



Développement et maintien des étalons de référence

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

DEVELOPPEMENT ET MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE

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

Octobre 2016



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

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

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	6
1. CONTEXTE	8
2. OBJECTIF.....	9
3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX.....	9
3.1 Objectif.....	9
3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (SO ₂ et NO ₂)... 9	9
3.2.1 Description des étalons de référence	9
3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO ₂	10
3.3 Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX).....	10
3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence ...	11
3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre	11
3.4.2 Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés	12
3.4.2.1 Traitement des résultats bruts obtenus	12
3.4.2.2 Vérification mensuelle de la qualité de l'azote en bouteille	12
3.4.2.3 Vérification mensuelle de la qualité de l'air comprimé épuré	12
4. AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE NO₂ PAR PERMEATION	13
4.1 Contexte	13
4.2 Objectifs	13
4.3 Rappels généraux sur la perméation en phase gazeuse.....	13
4.4 Moyen actuellement utilisé	14
4.5 Mise en place d'une nouvelle balance à suspension électromagnétique en acier inoxydable	16
4.6 Détermination de la stabilité du système de pesées.....	18
4.7 Mise en place d'un tube à perméation NO ₂	19
4.8 Détermination du taux de perméation	20
4.9 Stabilité dans le temps du taux de perméation	20
4.10 Problématique liée à la température.....	24
4.11 Modification du système.....	25
4.12 Influence de la température sur la perte de masse.....	27
4.13 Conclusions.....	28

RESUME

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

La première partie de l'étude a consisté à faire une **synthèse des actions menées pour maintenir l'ensemble des étalons de référence** afin de pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » d'octobre 2016.

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

Le système de balance à suspension électromagnétique de la société Rubotherm a été réceptionné au LNE en août 2015. Ce système permet de peser un tube à perméation « in situ ». Ce dernier est maintenu à température constante et balayé par un gaz sec tout au long de sa vie, permettant ainsi d'être soumis aux mêmes conditions environnementales y compris lorsque celui-ci est pesé afin de déterminer son taux de perméation.

Cette version en acier inoxydable est mécaniquement plus stable que la version en verre, facilitant les réglages de l'alignement du système qui est garant de la qualité des pesées. Le système est très satisfaisant puisque la dérive sur la pesée d'une masse fixe pendant 7 jours est de l'ordre de 0,1 ng/min.

Ces bons résultats sont également confirmés lors de l'évaluation du taux de perméation du tube sur une période de 3 jours puisque l'incertitude sur la pente de la perte de masse du tube est inférieure à 0,1 ng/min.

Ces bons résultats sont malheureusement contrebalancés par de nombreux problèmes informatiques que nous avons rencontrés. Le système est piloté par un software développé par la société Rubotherm qui n'est malheureusement pas totalement débogué. Le système informatique « plante » régulièrement avec un écrasement des données. Malgré de nombreuses interventions des développeurs, le problème n'est toujours pas solutionné à ce jour et le système reste instable. Nous envisageons donc de développer nous-mêmes un logiciel sous Labview afin de le maîtriser et de l'adapter à nos besoins. Une alternative est de réaliser les pesées en mode manuel afin de s'affranchir du programme informatique.

Cette étude a également permis de mettre en évidence l'influence très importante de la température du laboratoire sur le système. Une isolation thermique de la cellule recevant le tube a été nécessaire afin de limiter l'influence des variations de la température du laboratoire sur la régulation de la température du tube. Il est également envisagé de réaliser un caisson thermostaté intégrant tout le système afin de limiter l'influence de la température sur la balance elle-même (dérive, sensibilité...).

Il a été clairement mis en évidence lors de cette étude que le taux de perméation du tube de NO₂ n'était pas stable dans le temps. L'évolution du taux de perméation a été estimée à une valeur de l'ordre de 1,5 ng/jour, soit 0,1% du taux de perméation.

Il conviendra donc lors de l'utilisation du tube pour générer des concentrations de référence de NO₂, d'extrapoler le taux de perméation par rapport au jour de son utilisation.

Un travail sera également réalisé dans le cadre d'un projet européen (2017-2020) sur la possibilité de préparer des tubes à perméation plus stables dans le temps et sur la détermination des impuretés (H₂O, HNO₃) contenues dans le tube et leurs évolutions dans le temps.

1. CONTEXTE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. OBJECTIF

L'objectif est :

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

3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

3.1 Objectif

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

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

3.2.1 Description des étalons de référence

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

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

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

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

3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO₂

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

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

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

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

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

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

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

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

En 2016, le LCSQA-LNE a préparé 3 mélanges gazeux de référence par gravimétrie (cf. tableau ci-après).

Date	Référence	Concentration gravimétrique	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
08/09/2015	NO/N2 0074	NO : 9,959 $\mu\text{mol/mol}$ NO ₂ : 0,0015 $\mu\text{mol/mol}$ NO _x : 10,946 $\mu\text{mol/mol}$	0,025 $\mu\text{mol/mol}$ 0,0002 $\mu\text{mol/mol}$ 0,025 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme
25/01/2016	Tol/N2 0028	1,996 $\mu\text{mol/mol}$	0,007 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme

Tableau 1 : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude LCSQA-LNE « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » d'octobre 2016

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

3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre

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

Quelques exemples sont donnés ci-après :

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

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

3.4.2.1 Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

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

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

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

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

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

Le principe est identique à celui décrit au paragraphe 3.4.2.1.

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

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

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

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

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

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

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

4.1 Contexte

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

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

4.2 Objectifs

Les étalons de référence développés par le LCSQA-LNE depuis une quinzaine d'années pour le composé NO₂ sont basés sur le principe de la perméation.

L'objectif de cette étude est donc de ré-étudier la méthode de génération des étalons de référence de NO₂ par perméation afin d'améliorer cette méthode au vu de l'expérience acquise depuis 15 ans.

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

4.3 Rappels généraux sur la perméation en phase gazeuse

4.3.1 Schéma

Un tube à perméation est un moyen de générer un mélange gazeux étalon. Le LCSQA-LNE utilise ce moyen pour la génération de gaz de référence pour le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂).

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

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

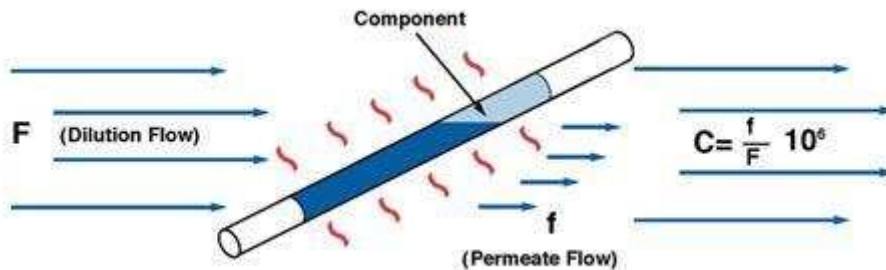


Figure 1 : Schéma d'un tube à perméation

4.3.2 Principe

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

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

4.4 Moyen actuellement utilisé

4.4.1 Principe de la balance à suspension électromagnétique

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

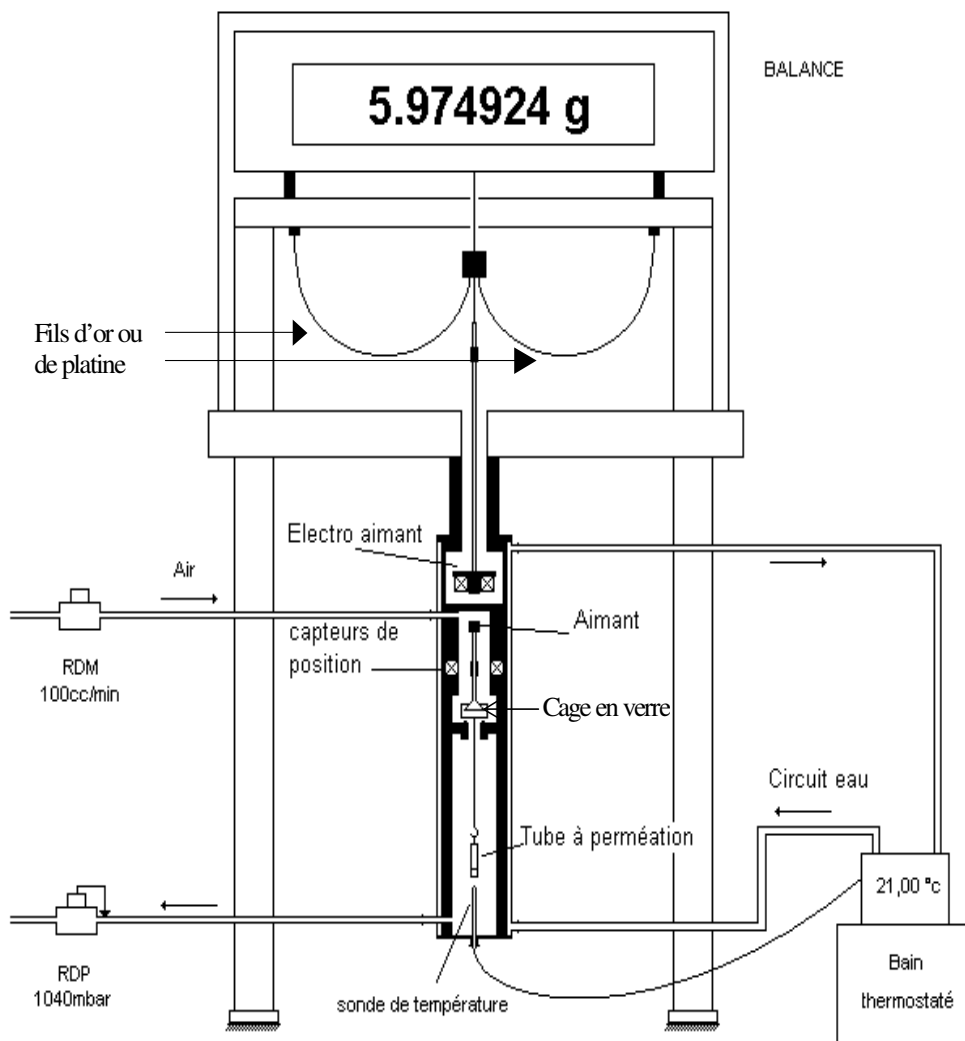


Figure 2 : Schéma de principe de la balance à suspension électromagnétique

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

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

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

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

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

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

4.4.2 Inconvénients du système

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

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

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

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

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

4.5.1 Description du système

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

Cette nouvelle balance à suspension électromagnétique repose sur le même principe que l'ancienne, mais est de conception différente. Elle est représentée en Figure 3.



Figure 3 : Balance à suspension électromagnétique version « acier inoxydable » (Rubotherm)

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

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

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

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

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

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

4.5.2 Mise en service

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

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

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

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

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

Nos remarques ont été prises en compte par la société Rubotherm et des modifications ont été apportées au logiciel en septembre 2015 afin de satisfaire notre demande en termes de possibilités de paramétrages du système (durée des pesées, régulation de la température par un bain thermostaté externe...).

Ces modifications nous ont permis de faire fonctionner le système en adéquation avec nos besoins.

Cependant, depuis l'installation du système des problèmes d'instabilité du programme sont récurrents et un grand nombre d'interventions et de modifications ont été réalisées pour tenter de les résoudre.

Nous sommes malheureusement toujours dans une phase de débogage de ce nouveau programme qui n'est pas maîtrisé en totalité par le fournisseur impliquant ainsi de nombreux retards dans l'acquisition des données et dans l'avancée de l'étude.

Les améliorations se poursuivent au fil des problèmes rencontrés.

4.6 Détermination de la stabilité du système de pesées

Suite aux premiers tests effectués fin 2015, des essais de stabilité du système de pesée ont de nouveau été réalisés avec une masse fixe de 14 g sur une période de 7 jours.

Le zéro de la balance est réalisé toutes les 5 minutes et un étalonnage de la balance toutes les 30 minutes.

Le graphique ci-après regroupe les différences de masses calculées à partir de la pesée initiale.

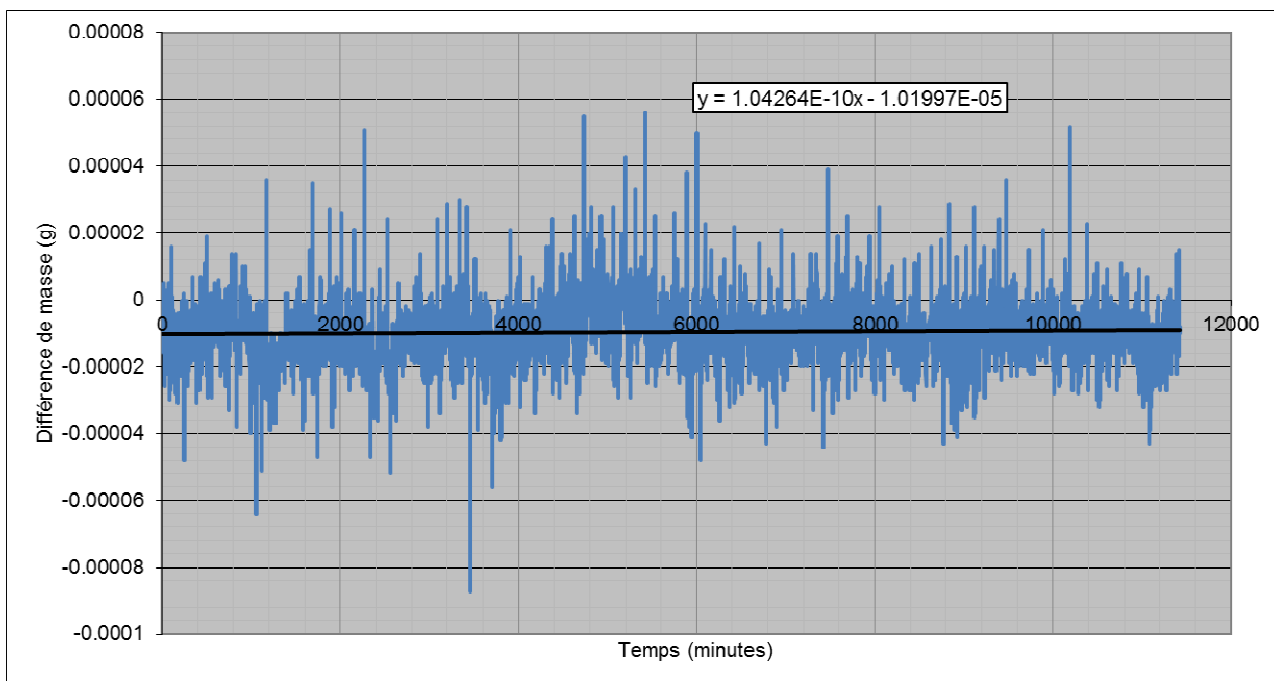


Figure 4 : Stabilité de la différence de masse sur une masse fixe de 14 g

La régression linéaire des différences de masses en fonction du temps met en évidence une dérive du système de l'ordre de 0,1 ng/min ce qui représente une erreur relative très faible au regard d'un tube à perméation de 1500 ng/min.

Le système est donc mécaniquement très stable et apte à recevoir un tube à perméation afin de déterminer son taux de perméation.

4.7 Mise en place d'un tube à perméation NO₂

Un tube à perméation de NO₂ fabriqué par la société italienne Fine Metrology a été placé début mai 2016 dans la cellule en acier inoxydable du système afin de déterminer son taux de perméation.

Le taux de perméation nominal donné par le fournisseur est de 1595 ng/min à une température de 21°C.

4.7.1 Paramètres de régulation du tube

La cellule du système est régulée à une température de 21±0,01°C par un bain thermostaté Julabo ME à circulation externe. Le tube est balayé par de l'azote pur à un débit de 50 ml/min et maintenu à une pression de 1040 mbar à l'aide d'un déverseur Bronkhorst.

4.7.2 Paramètres des pesées

Le tube à perméation est pesé sur une période de 3 jours avec les paramètres suivants :

- Fréquence du zéro : 3 min
- Fréquence de l'étalonnage : 30 min
- Fréquence des Mesures : 10 s

4.8 Détermination du taux de perméation

Le taux de perméation du tube NO₂ est déterminé par linéarisation de la perte de masse en fonction du temps et par calcul de la pente de cette droite qui est représentative du taux de perméation du tube.

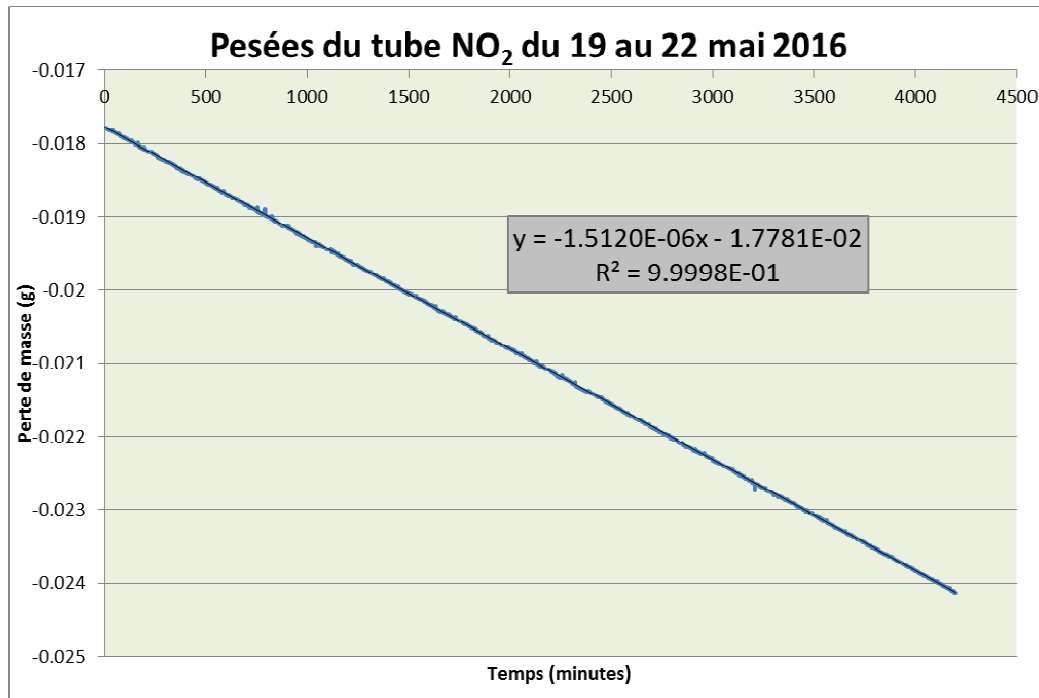


Figure 5 : Perte de masse en fonction du temps d'un tube à perméation de NO₂

La perte de masse est relativement linéaire, le taux de perméation calculé est de 1512 ng/min avec une incertitude sur la pente de 0,05 ng/min.

Ce mode de calcul est intéressant, car celui-ci nous permet de voir comment se comporte le tube et le système sur la période de détermination du taux. De plus, l'incertitude liée à la modélisation peut être évaluée.

4.9 Stabilité dans le temps du taux de perméation

4.9.1 Stabilité du tube sur 2 mois

Le taux de perméation du tube est déterminé tous les 3 jours sur une période de deux mois afin d'évaluer sa stabilité dans le temps.

Date de début d'essai	Date de fin d'essai	Durée (jours)	Date de référence	Taux de perméation linéarisation (ng/min)	Incertitude sur la pente (ng/min)	Taux de perméation pesées manuelles (ng/min)
4/5/16 17:20	9/5/16 20:34	5,13	07/05/16 06:57	1524,50	0,02	-
11/5/16 14:35	14/5/16 14:35	3,00	13/05/16 02:35	1517,62	0,05	-
14/5/16 14:35	17/5/16 14:35	3,00	16/05/16 02:35	1507,98	0,05	-
19/5/16 17:38	22/5/16 15:38	2,92	21/05/16 04:38	1511,96	0,05	1512,4
23/5/16 13:16	26/5/16 11:16	2,92	25/05/16 00:16	1501,50	0,05	1504,0
27/5/16 17:48	30/5/16 15:42	2,91	29/05/16 04:45	1518,20	0,05	1515,5
30/5/16 16:51	2/6/16 14:26	2,90	01/06/16 03:38	1519,98	0,05	1518,7
3/6/16 15:19	6/6/16 12:57	2,90	05/06/16 02:08	1517,06	0,05	1510,6
6/6/16 14:14	9/6/16 12:18	2,92	08/06/16 01:16	1491,70	0,05	1497,3
10/6/16 14:16	13/6/16 11:57	2,90	12/06/16 01:06	1492,14	0,05	1490,3
14/6/16 10:25	17/6/16 10:28	3,00	15/06/16 22:26	1489,60	0,05	1487,4
23/6/16 15:15	26/6/16 15:36	3,01	25/06/16 03:25	1464,98	0,05	-
27/6/16 11:36	30/6/16 11:15	2,99	28/06/16 23:25	1474,03	0,05	-
30/6/16 15:06	3/7/16 15:01	3,00	02/07/16 03:03	1462,71	0,08	-
6/7/16 15:11	9/7/16 12:53	2,90	08/07/16 02:02	1456,59	0,09	-

Tableau 2 : Résultats sur la détermination du taux de perméation

Ces premiers résultats mettent en évidence plusieurs phénomènes intéressants.

L'incertitude associée à la modélisation de la perte de masse est relativement reproductible et faible (inférieure à 0,09 ng/min). Cependant, il est constaté un taux de perméation qui évolue à la baisse au cours du temps de l'ordre de 1 ng/jour comme cela est illustré sur la figure 6.

Le système est donc performant pour la détermination du taux de perméation du tube : néanmoins, ce dernier évolue dans le temps. Cela est relativement problématique en termes de justesse et d'incertitudes. Il conviendra donc de corriger le taux de perméation du tube lors de son utilisation afin de compenser mathématiquement sa dérive entre le moment de sa détermination et celui de son utilisation. Le taux de perméation élevé du tube peut être à l'origine de cette forte décroissance en fonction du temps. Il conviendra d'effectuer ce même type d'essais avec des tubes émettant à des taux de 500 ng/min.

Il est également observé des fluctuations du taux de perméation qui sont nettement supérieures à l'incertitude sur la pente (passage de 1501,5 le 25/05/16 à 1518,2 ng/min le 27/5/16).

Il semblerait donc que d'autres paramètres soient à l'origine de ces variations.

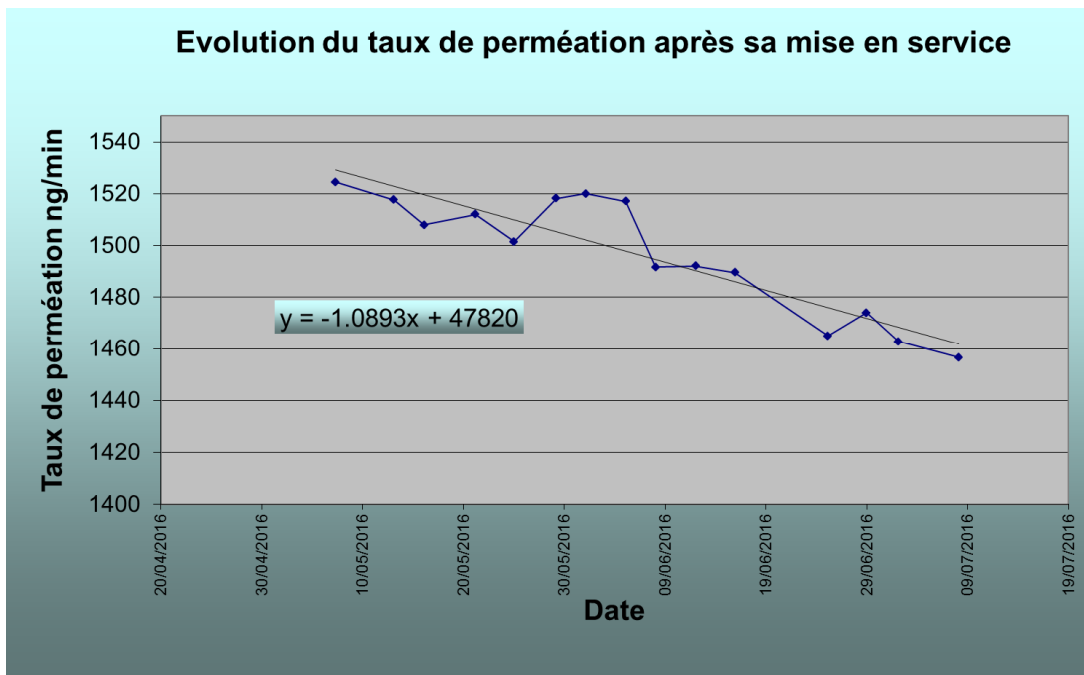


Figure 6 : Evolution du taux de perméation en fonction du temps

4.9.2 Correction de la dérive du taux de perméation

Le taux de perméation du tube a été évalué pendant 5 mois afin de déterminer son évolution en fonction du temps.

L'évolution globale du taux du tube sur une période de 5 mois est de l'ordre de 1,4 ng/jour comme le montre la figure 7.

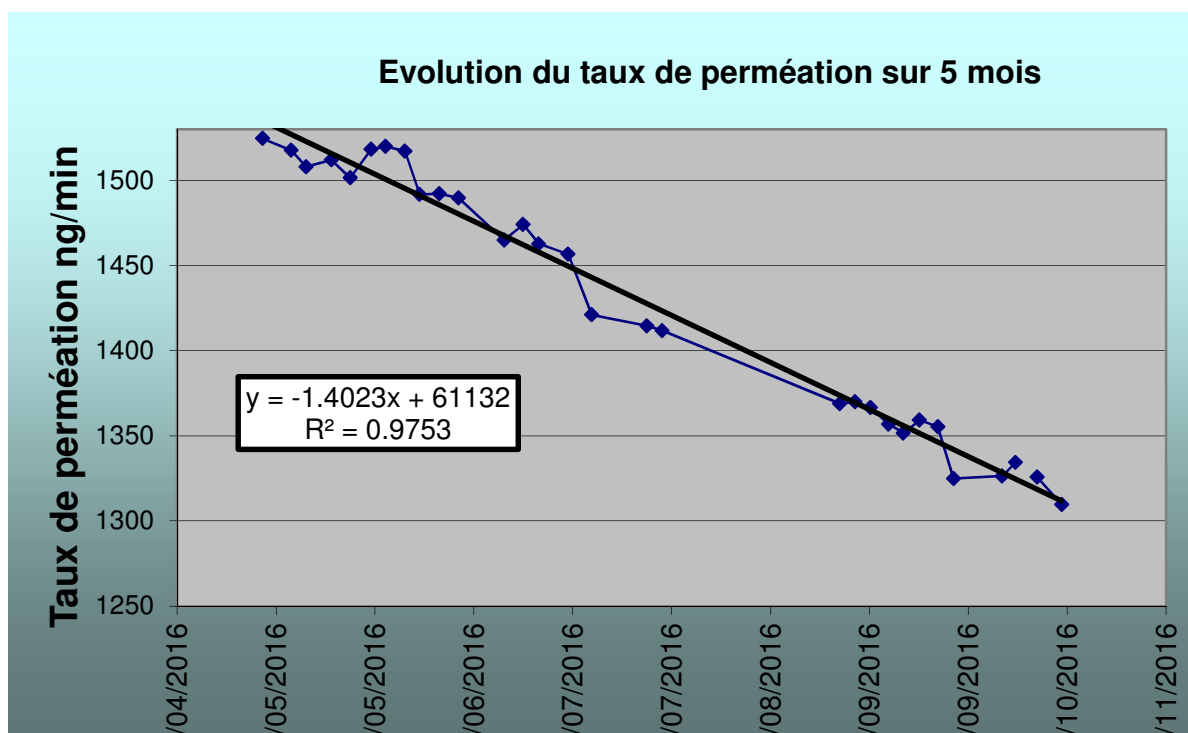


Figure 7 : Evolution du taux de perméation sur 5 mois

Le Tableau 3 regroupe les différentes déterminations du taux de perméation sur la période considérée.

Date de début d'essai	Date de fin d'essai	Durée (jours)	Date de référence	Taux de perméation linéarisation (ng/min)	Incertitude sur la pente (ng/min)	Tendance sur 5 déterminations (ng/jour)	Taux corrigé de l'évolution	Erreur %
23/05/16	26/05/16	2,9	25/05/16	1501,5	0,05	-1,2	1507,5	0,06
27/05/16	30/05/16	2,9	29/05/16	1518,2	0,05	-0,1	1501,1	-0,17
30/05/16	02/06/16	2,9	01/06/16	1519,98	0,05	0,7	1520,4	0,00
03/06/16	06/06/16	2,9	05/06/16	1517,06	0,05	0,8	1523,1	0,06
06/06/16	09/06/16	2,9	08/06/16	1491,7	0,05	-0,5	1515,6	0,24
10/06/16	13/06/16	2,9	12/06/16	1492,14	0,05	-2,3	1482,5	-0,10
14/06/16	17/06/16	3,0	15/06/16	1489,6	0,05	-2,3	1483,2	-0,06
23/06/16	26/06/16	3,0	25/06/16	1464,98	0,05	-2,2	1469,5	0,05
27/06/16	30/06/16	3,0	28/06/16	1474,03	0,05	-1,2	1460,3	-0,14
30/06/16	03/07/16	3,0	02/07/16	1462,71	0,08	-1,5	1469,4	0,07
06/07/16	09/07/16	2,9	08/07/16	1456,59	0,09	-1,4	1454,4	-0,02
11/07/16	14/07/16	2,9	12/07/16	1420,92	0,05	-2,4	1444,9	0,24
22/07/16	25/07/16	3,0	24/07/16	1414,47	0,03	-2,5	1392,9	-0,22
25/07/16	28/07/16	2,8	27/07/16	1411,63	0,05	-2,1	1407,9	-0,04
30/08/16	02/09/16	3,0	01/09/16	1368,9	0,08	-1,4	1362,9	-0,06
02/09/16	05/09/16	3,0	04/09/16	1369,92	0,05	-1,0	1365,7	-0,04
05/09/16	08/09/16	3,0	07/09/16	1366,6	0,06	-1,1	1366,5	0,00
09/09/16	12/09/16	3,0	10/09/16	1356,9	0,06	-1,1	1362,5	0,06
12/09/16	15/09/16	3,0	13/09/16	1351,6	0,05	-1,5	1352,4	0,01
15/09/16	18/09/16	3,0	17/09/16	1359,2	0,06	-1,1	1347,9	-0,11
19/09/16	22/09/16	3,0	20/09/16	1355,28	0,06	-0,6	1357,0	0,02
22/09/16	25/09/16	3,0	24/09/16	1324,78	0,06	-1,8	1349,5	0,25
03/10/16	04/10/16	0,8	03/10/16	1326,32	0,29	-1,7	1308,2	-0,18

Tableau 3 : Correction de la dérive

L'évolution du taux de perméation du tube a été modélisée en utilisant les 5 dernières déterminations (colonne n°5). Le taux de perméation a été ensuite extrapolé à l'aide de cette modélisation afin de déterminer le taux à la date considérée lors de son utilisation (colonne n°8). L'erreur liée à cette extrapolation (colonne n°9) est inférieure à 0,3% relatif par rapport au taux déterminé réellement.

Au vu de ces résultats, il est donc mathématiquement possible d'anticiper et de corriger la dérive du taux de perméation dans le temps.

4.10 Problématique liée à la température

4.10.1 Température du tube

Les fluctuations du taux de perméation nous ont amenés à nous intéresser à la température du tube pendant la détermination de son taux de perméation. Pour cela, un programme sous Labview a été développé afin de suivre l'évolution de la température du tube (sonde PT 100 dans l'enceinte) et de celle du bain thermostaté Julabo.

La figure 8 montre l'évolution de ces températures sur une période de 24 h.

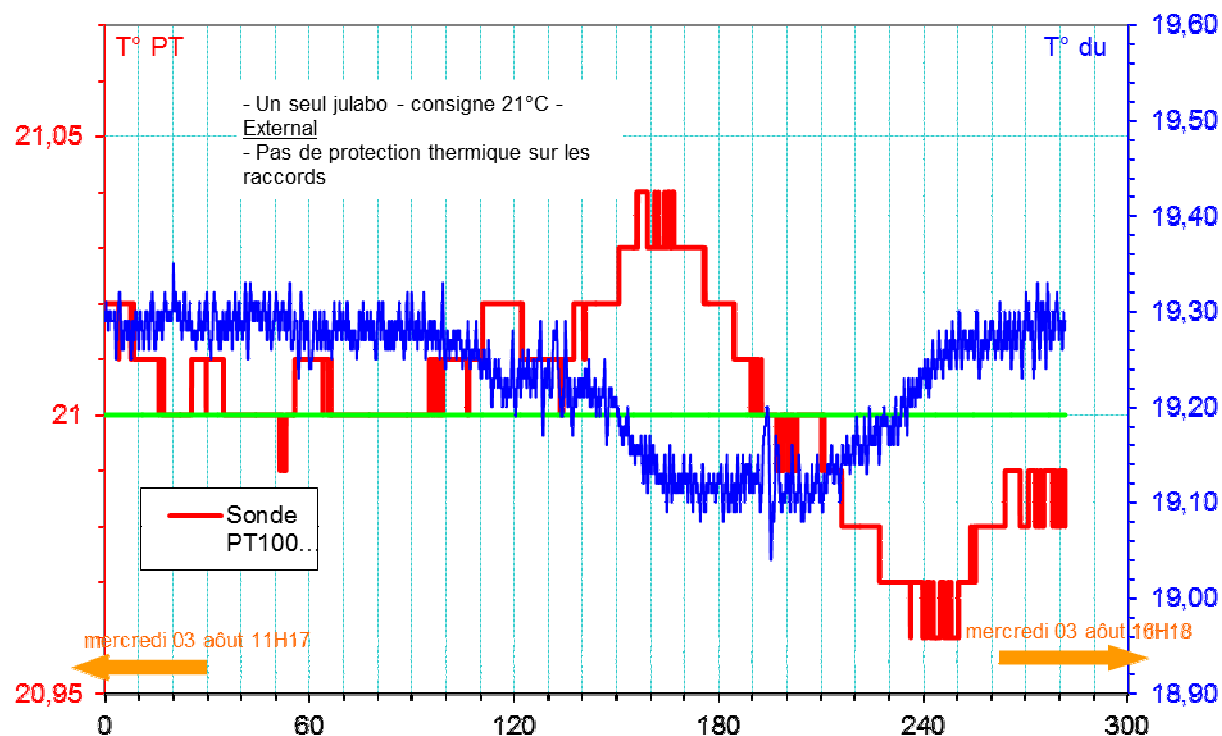


Figure 8 : Evolution de la température sur 24 heures

Des variations de la température du tube de l'ordre de 0,08°C sont observées, ce qui représente des variations du taux de perméation de l'ordre de 0,8%. Ces variations peuvent donc expliquer les fluctuations du taux de perméation observées.

Nous constatons également que le bain thermostaté tente de compenser les variations de température, mais que son inertie est trop grande pour le faire correctement.

4.10.2 Influence des conditions ambiantes

La température du tube, du bain thermostaté et du laboratoire ont été enregistrées sur la journée du 17 août. Cette journée est une journée d'approvisionnement en gaz pur : en effet, la société Air Liquide intervient dans le laboratoire pour livrer les gaz et doit donc ouvrir les portes du laboratoire climatisé. La figure 9 permet de visualiser cette intervention.

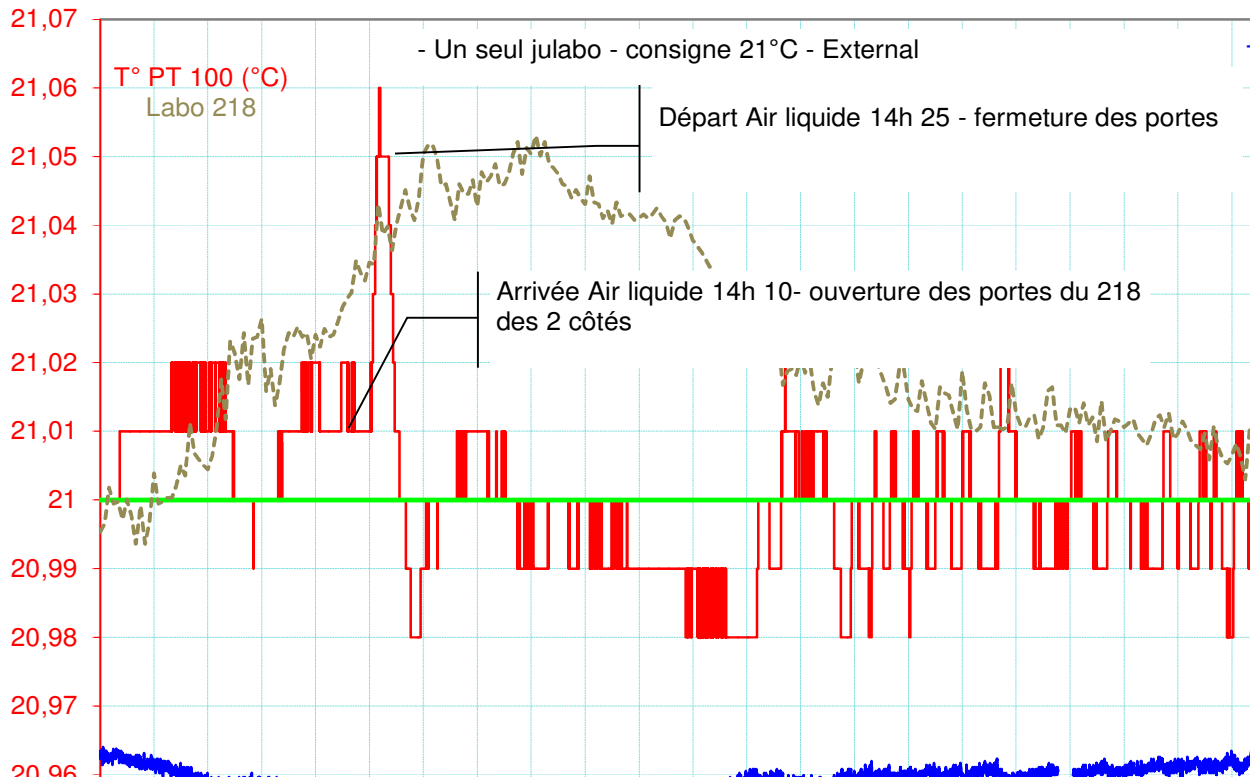


Figure 9 : Evolution de la température sur 24 heures

On observe clairement l'influence de l'ouverture des portes du laboratoire sur la température du laboratoire mais également sur la température du tube qui augmente de 0,06°C très rapidement. Le bain tente de compenser cette hausse en baissant sa température mais de manière incomplète. Le taux de perméation du tube est donc impacté par la variation des conditions ambiantes du laboratoire.

Le système de régulation de température n'est pas suffisant pour compenser des variations de température du laboratoire. Il est donc nécessaire d'améliorer la régulation thermique et l'isolation du système des conditions ambiantes afin d'être impacté le moins possible.

4.11 Modification du système

4.11.1 Ajout d'un deuxième bain

Un deuxième bain a été ajouté permettant de réguler la température du gaz de balayage du tube afin de limiter l'influence des variations de la température ambiante.

Une nouvelle intervention d'Air Liquide avec ouverture des portes du laboratoire permet de constater que l'influence dans cette configuration est moindre même si celle-ci est toujours présente. La figure 10 représente les différentes évolutions des températures.

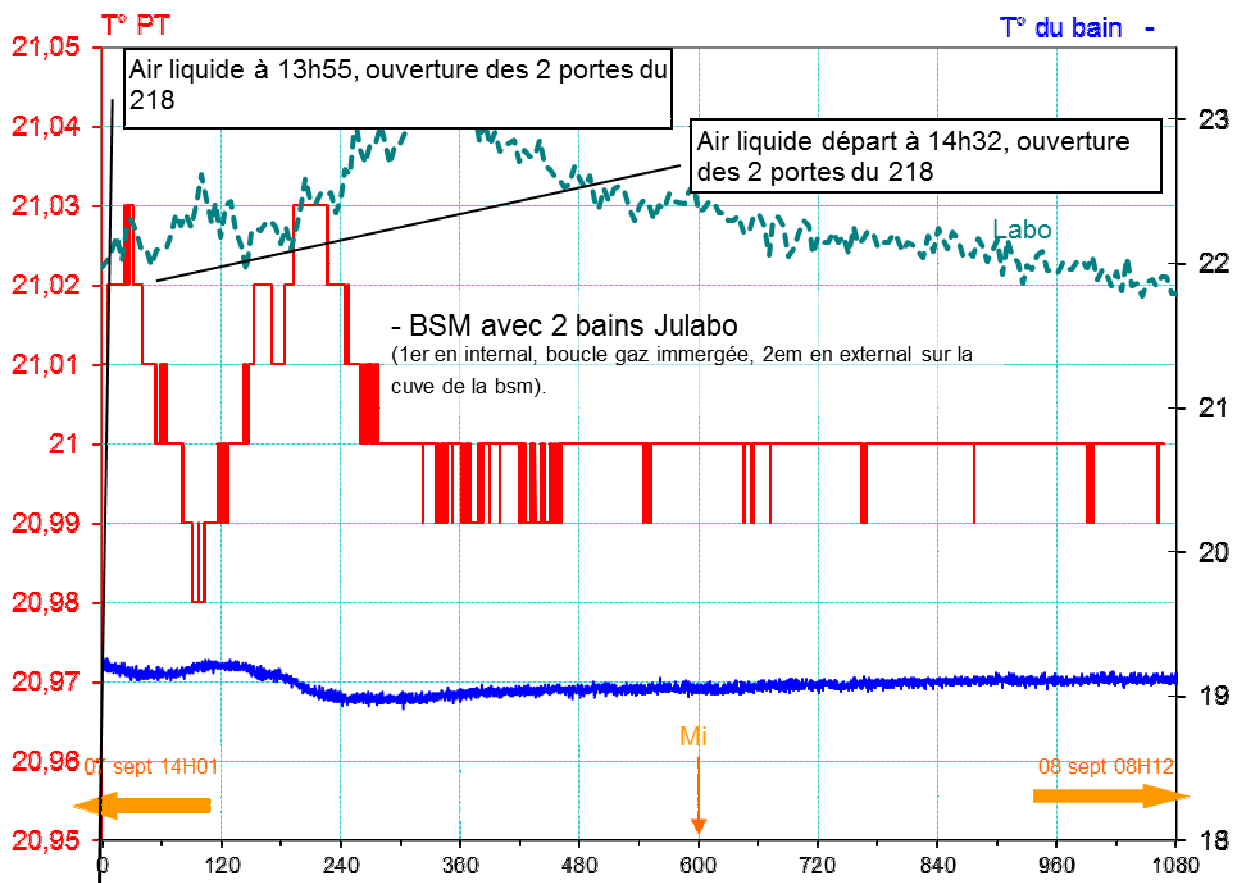


Figure 10 : Evolution de la température avec deux bains thermostatés

4.11.2 Amélioration de l'isolation thermique du système

La cuve en acier inoxydable recevant le tube à perméation ainsi que toutes les parties du système ont été isolées à l'aide de mousse, afin de limiter les points en contact avec la température ambiante.

L'enregistrement des températures (cf. figure 11) montre que la température du tube (Pt 100) est relativement stable alors que la température du laboratoire évolue. La double régulation de température associée à une bonne isolation thermique donne de bons résultats en termes de stabilité thermique. Le tube à perméation est maintenu à température constante.

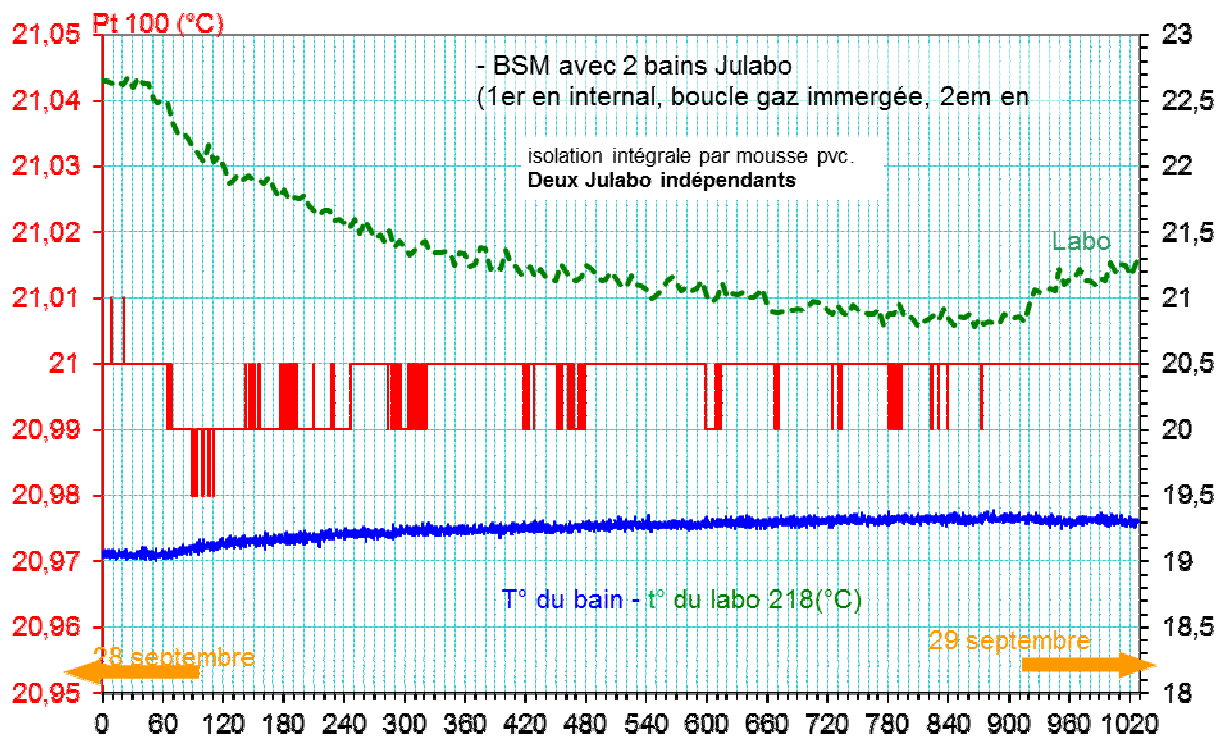


Figure 11 : Evolution de la température avec deux bains thermostatés et isolation thermique

4.12 Influence de la température sur la perte de masse

La température du tube étant maintenant bien régulée et indépendante des variations de la température du laboratoire, nous nous sommes intéressés à l'impact de celle-ci sur la détermination du taux de perméation.

La figure 12 représente la perte de masse du tube sur 2 jours avec en parallèle les températures du tube (courbe orange), du bain (courbe violette) et du laboratoire (courbe kaki).

La balance réalisant les pesées du tube dispose d'un système automatisé de masses étalons externes permettant de réaliser une correction de poussée de l'air sur les pesées « brutes ».

Le positionnement de ces masses étalons sur la balance est réalisé toutes les 30 minutes afin de compenser les dérives liées aux conditions atmosphériques (température, humidité, pression). Nous avons donc deux courbes représentant la perte de masse du tube, une avec les pesées brutes (courbe bleue) et l'autre (courbe rouge) avec les pesées corrigées.

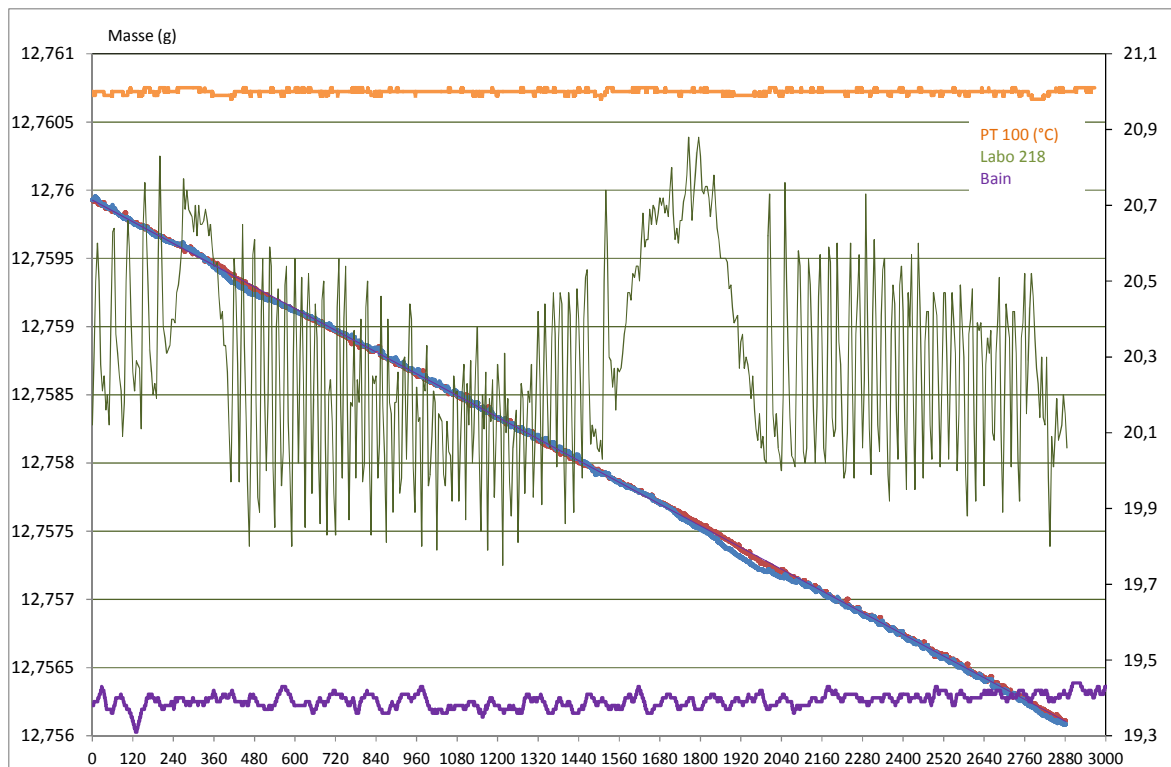


Figure 12 : Influence de la température ambiante sur la perte de masse

Les relevés de températures montrent des variations de la température du laboratoire liées à une mauvaise régulation de la climatisation. Ces variations n'ont pas d'impact sur la température du tube et donc sur son taux de perméation. La régulation de la température du système est stable et correcte comme nous l'avons évoqué précédemment.

Cependant nous observons un écart de linéarité de la perte de masse au moment où se produisent les problèmes de climatisation. Ces changements de température du laboratoire ont un impact sur les pesées même si celui-ci est en partie compensé par la correction de poussée de l'air réalisée par le système de masses étalons externes.

La balance elle-même est sensible aux variations de températures et doit donc être également isolée de ces variations.

4.13 Conclusions

Le système de balance à suspension électromagnétique (BSM) de la société Rubotherm a été réceptionné au LNE en août 2015. Ce système permet de peser un tube à perméation « in situ ». Ce dernier est maintenu à température constante et balayé par un gaz sec tout au long de sa vie, permettant ainsi d'être soumis aux mêmes conditions environnementales y compris lorsque celui-ci est pesé afin de déterminer son taux de perméation.

Cette version en acier inoxydable est mécaniquement plus stable que la version en verre, facilitant les réglages de l'alignement du système qui est garant de la qualité des pesées. Le système est très satisfaisant puisque la dérive sur la pesée d'une masse fixe pendant 7 jours est de l'ordre de 0,1 ng/min.

Ces bons résultats sont également confirmés lors de l'évaluation du taux de perméation du tube sur une période de 3 jours puisque l'incertitude sur la pente de la perte de masse du tube est inférieure à 0,1 ng/min.

Ces bons résultats sont malheureusement contrebalancés par de nombreux problèmes informatiques que nous avons rencontrés. Le système est piloté par un software développé par la société Rubotherm qui n'est malheureusement pas totalement débogué. Le système informatique « plante » régulièrement avec un écrasement des données. Malgré de nombreuses interventions des développeurs, le problème n'est toujours pas solutionné à ce jour et le système reste instable. Nous envisageons donc de développer nous-mêmes un logiciel sous Labview afin de le maîtriser et de l'adapter à nos besoins. Une alternative est de réaliser les pesées en mode manuel afin de s'affranchir du programme informatique.

Cette étude a également permis de mettre en évidence l'influence très importante de la température du laboratoire sur le système.

Une isolation thermique de la cellule recevant le tube a été nécessaire afin de limiter l'influence des variations de la température du laboratoire sur la régulation de la température du tube. Il est également envisagé de réaliser un caisson thermostaté intégrant tout le système afin de limiter l'influence de la température sur la balance elle-même (dérive, sensibilité...).

Il a été clairement mis en évidence lors de cette étude que le taux de perméation du tube de NO₂ n'était pas stable dans le temps. L'évolution du taux de perméation a été estimée à une valeur de l'ordre de 1,5 ng/jour, soit 0,1% du taux de perméation.

Il conviendra donc lors de l'utilisation du tube pour générer des concentrations de référence de NO₂, d'extrapoler le taux de perméation par rapport au jour de son utilisation.

Un travail sera également réalisé dans le cadre d'un projet européen (2017-2020) sur la possibilité de préparer des tubes à perméation plus stables dans le temps et sur la détermination des impuretés (H₂O, HNO₃) contenues dans le tube et leurs évolutions dans le temps.



direction et secrétariat du LCSQA

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