale NF EN ISO 6142.

Actuellement, sont donc en cours de rédaction :

- ü une nouvelle procédure générale de préparation des mélanges de gaz de référence,
- ü une procédure de détermination de la pureté des composés,
- ü une procédure de pesée des liquides,
- ü une procédure de vérification analytique des mélanges de gaz,
- ü une procédure de validation des bouteilles vides.

Ces procédures devraient être mises en application début 2011.

Les mélanges gazeux de référence gravimétriques sous accréditation COFRAC seront ensuite fabriqués en utilisant le comparateur de masse.

La cinquième partie a porté sur **la mise à niveau du photomètre SRP24 du LNE pour les étalonnages en ozone et de sa validation**.

De 2000 à 2008, les étalonnages en ozone effectués pour les laboratoires de niveau 2 étaient réalisés au LNE avec le photomètre de référence SRP24 développé par le NIST. Or, en 2005, une première étude du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) a mis en évidence deux erreurs systématiques sur les photomètres du NIST provenant :

- ü D'un biais systématique sur la mesure de la température en raison d'un gradient dans les cellules entraînant une erreur estimée de + 0,4% sur la concentration d'ozone mesurée,
- ü D'un biais sur la détermination du chemin optique en raison de multiples réflexions des faisceaux sur les parois des cellules entraînant une erreur de – 0,5% sur la concentration d'ozone mesurée.

Bien que les deux erreurs systématiques se compensaient en terme de justesse, le LNE en a tenu compte au niveau des incertitudes associées à la mesure de température et à la détermination du chemin optique, ce qui a entraîné une augmentation de l'incertitude sur les mesures de concentration d'ozone réalisées par le photomètre SRP24. Suite à l'étude du BIPM, le NIST a modifié la conception des photomètres afin de supprimer les deux biais systématiques dus à la mesure de température et du chemin optique.

En 2008, le LNE a fait l'acquisition d'un photomètre NIST "nouvelle génération", corrigeant les biais sur les mesures de température et de chemin optique et permettant d'obtenir des incertitudes plus faibles que celles du photomètre SRP24. Ce photomètre SRP40 a été validé par une comparaison internationale pilotée par le BIPM.

Le photomètre SRP40 a été ensuite mis en service pour les étalonnages des générateurs d'ozone des AASQA en juin 2008, ce qui a permis de diminuer l'incertitude associée aux concentrations d'ozone.

Le photomètre SRP24 moins performant a été conservé tel quel, comme doublon pouvant être utilisé en cas de panne du SRP40.

En 2010, une mise à niveau du SRP24 a été effectuée afin d'équiper le LNE de deux moyens d'étalonnage équivalents. Elle a été effectuée par le BIPM et a consisté à :

- ü Remplacer les cellules du photomètre : le NIST a conçu des cellules de géométrie différente afin d'éviter les multiples réflexions sur les parois et de supprimer l'erreur sur la détermination du chemin optique.
- ü Installer un nouveau bloc lampe : effet, la lampe à vapeur de mercure était positionnée dans une chambre où la température était régulée à environ 60°C ; cette chaleur créait le gradient de température constaté au niveau des cellules. Pour y remédier, le NIST a conçu un nouveau bloc lampe avec une meilleure isolation.

Cette étude a permis de valider le fonctionnement du photomètre SRP24 après sa mise à niveau corrigeant les biais systématiques sur les mesures de température et de chemin optique démontrés par le BIPM en réalisant des comparaisons d'une part, avec le photomètre SRP27 du BIPM et d'autre part, avec le photomètre SRP40 du LNE. Les nouvelles incertitudes associées aux concentrations d'ozone mesurées avec le photomètre SRP24 ont également été calculées.

Le LNE est maintenant équipé de deux étalons de référence (SRP24 et SRP40) très performants pour les mesures de concentrations d'ozone.

De plus, avec ces deux étalons de référence très performants, le LNE-LCSQA possède les moyens de s'assurer de la stabilité dans le temps de l'étalon de référence pour les mesures de concentration d'ozone.

Suite du rapport page suivante

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 BTX)	2
3.3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES (NO, CO ET BTX)	3
3.4. OPERATIONS DE MAINTENANCE COMMUNES A L'ENSEMBLE DES ETALONS DE REFERENCE	4
4. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE P-XYLENE, LE M-XYLENE ET L'ETHYL-BENZENE	5
4.1. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	5
4.2. OBJECTIFS	7
4.3. ETUDE MENEES AVEC LE NOUVEAU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE 450GC (VARIAN)	7
4.4. ETUDE MENEES AVEC LE NOUVEAU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE COMPACT GC (INTERSCIENCE)	10
5. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE FORMALDEHYDE	17
5.1. OBJECTIF FINAL	17
5.2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	17
5.3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	17
5.4. SYNTHESE DE L'ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	22
5.5. CONCLUSION	23
6. AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES : MISE EN PLACE D'UN COMPARATEUR DE MASSE	23
6.1. CONTEXTE	23
6.2. OBJECTIF	23
6.3. PRESENTATION DU COMPARATEUR DE MASSE AX32004	24
6.4. ESTIMATION DES INCERTITUDES ASSOCIEES AUX MASSES DE GAZ	25
6.5. SYNTHESE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES FABRIQUES AVEC LE COMPARATEUR DE MASSE EN 2010	35
6.6. DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE RETENU	36
6.7. MISE EN PLACE D'UN SUIVI METROLOGIQUE	37
6.8. Conclusion	37

7. MODIFICATION ET REVALIDATION DU PHOTOMETRE DE REFERENCE SRP24 (NIST) POUR L'OZONE	38
7.1. CONTEXTE	38
7.2. OBJECTIFS	39
7.3. MISE A NIVEAU DU PHOTOMETRE	39
7.4. COMPARAISON AVEC LE BIPM	39
7.5. MISE EN SERVICE DU PHOTOMETRE SRP24 MODIFIE AU LNE	41
7.6. CONCLUSION	43
7.7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	43
8. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010	44

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 : ceci ressort des sondages, des congrès, des manifestations... organisés sur les problèmes d'environnement aux niveaux national et international, ainsi que des recommandations de la nouvelle directive européenne unifiée relative à la qualité de l'air ambiant.

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 BTX (benzène, toluène et o-xylène), 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 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 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 BTX (benzène, toluène, xylènes) utilisés pour titrer les étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2010 est fourni en annexe.

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, NO₂ ET BTX)

3.2.1. Description des étalons de référence

Les étalons de référence nationaux développés par le LNE dans le cadre du LCSQA pour le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont des tubes à perméation de SO₂ et de NO₂ stockés soit dans un bain d'eau régulé à 30°C, soit dans un four thermostaté à 30°C : leur principe de fonctionnement est basé sur la méthode de perméation en phase gazeuse.

Le 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.

NOTE Des tubes à perméation de BTX peuvent être également utilisés pour valider la préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques de BTX qui sont ensuite mis en œuvre comme étalons de référence lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des réseaux de mesure.

3.2.2. Pesée mensuelle des tubes à perméation

Les tubes à perméation de SO₂, de NO₂ et de BTX stockés dans un bain d'eau régulé à 30 °C ou dans un four thermostaté à 30 °C sont sortis du bain d'eau et du four chaque mois et sont pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs débits de perméation.

3.2.3. 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 BTX)

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

La préparation de ces mélanges gazeux est ensuite validée en les comparant à d'autres mélanges gazeux de référence gravimétriques (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 BTX (benzène, toluène et o-xylène) prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2010).

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 Molbloc pour générer des mélanges gazeux de référence "basse concentration" de NO, de CO et de BTX qui sont ensuite utilisés pour titrer les mélanges gazeux "basse concentration" en bouteille des niveaux 2.

En 2010, le LNE a préparé 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques par la méthode manuelle de pesée (cf. tableau ci-après).

Suite du rapport page suivante

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
14/01/2010	NO/N2 0058	NO : 10,287 NO _x : 10,287	NO : 0,021 NO _x : 0,021	Validé
25/01/2010	Oxyl/N2 0027	2,0513	0,0046	Validé

Tableau 1 : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude LNE « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2010

D'autres mélanges gazeux de référence gravimétriques ont été préparés en réalisant des pesées automatiques des masses des différents composés avec le comparateur de masse (cf. paragraphe 6.5).

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/NO_x tous les 6 mois...

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

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

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

Par conséquent, le 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'ETALONS DE REFERENCE POUR LE P-XYLENE, LE M-XYLENE ET L'ETHYL-BENZENE

4.1. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

Depuis 2005, le LNE étalonne les mélanges gazeux de benzène, toluène et o-xylène utilisés par les AASQA.

La méthode d'étalonnage consiste à comparer au moyen d'un chromatographe les mélanges gazeux à étalonner avec des mélanges gazeux de référence fabriqués par le LNE par la méthode gravimétrique. La fabrication de ces mélanges gazeux de référence ainsi que la méthode d'étalonnage ont fait l'objet d'une accréditation par le COFRAC dans le domaine de 1 à 100 nmol/mol.

En 2008, il a été décidé d'étendre le domaine d'étalonnage à trois composés supplémentaires l'éthylbenzène, le p-xylène et m-xylène.

Le raccordement en p-xylène, en m-xylène et en éthyl-benzène implique :

- ü Le développement de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène qui est constitué des étapes suivantes :
 - o Préparation de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène par la méthode gravimétrique,
 - o Validation de leur préparation à partir de matériaux de référence gazeux d'un autre Laboratoire de Métrologie,
- ü Le développement d'une méthode d'étalonnage basée sur l'utilisation des mélanges gazeux de référence ci-dessus et permettant de titrer les mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène utilisés par les AASQA.

L'étude 2008 portant sur le premier point a permis de préparer et de valider des mélanges gazeux de référence gravimétriques de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène à 2 µmol/mol.

Les études menées depuis 2009 portent sur le 2^{ème} point, c'est à dire sur le développement d'une méthode d'étalonnage en p-xylène, m-xylène et éthyl-benzène.

Dans ce but, le LNE a fait l'acquisition, en septembre 2008, d'un chromatographe en phase gazeuse 450GC (VARIAN) équipé d'une pré-concentration avec désorption thermique et de deux voies d'analyse indépendantes constituées chacune d'une colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme pour développer une méthode chromatographique permettant la séparation des 6 composés (benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène) avec une répétabilité des surfaces inférieure à 0,3% afin de garantir une incertitude relative finale sur l'étalonnage inférieure à 1%.

Les études menées en 2008 et 2009 ont conduit à la mise au point d'une méthode d'analyse satisfaisante dans laquelle les six composés étaient correctement séparés en un temps acceptable. Néanmoins, l'avancée de cette étude avait été fortement perturbée par des problèmes de communication provoquant parfois l'arrêt du chromatographe en cours d'analyses. Ce problème a persisté jusqu'en janvier 2010 où le chromatographe est tombé en panne et a été repris par le fabricant.

En avril 2010, un nouveau chromatographe 450GC (VARIAN) identique a été livré au LNE en remplacement de l'appareil défectueux.

Ce type de chromatographe a de bonnes performances métrologiques, mais des temps d'analyse relativement longs (de l'ordre de la ½ heure). Grâce à la veille technologique et à la participation à des congrès, le LNE a identifié un chromatographe nouvelle génération (CompactGC de la société Interscience) qui a de bonnes performances métrologiques en terme de répétabilité, reproductibilité, linéarité..., de faibles limites de détection et des temps de réponse très faibles (quelques minutes).

Le LNE s'est donc équipé de ce chromatographe en 2010.

4.2. OBJECTIFS

Les objectifs de l'étude menée en 2010 étaient donc de :

- ü Réceptionner le nouveau chromatographe 450GC (VARIAN) et d'effectuer des essais afin de voir si les problèmes de communication avaient été résolus;
- ü Réceptionner le nouveau chromatographe Compact GC afin d'évaluer ses performances métrologiques et de mettre au point une méthode d'analyse pour l'étalonnage des mélanges gazeux de BTEX;
- ü Commencer la validation de la méthode d'analyse avec le chromatographe choisi pour la réalisation des étalonnages de BTEX.

4.3. ETUDE MENEES AVEC LE NOUVEAU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE 450GC (VARIAN)

4.3.1. Principe de fonctionnement du chromatographe 450GC (VARIAN)

Le principe de fonctionnement du chromatographe 450GC (VARIAN) est décrit ci-après.

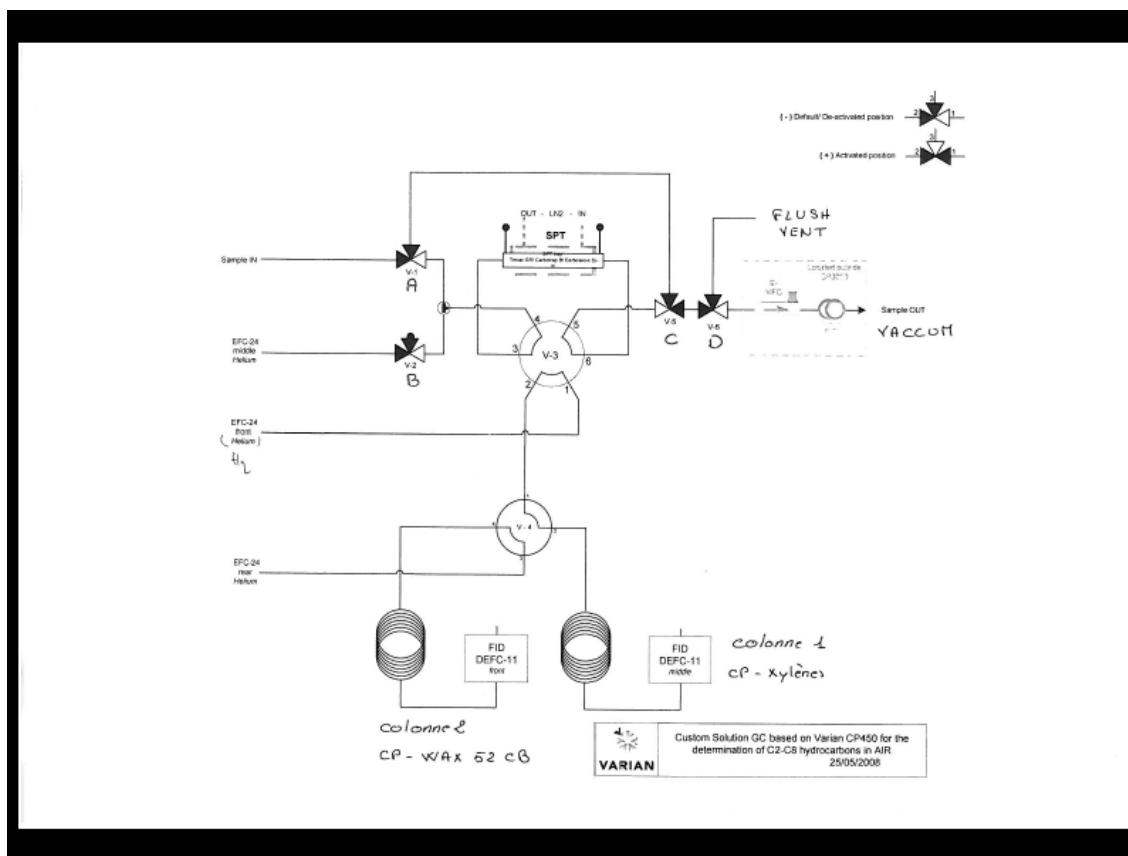


Figure 1 : Schéma du chromatographe 450GC (VARIAN)

L'échantillon est prélevé sur un piège (SPT) à un débit régulé par un régulateur de débit massique pendant un temps déterminé. Pendant la phase de prélèvement de l'échantillon, l'adsorbant est refroidi à une température négative afin de faciliter la fixation des molécules contenues dans l'échantillon.

Lors de l'injection, le piège froid est chauffé rapidement, puis est maintenu à une température élevée. La vanne V3 commute et le gaz vecteur entraîne l'échantillon dans la colonne. Ensuite, un backflush du piège à haute température est effectué avant un nouveau prélèvement.

Le chromatographe est équipé par le fabricant de deux colonnes capillaires de type CP-WAX et CP-Xylène permettant en principe d'obtenir la séparation de tous les BTEX. Le gaz vecteur alimentant chaque colonne est l'hydrogène. Une vanne permet d'orienter l'échantillon sur l'une ou l'autre des colonnes.

4.3.2. Travaux effectués en 2009 au moyen du chromatographe 450GC (VARIAN)

Depuis son acquisition par le LNE, de nombreuses modifications ont été apportées dans le but d'améliorer ses performances :

- ü Le gaz vecteur qui était à l'origine de l'hélium a été remplacé par de l'hydrogène;
- ü Une vanne cryogénique a été installée sur le four afin de pouvoir programmer des températures de colonne négatives;
- ü Une isolation spécifique a été réalisée afin de compenser l'influence du fonctionnement des vannes cryogéniques du four et du piège sur le bruit de fond;
- ü Le piège d'origine de type multibead rempli avec trois natures d'adsorbants (Tenax GR, Carboxpack B, Carboxieve S-3) a été remplacé par un piège de type Glass Bead (billes de verre).

Suite à ces améliorations, une méthode d'analyse des BTEX donnant satisfaction avait pu être développée. Mais, de fréquentes pertes de communication entre l'ordinateur et le chromatographe nous ont empêchés d'envisager son utilisation en routine.

Afin de remédier aux pertes de communication, le fabricant a proposé en janvier 2010 de reprendre définitivement le chromatographe du LNE afin de rechercher l'origine des pertes de communication.

Un nouvel appareil identique a été ensuite livré au LNE en avril 2010.

4.3.3. Réception du nouveau chromatographe VARIAN 450GC (VARIAN)

Lors de la réception du nouveau chromatographe, il a été constaté que :

- ü Le piège livré avec l'appareil était un multibead rempli de Tenax GR, de Carboxpack B et de Carboxieve S-3 au lieu du piège Glass Head qui équipait l'ancien chromatographe repris par le fabricant.
- ü Le bruit de fond était à nouveau influencé par le fonctionnement des vannes cryogéniques. La modification effectuée sur le chromatographe d'origine pour éviter l'influence des vibrations créées par le fonctionnement des vannes sur le signal n'avait pas été reproduite par le fabricant.
- ü En appliquant la même méthode d'analyse des BTEX, les temps de rétention étaient différents. La pression de colonne permettant d'obtenir des temps de rétention similaires a dû être modifiée de 0,8 PSI à 2,1 PSI.
- ü Après avoir suivi les conseils du fabricant d'augmenter le temps de stabilisation en début de "run" (analyse), une perte de communication a été observée dès la première semaine de mise en service.
- ü La répétabilité constatée était très élevée. Des écarts-types supérieurs à 2% étaient obtenus à la place des 0,2% avec l'ancien chromatographe.

Après la première semaine de mise en service du nouveau chromatographe, il a été montré :

- ü Qu'aucune amélioration n'avait été apportée entre les deux appareils. De plus, même les améliorations apportées après l'installation du premier chromatographe n'avaient pas été reproduites sur le nouveau chromatographe ;
- ü Que les temps de rétention obtenus étaient très différents ;
- ü Que la répétabilité était très élevée ;
- ü Que le problème des pertes de communication n'avait pas été résolu.

4.3.4. Modification du nouveau chromatographe 450GC (VARIAN)

Il a donc été demandé au fabricant d'installer un piège de type Glass Bead comme initialement et d'intervenir afin d'obtenir une répétabilité de l'ordre de 0,2 % comme précédemment.

Fin mai 2010, un piège de type Glass Bead a été installé. Lors du démontage, une légère fuite a été constatée en sortie de l'ancien piège. Cette fuite était probablement à l'origine du mauvais fonctionnement du chromatographe constaté lors de sa réception en avril 2010. Le bruit de fond a été optimisé en minimisant l'influence du fonctionnement des vannes cryogéniques sur le signal du détecteur FID.

Les conditions d'analyse définies lors de l'étude de 2009 ont été reproduites :

- ü Désorption : 150 °C pendant 30 s
- ü Pression de la colonne : 5 PSI pendant 30 s puis 0,8 PSI le reste du "run"
- ü Température du four : -30 °C pendant 30 s puis 50 °C le reste du "run"
- ü Température du détecteur : 200 °C
- ü Prélèvement de l'échantillon : - 80 °C sur le piège de type Glass Bead à 45 ml/min pendant 15 min

Le chromatogramme obtenu et présenté ci-après était satisfaisant.

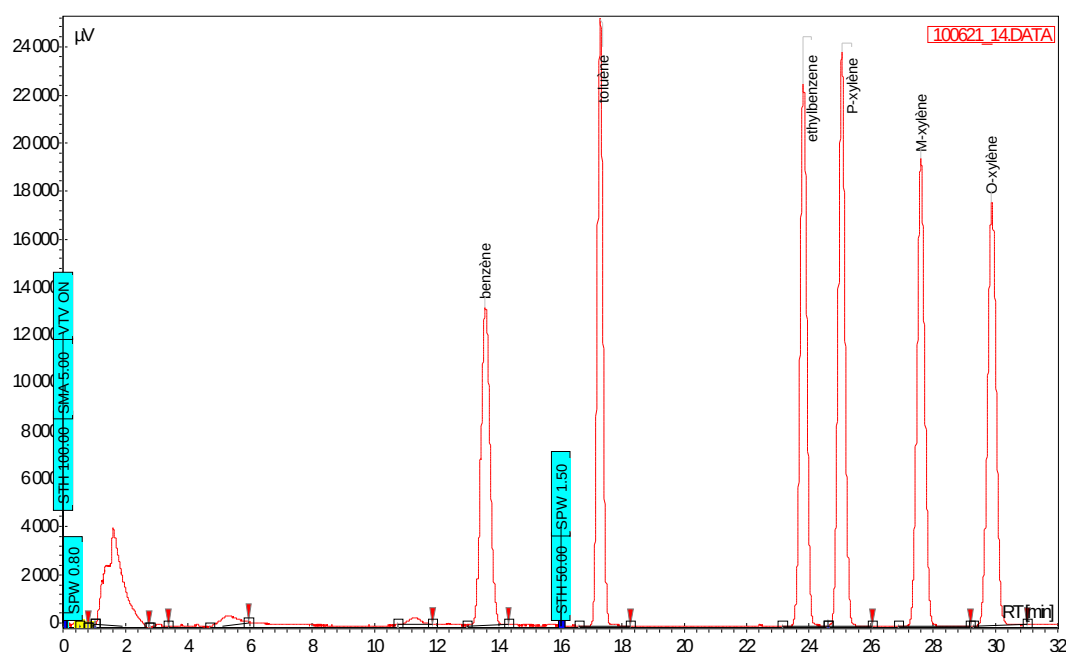


Figure 2 : Chromatogramme obtenu avec le nouveau piège de type Glass Bead

La séparation des six composés était assurée en 32 min. Le chromatogramme était très proche de ceux obtenus avec la méthode définie lors de l'étude de 2009.

La répétabilité des surfaces après les premiers essais était inférieure à 0,3 %, ce qui était conforme aux objectifs.

Cependant, de nouvelles pertes de communications ont été constatées.

4.3.5. Conclusion

Les résultats obtenus avec le nouveau chromatographe sont encourageants. Mais, tant que les problèmes de communication ne sont pas résolus par le fabricant, une utilisation en routine pour les étalonnages des mélanges gazeux de BTEX des AASQA ne peut pas être envisagée.

4.4. ETUDE MENEES AVEC LE NOUVEAU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE COMPACT GC (INTERSCIENCE)

4.4.1. Description du chromatographe Compact GC

4.4.1.1. Généralités

En parallèle de l'étude précédente, le LNE s'est équipé d'un chromatographe Compact GC d'Interscience qui est un compromis entre un chromatographe en phase gazeuse classique (GC) et un μ chromatographe en phase gazeuse (μ GC). En effet, le système prend peu de place, effectue les analyses rapidement et avec une grande sensibilité comme peut le faire un μ GC et présente aussi une bonne modularité (changement de colonne, de piège, de vanne, de tuyauteries...) tel un GC classique.

L'appareil conçu pour le LNE est équipé :

- ü D'un détecteur FID ;
- ü D'un four thermostaté indépendant permettant la régulation en température des colonnes capillaires classiques ou remplies ;
- ü De vannes thermostatées et de tuyauteries entièrement traitées « sulfinert » afin d'éviter toute adsorption et ainsi faciliter la stabilisation des analyses (analyse des faibles concentrations) ;
- ü D'un micro-piège refroidi par l'effet Peltier destiné à pré-concentrer l'échantillon sur un adsorbant ;
- ü D'une pompe et d'un régulateur de débit incorporé pour le prélèvement de l'échantillon.

Suite du rapport page suivante

4.4.1.2. Schéma et principe de fonctionnement

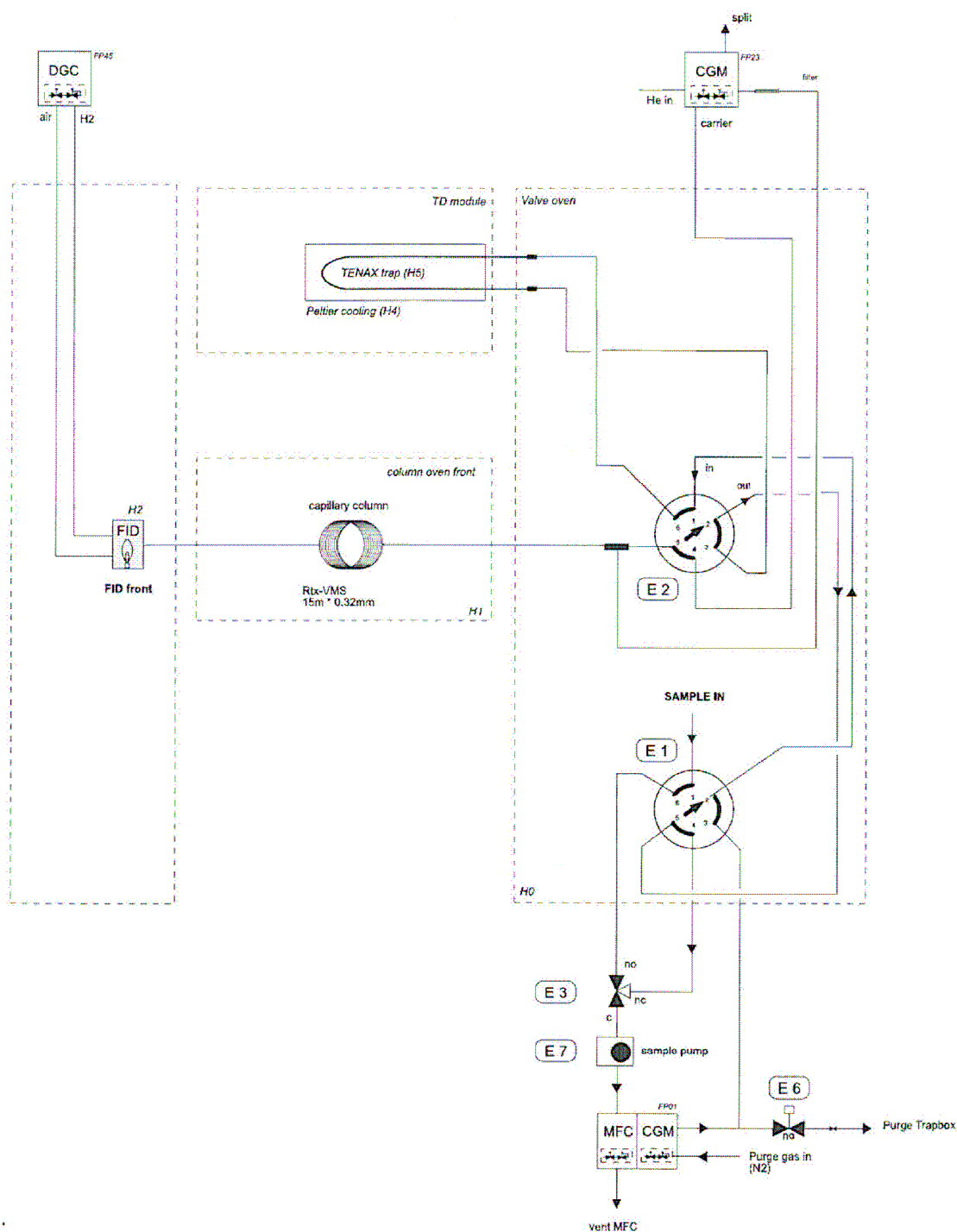


Figure 3 : Schéma du chromatographe Compact GC (Interscience)

Lors de la phase de pré-concentration, la vanne E1 commute pour que l'échantillon traverse le piège préalablement refroidi. Le débit de prélèvement est régulé en aval du piège par un régulateur de débit (MFC). Le piège générant une perte de charge, une pompe permet d'assurer une bonne régulation du débit de prélèvement.

Lors de la phase d'injection, la vanne E2 commute et le piège est simultanément chauffé et balayé par un débit d'hélium.

Le Compact GC permet de ne pas injecter la totalité du volume d'échantillon désorbé. En effet, le Split situé entre la colonne et la vanne E2 permet d'évacuer une partie de l'échantillon.

Le Carrier Gas Module (CGM) situé en haut du schéma, alimente le débit de Split, le débit de désorption et le débit de colonne. On constate donc que ces trois paramètres sont liés. Néanmoins, seules deux variables sont paramétrables : la pression générée et le débit de Split régulé par le CGM.

Un backflush du piège est ensuite réalisé afin d'éliminer les éventuels résidus puis un nouveau cycle peut commencer.

Les données paramétrables pour la mise au point de la méthode d'analyse avec le Compact GC sont les suivantes :

- ü La pression d'hélium en sortie de module ;
- ü Le débit de Split (hélium) ;
- ü La température du four ;
- ü La température des vannes ;
- ü La température du Peltier ;
- ü Le débit de prélèvement ;
- ü La durée du prélèvement ;
- ü La température du détecteur ;
- ü Les débits des gaz d'alimentation du détecteur ;
- ü La température de désorption ;
- ü La vitesse de chauffe du piège ;
- ü La durée de la désorption ;
- ü La température du backflush ;
- ü La durée du backflush.

4.4.2. Réception du chromatographe Compact GC

L'installation du Compact GC au LNE a été effectuée par la société Interscience en août 2010. Le système et les logiciels installés étaient opérationnels. Toutefois, certains éléments de l'appareil ne correspondaient pas à ceux commandés :

- ü La colonne livrée était une colonne Restek RTX alors que la colonne demandée était une VARIAN CP xylène. La colonne RTX ne permet pas une séparation acceptable des 6 composés.
- ü Le piège livré était un piège Tenax GR alors qu'il avait été demandé un piège constitué d'un mélange de 3 adsorbants (Tenax GR, Carbopack B et Carbosieve S3) équivalent à celui utilisé actuellement pour les étalonnages de benzène, toluène et o-xylène.

La société INTERSCIENCE s'est engagée à livrer rapidement la colonne et le piège commandés. Le début de l'étude a donc été retardé.

De premiers essais ont cependant été réalisés afin de prendre en main l'appareil et de détecter d'éventuels dysfonctionnements.

4.4.3. Modifications apportées au système

Suite aux essais préliminaires, il est constaté que :

- ü Le débit de prélèvement ne peut être régulé à une valeur supérieure à 50 ml/min ;
- ü La répétabilité est trop élevée.

Le problème de régulation de débit de prélèvement est lié à la perte de charge générée par le piège. Ainsi, avec un échantillon sous pression, la régulation s'effectue correctement à 100 ml/min. Le système est donc équipé en amont d'un régulateur de pression (déverseur) qui permet de maintenir une pression suffisante et constante de l'échantillon durant la phase de prélèvement garantissant une quantité répétable de gaz adsorbée sur le piège.

Le problème de répétabilité a mis en évidence une mauvaise qualité de la régulation du débit de prélèvement. En effet, la pompe située en amont du MFC perturbe le débit et ainsi la régulation. La pompe et le MFC sont remplacés par un régulateur de débit massique du LNE. Avec une pression d'échantillon suffisante en amont, il n'y a pas besoin d'une pompe pour assurer une bonne régulation.

Le schéma du système modifié est représenté ci-après.

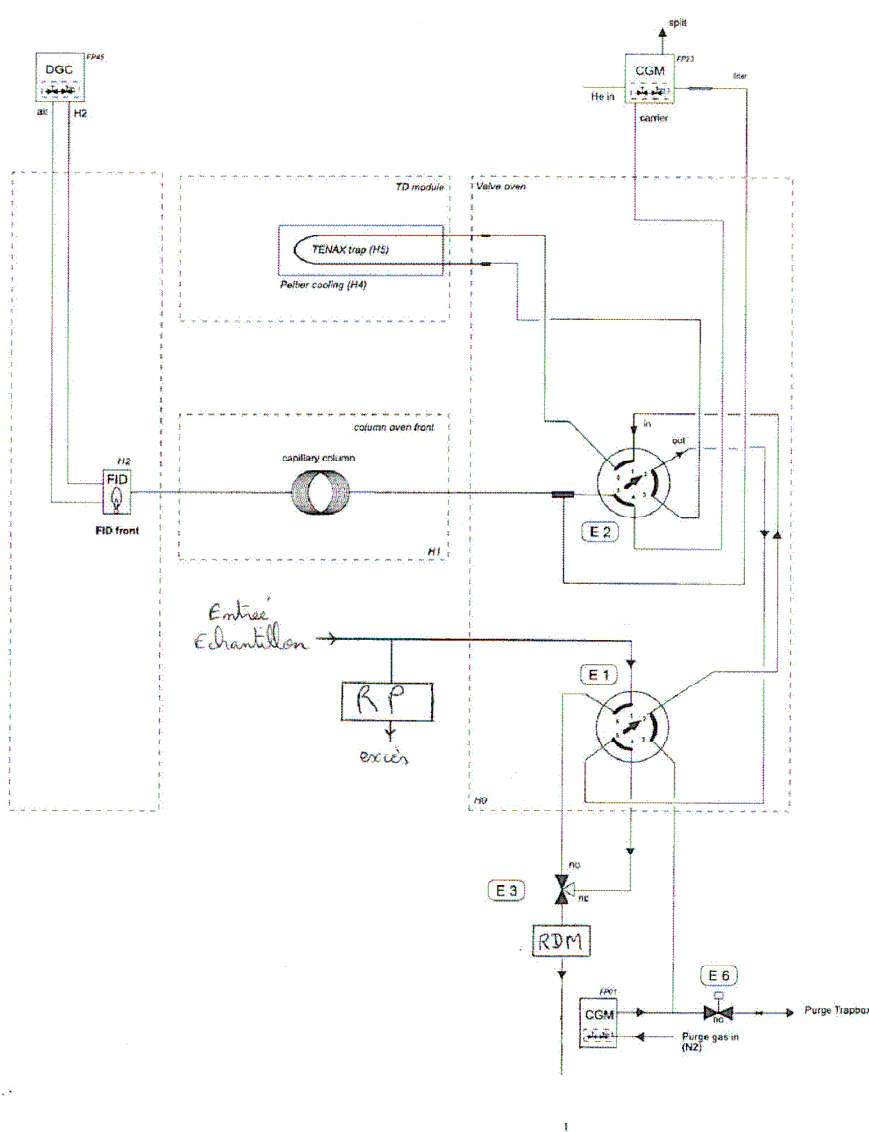


Figure 4 : Schéma du chromatographe Compact GC après modifications

4.4.4. Mise au point de la méthode d'analyse

4.4.4.1. Objectifs et critères de performance

Afin de réaliser les étalonnages de benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène pour les AASQA, il est nécessaire que l'équipement soit fiable, qu'il puisse séparer convenablement tous les composés, que le temps d'analyse soit court, qu'il ait une limite de détection de l'ordre de 0,05 nmol/mol et que la répétabilité des analyses soit de l'ordre de 0,2% relatif, le but étant d'obtenir des incertitudes finales équivalentes à celles données pour les étalonnages de benzène, toluène et o-xylène réalisés actuellement.

4.4.4.2. Problèmes rencontrés et solutions mises en œuvre

Suite aux essais préliminaires réalisés avec le piège Tenax GR, et en attendant la fabrication et la livraison du piège demandé, la méthode optimisée a conduit à des résultats corrects mais insuffisants en termes d'incertitude.

En effet, la séparation est suffisante, mais la limite de détection est trop élevée et la répétabilité de l'ordre de 0,4% relatif.

De plus, le LNE constate qu'un fort débit de Split est nécessaire pour atteindre les résultats optimaux : 24 ml/min pour un débit de colonne qui devrait être de l'ordre de 4-5 ml/min (spécification du fabricant).

Suite à ces essais, le nouveau piège constitué d'un mélange de 3 adsorbants (Tenax GR, Carboxpack B et Carboxisieve S3) a été installé dans le système. Après optimisation et quels que soient les paramètres de désorption, il est obtenu une mauvaise répétabilité des analyses (de l'ordre de 1% relatif). Cependant, le LNE constate que le débit de Split optimum est très faible, ce qui augmente la quantité d'échantillon injectée dans la colonne. Ainsi, la limite de détection est suffisante et est conforme aux exigences avec un Split de 2 ml/min pour un débit de colonne de l'ordre de 4-5 ml/min. La séparation est suffisante.

Le LNE décide donc d'installer à nouveau le piège Tenax GR dans le système afin de s'assurer que le problème de répétabilité est imputable uniquement à l'installation du nouveau piège.

Le piège est très délicat à changer, car le thermocouple permettant la mesure de la température est soudé uniquement en un point. Lors de l'installation, la soudure s'est cassée et le piège est devenu inutilisable. Ce problème est connu par le constructeur et des modifications vont être apportées.

Le fabricant Interscience a donc fabriqué un nouveau piège Tenax GR pour que le LNE puisse poursuivre les essais. Le délai de fabrication et de livraison a entraîné un nouvel arrêt de l'étude.

Dès réception, le nouveau piège Tenax GR a été installé, et après optimisation, les résultats obtenus sont satisfaisants. En effet, la séparation est correcte, la limite de détection est inférieure aux exigences et la répétabilité est de l'ordre de 0,2% relatif.

De plus, le LNE constate que le débit de Split optimum est de 2 ml/min pour un débit de colonne conseillé de l'ordre de 4-5 ml/min.

Les différentes valeurs de Split optimales obtenues pour les différents pièges s'expliquent par les différentes pertes de charge des pièges. En effet, le piège est rempli par le fabricant et la perte de charge peut varier d'un piège à l'autre.

4.4.4.3. Conditions opératoires pour des concentrations comprises entre 3 nmol/mol et 100 nmol/mol

Les conditions opératoires de la méthode finalisée pour des concentrations comprises entre 100 nmol/mol et 3 nmol/mol sont les suivantes :

ü Pression d'hélium en sortie de module :	80 kPa
ü Débit de Split :	2 ml/min
ü Température du four :	40°C
ü Température des vannes :	40°C
ü Température du Peltier :	0°C
ü Débit de prélèvement :	45 ml/min
ü Durée de prélèvement :	10 min
ü Température du détecteur :	110°C
ü Débit d'hydrogène :	30 ml/min
ü Débit d'air :	300 ml/min
ü Température de désorption :	180°C
ü Vitesse de chauffe du piège :	150°C/s
ü Durée de désorption :	0,5 min
ü Température du backflush :	200°C
ü Durée du backflush :	1 min

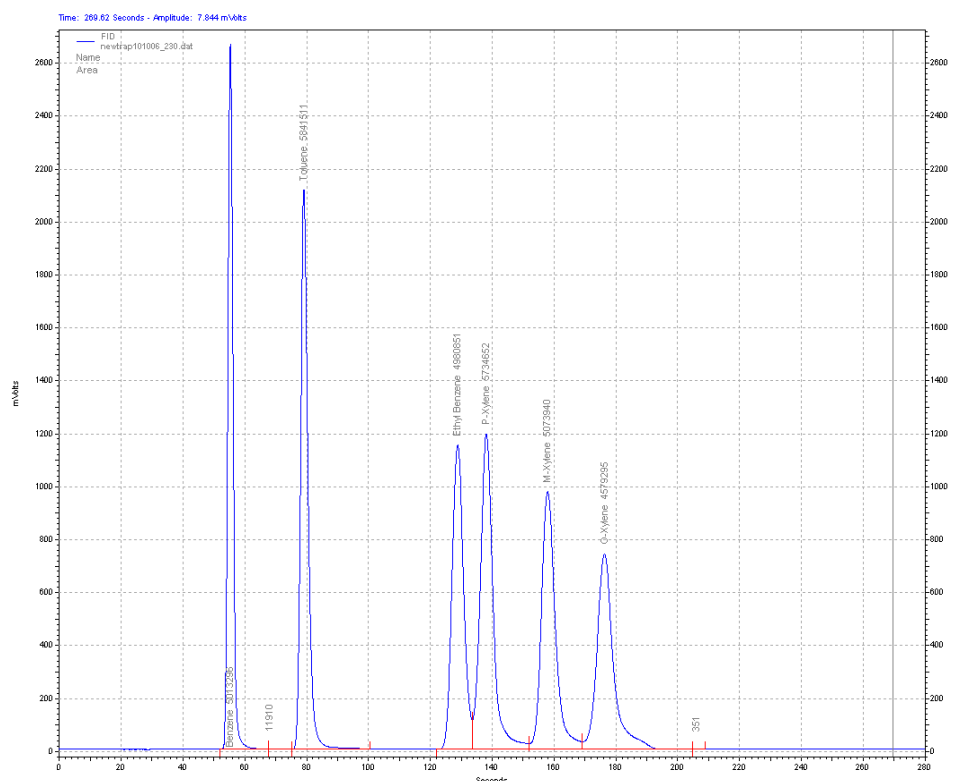


Figure 5 : Chromatogramme pour une concentration de 90 nmol/mol

4.4.4.4. Conditions opératoires pour des concentrations comprises entre 1 nmol/mol et 3 nmol/mol

La méthode est identique à celle décrite ci-dessus à la différence du débit de prélèvement qui est augmenté à 75 ml/min.

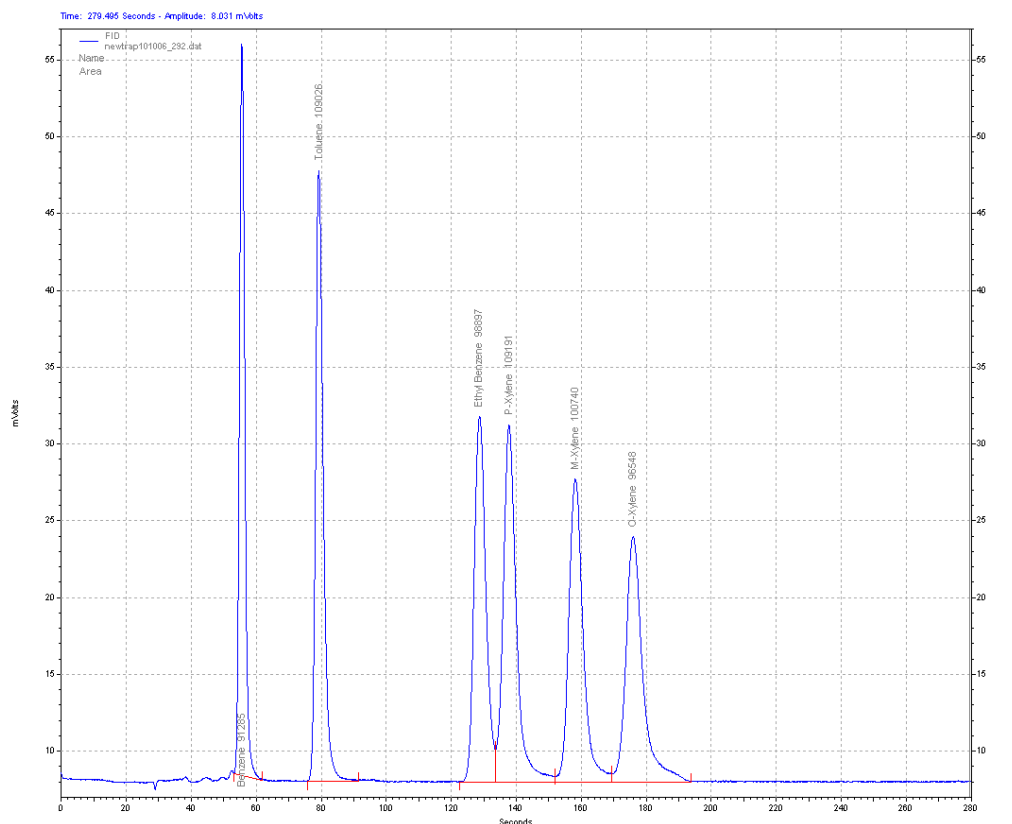


Figure 6 : Chromatogramme pour une concentration de 1 nmol/mol

4.4.5. Conclusion

Suite aux différents problèmes et retards rencontrés, l'étude menée en 2010 par le LNE sur le développement de la méthode d'étalonnage du benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène avec le chromatographe en phase gazeuse Compact GC n'a pas pu être terminée.

Cependant, les premiers essais effectués ont permis de fixer les conditions opératoires, de mettre au point la méthode d'analyse et d'obtenir des résultats satisfaisants et conformes à notre cahier des charges. En effet, les 6 composés sont correctement séparés, la durée totale d'une analyse n'excède pas 15 minutes, la limite de détection et la répétabilité des mesures sont inférieures aux objectifs fixés (respectivement de 0,05 nmol/mol et 0,2%).

La caractérisation de la méthode (reproductibilité, linéarité, etc...) est en cours et devra se poursuivre en 2011 de manière à pouvoir réaliser les étalonnages de benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène des mélanges gazeux des AASQA dès juin 2011.

Suite du rapport page suivante

5. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE FORMALDEHYDE

5.1. OBJECTIF FINAL

L'objectif final de cette étude est de développer un étalon et 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.

5.2. 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.

Fin 2008, le LNE s'était équipé d'un chromatographe en phase gazeuse GC450 VARIAN comprenant un méthaniseur 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. De plus, de multiples problèmes techniques rencontrés sur l'appareil n'avaient pu être résolus par le fabricant malgré sa forte implication à vouloir les résoudre.

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).

5.3. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

5.3.1. Objectif

L'objectif de l'étude menée en 2010 a donc consisté à identifier un autre système analytique pour analyser le formaldéhyde à basse concentration.

Trois techniques différentes permettant d'analyser le formaldéhyde ont été étudiées afin de satisfaire au mieux aux exigences de la mesure de ce composé dans l'air ambiant.

5.3.2. Etude de la technique intitulée "Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)"

Basée sur la spectroscopie d'absorption, la technique nommée Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) s'appuie sur le principe de l'atténuation de la lumière pour des raies spécifiques à la molécule considérée.

En mesurant le temps qu'il faut à la lumière pour s'estomper ou "ring-down", il est possible de disposer d'un décompte précis en millisecondes. Le temps de décroissance fournit un moyen précis et rapide pour détecter les contaminants dans l'air, dans les gaz et même dans l'haleine.

Pratiquement, une diode laser d'onde continue (CW) émet un faisceau d'énergie lumineuse dirigé grâce à des miroirs réfléchissants dans la cellule d'absorption (cavité). La lumière se reflète dans les deux sens entre deux miroirs ultra-réfléchissants à plusieurs reprises, jusqu'à une longueur de trajet total de 100 km. Une fois que le détecteur photodiode a mesuré l'énergie lumineuse, la source lumineuse est stoppée ou détournée de la cavité. Sur chaque passage, une petite quantité de lumière est absorbée et est captée par le détecteur de lumière, jusqu'à l'extinction totale (cf. figure 7).

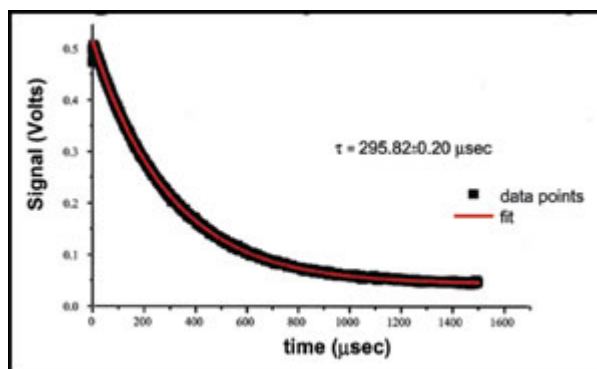


Figure 7 : Décroissance du signal en fonction du temps

La concentration de l'échantillon est directement calculée en utilisant des équations basées sur la loi de Beer, cette valeur constituant une mesure absolue.

First Measurement:	$\tau_{\text{empty}} = \frac{d}{c(1-R)}$
Second Measurement:	$\tau(\nu) = \frac{d}{c(1-R + \sigma(\nu) N d)}$
Calculate Concentration:	$N = \frac{1}{c \sigma(\nu)} \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_{\text{empty}}} \right)$
<i>c</i> - Speed of light	<i>σ</i> - Absorption cross-section
<i>d</i> - Cell length	<i>τ</i> - Ring-down time
<i>R</i> - Mirror reflectivity	<i>ν</i> - Frequency
<i>N</i> - Molecular density (concentration)	

Deux fournisseurs de ce type d'appareil ont été contactés au cours de l'année 2010.

5.3.2.1. Analyseur LaserTrace couplé à une unité H₂CO (Tiger Optic)

Le fabricant Tiger Optic distribue un appareil LaserTrace couplé à une unité H₂CO représenté sur la figure ci-après et dont les caractéristiques sont données dans le tableau 2.

Suite du rapport page suivante



Figure 8 : Représentation de l'analyseur LaserTrace couplé à une unité H₂CO (Tiger Optic)

Limite de détection	7 nmol/mol
Sensibilité	4 nmol/mol
Précision	5 % de la lecture
Temps de réponse	1 minute
Echelle	0-100 µmol/mol

Tableau 2 : Caractéristiques techniques de l'analyseur LaserTrace couplé à une unité H₂CO (Tiger Optic)

5.3.2.2. Analyseur G1107 (Picarro)

Le fabricant Picarro distribue un appareil G1107 représenté sur la figure ci-après et dont les caractéristiques sont données dans le tableau 3.



Figure 9 : Représentation de l'analyseur G1107 (Picarro)

Limite de détection	15 nmol/mol
Dérive 24h	15 nmol/mol
Echelle	0-1000 µmol/mol

Tableau 3 : Caractéristiques techniques de l'analyseur G1107 (Picarro)

5.3.3. Etude de la réaction chimique de "Hantzsch"

La détection du formaldéhyde est basée sur la réaction de "Hantzsch". Cette technique est sensible au formaldéhyde dans les solutions aqueuses. Par conséquent, pour la mesure du formaldéhyde gazeux, il convient de piéger le composé dans une solution aqueuse. L'air et le liquide sont ensuite séparés dans un séparateur en verre et la solution est analysée.

L'instrument AL4021 (Aerolaser) représenté sur la figure 10 est capable de mesurer le formaldéhyde dans des échantillons d'air et d'eau ; le rapport de mélange du formaldéhyde dans l'air est alors calculé à partir de la concentration en solution.



Figure 10 : Représentation de l'analyseur AL4021 (Aerolaser)

Les caractéristiques de l'analyseur AL4021 (Aerolaser) sont explicitées ci-après :

- ü Plages de mesure :
 - o Plage de mesure 1: 0 à 20,0 nmol/mol
 - o Plage de mesure 2: 0 à 200,0 nmol/mol
 - o Plage de mesure 3: 0 à 2,00 µmol/mol
- ü Limite de détection: <0,05 nmol/mol en phase gazeuse
- ü Bruit: <2% à pleine échelle
- ü Constante de temps: 90 s (10-90%)
- ü Interférences à partir de:
 - o Benzaldéhyde < 1:20 000
 - o Acétaldéhyde < 1:10 000
 - o Acroléine < 1:10 000
 - o Propanal < 1:20 000
 - o Glyoxal < 1: 123
 - o Méthanol < 1: 50 000
 - o H₂O₂ < 1: 100
 - o O₃ < 1: 3000

L'étalonnage de l'appareil est effectué avec un tube à perméation.

Cet appareil nécessite pour son fonctionnement un certain nombre de consommables obligeant une maintenance périodique. Ces consommables sont les suivants : eau distillée, acide acétique, acétate d'ammonium, H_2SO_4 et Zero-Trap.

5.3.4. Etude de la technique intitulée "Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy"

Le système s'appuie sur le principe de la spectroscopie d'absorption à des raies spécifiques correspondant au composé à analyser.

L'analyseur TIDAS (Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy) distribué par la société AERODYNE est un système compact équipé d'un laser continu et d'un détecteur infrarouge refroidis thermoélectriquement, l'ensemble étant couplé avec une nouvelle cellule d'absorption à trajets multiples, composée de miroirs astigmates fournissant un trajet optique de 76 mètres pour un volume de 0,5 litres.

La technique "haute résolution" (High Resolution Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy) fournit une mesure précise de la concentration du composé sans gaz d'étalonnage et est exempte d'interférences provenant d'autres espèces atmosphériques.

Le temps de résidence du gaz dans la cellule de 0,5 litres est de 0,07 secondes avec une pompe à vide de 500 l/min.

La résolution spectrale de l'ordre de $0,0001\text{ cm}^{-1}$ permet une excellente stabilité et reproductibilité de la mesure.

La limite de détection obtenue pour la mesure du formaldéhyde à une longueur d'onde de 1765 cm^{-1} avec un laser en mode continu et une cellule de 76 m de trajet optique est de l'ordre de 0,08 nmol/mol.

Cet analyseur est représenté sur les figures ci-après.



Figure 11 : Représentation de l'analyseur TILDAS (Aerodyne)

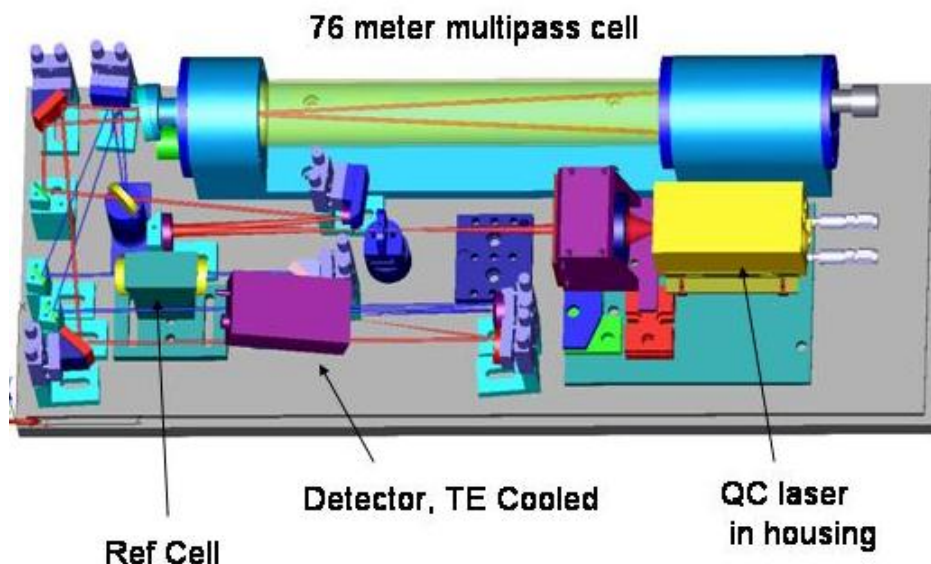


Figure 12 : Fonctionnement de l'analyseur TILDAS (Aerodyne)

5.4. SYNTHÈSE DE L'ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La bibliographie réalisée montre que les différentes techniques envisagées pour la mesure du formaldéhyde peuvent avoir des performances métrologiques relativement différentes notamment en terme de limite de détection. Ce critère est très important, car les concentrations en formaldéhyde mesurées dans l'air ambiant sont relativement faibles : il est donc nécessaire de disposer d'un système analytique capable de mesurer quelques nmol/mol.

La technique basée sur le principe de la "Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)" ne donne pas satisfaction sur ce point, puisque les deux systèmes vendus par Tiger Optic et Picarro affichent des limites de détection de l'ordre de 15 nmol/mol.

L'analyseur commercialisé par Aerolaser quant à lui est suffisamment sensible pour notre application, mais il nécessite beaucoup de maintenance périodique et certains composés sont susceptibles d'interférer avec la mesure du formaldéhyde.

Notre choix s'est donc porté sur l'appareil TILDAS fabriqué par la société Aerodyne qui conjugue tous les avantages nécessaires à une bonne mesure de la concentration en formaldéhyde.

En effet, cet appareil a une limite de détection de l'ordre de 0,08 nmol/mol et sa très bonne résolution spectrale ($0,0001 \text{ cm}^{-1}$) permet d'effectuer des mesures qui ne sont pas interférées avec d'autres molécules. De plus, son temps de réponse est très rapide et sa reproductibilité excellente comme nous l'avons démontré lors de l'étude sur l'analyse d'impuretés dans les gaz de zéro réalisée avec une technologie similaire (cf. rapports LCSQA "Analyse des impuretés dans les gaz de zéro", Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Tatiana Macé de Novembre 2008 et Novembre 2009). Enfin, la connaissance du système d'exploitation de l'appareil est un avantage majeur pour avancer rapidement dans l'étude sur l'analyse du formaldéhyde à basse concentration.

5.5. CONCLUSION

L'étude bibliographique réalisée a permis de sélectionner l'appareil TILDAS (High Resolution Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectroscopy) fabriqué par la société Aerodyne pour la mesure du formaldéhyde à basse concentration.

Le LNE a donc décidé de s'équiper de cet appareil qui a été commandé en septembre 2010 et qui devrait être livré en février 2011.

6. AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES : MISE EN PLACE D'UN COMPAREUR DE MASSE

6.1. CONTEXTE

Le LNE a pour mission au sein du LCSQA de garantir la traçabilité des mesures réalisées par les AASQA aux étalons de référence nationaux sur l'ensemble du territoire français.

Le LNE a développé des matériaux de référence gazeux en bouteille pour les composés NO, CO et BTX en se basant sur la méthode gravimétrique décrite dans la norme internationale ISO 6142, garantissant ainsi un raccordement au kilogramme étalon.

La concentration gravimétrique de chacun des constituants est calculée à partir de leurs masses respectives introduites dans la bouteille.

Afin d'avoir une meilleure précision sur ces masses et de rendre les pesées automatiques, le LNE s'est équipé en 2009 d'un comparateur AX320004, commercialisé par la société METTLER-TOLEDO. Il est équipé d'un plateau tournant avec 4 postes de pesée indépendants, de 4 cloches de protection en aluminium, d'une série de poids commutables et d'un contrôleur de balance.

L'étude menée en 2009 a permis de :

- ü Définir un protocole de pesée, consistant à effectuer une double pesée de la bouteille dans laquelle va être réalisé le mélange gazeux de référence gravimétrique (pesées B) encadrée par une double pesée d'un étalon de référence reconnu (pesées A).
- ü Trouver une équation adaptée pour déterminer les masses de gaz injectées lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence.
- ü Déterminer les caractéristiques métrologiques du comparateur de masse (justesse, répétabilité, reproductibilité) ; les résultats montraient que cet appareil est juste, répétable et reproductible dans le temps comme annoncé par le fabricant ; les valeurs de ces paramètres sont en adéquation avec celles exigées par le LNE pour la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

6.2. OBJECTIF

L'objectif de l'étude menée en 2010 est :

- ü d'estimer les incertitudes associées aux masses déterminées au moyen du comparateur,
- ü de concevoir un fond de calcul permettant de calculer les masses de gaz,

- ü de fabriquer un maximum de mélanges gazeux de référence en utilisant le comparateur de masse,
- ü d'assurer le suivi des performances métrologique du comparateur,
- ü de rédiger de nouvelles procédures pour la fabrication des mélanges gazeux de référence respectant au mieux les recommandations de la norme NF EN ISO 6142 en incluant la mise en service du comparateur.

6.3. PRESENTATION DU COMPARATEUR DE MASSE AX32004

Le comparateur de masse a été installé au LNE le 17 décembre 2008 par la société METTLER TOLEDO. Il est équipé d'un plateau tournant avec 4 postes de pesée indépendants, de 4 cloches de protection en aluminium, d'une série de poids commutables et d'un contrôleur de balance.

Il est également équipé d'un auto centrage : le plateau de pesage est de forme sphérique et amène automatiquement l'objet à peser en son centre.

Le plateau tournant peut être arrêté dans quatre positions différentes et amener ainsi les 4 postes au-dessus de la cellule de mesure et du plateau de pesage. Le plateau tournant est alors abaissé et l'emplacement situé au-dessus de la cellule de mesure est en position de pesée.

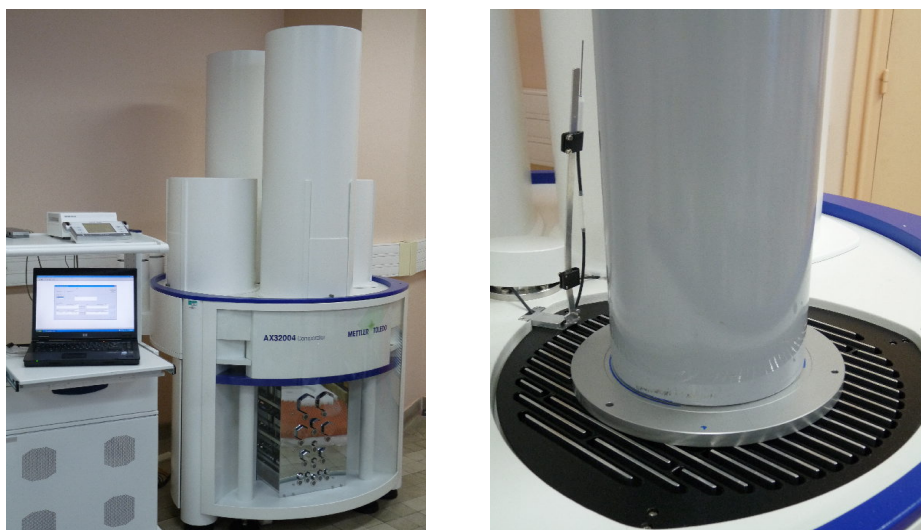


Figure 13 : Vue générale du comparateur de masse et du plateau de pesée

Les caractéristiques métrologiques données par le fabricant sont les suivantes :

- ü Portée : 32 kg
- ü Résolution : 0,1 mg
- ü Répétabilité : 0,2 mg
- ü Plage de comparaison : 250 g

Le comparateur permet donc d'obtenir une différence de masse entre deux objets de 32 kg maximum avec une résolution de 0,1 mg.

Cependant, cette différence de masse ne peut être obtenue que si les deux objets ont une masse située dans une même plage de 250 g.

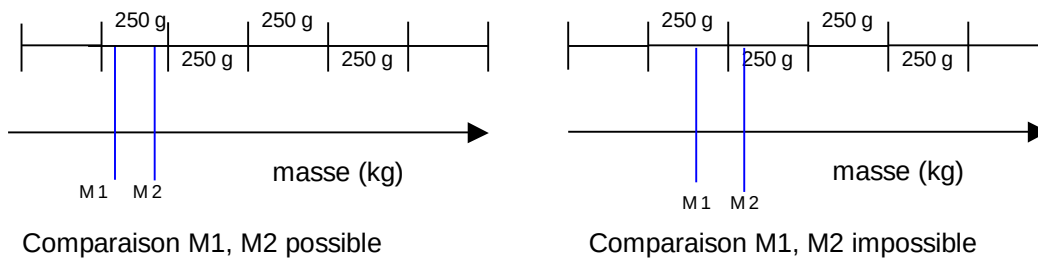


Figure 14 : Schématisation des plages de pesée du comparateur

La masse de deux bouteilles ou réservoirs pourra être comparée à condition que la masse totale des bouteilles soit située dans la même plage de pesée, sinon il sera nécessaire d'ajouter des étalons de masse connus sur les plateaux pour se ramener à cette plage de comparaison.

6.4. ESTIMATION DES INCERTITUDES ASSOCIEES AUX MASSES DE GAZ

6.4.1. Calcul des masses de gaz

La masse d'un gaz introduit dans une bouteille est déterminée par deux séries de comparaison entre une bouteille tare et la bouteille avant et après remplissage, réalisées au moyen du comparateur de masse.

- ü La 1^{ère} comparaison avant remplissage permet d'obtenir une 1^{ère} différence de masse moyenne et son incertitude : $\overline{\Delta M_1}$ et $u^2(\Delta M_1)$;
- ü La 2^{ème} comparaison après remplissage permet d'obtenir une 2^{ème} différence de masse moyenne et son incertitude : $\overline{\Delta M_2}$ et $u^2(\Delta M_2)$.

La masse de gaz introduit dans la bouteille est donnée par la soustraction :

$$M_g = \overline{\Delta M_2} - \overline{\Delta M_1}$$

L'incertitude associée à la masse de gaz est calculée en utilisant la loi de propagation des variances, soit :

$$u^2(\Delta M_g) = u^2(\overline{\Delta M_1}) + u^2(\overline{\Delta M_2})$$

6.4.2. Calcul de la différence de masse corrigée

La comparaison ABBA est composée de quatre pesées obtenues en plaçant successivement sur le plateau de pesée du comparateur la bouteille tare et la bouteille destinée à contenir le mélange gazeux :

- ü la tare : indication T_1 du comparateur
- ü la bouteille : indication B_1 du comparateur
- ü la bouteille : indication B_2 du comparateur
- ü la tare : indication T_2 du comparateur

Le résultat ΔX de la comparaison ABBA est donné par:

$$\Delta X = \frac{B_1 + B_2 - T_1 - T_2}{2} \quad (1)$$

La comparaison ABBA présente l'avantage de s'affranchir de la dérive éventuelle des indications de la balance ou du comparateur au cours des pesées.

Les équilibres de force réalisés au cours de cette double pesée ABBA conduisent à l'équation d'équilibre en fonction des volumes (V_B) et (V_T) respectivement de la bouteille et de la tare suivante :

$$B - T - a.(V_B - V_T) = (\Delta X - \delta) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) \quad (2)$$

Avec :

- B : la masse de la bouteille pesée
- T : la masse de la bouteille tare
- a : la masse volumique de l'air au cours de la pesée
- V_B : le volume de la bouteille pesée
- V_T : le volume de la bouteille tare
- ΔX : le résultat brut de la double pesée ABBA
- δ : l'erreur de justesse de la balance pour ΔX dans les conditions a et r_e
- r_e : la masse volumique de l'étalon utilisé pour la détermination de δ

La différence de masse corrigée B-T va donc être fonction du volume des bouteilles et de la masse volumique de l'air au moment des pesées.

L'équation (2) peut se réécrire sous la forme suivante :

$$B - T = (\Delta X - \delta) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) + a.(V_B - V_T) \quad (3)$$

Dans le cas du comparateur de masse, des masses étalons connues peuvent être parfois ajoutées, car la différence de masse entre les deux plateaux doit être inférieure à 100 g. Avec l'ajout de masses étalons, l'équation (3) de la différence de masse corrigée devient :

$$\Delta M = (\Delta X - \delta) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) + a.V_B - a.V_T + E_T - E_B + \frac{a.E_B}{r_{E_B}} - \frac{a.E_T}{r_{E_T}} \quad (4)$$

Avec :

- ΔM : égal à B-T qui est la différence de masse corrigée
- E_T : la masse étalon ajoutée à la bouteille tare
- E_B : la masse étalon ajoutée à la bouteille pesée
- r_{E_B} : la masse volumique des étalons ajoutés à la bouteille pesée
- r_{E_T} : la masse volumique des étalons ajoutés à la bouteille tare

La bouteille tare et la bouteille à peser sont positionnées sous deux cloches distinctes. La température peut être différente d'une cloche à l'autre donc la masse volumique de l'air également.

Les volumes des bouteilles sont très importants (15 litres pour une B10). La différence de masse volumique de l'air entre les deux cloches peut donc entraîner une différence de masse non négligeable devant la faible résolution du comparateur (0,1 mg). L'équation (4) devient alors :

$$\Delta M = (\Delta X - \delta) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) + a_B \cdot V_B - a_T \cdot V_T + E_T - E_B + \frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}} - \frac{a_T \cdot E_T}{r_{E_T}} \quad (5)$$

Avec :

- a_B : la masse volumique de l'air sous la cloche de la bouteille
- a_T : la masse volumique de l'air sous la cloche de la bouteille tare

L'erreur de justesse δ du comparateur est considérée comme nulle. La justesse est vérifiée tous les ans au moyen d'une masse étalon. L'équation pour calculer la différence de masse corrigée devient :

$$\Delta M = (\Delta X) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) + a_B \cdot V_B - a_T \cdot V_T + E_T - E_B + \frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}} - \frac{a_T \cdot E_T}{r_{E_T}} \quad (6)$$

La différence de masse corrigée et son incertitude sont donc fonction :

- ü de la masse volumique de l'air de chaque poste au moment des pesées,
- ü du volume des bouteilles,
- ü des masses étalons éventuellement ajoutées et de leur masse volumique.

Avant de déterminer l'incertitude associée à la différence de masse, les incertitudes associées à la masse volumique de l'air et au volume des bouteilles doivent être estimées.

6.4.3. Calcul de la masse volumique de l'air et de l'incertitude associée

La masse volumique de l'air intervient dans tous les termes de l'équation utilisée pour le calcul de la différence de masse corrigée (6).

Ce paragraphe décrit le calcul de la masse volumique de l'air et de son incertitude associée.

6.4.3.1. Equation de calcul de la masse volumique de l'air

La formule recommandée par le CIPM depuis 2007 est la suivante :

$$a = \frac{P \times M_a}{ZRT} \left[1 - X_v \left(1 - \frac{M_v}{M_a} \right) \right] \quad (7)$$

Avec :

- P : la pression atmosphérique
- M_a : la masse molaire de l'air
- Z : le facteur de compressibilité de l'air
- T : la température
- X_v : la fraction molaire de vapeur d'eau (calculée à partir de l'humidité relative et de la pression de vapeur saturante)
- M_v : la masse molaire de l'eau

Cette formule étant complexe, le laboratoire utilise la formule simplifiée suivante :

$$\rho_{air} = \frac{0,348444 \times p - [(0,00252 \times t - 0,020582) \times h]}{273,15 + t} \quad (8)$$

Avec :

- p : la pression atmosphérique (mbar)
- t : la température (°C)
- h : l'humidité relative (%)

La pression atmosphérique, l'humidité relative et la température à proximité de chaque bouteille sont mesurées au moyen du système Klimet A30.

6.4.3.2. Incertitude associée à la masse volumique de l'air

L'incertitude associée au calcul de la masse volumique de l'air prend en compte :

- ü L'incertitude-type associée à la mesure de la température,
- ü L'incertitude-type associée à la mesure de la pression atmosphérique,
- ü L'incertitude-type associée à la mesure de l'humidité relative,
- ü L'erreur de calcul issue de l'utilisation de la formule approchée du calcul de la masse volumique de l'air (E_t),
- ü L'écart-type (σ) des 4 masses volumiques de l'air calculées lors d'une comparaison ABBA. En effet, l'acquisition des températures, de la pression et de l'humidité relative est effectuée lors de chaque pesée A ou B du comparateur.

Elle est calculée en appliquant la loi de propagation des variances à l'équation (8) d'où :

$$u^2(a) = \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial T} \right)^2 \times u^2(T) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial H} \right)^2 \times u^2(H) + \left(\frac{\partial \rho_a}{\partial P} \right)^2 \times u^2(P) + \left(\frac{E_f}{J_B} \right)^2 + (\sigma)^2$$

Soit après calcul des coefficients de sensibilité :

$$u^2(a) = \left(\frac{- (0,00252 \times H \times 273,15 - 0,348444 \times P - 0,020582 \times H)}{(273,15 + T)^2} \right)^2 \times u^2(T) + \left(\frac{(0,00252 \times T - 0,020582) \times H}{273,15 + T} \right)^2 \times u^2(H) + \left(\frac{0,348444}{273,15 + T} \right)^2 \times u^2(P) + \left(\frac{E_f}{J_B} \right)^2 + (\sigma)^2 \quad (9)$$

Avec :

- u(T), u(H), u(P) les incertitudes-types issus des certificats d'étalonnage respectifs des capteurs utilisés
- $E_f = 2,5 \cdot 10^{-4}$ g/l l'erreur maximale obtenue en raison de l'utilisation de la formule approchée pour le calcul de la masse volumique de l'air
- σ l'écart-type des 4 valeurs de masse volumique de l'air calculées lors d'une double pesée ABBA

6.4.4. Estimation du volume des bouteilles et de l'incertitude associée

Le volume des bouteilles intervient dans le calcul de la différence de masse corrigée (6) en raison de la poussée de l'air s'appliquant aux deux bouteilles.

La bouteille Tare et la bouteille destinée à recevoir le nouveau mélange gazeux de référence gravimétrique sont de forme, de fabricant et de volume identiques. La poussée de l'air s'applique donc de manière identique aux deux bouteilles. En revanche, il est nécessaire de prendre en compte :

- ü La différence de densité de l'air entre les deux plateaux de pesée lors de chaque comparaison de masse ; pour cela, la température à proximité de chaque bouteille est mesurée lors de chaque pesée afin de calculer la densité de l'air pour chaque plateau au moyen de la formule (8).
- ü L'évolution du volume des bouteilles entre deux pesées ; le volume de la bouteille tare reste identique mais celui de la bouteille que l'on remplit augmente en fonction de la pression (par exemple entre la pesée sous vide initiale et une pesée avec 10 bars d'un 1^{er} constituant). Seule cette augmentation de volume des bouteilles a une influence sur la détermination de la masse de gaz. Cette augmentation de volume en fonction de la pression a été estimée à $2,08 \cdot 10^{-4}$ litre pour 1 bar en collaboration avec le département Métrologie mécanique du LNE (cf. rapport d'essai N°C013739 et rapport LCSQA 2009 « Maintien et amélioration des étalons de référence »).

L'équation utilisée pour calculer le volume d'une bouteille après remplissage en fonction de la pression et du volume initial est donc :

$$\text{Volume après remplissage} = \text{Volume initial} + 2,08 \cdot 10^{-4} \cdot \text{pression} \quad (10)$$

Le nouveau volume après remplissage est calculé systématiquement lors de chaque comparaison de masse.

L'incertitude associée à l'augmentation de volume des bouteilles doit être prise en compte. Le demi-écart entre le volume initial et le volume calculé au moyen de la formule (10) après remplissage est retenu comme incertitude-type associée au volume de la bouteille. Une loi uniforme est appliquée à cette valeur, soit :

$$u(V_B) = \frac{\text{Volumecalculéaprèsremplissage} - \text{Volumeinitial}}{\sqrt{3}} \quad (11)$$

6.4.5. Estimation de l'incertitude sur le calcul de la différence de masse corrigée

La différence de masse corrigée est calculée à partir de l'équation (6) qui est une somme de sept termes. L'incertitude finale peut donc être calculée à partir de l'incertitude des 7 termes selon la formule :

$$u^2(\Delta M) = u^2 \left((\Delta X) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) \right) + u^2(a_B \cdot V_B) + u^2(a_T \cdot V_T) + u^2(E_T) + u^2(E_B) + u^2 \left(\frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}} \right) + u^2 \left(\frac{a_T \cdot E_T}{r_{E_T}} \right) \quad (12)$$

L'incertitude associée à chacun des 7 termes est calculée en appliquant la loi de propagation des variances à chacun des termes.

6.4.5.1. Incertitude associée au terme $(\Delta X) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right)$

Cette variance est déterminée en utilisant la loi de propagation des variances qui pour ce terme prend la forme suivante :

$$u^2\left(\Delta X \left(1 - \frac{a}{r_e}\right)\right) = \left(\frac{\partial\left(\Delta X \left(1 - \frac{a}{r_e}\right)\right)}{\partial(\Delta X)}\right)^2 \times u^2(\Delta X) + \left(\frac{\partial\left(\Delta X \left(1 - \frac{a}{r_e}\right)\right)}{\partial(a)}\right)^2 \times u^2(a) + \left(\frac{\partial\left(\Delta X \left(1 - \frac{a}{r_e}\right)\right)}{\partial(r_e)}\right)^2 \times u^2(r_e)$$

Une fois les coefficients de sensibilité calculés, on obtient :

$$u^2\left(\Delta X \left(1 - \frac{a}{r_e}\right)\right) = \left(\frac{1-a}{r_e}\right)^2 \times u^2(\Delta X) + \left(\frac{\Delta X}{r_e}\right)^2 \times u^2(a) + \left(\frac{a \times \Delta X}{r_e^2}\right)^2 \times u^2(r_e) \quad (13)$$

Avec :

(ΔX) le résultat brut d'une comparaison ABBA

$u(\Delta X) = \frac{0,001}{\sqrt{3}}$ la résolution du comparateur de masse

a et $u^2(a)$ calculés selon les formules (8) et (9)

r_e égal à 7950 kg/m³

$u(r_e)$ égal à 70 kg/m³

Les masses étalons utilisées sont en acier inoxydable. Pour l'ensemble des calculs, la masse volumique des étalons retenue est : 7950 ± 140 kg/m³.

6.4.5.2. Incertitude associée au terme $a_B.V_B$

Cette variance est déterminée en utilisant la loi de propagation des variances qui pour ce terme prend la forme suivante :

$$u^2(a_B.V_B) = \left(\frac{\partial(a_B.V_B)}{\partial(a_B)}\right)^2 \times u^2(a_B) + \left(\frac{\partial(a_B.V_B)}{\partial(V_B)}\right)^2 \times u^2(V_B)$$

Une fois les coefficients de sensibilité calculés, on obtient :

$$u^2(a_B.V_B) = (V_B)^2 \times u^2(a_B) + (a_B)^2 \times u^2(V_B) \quad (14)$$

Avec :

a et $u^2(a)$ calculés selon les formules (8) et (9)

Et $u(V_B) = \frac{\text{Volumecalculéaprèsremplissage} - \text{Volumeinitial}}{\sqrt{3}} \quad (11)$

6.4.5.3. Incertitude associée au terme $a_T.V_T$

L'incertitude sur le terme $a_T.V_T$ est calculée de manière strictement identique à celle associée au terme $a_B.V_B$ (cf. paragraphe 6.4.5.2).

6.4.5.4. Incertitude associée au terme $E_T - E_B$

Les masses étalons utilisées sont étalonnées annuellement. L'incertitude à utiliser est celle fournie dans le certificat d'étalonnage.

6.4.5.5. Incertitude associée au terme $\frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}}$

Cette variance est déterminée en utilisant la loi de propagation des variances qui pour ce terme prend la forme suivante :

$$u^2\left(\frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}}\right) = \left(\frac{\partial \frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}}}{\partial(a_B)}\right)^2 \times u^2(a_B) + \left(\frac{\partial \frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}}}{\partial(E_B)}\right)^2 \times u^2(E_B) + \left(\frac{\partial \frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}}}{\partial(r_{E_B})}\right)^2 \times u^2(r_{E_B})$$

Une fois les coefficients de sensibilité calculés, on obtient :

$$u^2\left(\frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}}\right) = \left(\frac{E_B}{r_{E_B}}\right)^2 \times u^2(a_B) + \left(\frac{a_B}{r_{E_B}}\right)^2 \times u^2(E_B) + \left(\frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}^2}\right)^2 \times u^2(r_{E_B}) \quad (15)$$

Avec :

- a_B et $u(a_B)$ calculés selon les formules (8) et (9)
- r_e égal à 7950 kg/m³
- $u(r_e)$ égal à 70 kg/m³
- E_B et $u^2(E_B)$ issus du certificat d'étalonnage des masses étalons utilisées

6.4.5.6. Incertitude associée au terme $\frac{a_T \cdot ET}{r_{E_T}}$

L'incertitude sur le terme $\frac{a_T \cdot ET}{r_{E_T}}$ est calculée de manière strictement identique à celle associée au terme $\frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}}$ (cf. paragraphe 6.4.5.5).

6.4.6. Incertitude associée à la différence de masse corrigée moyenne

Lors de chaque comparaison, 5 cycles ABBA sont effectués pour déterminer la différence de masse moyenne entre la bouteille tare et la bouteille contenant le mélange gazeux de référence gravimétrique en cours de fabrication. 5 différences de masse corrigées ainsi que les incertitudes associées sont donc calculées.

L'incertitude sur la moyenne des 5 différences de masse est calculée selon la formule suivante :

$$u^2(\Delta M) = u^2(\Delta M)_{\max} + u^2_j + u^2_R + u^2_r \quad (16)$$

Avec :

- $u^2(\Delta M)_{\max}$ l'incertitude maximale des 5 ABBA effectués, calculée avec la formule (12)
- u^2_j une composante liée à la détermination de l'erreur de justesse du comparateur
- u^2_R une composante de reproductibilité du comparateur de masse
- u^2_r une composante de répétabilité du comparateur de masse

6.4.6.1. Incertitude associée à la reproductibilité du comparateur de masse u_R

La reproductibilité du comparateur a été évaluée avant sa mise en service (cf. rapport LCSQA 2009 « Maintien et amélioration des étalons de référence »).

Les essais ont permis d'estimer l'écart-type de reproductibilité qui est utilisé comme composante d'incertitude.

$$u_R = 3 \text{ mg}$$

6.4.6.2. Incertitude associée à l'erreur de justesse du comparateur u_j

L'erreur de justesse du comparateur a été évaluée avant sa mise en service pour des différences de masse inférieures à 100 g au moyen d'étalons de masse (cf. rapport LCSQA 2009 « Maintien et amélioration des étalons de référence »).

L'erreur de justesse obtenue à 10, 20, 50 et 100 g est donnée dans le tableau suivant.

écart de masse (g)	erreur de justesse (mg)
10	0.39
20	-0.37
50	0.77
100	-0.09

Tableau 4 : Erreur de justesse du comparateur

L'erreur de justesse obtenue est inférieure à la reproductibilité et n'est donc pas significative. L'incertitude associée à la justesse est donc considérée comme nulle.

6.4.6.3. Incertitude associée à la répétabilité du comparateur de masse u_r

L'écart-type des 5 cycles ABBA effectués pour déterminer la différence de masse moyenne est retenu comme composante de répétabilité.

6.4.7. Exemple de mise en œuvre du comparateur de masse pour la fabrication d'un mélange gazeux de COV

La masse de gaz et son incertitude sont calculées à partir du résultat de deux comparaisons effectuées avant et après remplissage de la bouteille avec le composé gazeux. Un fond de calcul sous Excel a été créé et validé pour pouvoir être utilisé lors de la fabrication des mélanges de gaz.

Pour chaque comparaison, 3 feuilles liées entre elles sont remplies :

- ü Une pour le calcul des densités de l'air et leurs incertitudes,
- ü Une pour le calcul détaillé des incertitudes,
- ü Une feuille bilan avec le calcul de la différence de masse corrigée moyenne.

Lors de la fabrication d'un mélange gazeux binaire, ces trois feuilles sont remplies pour les trois comparaisons. Un exemple de ces feuilles bilan obtenues lors de chaque étape de la fabrication d'un mélange gazeux de COV dans l'azote est donné ci-après.

Date	4/10/10
Opérateur :	J.Couette
N° affaire :	L010070/59
N° bouteille :	1023075/APE752104
N° SPLIT du mélange :	COV 0048

	identifiant	type	volume (l)	pression (bar)	volume (l)	U Volume (l) (k=2)
Tare	1023157	B10	15	1.5	15.0003	3.12E-04
Bouteille	1023075	B10	15	0	15.0000	0.00E+00

Re (kg/m3)	u (k=2)(kg/m3)
7950.0	140

Etalon tare			Etalon bouteille		
Référence	Valeur (g)	U (k=2)	Référence	Valeur (g)	U (k=2)
			MAS 013	99.999913	5.00E-05
Total	0	0.00E+00	Total	99.999913	5.00E-05

différence de masse brute (mg)	delta M(1-a/Re)(g)	densité de l'air tare aT (g/l)	densité de l'air Bout about (g/l)	aT*vT (g)	about*vbout (g)	ETare*aT/Re (g)	EBout*about/Re (g)	différence de masse corrigée (g)	incertitude -type (g)
16760.0	16.75751	1.17692	1.17653	17.65422	17.64796	0.00000	0.01480	-83.2339	0.00947
16759.9	16.75742	1.17686	1.17648	17.65331	17.64721	0.00000	0.01480	-83.2338	0.00944
16760.2	16.75768	1.17692	1.17658	17.65416	17.64871	0.00000	0.01480	-83.2329	0.00945
16760.6	16.75811	1.17707	1.17674	17.65636	17.65114	0.00000	0.01480	-83.2322	0.00946
16760.4	16.75793	1.17721	1.17693	17.65849	17.65391	0.00000	0.01480	-83.2318	0.00962

écart-type OK

différence de masse corrigée moyenne (g)	-83.23290
incertitude type (g)	0.00962
incertitude élargie (k=2) en g	0.01925

Tableau 5 : Résultats de la 1^{ère} comparaison, bouteille sous vide avec la bouteille tare

Date	1/10/10
Opérateur :	J.Couette
N° affaire :	L010070/59
N° bouteille :	1023075/APE752104
N° SPLIT du mélange :	COV 0048

	identifiant	type	volume (l)	pression (bar)	volume (l)	U Volume (l) (k=2)
Tare	1023157	B10	15	1.5	15.000312	3.12E-04
bouteille	1023075	B10	15	10.5	15.002184	2.18E-03

Re (kg/m3)	u (k=2)(kg/m3)
7950.0	140

Etalon tare			Etalon bouteille		
Référence	Valeur (g)	U (k=2)	Référence	Valeur (g)	U (k=2)
Total	0	0.00E+00	Total	0	0.00E+00

différence de masse brute (mg)	delta M(1-a/Re)(g)	densité de l'air tare aT (g/l)	densité de l'air Bout about (g/l)	aT*vT (g)	about*vbout (g)	ETare*aT/Re (g)	EBout*about/Re (g)	différence de masse corrigée (g)	incertitude -type (g)
38446.9	38.44116	1.17783	1.17746	17.66780	17.66450	0.00000	0.0000	38.4379	0.00949
38447.8	38.44210	1.17771	1.17733	17.66600	17.66248	0.00000	0.0000	38.4386	0.00963
38447.7	38.44195	1.17784	1.17749	17.66799	17.66487	0.00000	0.0000	38.4388	0.01042
38445.8	38.44006	1.17855	1.17823	17.67857	17.67597	0.00000	0.0000	38.4375	0.01088
38446.8	38.44110	1.17848	1.17820	17.67753	17.67560	0.00000	0.0000	38.4392	0.01028

écart-type OK

différence de masse corrigée moyenne (g)	38.43838
incertitude type (g)	0.01088
incertitude élargie (k=2) en g	0.02177

Tableau 6 : Résultats de la 2^{ème} comparaison, bouteille remplie d'un mélange gazeux de COV avec la bouteille tare

Suite du rapport page suivante

Date	1/10/10
Opérateur :	J.Couette
N° affaire :	L010070/59
N° bouteille :	1023075/APE752104
N° SPLIT du mélange :	COV 0048

	identifiant	type	volume (l)	pression (bar)	volume (l)	U Volume (l) (k=2)
Tare	1023157	B10	15	1.5	15.000312	0.000312
bouteille	1023075	B10	15	129.4	15.0269152	2.69E-02

Re (kg/m3)	u (k=2)(kg/m3)
7950.0	140

Etalon tare			Etalon bouteille		
Référence	Valeur (g)	U (k=2)	Référence	Valeur (g)	U (k=2)
MAS 014	199.99992	1.00E-04			
MAS 015	199.99999	1.00E-04			
MAS 017	999.99987	5.00E-04			
Total	1399.99978	5.20E-04	Total	0	0.00E+00

différence de masse brute (mg)	delta M(1-a/Re)(g)	densité de l'air tare aT (g/l)	densité de l'air Bout about (g/l)	aT*vT (g)	about*vbout (g)	ETare*aT/Re (g)	EBout*about/Re (g)	différence de masse corrigée (g)	incertitude-type (g)
14646.4	14.64419	1.18544	1.18537	17.78193	17.81251	0.20876	0.00000	1414.4658	0.01333
14646.7	14.64453	1.18553	1.18547	17.78329	17.81391	0.20877	0.00000	1414.4662	0.01329
14647.2	14.64498	1.18555	1.18550	17.78368	17.81442	0.20878	0.00000	1414.4667	0.01331
14646.2	14.64402	1.18548	1.18542	17.78252	17.81314	0.20876	0.00000	1414.4656	0.01332
14646.5	14.64436	1.18546	1.18537	17.78227	17.81252	0.20876	0.00000	1414.4656	0.01342

écart-type OK

différence de masse corrigée moyenne (g)	1414.46599
incertitude type (g)	0.01342
incertitude élargie (k=2) en g	0.02684

Tableau 7 : Résultats de la 3^{ème} comparaison, bouteille remplie d'un mélange gazeux de COV et d'azote avec la bouteille tare

Les masses de COV et d'azote introduites dans la bouteille sont calculées à partir des résultats des 3 comparaisons et sont présentées dans le tableau Excel ci-après.

Date	4/10/10
Opérateur :	J.Couette
N° affaire :	L010070/59
N° bouteille :	1023075/APE752104
N° SPLIT du mélange :	COV 0048

Résultats pesée sous vide	
différence de masse corrigée (g)	-83.23290431
incertitude élargie (k=2) (g)	0.019245483

Nature du composé minoritaire	COV 0043
-------------------------------	----------

Résultats pesée du COV 0043	
différence de masse corrigée (g)	38.43838132
incertitude élargie (k=2) (g)	0.021767405

masse de COV 0043 (g)	121.6712856
incertitude type (g)	0.01453
incertitude élargie (g) (k=2)	0.02906

Nature du composé majoritaire	Azote
-------------------------------	-------

Résultats de la pesée finale	
différence de masse corrigée (g)	1414.465987
incertitude élargie (k=2) (g)	0.02684307

masse de Azote (g)	1376.027605
incertitude type (g)	0.017279831
incertitude élargie (g) (k=2)	0.034559663

Tableau 8 : Masses de COV et d'azote introduites lors de la fabrication du mélange gazeux COV 0048 et incertitudes associées

L'incertitude élargie associée aux masses de gaz est de l'ordre de 30 mg, ce qui est très faible au vu des masses de gaz injectées dans la bouteille lors de la fabrication du mélange gazeux.

Le fond de calcul des masses de gaz est en cours de validation avant la mise sous accréditation COFRAC de la méthode de pesée au moyen du comparateur de masse.

6.5. SYNTHÈSE DES MÉLANGES GAZEUX DE RÉFÉRENCE GRAVIMÉTRIQUES FABRIQUÉS AVEC LE COMPARATEUR DE MASSE EN 2010

Le tableau ci-après donne l'ensemble des mélanges gazeux préparés avec le comparateur de masse en 2010 pour diverses applications du laboratoire.

N°identification	Composés introduits	Gaz de dilution	Masse de composé et incertitude associée (g)	Masse du gaz de dilution et incertitude associée (g)
CO/N2 0053	CO pur	Azote	67,562 ± 0,027	1289,524 ± 0,032
CO/N2 0055	CO/N2 0053	Azote	158,049 ± 0,028	1376,56 ± 0,033
CO/N2 0056	CO/N2 0055	Azote	29,811 ± 0,027	1501,710 ± 0,032
COV 0046	COV 0043	Azote	120,672 ± 0,028	1387,714 ± 0,033
O2/N2 0013	Oxygène pur	Azote	43,953 ± 0,027	1454,955 ± 0,032
O2/N2 0014	O2/N2 0013	Azote	45,185 ± 0,028	1471,360 ± 0,033
O2/N2 0015	O2/N2 0014	Azote	43,390 ± 0,030	1455,110 ± 0,036
O2/N2 0016	O2/N2 0015	Azote	44,829 ± 0,026	1432,397 ± 0,032
O2/N2 0017	O2/N2 0008	Azote	16,549 ± 0,040	1642,193 ± 0,042
Ar/N2 0001	Argon pur	Azote	50,738 ± 0,028	1536,444 ± 0,033
Ar/N2 0002	Ar/N2 0001	Azote	45,179 ± 0,028	1513,700 ± 0,034
Ar/N2 0003	Ar/N2 0002	Azote	17,704 ± 0,045	1512,213 ± 0,032
Ar/N2 0004	Ar/N2 0003	Azote	77,458 ± 0,028	926,481 ± 0,030
Ar/He 0001	Argon pur	Hélium	25,409 ± 0,027	218,958 ± 0,033
Ar/He 0002	Ar/He 0001	Hélium	25,387 ± 0,046	226,951 ± 0,035
Ar/He 0003	Ar/He 0002	Hélium	25,816 ± 0,047	208,877 ± 0,034
Ar/He 0004	Ar/He 0003	Hélium	21,877 ± 0,045	206,366 ± 0,034
IMP/N2 0013	CH4 pur CO pur CO2 pur	Azote	31,041 ± 0,027 54,806 ± 0,027 81,282 ± 0,045	1627,030 ± 0,034

Tableau 9 : Liste des mélanges gazeux fabriqués par le LNE au moyen du comparateur de masse en 2010

N°identification	Composés introduits	Gaz de dilution	Masse de composé et incertitude associée (g)	Masse du gaz de dilution et incertitude associée (g)
IMP/N2 0014	IMP/N2 0013	Azote	25,280 ± 0,045	1524,565 ± 0,033
IMP/N2 0015	IMP/N2 0014	Azote	49,172 ± 0,046	1579,676 ± 0,033
IMP/N2 0016	IMP/N2 0015	Azote	39,184 ± 0,045	1518,067 ± 0,033
COV 0047	COV 0043	Azote	129,556 ± 0,045	1462,976 ± 0,033
COV 0048	COV 0043	Azote	121,671 ± 0,030	1376,027 ± 0,035
N2/Ar 0008	N2/Ar 0007	Argon	12,954 ± 0,028	2700,616 ± 0,037

Tableau 9 : Liste des mélanges gazeux fabriqués par le LNE au moyen du comparateur de masse en 2010 (suite)

La fabrication de ces mélanges gazeux a permis d'optimiser le mode opératoire mettant en œuvre le comparateur de masse.

6.6. DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE RETENU

Le mode opératoire pour les pesées avec le comparateur de masse a été optimisé au fur et à mesure de la fabrication des mélanges gazeux listés ci-dessus.

Il comprend les étapes suivantes :

- ü Avant la fabrication du mélange gazeux gravimétrique, choisir une bouteille « TARE » de forme et de volume le plus semblable possible à la bouteille que l'on va remplir. Généralement, elles seront issues du même fabricant. La pression du gaz contenu dans chaque bouteille devra être connue.
- ü Nettoyer minutieusement les deux bouteilles afin d'éviter toute perte de matière pendant les pesées (écaillés de peinture par exemple...).
- ü S'assurer que la température des bouteilles est identique à celle du laboratoire. Après remplissage d'une bouteille, la température de surface de celle-ci devra être revenue à la température ambiante.
- ü Définir, dans le logiciel, la masse nominale des objets positionnés sur les plateaux. La masse nominale doit être identique sur chaque plateau. La comparaison n'est possible que si les masses des deux plateaux sont dans la même plage de 250g de comparaison.
- ü Centrer les bouteilles, dans un premier temps « visuellement ». Le plateau de pesée du comparateur ne doit pas osciller à la pose et dépose de l'objet. La fonction « centering » du comparateur doit ensuite être utilisée afin d'optimiser le centrage des bouteilles.
- ü Démarrer les cycles de comparaison ABBA pour obtenir 5 différences de masses.
- ü Lorsque les 5 cycles sont terminés, vérifier que l'écart-type des cinq différences de masse brutes est inférieur à 3 mg pour valider les pesées. Si ce n'est pas le cas, en chercher la raison (fuite, dérive, température...) et reprendre les pesées ou la fabrication du mélange gazeux après avoir résolu le problème.

6.7. MISE EN PLACE D'UN SUIVI METROLOGIQUE

Afin de garantir l'exactitude des résultats obtenus avec le comparateur de masse, un suivi métrologique a été défini et mis en place.

Une vérification annuelle de la justesse du comparateur est réalisée au moyen d'une masse étalon de 100 g en suivant le protocole suivant :

- ü Remplissage de la bouteille test pour que la différence de masse corresponde à la masse ($m=100$ g) où l'on souhaite évaluer la justesse,
- ü Détermination de la différence de masse entre les deux bouteilles (ΔM_1),
- ü Ajout d'une masse étalon connue de 100g à la bouteille tare,
- ü Détermination de la différence de masse entre la bouteille test et la bouteille tare + masse étalon (ΔM_2)

Les différences de masse corrigées entre les deux bouteilles sont calculées en utilisant l'équation (6).

Ce cycle est effectué deux fois pour avoir deux valeurs avec et sans masse étalon. Chaque cycle est constitué de 5 doubles pesées ABBA.

L'erreur de justesse est obtenue en effectuant la soustraction $(\Delta M_1)_{\text{moyen}} - (\Delta M_2)_{\text{moyen}}$. Les résultats obtenus en 2010 sont présentés dans le tableau ci-après.

	Différence de masse corrigée (g)	Incertitude élargie (g)
Pesée 1 sans masse étalon (ΔM_1) ₁	99,1001	0,0194
Pesée 1 avec masse étalon (ΔM_2) ₁	99,1001	0,0192
Pesée 2 avec masse étalon (ΔM_2) ₂	99,0969	0,0198
Pesée 2 sans masse étalon (ΔM_1) ₂	99,0973	0,0195
Erreur de justesse (g)	0,00017	

Tableau 10 : Résultats de la vérification de l'erreur de justesse du comparateur de masse

L'erreur de justesse obtenue est nettement inférieure à la reproductibilité estimée du comparateur de masse (3 mg) : elle n'est donc pas significative.

La vérification de la justesse du comparateur sera effectuée annuellement afin de garantir la justesse des résultats obtenus avec le comparateur de masse.

6.8. CONCLUSION

L'étude menée en 2010 a permis de :

- ü Concevoir un fond Excel spécifique destiné aux calculs des masses de gaz et de leurs incertitudes ;
- ü Rédiger une procédure de pesée au moyen du comparateur de masse ;
- ü Confirmer la fiabilité des résultats obtenus avec le comparateur de masse suite à son utilisation lors de la fabrication de nombreux mélanges de gaz.

La rédaction de la procédure de pesées au moyen du comparateur de masse s'inscrit dans le cadre d'une réécriture complète des procédures de fabrication des mélanges de gaz afin de mieux respecter les recommandations de la norme internationale NF EN ISO 6142.

Actuellement, sont donc en cours de rédaction :

- ü une nouvelle procédure générale de préparation des mélanges de gaz de référence,
- ü une procédure de détermination de la pureté des composés,
- ü une procédure de pesée des liquides,
- ü une procédure de vérification analytique des mélanges de gaz,
- ü une procédure de validation des bouteilles vides.

Ces procédures devraient être mises en application début 2011.

Les mélanges gazeux de référence gravimétriques sous accréditation COFRAC seront alors fabriqués en utilisant le comparateur de masse.

7. MODIFICATION ET REVALIDATION DU PHOTOMETRE DE REFERENCE SRP24 (NIST) POUR L'OZONE

7.1. CONTEXTE

De 2000 à 2008, les étalonnages en ozone effectués pour les laboratoires de niveau 2 étaient réalisés au LNE au moyen du photomètre de référence SRP24 développé par le NIST.

Or, en 2005, une première étude du Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) a mis en évidence deux erreurs systématiques sur les photomètres du NIST provenant :

- ü D'un biais systématique sur la mesure de la température en raison d'un gradient dans les cellules entraînant une erreur estimée de + 0,4% sur la concentration d'ozone mesurée,
- ü D'un biais sur la détermination du chemin optique en raison de multiples réflexions des faisceaux sur les parois des cellules entraînant une erreur de – 0,5% sur la concentration d'ozone mesurée.

Les deux erreurs systématiques se compensent en terme de justesse. Cependant, le BIPM n'a évalué ces erreurs systématiques que sur ses 2 photomètres : de ce fait, les valeurs de ces biais peuvent être différentes pour d'autres photomètres, tels que le photomètre SRP 24 du LNE. En conséquence, le LNE a tenu compte de ces biais systématiques dans les incertitudes associées à la mesure de température et à la détermination du chemin optique, ce qui a entraîné une augmentation de l'incertitude sur les mesures de concentration d'ozone réalisées par le photomètre SRP24.

Suite à l'étude du BIPM, le NIST a modifié la conception des photomètres afin de supprimer les deux biais systématiques dus à la mesure de température et du chemin optique.

En 2008, le LNE a fait l'acquisition d'un photomètre NIST "nouvelle génération", corrigeant les biais sur les mesures de température et de chemin optique. Ce photomètre SRP40 a été validé par une comparaison internationale pilotée par le BIPM et présente des incertitudes plus faibles que celles du photomètre SRP24.

Le tableau suivant présente les incertitudes associées aux deux photomètres du LNE.

Incertitude SRP24 (nmol/mol)	Incertitude SRP40 (nmol/mol)
$U(C_i) = 2 * \sqrt{(4,33.10^{-3} \times C)^2 + (0,58)^2}$	$U(C_i) = 2 * \sqrt{(3,00.10^{-3} \times C)^2 + (0,28)^2}$

Tableau 11 : Incertitudes associées aux concentrations d'ozone mesurées par les deux photomètres NIST en juin 2008

Le photomètre SRP40 a été mis en service pour les étalonnages des générateurs d'ozone des AASQA en juin 2008, ce qui a permis de diminuer l'incertitude associée aux concentrations d'ozone.

Le photomètre SRP24 moins performant a été conservé tel quel, comme doublon pouvant être utilisé en cas de panne du SRP40.

7.2. OBJECTIFS

En 2010, une mise à niveau du SRP24 a été effectuée afin d'équiper le LNE de deux moyens d'étalonnage équivalents.

L'objectif de cette étude est de valider le fonctionnement du photomètre SRP24 après sa mise à niveau corrigeant les biais sur les mesures de température et de chemin optique, ainsi que de calculer les nouvelles incertitudes associées.

7.3. MISE A NIVEAU DU PHOTOMETRE

La mise à niveau a été effectuée par le BIPM et a consisté à :

- ü Remplacer les cellules du photomètre.
Le NIST a conçu des cellules de géométrie différente afin d'éviter les multiples réflexions sur les parois et de supprimer l'erreur sur le chemin optique liée à ce phénomène.
- ü Installer un nouveau bloc lampe.
En effet, la lampe à vapeur de mercure était positionnée dans une chambre où la température était régulée à environ 60°C : cette chaleur créait le gradient de température constaté au niveau des cellules. Pour y remédier, le NIST a conçu un nouveau bloc lampe avec une meilleure isolation thermique.

7.4. COMPARAISON AVEC LE BIPM

Lors de la mise à niveau, trois comparaisons ont été réalisées avec le BIPM.

- ü Une comparaison entre le SRP de référence du BIPM et le SRP24 avant les modifications,
- ü Une comparaison entre le SRP de référence du BIPM et le SRP24 avec les nouvelles cellules,
- ü Une comparaison entre le SRP de référence du BIPM et le SRP24 dans sa version finale, avec les nouvelles cellules et le nouveau bloc lampe.

Chaque comparaison s'est déroulée selon le protocole de la comparaison BIPM.QM-K1 qui avait été pilotée par le BIPM de 2007 à 2009 et qui avait permis de comparer les photomètres NIST des laboratoires de métrologie nationaux au photomètre SRP27 du BIPM.

Dix niveaux de concentrations ont été générés et analysés simultanément par les photomètres SRP24 du LNE, SRP27 et SRP28 du BIPM. Le zéro a été analysé au début et à la fin du cycle de comparaison.

La comparaison a porté sur les concentrations suivantes : 0, 220, 80, 120, 320, 30, 370, 170, 500, 270 et 0 nmol/mol.

Les valeurs de concentration d'ozone retenues par le BIPM étaient celles du SRP27. Le SRP28 était uniquement utilisé pour s'assurer de la stabilité du SRP27.

A la fin du cycle, l'équation de la droite reliant le photomètre SRP24 du LNE et le photomètre SRP27 a été déterminée.

Trois comparaisons ont été réalisées afin de voir l'évolution du SRP24 lors de chaque étape de sa mise à niveau.

Les résultats ont été donnés par le BIPM sous la forme d'une équation de droite :

$$\text{SRP24} = a_0 + a_1 \cdot \text{SRP27}$$

Les ordonnées à l'origine et les pentes moyennes ainsi que leurs incertitudes sont données pour chaque comparaison dans le tableau ci-dessous.

	Ordonnée à l'origine a_0	Incertitude-type u_{a_0}	Pente a_1	Incertitude-type u_{a_1}
Comparaison initiale	-0,04	0,34	1,0031	0,0037
Comparaison après changement des cellules	-0,14	0,34	0,9968	0,0037
Comparaison finale avec les nouvelles cellules et le nouveau bloc lampe	-0,08	0,21	0,9994	0,0033

Tableau 12 : Résultats des comparaisons effectuées au BIPM lors de la mise à niveau du SRP24

A l'origine, l'écart entre les concentrations d'ozone mesurées par le SRP27 du BIPM et le SRP24 du LNE était d'environ 0,3%, ce qui n'était pas significatif au vu des incertitudes.

Après chaque modification, la pente de l'équation établie entre le SRP24 et SRP27 évoluait de manière significative.

Le changement des cellules a entraîné une évolution de -0,6 %, ce qui est cohérent avec l'étude du BIPM qui avait conclu à -0,5 %.

Le changement du bloc lampe a permis d'augmenter la pente de 0,25%. L'étude du BIPM avait conclu à une erreur de 0,4 %.

Au final, l'écart entre le SRP24 et le SRP27 était inférieur à 0,1%. La mise à niveau du photomètre a donc permis de réduire les écarts entre les mesures effectuées par le SRP de référence du BIPM et le SRP24 du LNE.

Le graphique ci-après traduit l'évolution de la pente établie entre le SRP27 et le SRP24 du LNE lors de chaque étape. Les résultats obtenus entre le SRP27 et SRP28 du BIPM sont également indiqués pour démontrer la stabilité du photomètre SRP27 utilisé comme référence par le BIPM.

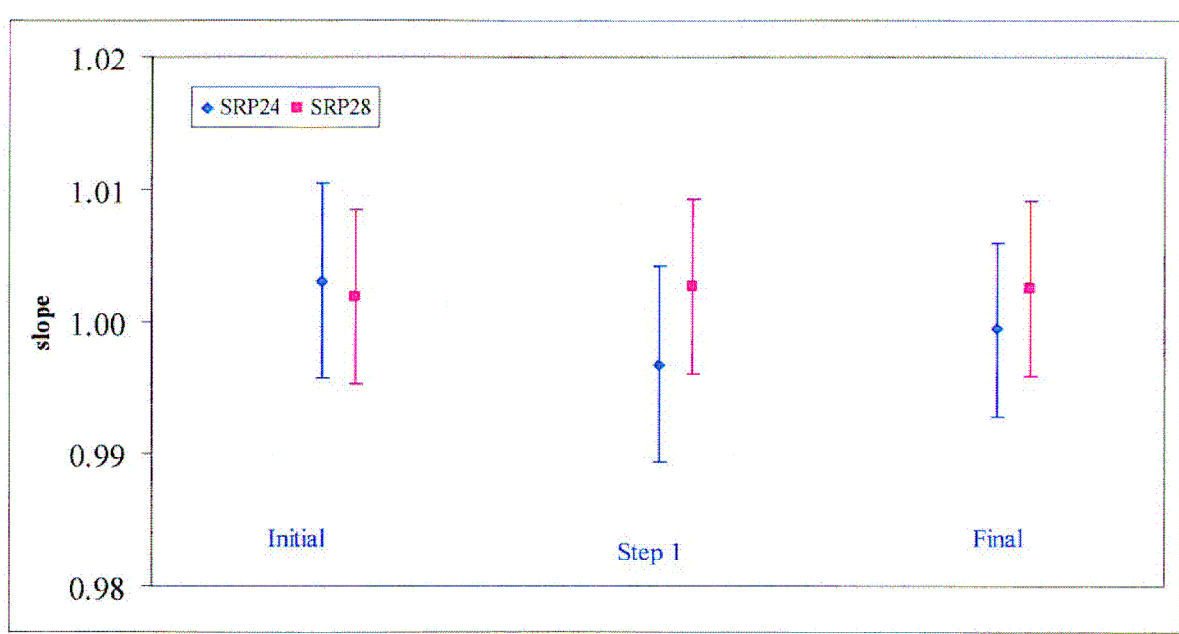


Figure 14 : Pentés des équations établies d'une part, entre le SRP24 du LNE et le SRP27 du BIPM et d'autre part, entre les SRP28 et SRP27 du BIPM lors de chaque étape de la mise à niveau du SRP24

7.5. MISE EN SERVICE DU PHOTOMETRE SRP24 MODIFIE AU LNE

7.5.1. Estimation des incertitudes associées aux photomètres du LNE

Suite à la mise à niveau du photomètre SRP24, de nouvelles incertitudes associées aux mesures de concentration d'ozone ont été calculées.

Le tableau ci-après présente les principales évolutions des incertitudes associées au photomètre SRP24 du LNE, ainsi que celles associées à l'autre photomètre du LNE SRP 40.

Suite du rapport page suivante

	Photomètre SRP24 avant mise à niveau (nmol/mol)	Photomètre SRP24 après mise à niveau (nmol/mol)	Photomètre SRP40 « nouvelle génération » (nmol/mol)
Incertitude-type due au chemin optique total L	$2,9.10^{-3} C$	$2,9.10^{-3} C$	$2,9.10^{-3} C$
Incertitude-type due à la mesure de température	$3,2.10^{-3} C$	$4,4.10^{-4} C$	$4,4.10^{-4} C$
Incertitude-type due au ratio des fréquences	0,58	0,43	0,28
Incertitude élargie finale sans tenir compte de l'incertitude associée au coefficient d'absorption de l'ozone	$2 \times \sqrt{(4,33.10^{-3} \times C_i)^2 + (0,58)^2}$	$2 \times \sqrt{(3,00.10^{-3} \times C_i)^2 + (0,43)^2}$	$2 \times \sqrt{(3,00.10^{-3} \times C_i)^2 + (0,28)^2}$
Incertitude élargie finale en tenant compte de l'incertitude associée au coefficient d'absorption de l'ozone	$2 \times \sqrt{(1,15.10^{-2} \times C_i)^2 + (0,58)^2}$	$2 \times \sqrt{(1,1.10^{-2} \times C_i)^2 + (0,43)^2}$	$2 \times \sqrt{(1,1.10^{-2} \times C_i)^2 + (0,28)^2}$

Tableau 13 : Incertitudes associées aux photomètres SRP24 et SRP40 du LNE

Pour le SRP24, l'incertitude finale après la mise à niveau a diminué en raison de la suppression du gradient de température dans les cellules et d'une meilleure répétabilité des fréquences. Les incertitudes du SRP24 restent supérieures à celle du SRP40 en raison d'une moins bonne répétabilité des fréquences.

A noter que malgré les améliorations concernant l'estimation du chemin optique, l'incertitude reste identique. Cette incertitude est probablement surestimée pour le photomètre SRP40 mais il est recommandé par le NIST et le BIPM de la conserver ainsi jusqu'à la fin des études en cours au NIST [1].

7.5.2. Comparaison entre les deux photomètres SRP24 et SRP40 du LNE

Depuis la mise à niveau du SRP24, des comparaisons entre les deux photomètres sont réalisées régulièrement.

Un mélange gazeux d'ozone dans l'air est généré par l'un des deux photomètres, puis est analysé simultanément par les deux photomètres SRP40 et SRP24.

Concentration nominale (nmol/mol)	SRP40		SRP24		Ecart SRP24-SRP40 (nmol/mol)	Ecart relatif %
	Concentration (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)	Concentration (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)		
900	841,90	4,95	839,66	4,94	-2,23	-0,27%
500	473,40	2,82	472,38	2,81	-1,02	-0,22%
200	195,77	1,27	195,36	1,27	-0,41	-0,21%
100	98,92	0,80	98,84	0,80	-0,08	-0,08%
50	49,20	0,63	49,05	0,63	-0,15	-0,30%
0	-0,18	0,56	-0,10	0,56	0,08	-

Tableau 14 : Résultats de la comparaison entre le SRP24 et le SRP40 en février 2010

Concentration nominale (nmol/mol)	SRP40		SRP24		Ecart SRP24-SRP40 (nmol/mol)	Ecart relatif %
	Concentration (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)	Concentration (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)		
900	880,19	5,31	876,81	5,33	-3,38	-0,38%
500	497,83	3,04	495,57	3,10	-2,26	-0,45%
200	201,97	1,33	201,29	1,48	-0,68	-0,34%
100	101,60	0,83	100,98	1,05	-0,62	-0,61%
50	49,78	0,63	49,79	0,91	0,02	0,03%
0	0,19	0,56	-0,05	0,86	-0,24	-

Tableau 15 : Résultats de la comparaison entre le SRP24 et le SRP40 en août 2010

Au vu des incertitudes, les concentrations mesurées par les deux photomètres sont cohérentes entre elles. A noter que la concentration mesurée par le photomètre SRP40 est supérieure en moyenne de 0,3% à celle mesurée par le SRP24.

Ces comparaisons sont réalisées tous les six mois afin de s'assurer que la cohérence des deux photomètres NIST du LNE est maintenue.

7.6. CONCLUSION

Le LNE est maintenant équipé de deux étalons de référence très performants pour les mesures de concentrations d'ozone, qui corrigent les biais systématiques démontrés par le BIPM [1]. Le photomètre SRP24 a été validé après sa mise à niveau par :

- ü Une comparaison avec le BIPM,
- ü Une comparaison avec le photomètre SRP40 du LNE.

De plus, avec ces deux étalons de référence très performants, le LNE-LCSQA possède les moyens de s'assurer de la stabilité dans le temps de l'étalon de référence pour les mesures de concentration d'ozone.

7.7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A study of systematic biases and measurement uncertainties in ozone mole fraction measurements with the NIST Standard Reference Photometer (J.Viallon, P.Moussay and RI Wielgosz (BIPM), JE Norris and FR Guenther (NIST))

8. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010

ETUDE N° 1/1 : MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE

Responsable de l'étude : LNE

Objectif

L'objectif de cette étude est d'assurer et de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour l'ensemble des étalons de référence nationaux (SO₂, NO, NO₂, CO, O₃, COV) utilisés pour effectuer le raccordement des étalons des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Cette action s'inscrit dans les travaux nécessaires au respect des objectifs des directives européennes relatives à la qualité de l'air, en ce qui concerne notamment la qualité des mesures fixes.

Contexte et travaux antérieurs

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 : ceci ressort des sondages, des congrès, des manifestations... organisés sur les problèmes d'environnement aux niveaux national et international, ainsi que des recommandations de la nouvelle directive européenne unifiée relative à la qualité de l'air ambiant.

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. Cette qualité des mesures peut être garantie de façon pérenne en mettant en œuvre les principes de base développés dans les référentiels d'assurance qualité et en développant des méthodes de mesure impliquant un raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence.

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

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

Cette procédure conduit à un dispositif de mesure étalonné de façon homogène et raccordé à un même étalon de référence sur l'ensemble du territoire français, ce qui garantit la traçabilité des

mesures et permet de comparer les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et dans l'espace.

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, COV toxiques et BTX (benzène, toluène et o-xylène), 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 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 LNE a mis en place des étalons de référence pour l'ozone qui sont des photomètres de référence provenant du NIST, utilisés pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

Travaux proposés pour 2010

Maintien des étalons de référence

Pour 2010, dans le cadre du maintien des étalons de référence, le LNE propose de poursuivre les activités récurrentes permettant d'assurer un bon niveau de performances métrologiques pour l'ensemble des étalons de référence servant au raccordement des étalons des AASQA :

- Préparation et validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques pour des composés tels que le NO, le CO, les BTX (benzène, toluène et o-xylène) et les COV toxiques pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux des AASQA,
- Analyse des impuretés majeures dans les composés purs (NO, air, azote...) utilisés pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- Maintien de la rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, ce qui comprend l'étalonnage des matériels mis en œuvre lors de la préparation de ces mélanges gazeux (Etalonnage des capteurs de pression, des capteurs de température, des masses étalons...) et la réalisation de maintenances périodiques des matériels (ex : maintenance des pompes à vide...),
- Réalisation de la pesée mensuelle des tubes à perméation pour déterminer leur débit de perméation,
- Vérification hebdomadaire du bon fonctionnement des tubes à perméation de SO₂ en les comparant entre eux (Tubes classiques pesés tous les mois ou tube de la balance à suspension électromagnétique),
- Maintien des 2 photomètres de référence NIST (Etalonnage des capteurs de pression et de température, étalonnage en fréquence...) ...

Développement d'étalons de référence

En 2007, les AASQA ont fait part au LCSQA de leur besoin d'étalonnage en p-xylène, en m-xylène et en éthyl-benzène. Pour répondre à ce besoin, il convenait d'abord de développer des étalons de référence pour ces 3 composés qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques. Par conséquent, dans un premier temps, le LNE a développé la méthode de fabrication des mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène par gravimétrie : cette méthode a été validée en comparant les mélanges gazeux préparés par le LNE avec des mélanges gazeux d'un autre Laboratoire National de Métrologie, à savoir le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre. Une fois la méthode de fabrication mise au point, le LNE a procédé au suivi de la stabilité des concentrations des mélanges gazeux préparés par gravimétrie au cours du temps : cette stabilité

démarrée en 2009 doit être poursuivie en 2010. En parallèle, il a été développé la méthode d'analyse mettant en œuvre ces étalons de référence afin de pouvoir raccorder les mélanges gazeux utilisés par les AASQA pour étalonner leurs analyseurs.

Pour 2010, le LNE propose de terminer la rédaction des procédures et des fonds de calcul pour la méthode de préparation des étalons de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène et celle d'analyse des mélanges gazeux des AASQA.

En 2008, il a été décidé de procéder au développement d'étalons de référence pour le formaldéhyde en réalisant une étude prévue initialement sur 2009 et 2010. Un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur FID, d'un piège d'absorption à froid et d'un méthaniseur a été réceptionné en 2009 pour réaliser l'analyse du formaldéhyde. De nombreux dysfonctionnements ont été observés et de nombreuses modifications ont dû être réalisées par le fabricant. De plus, le LNE s'est équipé d'un système de perméation qui a été réceptionné à la fin de l'année 2009.

Conformément au programme prévu initialement, la mise au point de l'analyse du formaldéhyde sera poursuivie en 2010 en mettant en œuvre le système de perméation.

Prospective 2011 (pour information)

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 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 SO_2 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 SO_2 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 SO_2 . Pour ces raisons, le LNE s'est basé sur la méthode de la perméation pour générer des mélanges gazeux de référence de SO_2 .

Toutefois, d'autres laboratoires comme le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre génère actuellement ces mélanges gazeux de référence par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO_2 en bouteille.

Par conséquent, le LNE proposera en 2011 de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO_2 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 SO_2 de l'ordre de 100 nmol/mol : cette méthode sera comparée avec la méthode actuelle par perméation. Ceci permettra au LNE de disposer d'une 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.

Suite du rapport page suivante

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude	Maintien des étalons de référence
Personne responsable de l'étude	Christophe Sutour (LNE)
Travaux	Pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 320
Heures de technicien	LNE : 1800
Document de sortie attendu	Rapport d'étude
Lien avec le tableau de suivi CPT	-
Lien avec un groupe de travail LCSQA	-
Matériel acquis pour l'étude	Balance (32 kg) Bouteilles vides Petit matériel de laboratoire