



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



### Etude n°5 Maintenance et amélioration des étalons de référence nationaux

NOVEMBRE 2004 – VERSION 2  
Convention : CV04000090

*Jean-Pierre Kosinski, Ana Surget,  
Christophe Sutour, Tatiana Macé*



## **RESUME**

L'objectif de cette étude est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> et COV (benzène, toluène, xylènes) afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

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

- Pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés en NO<sub>2</sub> et en SO<sub>2</sub>,
- Pour quantifier les traces de benzène dans les gaz de complément utilisés pour effectuer la dilution dynamique des mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- Pour vérifier la cohérence des étalons de référence NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> en mettant en œuvre la méthode de titration en phase gazeuse.

### **Concernant l'amélioration de la qualité des étalonnages réalisés en NO<sub>2</sub> et en SO<sub>2</sub> (paragraphe 2) :**

L'expérience acquise lors des étalonnages en SO<sub>2</sub> et en NO<sub>2</sub> a montré que le débit des tubes à perméation pouvait s'avérer parfois instable au cours du temps, ce qui pouvait avoir une influence non négligeable sur les résultats d'étalonnage des mélanges gazeux à titrer.

Par conséquent, pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés et également pour disposer de méthodes complémentaires, il a été décidé de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>2</sub> de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux ayant une concentration en SO<sub>2</sub> ou en NO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol.

La préparation de ces mélanges gazeux de référence de SO<sub>2</sub> dans l'azote et de NO<sub>2</sub> dans l'air à une concentration voisine de 10 µmol/mol par la méthode gravimétrique n'a pas conduit à des résultats satisfaisants. En effet, les valeurs gravimétriques et analytiques ne se recoupaient pas.

Par conséquent, cette étude devra être poursuivie en 2005.

### **Concernant la quantification des traces de benzène dans les gaz de complément (paragraphe 3) :**

Le raccordement des bouteilles de gaz de benzène dans l'azote ou dans l'air, de concentration voisine de 20 nmol/mol est réalisé au LNE par analyse chromatographique en phase gazeuse à l'aide d'une détection par ionisation de flamme.

Les étalons de référence utilisés pour ces raccordements sont obtenus par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 2 µmol/mol à l'aide d'un gaz de complément qui peut être soit de l'air, soit de l'azote.

Il est donc nécessaire de s'assurer que les gaz de complément ne contiennent pas ou contiennent en quantités très négligeables du benzène.

Le but de cette étude était donc de quantifier les traces de benzène dans les gaz de complément utilisés pour effectuer la dilution dynamique des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Les essais menés pendant plusieurs mois ont mis en évidence la présence d'un pic résiduel de benzène du au système d'analyse. De plus, les résultats obtenus ont montré que ce pic résiduel ne pouvait pas être supprimé.

Par conséquent, dans ces conditions, il n'était pas possible de déterminer les très faibles concentrations de benzène présentes dans les gaz de complément.

Par contre, après investigations, il est apparu qu'une façon de contourner le problème était de minimiser ce pic résiduel de benzène et de le rendre négligeable.

Les essais menés ont permis de conclure qu'un paramètre de la méthode d'analyse devait être modifié pour pouvoir minimiser ce pic résiduel de benzène : ce paramètre est le débit de collecte de l'échantillon qui a été augmenté de 20 ml/min à 100 ml/min.

L'avantage de cette méthode d'analyse ainsi modifiée est que la surface du pic résiduel du système en benzène n'est pas modifiée, alors que les surfaces de pic des autres composés analysés se trouvent multipliées par un facteur de l'ordre de 5. Ceci permet alors de négliger la surface du pic résiduel de benzène devant les surfaces des pics des mélanges gazeux à titrer.

L'augmentation du débit de collecte de l'échantillon n'a pas entraîné de dégradation des caractéristiques métrologiques de la méthode d'analyse qui reste répétable, reproductible et linéaire sur une très large échelle.

Grâce à l'optimisation de la méthode d'analyse, il a été ensuite possible de quantifier les traces de benzène dans des gaz de complément en mettant en œuvre la méthode des ajouts dosés.

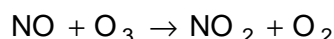
Par exemple, l'analyse d'une bouteille d'air N57 POL a montré que ce gaz de complément contenait 0,030 nmol/mol de benzène.

#### **Concernant la méthode de titration en phase gazeuse (paragraphe 4) :**

Le LNE dispose actuellement d'étalons de référence :

- pour le monoxyde d'azote (NO),
- pour l'ozone (O<sub>3</sub>),
- pour le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>).

Pour vérifier la cohérence de ces étalons de référence, le LNE a mis en œuvre la méthode de titration en phase gazeuse qui consiste à faire réagir du monoxyde d'azote (NO) avec de l'ozone (O<sub>3</sub>) suivant la réaction :



Les premiers résultats obtenus ont montré :

- une interférence de l'ozone sur la réponse de l'analyseur de NO<sub>2</sub> (LMA-3D) ; il est donc important de mesurer la concentration en NO<sub>2</sub> qu'engendre une concentration donnée d'O<sub>3</sub> principalement lorsqu'on se trouve en excès d'O<sub>3</sub>.
- une influence de la pression sur la réponse de l'analyseur de NO<sub>2</sub> (LMA-3D).

Pour pallier ces problèmes, le montage expérimental a donc été modifié. Toutefois, les nouveaux essais réalisés n'ont pas permis d'améliorer les résultats de mesure et de conclure sur le recoupement des étalons de référence de NO, de NO<sub>2</sub> et d'O<sub>3</sub>.

Par conséquent, les essais entrepris en 2004 devront être poursuivis en 2005, après de nouvelles modifications du montage expérimental, dans le but de démontrer la cohérence des étalons de référence de NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>.

**SOMMAIRE**

<b>1. OBJECTIF .....</b>	<b>1</b>
<b>2. ETALONS DE REFERENCE SO<sub>2</sub> ET NO<sub>2</sub>.....</b>	<b>1</b>
2.1. Introduction .....	1
2.2. Concernant le dioxyde de soufre (SO <sub>2</sub> ) .....	1
2.3. Concernant le dioxyde d'azote (NO <sub>2</sub> ) .....	1
2.4. Conclusion .....	2
<b>3. MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES     GAZ ZERO ET DANS LES GAZ PURS.....</b>	<b>2</b>
3.1. Introduction .....	2
3.2. But de l'étude .....	3
3.3. Description du chromatographe en phase gazeuse .....	3
3.4. Mise au point de la méthode d'analyse .....	4
3.5. Estimation de la répétabilité sur la surface du pic résiduel .....	8
3.6. Validation de la méthode avec une collecte de 100 ml/min .....	9
3.7. Titrage du benzène dans un gaz de complément : Air N57POL .....	12
3.8. Conclusion .....	12
<b>4. ETUDE DE LA TITRATION EN PHASE GAZEUSE.....</b>	<b>13</b>
4.1. But de l'étude .....	13
4.2. Définition du montage expérimental .....	14
4.3. Etalonnage de certains matériels .....	16
4.4. Implantation des matériels nécessaires à l'étude dans le laboratoire .....	19
4.5. Résultats obtenus lors de la première série d'essais .....	20
4.6. Influence des pressions sur la réponse des analyseurs .....	21
4.7. Résultats obtenus lors de la deuxième série d'essais .....	22
4.8. Modification du montage expérimental .....	23
4.9. Résultats obtenus lors de la troisième série d'essais .....	23
4.10. Conclusion .....	24

## **1. OBJECTIF**

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> et COV (benzène, toluène, xylènes) afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

## **2. ETALONS DE REFERENCE SO<sub>2</sub> ET NO<sub>2</sub>**

### **2.1. INTRODUCTION**

L'expérience acquise lors des étalonnages en SO<sub>2</sub> et en NO<sub>2</sub> a montré que le débit des tubes à perméation pouvait s'avérer parfois instable au cours du temps, ce qui pouvait avoir une influence non négligeable sur les résultats d'étalonnage des mélanges gazeux à titrer.

Par conséquent, pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés et également pour disposer de méthodes complémentaires, il a été décidé de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>2</sub> de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux ayant une concentration en SO<sub>2</sub> ou en NO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol.

### **2.2. CONCERNANT LE DIOXYDE DE SOUFRE (SO<sub>2</sub>)**

Des mélanges gazeux de référence de SO<sub>2</sub> dans l'azote à une concentration voisine de 10 µmol/mol ont été préparés au LNE par la méthode gravimétrique en 2004.

Les résultats obtenus sont détaillés dans le paragraphe 5 de la fiche 1 « Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage ».

Globalement, les résultats montrent que la concentration en SO<sub>2</sub> des mélanges gazeux gravimétriques n'est pas stable au cours du temps. Par conséquent, cette étude devra être poursuivie en 2005.

### **2.3. CONCERNANT LE DIOXYDE D'AZOTE (NO<sub>2</sub>)**

Un mélange gazeux de référence de NO<sub>2</sub> dans l'air à une concentration voisine de 10 µmol/mol a été préparé au LNE par la méthode gravimétrique en avril 2004.

Ce mélange gazeux (NO<sub>2</sub>/air 0006) a ensuite été analysé par deux méthodes différentes, à savoir :

- Par Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRFT) en utilisant comme étalon de référence, un autre mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE en octobre 2003,
- Par chimiluminescence du NO<sub>2</sub> (Analyseur spécifique de NO<sub>2</sub> LMA-3D) en utilisant comme étalon de référence, un mélange gazeux généré par perméation.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Valeurs gravimétriques ( $\mu\text{mol/mol}$ )		Valeurs analytiques obtenues par IRFT ( $\mu\text{mol/mol}$ )		Valeurs analytiques obtenues par chimiluminescence ( $\mu\text{mol/mol}$ )	
Concentration	U (k=2)	Concentration	U (k=2)	Concentration	U (k=2)
10,745	0,022	13,056	-	11,48	0,13

Tableau 1 : Résultats obtenus pour le mélange gazeux gravimétrique de  $\text{NO}_2$  dans l'air

Les résultats montrent que les concentrations analytiques et gravimétriques sont significativement différentes.

Par conséquent, cette étude devra être poursuivie en 2005.

## 2.4. CONCLUSION

La préparation de mélanges gazeux de référence de  $\text{SO}_2$  dans l'azote et de  $\text{NO}_2$  dans l'air à une concentration voisine de  $10 \mu\text{mol/mol}$  par la méthode gravimétrique n'a pas conduit à des résultats satisfaisants.

Par conséquent, cette étude devra être poursuivie au cours de l'année 2005.

## 3. MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO ET DANS LES GAZ PURS

### 3.1. INTRODUCTION

La fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques implique l'utilisation de gaz purs ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ...) et de gaz zéro (azote ou air).

Une des sources d'erreur dans le calcul de la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique préparé est la pureté des gaz purs et des gaz zéro utilisés.

En tant que laboratoire accrédité, le LNE doit pouvoir être capable de déterminer la pureté des gaz utilisés.

Pour cette raison, l'objectif de cette étude est de mettre en place des moyens techniques pour la caractérisation et la quantification des impuretés présentes dans les gaz zéro et dans les gaz purs.

Pour 2004, le LNE a proposé de poursuivre les investigations menées sur la quantification des impuretés par les études suivantes :

- Détermination des concentrations des impuretés de BTX dans les gaz zéro ; seules les concentrations des impuretés de benzène dans les gaz zéro ont été quantifiées, car le toluène et le xylène ne sont pas des polluants réglementés.
- Détermination des concentrations des impuretés de  $\text{CO}$  dans les gaz zéro : cette étude sera réalisée en 2005, car le matériel nécessaire n'a pu être acheté qu'en fin d'année 2004.

Pour 2004, le LNE avait également proposé de tester des systèmes d'épuration commercialisés par SAES Getters dans le but de quantifier l'amélioration qu'apportent de tels systèmes sur les gaz zéro en terme de pureté : cette étude sera réalisée en 2005, car ces systèmes d'épuration n'ont pu être achetés qu'en fin d'année 2004.

### 3.2. BUT DE L'ETUDE

Le raccordement des bouteilles de gaz de benzène dans l'azote ou dans l'air, de concentration voisine de 20 nmol/mol est réalisé au LNE par analyse chromatographique en phase gazeuse à l'aide d'une détection par ionisation de flamme.

Les étalons de référence utilisés pour ces raccordements sont obtenus par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 2  $\mu\text{mol/mol}$  à l'aide d'un gaz de complément qui peut être soit de l'air, soit de l'azote.

Il est donc nécessaire de s'assurer que les gaz de complément ne contiennent pas ou contiennent en quantités très négligeables du benzène.

Le but de cette étude est donc de quantifier les traces de benzène dans les gaz de complément utilisés pour effectuer la dilution dynamique des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

### 3.3. DESCRIPTION DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE

#### 3.3.1. Schéma de l'appareil

Le schéma du chromatographe en phase gazeuse est représenté sur la figure ci-après.

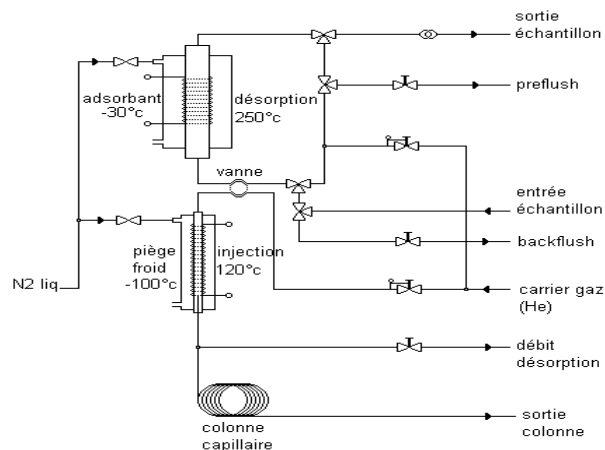


Figure 1 : Schéma du chromatographe en phase gazeuse

### **3.3.2. Description de l'appareil**

L'appareillage utilisé est un "VOC Air Analyzer" de la société Chrompack : il est composé d'un préleveur automatique (auto TCT) et d'un chromatographe en phase gazeuse CP 9001 muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Le gaz vecteur est de l'hélium ayant une pureté supérieure à 99,9995 %.  
Le détecteur à ionisation de flamme est alimenté par de l'air (pureté de 99,9997 %) et de l'hydrogène (pureté de 99,999 %). Un make-up est assuré par de l'azote de pureté supérieure à 99,9999 %.

La colonne utilisée est une colonne capillaire CP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl PLOT, de longueur 25 m, de diamètre intérieur 0,32 mm et d'épaisseur de phase 5 µm.

### **3.3.3. Description des différentes étapes d'analyse**

Toutes les étapes décrites sont sauvegardées dans une méthode d'analyse prénommée « VOC.met ».

#### **3.3.3.1. Le prélèvement**

Le gaz à analyser est adsorbé sur du charbon actif contenu dans un tube en verre pendant 15 minutes à un débit réglé par un régulateur de débit massique (RDM) à 20 ml/min.

Pendant cette étape, le tube est maintenu à une température de - 30°C par de l'azote liquide.

Le volume ainsi prélevé est de 300 ml.

#### **3.3.3.2. La désorption**

Les composés piégés sur le charbon actif sont ensuite désorbés par élévation de la température à 250°C dans le tube pendant 5 minutes et par un débit d'hélium.

Les composés sont à nouveau adsorbés sur une colonne capillaire de faible longueur refroidie par azote liquide à -100°C.

#### **3.3.3.3. L'injection**

Le piège est ensuite chauffé rapidement à 125°C afin d'injecter les composés vers la colonne capillaire d'analyse.

#### **3.3.3.4. Les conditions d'analyse**

La colonne capillaire est maintenue à 170°C pendant 10 minutes, puis une rampe de température est programmée jusqu'à une température de 200°C.

## **3.4. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ANALYSE**

### **3.4.1. Analyse de gaz de complément**

Les concentrations en benzène dans les différents gaz dit de complément et ceux qui interviennent dans le système ont été estimées en prenant comme référence le facteur de réponse moyen du système d'analyse.

Le facteur de réponse est le rapport de la surface analytique de l'étalon de référence sur la concentration de celui-ci en nmol/mol.

Les résultats obtenus pour différents gaz sont reportés dans le tableau ci-après.

Date de l'analyse	Nature du gaz analysé	Surface du pic	Conc. évaluée en nmol/mol
29/11/2002	air N57POL	954	0,042
29/11/2002	air (Air Product)	339	0,015
07/04/2003	air N57POL	831	0,036
29/11/2002	azote N60	480	0,021
04/04/2003	azote N60	741	0,032
18/09/2003	azote N60	588	0,026
08/04/2003	azote bip	519	0,023
08/04/2003	hélium bip	582	0,026
09/04/2003	hélium alpha 2	1709	0,075

**Tableau 2 :** Evaluation des concentrations en benzène dans différents gaz de complément

Les résultats mettent en évidence des concentrations en benzène assez différentes en fonction des gaz de complément analysés. Les concentrations analysées varient de 0,020 à 0,040 nmol/mol.

Ces concentrations représentent une erreur de 0,2 % sur la concentration d'un mélange gazeux étalon de 20 nmol/mol.

Par ailleurs, pour un même gaz analysé plusieurs fois, il apparaît des écarts entre les différentes concentrations analytiques obtenues.

Ces résultats montrent qu'il est nécessaire de s'assurer que le benzène analysé dans les différents gaz de complément est bien attribuable à ces gaz.

### 3.4.2. Analyse d'un gaz de complément sans prélèvement

Des essais ont été réalisés sans effectuer de collecte du gaz à analyser.

Les autres étapes restent identiques à celles décrites au paragraphe 3.2.3. (désorption, injection...).

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Surface pic	Conc. estimée en nmol/mol
271	0,012

**Tableau 3 :** Analyse d'un gaz de complément sans prélèvement

Lorsque le système ne fait aucun prélèvement, il subsiste une concentration très faible en benzène.

Les concentrations en benzène dans les différents gaz de complément sont donc entachées d'une erreur systématique due à une concentration résiduelle de benzène.

La concentration résiduelle de benzène peut provenir de différentes sources :

- Du tube contenant l'adsorbant : en effet, des résidus de benzène peuvent rester adsorbés sur le charbon actif.
- Du gaz de désorption : le tube est désorbé par un flux d'hélium avant d'être reconcentré sur une colonne capillaire de faible longueur ; les impuretés contenues dans l'hélium sont donc piégées, puis injectées vers la colonne capillaire.
- Du système : des traces de benzène adsorbés sur d'autres parties du chromatographe peuvent être désorbées lors des analyses suivantes.

### 3.4.3. Essais réalisés pour déterminer l'origine de la concentration résiduelle de benzène

#### 3.4.3.1. Tube contenant l'adsorbant

Des essais ont été réalisés en augmentant la température de désorption du tube contenant l'adsorbant : la température est augmentée de 50°C (300°C au lieu de 250°C).

Date	Paramètres d'analyse		Surface du pic	Conc. estimée (nmol/mol)
07/10/2003	Collecte	Sans collecte	3853	0,163
	Désorption tube	300°C		
06/10/2003	Collecte	Sans	531	0,023
	Désorption tube	250°C		

Tableau 4 : Influence de la température de désorption sur le tube contenant l'adsorbant

Les résultats semblaient montrer que le tube en verre contenant le charbon actif était responsable du pic résiduel de benzène.

Afin de confirmer cette hypothèse, le tube de charbon actif a été remplacé par un tube en verre vide.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Date de l'analyse	Paramètres d'analyse		Surface du pic	Conc. estimée (nmol/mol)
09/10/2003	Collect	0 ml/min 2 min	296	0,013
	Temp rod	Normale		
	Temp valve	Normale		

**Tableau 5 :** Résultat obtenu lorsque le tube de charbon actif est remplacé par un tube en verre vide

Les résultats montrent toujours la présence d'un pic résiduel de benzène, provenant donc d'une autre source que le tube en verre.

#### 3.4.3.2. Vanne de commutation

La température de la vanne de commutation et du « rod » situés entre le tube contenant le charbon actif et le piège est augmentée à 200°C. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Date de l'analyse	Paramètres d'analyse		Surface du pic	Conc. estimée (nmol/mol)
09/10/2003	Collect	0 ml/min 2 min	4126	0,181
	rod	200°C		
	Valve	200°C		

**Tableau 6 :** Augmentation de la température de la vanne de commutation et du « rod »

L'augmentation de température entraîne une désorption de benzène piégé dans la vanne et dans d'autres parties métalliques du système.

#### 3.4.3.3. Conclusion

L'ensemble des essais réalisés n'a pas permis d'identifier précisément l'origine des pics résiduels de benzène et donc de les éliminer. On peut donc considérer qu'ils correspondent au bruit de fond de l'appareil.

Après investigations, il est apparu qu'une façon de contourner le problème était de minimiser ce pic résiduel de benzène et de le rendre négligeable.

Par conséquent, afin d'apporter une solution à ce problème, il a été décidé de réaliser des essais en augmentant les volumes de prélèvement de gaz.

#### 3.4.4. Augmentation du débit de collecte de 20 ml/min à 100 ml/min

Le pic résiduel de benzène est toujours présent quels que soient les changements apportés. Celui-ci est négligeable par rapport à la surface d'un pic de mélange gazeux étalon ou à celle d'un mélange gazeux à titrer, mais n'est pas négligeable pour les gaz de complément.

Les résultats obtenus en modifiant le débit de collecte de 20 ml/min à 100 ml/min sont reportés dans le tableau ci-après.

Gaz collecté	Temps de collecte en min	Débit de collecte en ml/min	Surface du pic	Conc. estimée (nmol/mol)
N57POL filtré sur charbon	15	20	701	0,031
N57POL filtré sur charbon	15	100	898	0,039
Benzène à 21,03ppb	15	20	482576	21,155
Benzène à 21,03ppb	15	100	2205108	96,666

Tableau 7 : Augmentation du débit de collecte de 20 ml/min à 100 ml/min

L'augmentation du débit de collecte à sa valeur maximale, soit 100 ml/min, permet de multiplier par cinq (environ) les surfaces des pics obtenus pour un mélange gazeux étalon à 21 nmol/mol.

Le pic résiduel de benzène n'est pas multiplié par ce même facteur, puisqu'il est principalement lié au bruit de fond de l'appareil.

Par conséquent, les résultats montrent la possibilité de minimiser la surface du pic résiduel lié au système et de la rendre plus négligeable devant celle du mélange gazeux l'étalon (0,04 %).

### 3.4.5. Conclusion

Les essais menés pendant plusieurs mois pour essayer de supprimer la concentration limite du système afin d'améliorer la méthode chromatographique en place ont conduit à modifier le débit de collecte de l'échantillon en l'augmentant de 20 ml/min à 100 ml/min.

De cette façon, la surface (moyenne) de 200 du pic résiduel aura un plus faible impact sur une surface d'échantillon plus grande.

Par ailleurs, il conviendra de suivre l'évolution des nouvelles technologies d'épuration des gaz, pour essayer de diminuer la concentration de benzène dans les gaz de complément, le but étant qu'elles deviennent à terme inférieures à la limite de détection du système.

### 3.5. ESTIMATION DE LA REPETABILITE SUR LA SURFACE DU PIC RESIDUEL

Des essais complémentaires ont été réalisés pour déterminer l'écart-type de répétabilité sur la surface du pic résiduel du benzène.

Ce pic résiduel a été analysé 30 fois sans collecte.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Surface de pic			
	1 <sup>ère</sup> série	2 <sup>ème</sup> série	3 <sup>ème</sup> série
	283	189	254
	151	164	167
	232	121	155
	171	232	235
	236	232	225
	159	186	225
	140	150	222
	179	154	155
	110	185	176
	320	128	171
ET/10 mes	67	38	37
<b>Moyenne sur les 30 analyses</b>	<b>190</b>		
<b>Ecart type sur les 30 analyses</b>	<b>48</b>		

Tableau 8 : Détermination de la répétabilité sur la surface du pic résiduel du benzène.

L'incertitude élargie de répétabilité est égale à 2 fois l'écart type, soit 96 en unité de surface de pic, ce qui correspond au bruit de fond du chromatographe.

### 3.6. VALIDATION DE LA METHODE AVEC UNE COLLECTE DE 100 ML/MIN

Avant d'utiliser la méthode à ce débit, il fallait au préalable s'assurer que les caractéristiques métrologiques du système n'étaient pas dégradées.

Pour cela, des essais de répétabilité, de reproductibilité, de linéarité et de comparaison de résultats d'étalonnage obtenus avec l'ancienne et la nouvelle méthode ont été effectués.

#### 3.6.1. Répétabilité

Cinq séries de dix mesures pour un mélange gazeux étalon obtenu par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique sont réalisées afin de déterminer la répétabilité de la méthode d'analyse.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Facteur de réponse moyen	Ecart type absolu	Ecart relatif
104284	611	0,59
100539	264	0,26
99989	363	0,36
99140	284	0,29
102758	481	0,47

Tableau 9 : Répétabilité de la méthode d'analyse avec un débit de collecte de 100 ml/min

Les écarts-types obtenus sont homogènes et de l'ordre de 0,4 %.

Des écarts-types similaires avaient été observés avec un débit de collecte de 20 ml/min.

La nouvelle méthode est donc comparable à l'ancienne méthode en termes de répétabilité.

### 3.6.2. Reproductibilité

Une bouteille de benzène dans l'azote à une concentration de l'ordre de 21 nmol/mol est analysée régulièrement afin de quantifier la reproductibilité des mesures avec la nouvelle méthode.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Date de l'étalonnage	Débit de collecte (en ml/min)	Conc en benzène (en nmol/mol)	U (k=2) (en nmol/mol)
25/03/2004	100	21,28	0,24
28/04/2004	100	21,02	//
25/05/2004	100	21,06	0,17
15/09/2004	100	20,84	0,17
15/09/2004	100	21,00	0,17
Moyenne		21,04	
Ecart-type		0,16	

Tableau 10 : Reproductibilité de la méthode d'analyse avec un débit de collecte de 100 ml/min

Les résultats montrent une reproductibilité de 0,8 %, ce qui est tout à fait acceptable au vu des incertitudes élargies.

### 3.6.3. Linéarité

La linéarité de l'appareil est estimée sur une gamme de mesure allant de 0,7 nmol/mol à 30 nmol/mol par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique.

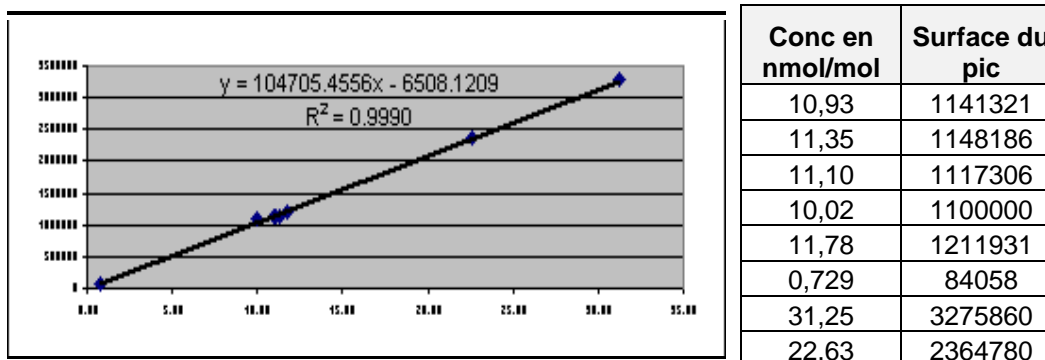


Figure 2 : Linéarité de la nouvelle méthode

Les résultats montrent que la nouvelle méthode (débit de collecte de 100 ml/min) est linéaire.

### 3.6.4. Comparaison de résultats d'étalonnage obtenus avec l'ancienne et la nouvelle méthode

Une bouteille de benzène dans l'azote était titrée régulièrement pour vérifier le bon fonctionnement du chromatographe, avec un débit de collecte de 20 ml/min.

Pour valider la méthode d'analyse, cette bouteille a été titrée selon la nouvelle méthode d'analyse (débit de collecte de 100 ml/min).

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-après.

Date de l'étalonnage	Débit de collecte (en ml/min)	Conc en benzène (en nmol/mol)	U (k=2) (en nmol/mol)
09/07/2003	20	20,92	0,20
12/09/2003	20	20,79	0,28
29/01/2004	20	20,93	0,28

Moyenne	20,88
Ecart-type	0,07

Tableau 11 : Titrage d'une bouteille de benzène dans l'azote avec l'ancienne méthode

Date de l'étalonnage	Débit de collecte (en ml/min)	Conc en benzène (en nmol/mol)	U (k=2) (en nmol/mol)
25/03/2004	100	21,28	0,24
28/04/2004	100	21,02	0,24
25/05/2004	100	21,06	0,17
15/09/2004	100	20,84	0,17
15/09/2004	100	21,00	0,17

Moyenne	21,04
Ecart-type	0,16

Tableau 12 : Titrage d'une bouteille de benzène dans l'azote avec la nouvelle méthode

Les concentrations obtenues avec un débit de collecte de 20 ml/min et un débit de collecte de 100 ml/min ne sont pas significativement différentes vu les incertitudes élargies.

Il n'y a donc pas d'écarts significatifs entre les résultats de mesure obtenus avec les deux méthodes.

### 3.6.5. Conclusion

Les résultats montrent que les caractéristiques métrologiques de la nouvelle méthode sont équivalentes à celles de l'ancienne méthode.

Dans cette configuration, la limite de détection est donc plus faible et des titrages de benzène dans les gaz de complément peuvent être effectués, en mettant en œuvre la méthode des ajouts dosés.

### 3.7. TITRAGE DU BENZENE DANS UN GAZ DE COMPLEMENT : AIR N57POL

#### 3.7.1. Mode opératoire

Le titrage du benzène dans un gaz de complément (Air N57POL) a été réalisé sur 24 heures selon le mode opératoire suivant :

- analyse avec collecte de l'air N57POL,
- analyse avec collecte de l'air N57POL en ajoutant environ 0,7 nmol/mol de benzène (dilution d'une bouteille basse concentration),
- analyse sans collecte.

#### 3.7.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

N57POL	ETALONNAGE				RF	sans collecte
Surface du pic (S <sub>air</sub> )	Débit benzène (en ml/min)	Débit air (en ml/min)	Conc. théorique (en nmol/mol)	Surface du pic (S)	=(S-S <sub>air</sub> )/C	Surface du pic (S <sub>c</sub> )
3518,67	36,37	1001,16	0,73	84058,38	110512,70	181,00

Tableau 13 : Titrage du benzène dans un gaz de complément (Air N57POL)

Pour déterminer la concentration en benzène dans la bouteille d'air N57POL, le calcul suivant a été effectué :

$$\text{Concentration en benzène dans la bouteille de N57POL} = (S_{\text{air}} - S_c) / \text{RF}$$

Ce calcul conduit à une concentration en benzène dans la bouteille d'air N57POL considérée de 0,0302 nmol/mol.

### 3.8. CONCLUSION

Les essais menés pendant plusieurs mois ont mis en évidence la présence d'un pic résiduel de benzène du au système d'analyse. De plus, les résultats obtenus ont montré que ce pic résiduel ne pouvait pas être supprimé.

Par conséquent, dans ces conditions, il n'était pas possible de déterminer les très faibles concentrations de benzène présentes dans les gaz de complément.

Par contre, après investigations, il est apparu qu'une façon de contourner le problème était de minimiser ce pic résiduel de benzène et de le rendre négligeable.

Les essais menés ont permis de conclure qu'un paramètre de la méthode d'analyse devait être modifié pour pouvoir minimiser ce pic résiduel de benzène : ce paramètre est le débit de collecte de l'échantillon qui a été augmenté de 20 ml/min à 100 ml/min. L'avantage de cette méthode d'analyse ainsi modifiée est que la surface du pic résiduel du système en benzène n'est pas modifiée, alors que les surfaces de pic des autres composés analysés se trouvent multipliées par un facteur de l'ordre de 5. Ceci permet alors de négliger la surface du pic résiduel de benzène devant les surfaces des pics des mélanges gazeux à titrer.

L'augmentation du débit de collecte de l'échantillon n'a pas entraîné de dégradation des caractéristiques métrologiques de la méthode d'analyse qui reste répétable, reproductible et linéaire sur une très large échelle.

Grâce à l'optimisation de la méthode d'analyse, il a été ensuite possible de quantifier les traces de benzène dans des gaz de complément en mettant en œuvre la méthode des ajouts dosés.

Par exemple, l'analyse d'une bouteille d'air N57 POL a montré que ce gaz de complément contenait 0,030 nmol/mol de benzène.

## **4. ETUDE DE LA TITRATION EN PHASE GAZEUSE**

### **4.1. BUT DE L'ETUDE**

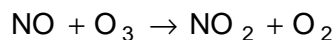
Le LNE dispose actuellement :

- pour le monoxyde d'azote (NO), d'étalons de référence obtenus par dilution dynamique de mélanges gazeux de référence préparés par le LNE en mettant en œuvre la méthode gravimétrique,
- pour l'ozone (O<sub>3</sub>), d'une méthode de référence qui est la photométrie UV (le photomètre de référence utilisé est le photomètre SRP-24 du NIST),
- pour le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>), d'étalons de référence obtenus en mettant en œuvre la méthode de la perméation gazeuse.

Ces étalons de référence sont ensuite utilisés pour étalonner les étalons de transfert 1-2 (à savoir des mélanges gazeux de NO, de NO<sub>2</sub> et d'O<sub>3</sub>) des laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2).

La méthode appelée « Titration en phase gazeuse (TPG) » est une méthode déjà mise en œuvre par les réseaux de mesure pour déterminer le rendement des fours de conversion des analyseurs de NO/NO<sub>x</sub>.

Pour vérifier la cohérence de ces étalons de référence, le LNE a proposé de mettre en œuvre cette méthode qui consiste à faire réagir du monoxyde d'azote (NO) avec de l'ozone (O<sub>3</sub>) suivant la réaction :



La méthode de titration en phase gazeuse peut être effectuée de différentes façons :

- en quantités équivalentes de NO et d'O<sub>3</sub>, ce qui n'est habituellement pas utilisé,
- en excès de NO,
- en excès d'O<sub>3</sub>.

Les deux derniers cas sont les plus souvent mis en œuvre.

Le but de cette étude programmée sur 2 ans est donc de comparer entre eux les 3 étalons de référence (NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>) en mettant en œuvre la méthode de titration en phase gazeuse. De plus, cette étude devrait permettre d'amener des éléments de réponse pour expliquer les écarts actuellement observés entre les étalons de référence NO et NO<sub>2</sub> lorsqu'un analyseur classique basé sur la chimiluminescence est utilisé.

Les travaux réalisés en 2004 ont consisté à :

- Définir les caractéristiques du montage expérimental,
- Réaliser ce montage, Effectuer des premiers essais (en excès de NO et en excès d'O<sub>3</sub>).

## 4.2. DEFINITION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

### 4.2.1. Schéma de principe

Dans un premier temps, un schéma de principe du montage expérimental a été défini (cf. figure ci-après).

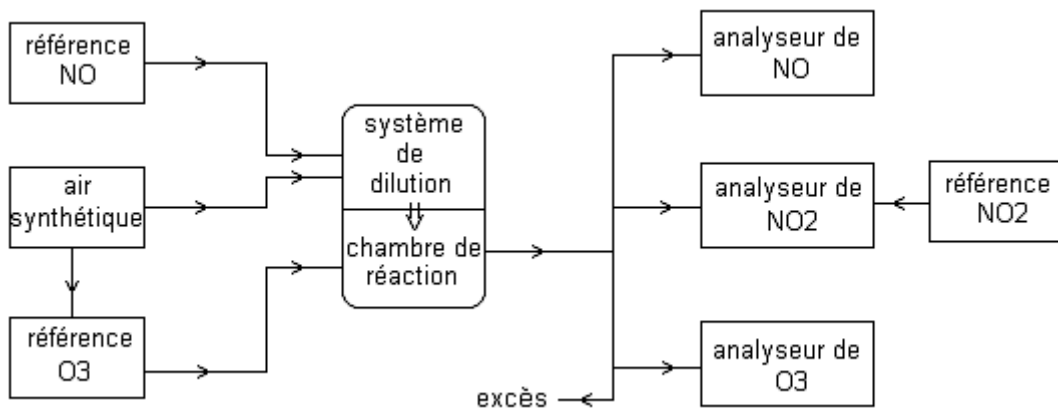


Figure 3 : Schéma de principe

Puis, il a été réalisé un inventaire des matériels devant être mis en œuvre dans ce dispositif expérimental.

### 4.2.2. Matériel à mettre en oeuvre

#### 4.2.2.1. Analyseurs de référence

Les analyseurs de référence devant être utilisés pour réaliser cette étude sont les suivants :

- Analyseur de NO/NO<sub>x</sub> modèle 42C (T.E.I.),
- Analyseur spécifique de NO<sub>2</sub> modèle LMA-3D (Unisearch Associates),
- Générateur-analyseur d'O<sub>3</sub> référencé SRP-24 (NIST).

#### 4.2.2.2. Systèmes de dilution

Les systèmes de dilution devant être utilisés pour réaliser cette étude sont les suivants :

- Diluteur de gaz avec chambre de réaction modèle 146 (T.E.I.),
- Système de dilution basé sur l'utilisation de la technique Molbloc (D.H.I.) associé à une chambre de réaction en verre.

Le premier système sera testé en premier, car il est d'une utilisation plus aisée. Toutefois, dans le cas où les essais ne seraient pas répétables ou reproductibles, l'autre système devra être envisagé.

#### 4.2.2.3. Mélanges gazeux

Les mélanges gazeux devant être utilisés pour réaliser cette étude sont les suivants :

- Mélange gazeux de référence de NO dans l'azote fabriqué par la méthode gravimétrique,
- Mélange gazeux de référence de NO<sub>2</sub> généré par perméation gazeuse (tube à perméation référencé TUB 0036 sous Split et utilisé dans la balance à suspension électromagnétique),
- Générateur d'ozone interne du diluteur de gaz modèle 146 (T.E.I.),
- Air reconstitué N57POL (Air Liquide).

#### 4.2.3. Schéma du montage

En utilisant les matériel cités ci-dessus, le montage expérimental a pu être réalisé : il est schématisé sur la figure ci-après.

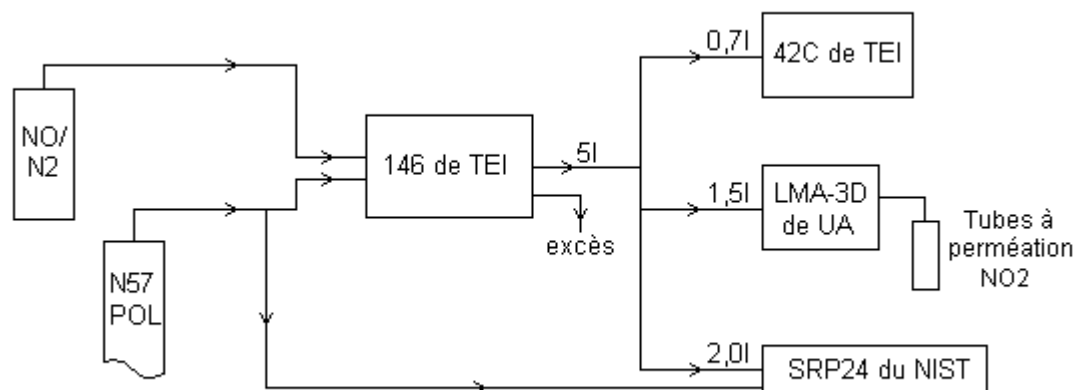


Figure 4 : Schéma du montage

### 4.3. ETALONNAGE DE CERTAINS MATERIELS

Certains matériels nécessitent d'être étalonnés avant de pouvoir être utilisés dans le cadre de l'étude.

#### 4.3.1. Diluteur de gaz modèle 146

Le diluteur de gaz modèle 146 (T.E.I.) est utilisé d'une part, pour diluer le mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote et d'autre part, pour générer de l'ozone.

Par conséquent, il était important que :

- les deux régulateurs de débit massique (RDM) internes soient étalonnés en débit,
- des essais soient effectués pour déterminer la répétabilité et la reproductibilité de la concentration en ozone générée, afin de s'assurer des caractéristiques métrologiques du générateur.

##### 4.3.1.1. Etalonnage des RDM du diluteur de gaz modèle 146

Le premier RDM (0 à 100 ml/min) a été étalonné en air sur l'ensemble de la gamme de mesure et le second RDM (0 à 10l/min) a été étalonné en air sur la gamme de mesure 0 à 6 l/min par le service « Etalonnage de débitmètres de gaz » du LNE.

A partir des certificats d'étalonnage, l'équation de la droite d'étalonnage a été déterminée pour chaque RDM : de cette façon, les débits réels de dilution ont pu être recalculés lors des essais.

Les résultats obtenus pour le RDM 0-100 ml/min sont représentés sur la figure ci-après.

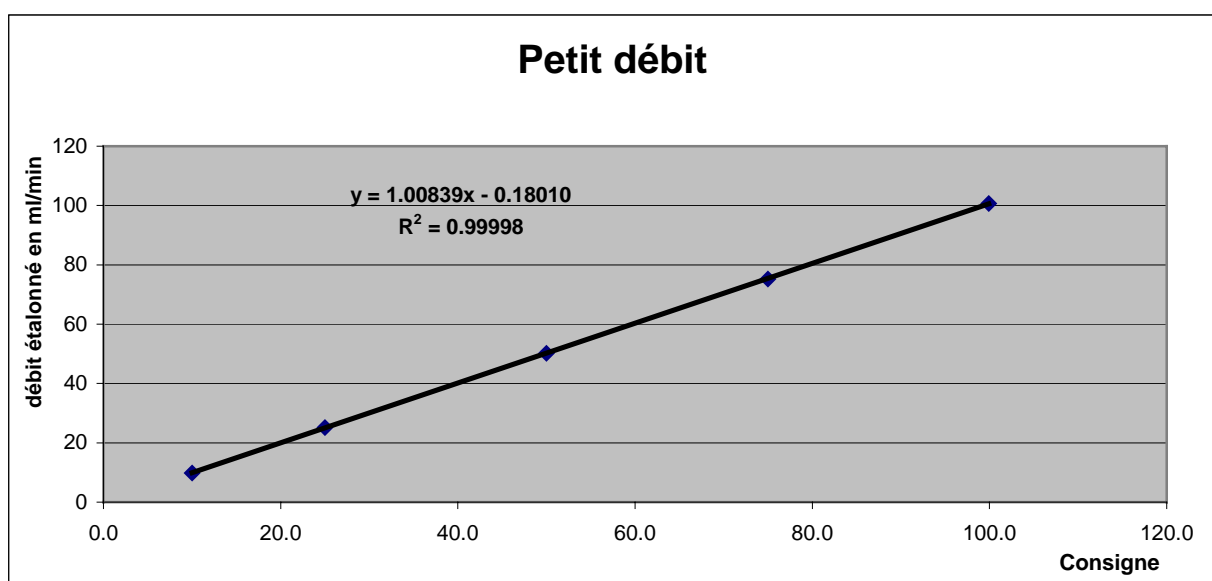


Figure 5 : Etalonnage du RDM (0-100 ml/min)

Les résultats obtenus pour le RDM 0-10 l/min sont représentés sur la figure ci-après.

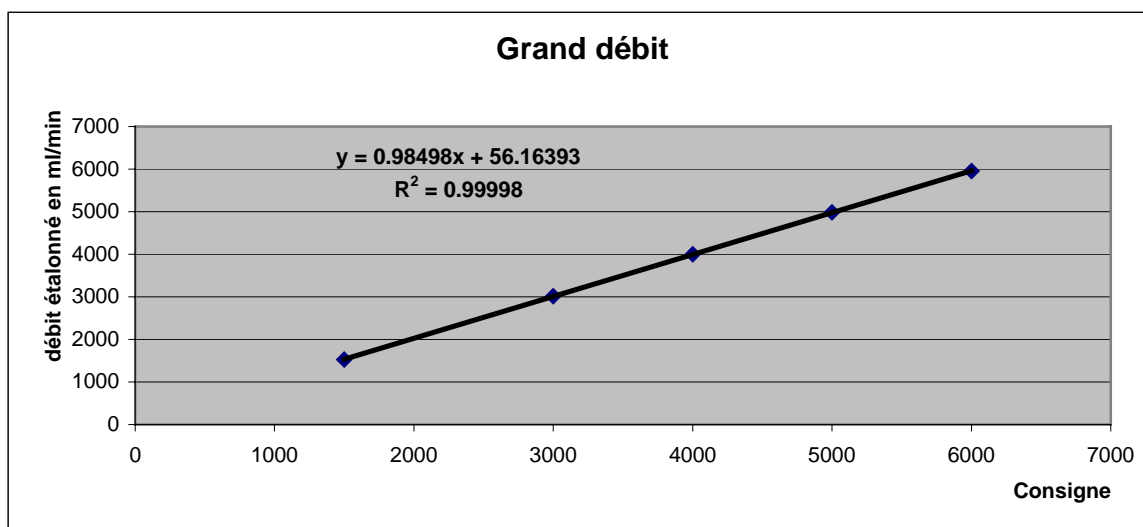


Figure 6 : Etalonnage du RDM (0-10 l/min)

#### 4.3.1.2. Etude du générateur d'ozone interne du diluteur de gaz modèle 146

Les caractéristiques métrologiques suivantes ont été déterminées pour le générateur d'ozone du diluteur de gaz modèle 146 :

- le temps de stabilisation de la concentration en fonction du débit généré,
- la répétabilité des mesures dans la journée pour certaines consignes,
- la reproductibilité des mesures sur plusieurs jours pour ces mêmes consignes.

##### a) Temps de stabilisation

Les résultats montrent que le temps de stabilisation des concentrations est du même ordre de grandeur que pour un générateur modèle 49CPS (T.E.I.).

##### b) Répétabilité

- Débit de génération de 2,5 l/min

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

	1er	2ème	3ème	Ecart type
Consigne	C NIST	C NIST	C NIST	
465	404,59	407,28	411,52	3,49
400	205,89	206,79	207,81	0,96
0	-0,12	-0,29	-0,82	0,37

Tableau 14 : Essais de répétabilité à 2,5 l/min

Les résultats montrent que :

- l'écart type sur dix mesures est du même ordre de grandeur que pour un générateur modèle 49CPS (T.E.I.),
- sur trois cycles consécutifs (dans l'après midi), la concentration augmente au cours du temps.

- Débit de génération de 5,1 l/min

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

Consigne	1er	2ème	3ème	Ecart type
	C NIST	C NIST	C NIST	
595	399,22	402,82	405,02	2,93
465	204,78	205,41	206,79	1,03
0	-1,02	-1,62	-0,77	0,44

Tableau 15 : Essais de répétabilité à 5,1 l/min

Les résultats montrent que les écarts-types sont du même ordre de grandeur que précédemment.

### c) Reproductibilité

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

Consigne	07/06/2004	08/06/2004	14/06/2004	Ecart type
	C NIST	C NIST	C NIST	
595	399,22	404,18	399,96	2,68
465	204,78	208,86	204,39	2,47
0	-1,02	0,50	0,46	0,86

Tableau 16 : Essais de reproductibilité

Les résultats montrent que les écarts-types de reproductibilité sont du même ordre de grandeur que les écarts-types de répétabilité pour les consignes 0 et 595 ; par contre, pour la consigne 465, les écarts-types de reproductibilité sont nettement plus élevés que les écarts-types de répétabilité.

### Conclusion :

Le diluteur de gaz modèle 146 a des caractéristiques métrologiques acceptables en tant que générateur d'ozone.

Toutefois, il faudra veiller à ce que les essais de titration en phase gazeuse soient réalisés dans des temps relativement courts, afin de minimiser le facteur d'augmentation de la concentration d'ozone.

Par ailleurs, il sera utilisé avec un débit de génération d'ozone de 5,1 l/min.

#### 4.3.2. Mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote

Pour effectuer les essais de titration en phase gazeuse, il a été déterminé que des mélanges gazeux à 400 nmol/mol de NO devaient être générés.

Ces mélanges gazeux étant générés par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote, il a été déterminé que la concentration de ce mélange gazeux devait être de l'ordre de 20 µmol/mol.

Par conséquent, un mélange gazeux de référence ayant une concentration gravimétrique de 20,222  $\mu\text{mol/mol}$  avec une incertitude élargie de 0,025  $\mu\text{mol/mol}$  a été préparé par la méthode gravimétrique.

Avant de mettre en service le mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote à 20,222  $\mu\text{mol/mol}$ , il a été nécessaire de faire une vérification analytique de ce mélange gazeux, afin de valider la concentration gravimétrique.

Les résultats obtenus conduisent à un écart entre la concentration analytique et la concentration gravimétrique :

- de 0,39 % en analyse directe (sans dilution de l'étalon),
- de 0,58 % en analyse avec dilution (rapport de 2).

Par conséquent, au vu des incertitudes élargies gravimétrique et analytique, le mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote à 20,222  $\mu\text{mol/mol}$  a pu être validé.

#### 4.4. IMPLANTATION DES MATERIELS NECESSAIRES A L'ETUDE DANS LE LABORATOIRE

L'organisation du laboratoire est représentée ci-après.

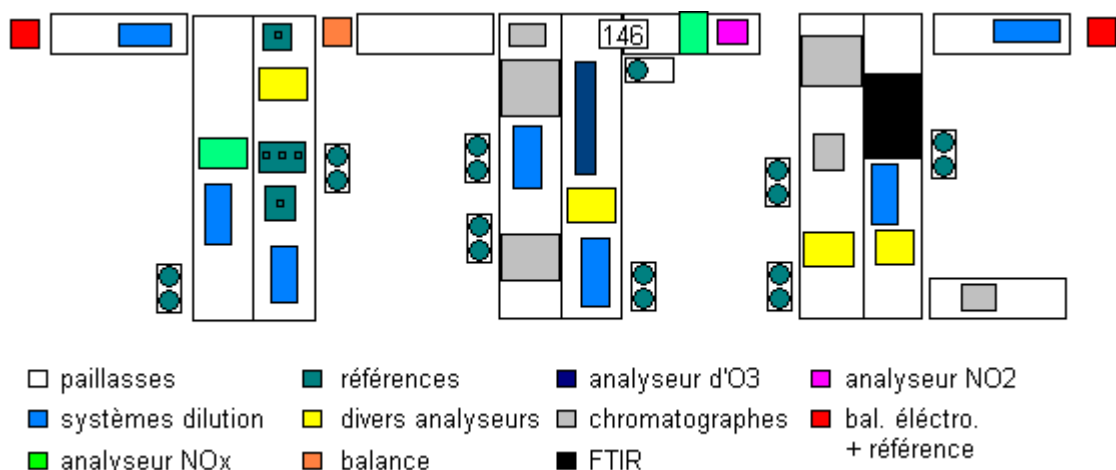


Figure 7 : Organisation du laboratoire

Vu l'organisation du laboratoire, il n'a pas été possible de réunir tous les matériels dans un même endroit du laboratoire.

Par conséquent, du fait de la nature des gaz étudiés, certains problèmes pourront être rencontrés durant l'étude :

- Problèmes de perméation dus à la longueur des tuyaux du fait de l'emplacement des différents appareils,
- Problèmes de stabilisation des concentrations dus au fort débit nécessaire aux trois analyseurs en parallèle,
- Problèmes de dépression dus aux pompes des trois analyseurs,
- Problèmes de génération d'ozone avec le diluteur (augmentation de la concentration au cours du temps...).

#### 4.5. RESULTATS OBTENUS LORS DE LA PREMIERE SERIE D'ESSAIS

##### 4.5.1. Mode opératoire

Les essais ont consisté à :

- Générer de l'ozone seul,
- Générer du NO seul,
- Faire réagir de l'ozone et du NO pour former du NO<sub>2</sub>.

La méthode de titration en phase gazeuse a été réalisée en excès de NO et en excès d'O<sub>3</sub>.

##### 4.5.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus en excès de NO et en excès d'O<sub>3</sub> sont reportés dans le tableau ci-après.

		NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Excès d'O <sub>3</sub>	Avant TPG	240,09	414,94	0	-
	Après TPG	1,0	156,49	180,71	-
Excès de NO	Avant TPG	400,00	212,71	0	-
	Après TPG	171,07	0,16	220,68	-

Tableau 17 : Résultats obtenus lors de la première série d'essais  
(Les concentrations obtenues sont en nmol/mol)

Si on reprend l'équation de la réaction  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ , on considèrera que les étalons de référence de NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> se recouperont, si  $[\text{NO}]_{\text{initial}} - [\text{NO}]_{\text{final}} = [\text{O}_3]_{\text{initial}} - [\text{O}_3]_{\text{final}} = [\text{NO}_2]_{\text{initial}} - [\text{NO}_2]_{\text{final}}$ .

	$[\text{NO}]_{\text{initial}} - [\text{NO}]_{\text{final}}$	$[\text{O}_3]_{\text{initial}} - [\text{O}_3]_{\text{final}}$	$[\text{NO}_2]_{\text{initial}} - [\text{NO}_2]_{\text{final}}$
Excès d'O <sub>3</sub>	239,09	258,45	180,71
Excès de NO	228,93	212,55	220,68

Tableau 18 : Exploitation des résultats obtenus lors de la première série d'essais  
(Les concentrations obtenues sont en nmol/mol)

##### 4.5.3. Conclusion

Les résultats montrent qu'il y a des écarts très importants entre les 3 couples de différences : par conséquent, on ne peut pas conclure que les étalons de référence de NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> se recouperont.

Toutefois, au cours de cette première série d'essais, des problèmes ont pu être mis en évidence :

- Il a été montré que l'ozone provoquait une interférence sur la réponse de l'analyseur de NO<sub>2</sub> (LMA-3D) : il est donc important de mesurer la concentration en NO<sub>2</sub> qu'engendre une concentration donnée d'O<sub>3</sub> principalement lorsqu'on se trouve en excès d'O<sub>3</sub>.
- Les concentrations mesurées par l'analyseur de NO<sub>2</sub> (LMA-3D) ne sont pas justes lorsque la pression d'analyse fluctue. Or, durant l'essai, la pression relevée sur l'analyseur était de 73,8 kPa, alors qu'habituellement, elle est aux alentours de 95 kPa. Il est donc apparu comme important de vérifier la valeur de la pression durant les différentes étapes des essais.

#### 4.6. INFLUENCE DES PRESSIONS SUR LA REPOSE DES ANALYSEURS

Les essais ont consisté à injecter un mélange gazeux en bouteille de NO à 200 nmol/mol dans l'analyseur LMA-3D avec un excès juste avant l'entrée « Echantillon » de l'analyseur.

Conditions	Analyseur LMA-3D	
	Pression lue en kPa	Concentration lue en nmol/mol
NO2 BBC excès ouvert	94,2	164,3
NO2 excès+vanne ouverte	94,2	164,3
NO2 excès+vanne réglée	102,2	162,2

Tableau 19 : Influence de la pression sur la réponse de l'analyseur LMA-3D  
(Essais effectués le 22/06/2004)

Les résultats montrent que la pression de 73,8 kPa n'est jamais atteinte.

Par conséquent, des essais ont été réalisés pour vérifier les conditions de pression des différents analyseurs utilisés.

Conditions	Photomètre NIST	Analyseur 42C	Analyseur LMA-3D
	Pression lue en hPa	Pression lue en hPa	Pression lue en kPa
air ambiant	//	240,9	93,7
excès+vanne ouverte	999,8	240,3	73,2
excès+vanne réglée	999,7	240,9	73,2
air ambiant + tuyau 1/8	//	//	73,0
air ambiant + tuyau 1/4	//	//	93,8
excès+vanne réglée	999,6	240,9	94,1

Tableau 20 : Valeurs des pressions pour chaque analyseur

Les résultats montrent que pour avoir une pression de l'ordre de 95 kPa, le tube en 1/8 qui reliait l'analyseur LMA-3D au reste du montage devait être remplacé par un tube en 1/4.

Le tube a donc été remplacé et de nouveaux essais ont été réalisés.

#### 4.7. RESULTATS OBTENUS LORS DE LA DEUXIEME SERIE D'ESSAIS

##### 4.7.1. Mode opératoire

Le même mode opératoire que celui décrit au paragraphe 2.5.1. est suivi.

##### 4.7.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus en excès de NO et en excès d'O<sub>3</sub> sont reportés dans le tableau ci-après.

		NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Excès d'O <sub>3</sub>	Avant TPG	240,09	418,55	0	-
	Après TPG	0,0	159,95	170,23	-
Excès de NO	Avant TPG	400,00	214,83	0	-
	Après TPG	171,07	0,23	211,59	-

**Tableau 21** : Résultats obtenus lors de la deuxième série d'essais  
(Les concentrations obtenues sont en nmol/mol)

Si on reprend l'équation de la réaction  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ , on considèrera que les étalons de référence de NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> se recoupent, si  $[\text{NO}]_{\text{initial}} - [\text{NO}]_{\text{final}} = [\text{O}_3]_{\text{initial}} - [\text{O}_3]_{\text{final}} = [\text{NO}_2]_{\text{initial}} - [\text{NO}_2]_{\text{final}}$ .

	$[\text{NO}]_{\text{initial}} - [\text{NO}]_{\text{final}}$	$[\text{O}_3]_{\text{initial}} - [\text{O}_3]_{\text{final}}$	$[\text{NO}_2]_{\text{initial}} - [\text{NO}_2]_{\text{final}}$
Excès d'O <sub>3</sub>	240,09	258,60	170,23
Excès de NO	228,93	214,60	211,59

**Tableau 22** : Exploitation des résultats obtenus lors de la deuxième série d'essais  
(Les concentrations obtenues sont en nmol/mol)

Les résultats obtenus montrent que les écarts entre les couples de différences restent relativement importants, surtout lorsque la méthode de titration en phase gazeuse est réalisée en excès d'ozone.

Pour expliquer ces écarts, une hypothèse est émise : les écarts importants pourraient provenir des effets de la pression sur la réponse des différents analyseurs.

##### 4.7.3. Conclusion

Par conséquent, pour essayer de réduire les effets de pression sur la réponse des analyseurs et surtout sur celle de l'analyseur LMA-3D, le montage a été réexaminé et des modifications ont été apportées au niveau du circuit des fluides.

#### 4.8. MODIFICATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL

Le montage expérimental a été modifié en supprimant les différents raccords en T et en les remplaçant par un manifold.

Ce nouveau montage est schématisé sur la figure ci-après.

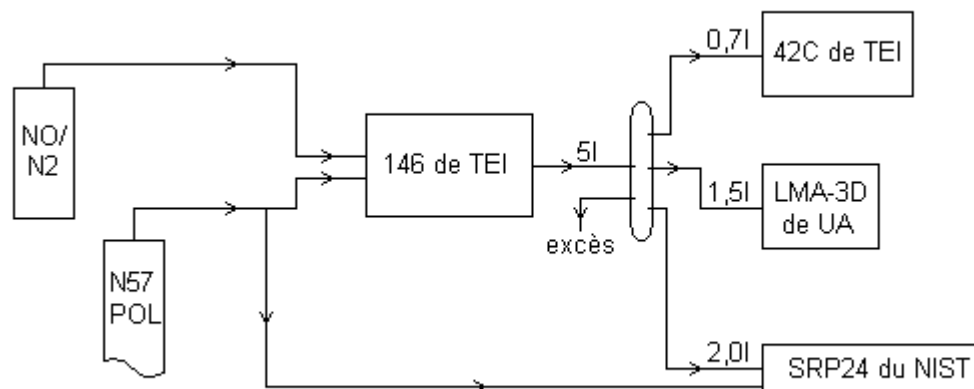


Figure 8 : Schéma du montage modifié

#### 4.9. RESULTATS OBTENUS LORS DE LA TROISIEME SERIE D'ESSAIS

##### 4.9.1. Mode opératoire

Le même mode opératoire que celui décrit au paragraphe 2.5.1. est suivi.

La méthode de titration en phase gazeuse n'a pas pu être réalisée en excès de NO et en excès d'O<sub>3</sub>, car la mise en œuvre du nouveau montage expérimental demande plus de temps du fait de l'utilisation du manifold du photomètre NIST.

Le choix s'est porté sur la réalisation de la méthode de titration en phase gazeuse en excès de NO, car dans ces conditions, l'interférence de l'ozone sur la réponse de l'analyseur LMA-3D est éliminée.

##### 4.9.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus en excès de NO sont reportés dans le tableau ci-après.

		NO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Excès de NO	Avant TPG	400,00	213,42	0	-
	Après TPG	169,07	-0,08	211,98	-

Tableau 23 : Résultats obtenus lors de la troisième série d'essais  
(Les concentrations obtenues sont en nmol/mol)

Si on reprend l'équation de la réaction  $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ , on considèrera que les étalons de référence de NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> se recourent, si  $[\text{NO}]_{\text{initial}} - [\text{NO}]_{\text{final}} = [\text{O}_3]_{\text{initial}} - [\text{O}_3]_{\text{final}} = [\text{NO}_2]_{\text{initial}} - [\text{NO}_2]_{\text{final}}$ .

	$[\text{NO}]_{\text{initial}} - [\text{NO}]_{\text{final}}$	$[\text{O}_3]_{\text{initial}} - [\text{O}_3]_{\text{final}}$	$[\text{NO}_2]_{\text{initial}} - [\text{NO}_2]_{\text{final}}$
Excès de NO	230,93	213,50	211,98

Tableau 24 : Exploitation des résultats obtenus lors de la troisième série d'essais  
(Les concentrations obtenues sont en nmol/mol)

#### 4.9.3. Conclusion

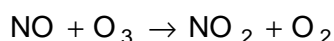
Les écarts entre les couples de différences restent encore relativement importants et sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés lors de la deuxième série d'essais.

#### 4.10. CONCLUSION

Le LNE dispose actuellement d'étalons de référence :

- pour le monoxyde d'azote (NO),
- pour l'ozone (O<sub>3</sub>),
- pour le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>).

Pour vérifier la cohérence de ces étalons de référence, le LNE a mis en œuvre la méthode de titration en phase gazeuse qui consiste à faire réagir du monoxyde d'azote (NO) avec de l'ozone (O<sub>3</sub>) suivant la réaction :



Les premiers résultats obtenus ont montré :

- une interférence de l'ozone sur la réponse de l'analyseur de NO<sub>2</sub> (LMA-3D) ; il est donc important de mesurer la concentration en NO<sub>2</sub> qu'engendre une concentration donnée d'O<sub>3</sub> principalement lorsqu'on se trouve en excès d'O<sub>3</sub>.
- une influence de la pression sur la réponse de l'analyseur de NO<sub>2</sub> (LMA-3D).

Pour pallier ces problèmes, le montage expérimental a donc été modifié. Toutefois, les nouveaux essais réalisés n'ont pas permis d'améliorer les résultats de mesure et de conclure sur le recouplement des étalons de référence de NO, de NO<sub>2</sub> et d'O<sub>3</sub>.

Par conséquent, les essais entrepris en 2004 devront être poursuivis en 2005, après de nouvelles modifications du montage expérimental, dans le but de démontrer la cohérence des étalons de référence de NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>.