

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

**AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE  
NATIONAUX SO<sub>2</sub> ET NO<sub>2</sub>**

**MISE EN PLACE D'UNE BALANCE A SUSPENSION ELECTROMAGNETIQUE**

**Christophe Sutour**

**Réf. LNE : C524J20**

**Mai 2000**

## RESUME

Les étalons de référence nationaux développés par le LNE dans le cadre du LCSQA pour le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) font appel à la méthode de perméation en phase gazeuse.

Actuellement, ces tubes sont stockés dans un banc à perméation. Pour déterminer leurs taux de perméation, les tubes SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sont sortis chaque mois du banc et pesés à l'aide d'une balance de précision : le taux de perméation (ng/min) est donc raccordé aux grandeurs fondamentales masse et temps.

Cependant, le fait que les tubes soient pesés à 20°C, puis utilisés à 30°C sous balayage d'air sec, afin de générer des gaz étalons entraîne des problèmes et engendre des erreurs systématiques sur la détermination du taux de perméation des tubes.

Par ailleurs, les tubes de NO<sub>2</sub> semblent être très sensibles aux changements de conditions ambiantes (température, humidité). En effet, une décroissance du taux de perméation en fonction du temps a été observée : de ce fait, lors de la génération d'un mélange étalon de NO<sub>2</sub>, le taux de perméation réel est obtenu par interpolation.

Par conséquent, tous ces problèmes nous ont amenés à étudier un autre système, basé sur le principe de la suspension électromagnétique.

Une balance à suspension électromagnétique a donc été achetée à la société allemande Rubotherm. Elle a été livrée en Juillet 1999.

Les résultats montrent que le système à suspension électromagnétique est performant (incertitude de reproductibilité de l'ordre de 1 % pour un tube à perméation NO<sub>2</sub>).

Grâce à ce système, la concentration des étalons de référence SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sera plus juste, car :

- Ce système permet de quantifier le taux de perméation d'un tube dans un laps de temps relativement court contrairement à l'ancien système (3 jours au lieu d'un mois),
- Le taux de perméation du tube est déterminé en même temps que le gaz étalon est généré.

Cependant, le système est très délicat à régler et il convient encore d'optimiser les paramètres de mesures afin d'obtenir une meilleure reproductibilité.

Dans le cadre de l'étude portant sur la pureté des gaz zéro et des gaz purs, ce système sera utilisé, après optimisation des paramètres de mesures, pour effectuer des spectres de référence infrarouge de NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> afin de constituer une bibliothèque spectrale pour la quantification des impuretés à l'aide du spectrophotomètre FTIR.

Il sera ensuite utilisé en tant que référence nationale NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, en remplacement de l'ancien système (banc à perméation).

# SOMMAIRE

|   | <b>Page</b> |
|---|-------------|
| <b>1. INTRODUCTION</b>  | <b>1</b>    |
| <b>2. DESCRIPTION DE LA BALANCE A SUSPENSION ELECTROMAGNETIQUE</b>  | <b>1</b>    |
| 2.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT                                     | 2           |
| 2.2. DESCRIPTION DU LOGICIEL  | 3           |
| 2.3. AVANTAGES  | 3           |
| 2.4. INCONVENIENTS  | 3           |
| <b>3. ESSAIS EFFECTUES AVEC UN TUBE A PERMEATION NO<sub>2</sub></b> | <b>4</b>    |
| 3.1. DESCRIPTION DU TUBE A PERMEATION NO <sub>2</sub>               | 4           |
| 3.2. REGLAGE  | 4           |
| 3.3. MESURE DU TAUX DE PERMEATION                                   | 5           |

**4. CONCLUSION**

**8**

## 1. INTRODUCTION

Les étalons de référence nationaux développés par le LNE dans le cadre du LCSQA pour le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) font appel à la méthode de perméation en phase gazeuse.

Actuellement, ces tubes sont stockés dans un banc à perméation. Pour déterminer leurs taux de perméation, les tubes SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sont sortis chaque mois du banc et pesés à l'aide d'une balance de précision : le taux de perméation (ng/min) est donc rattaché aux grandeurs fondamentales masse et temps.

Cependant, le fait que les tubes soient pesés à 20°C, puis utilisés à 30°C sous balayage d'air sec, afin de générer des gaz étalons entraîne les inconvénients suivants :

- la détermination du taux de perméation du tube est entachée d'une erreur liée à la différence de température (20°C / 30°C),
- à chaque pesée, les tubes subissent des chocs thermiques et des variations d'humidité relative,
- la réaction entre le gaz contenu dans le tube et l'air ambiant peut entraîner des modifications de la surface de la membrane perméante du tube et donc des modifications du taux de perméation,
- le taux de perméation du tube calculé est une estimation différée dans le temps du taux réel,
- le tube ne peut pas être utilisé pendant les deux jours suivant la pesée, car il est nécessaire d'attendre un nouvel équilibre thermique.

Le système actuel, de part les inconvénients énumérés précédemment, engendre des erreurs systématiques sur la détermination du taux de perméation des tubes.

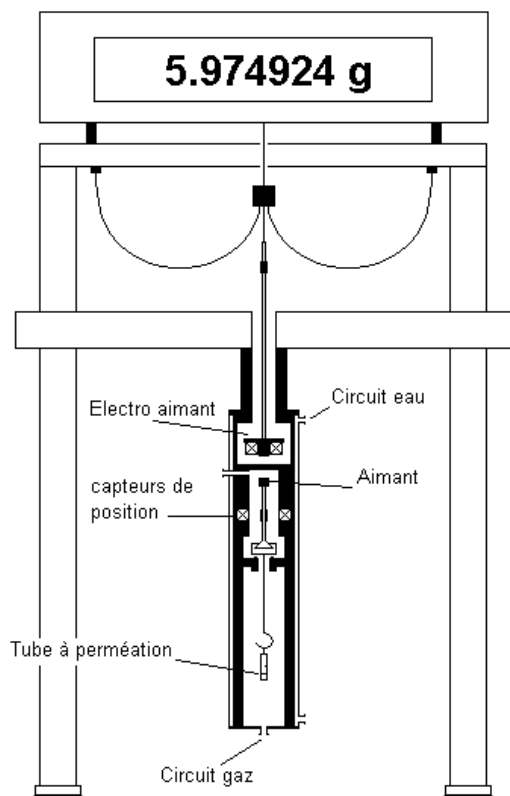
Par ailleurs, les tubes de NO<sub>2</sub> semblent être très sensibles aux changements de conditions ambiantes (température, humidité). En effet, une décroissance du taux de perméation en fonction du temps a été observée : de ce fait, lors de la génération d'un mélange étalon de NO<sub>2</sub>, le taux de perméation réel est obtenu par interpolation.

Par conséquent, tous ces problèmes nous ont amenés à étudier un autre système, basé sur le principe de la suspension électromagnétique.

Une balance à suspension électromagnétique a donc été achetée à la société allemande Rubotherm. Elle a été livrée en Juillet 1999.

## 2. DESCRIPTION DE LA BALANCE A SUSPENSION ELECTROMAGNETIQUE

Le système est constitué d'une balance Mettler AT21 d'une précision de 0,002 mg, d'une cellule en verre, d'un électro-aimant, d'un aimant, d'un système de régulation de température et d'un ensemble informatique (cf. figure 1).



*Figure 1* : Schéma de la balance à suspension électromagnétique

## 2.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Un électro-aimant est relié au plateau de la balance par son crochet inférieur. Cette partie est complètement isolée du reste du système.

L'élément à peser est relié par l'intermédiaire d'une tige métallique à un aimant permanent.

L'alimentation électrique de l'électro-aimant va générer un champs magnétique qui soulève l'aimant et donc la masse à peser vers le haut. Un système électronique assure une régulation de la force magnétique en fonction de l'information donnée par des capteurs de position afin de maintenir l'ensemble en suspension à l'intérieur de la cellule en verre sans contact avec la partie supérieure.

L'élément à peser est donc relié au plateau de la balance par l'intermédiaire de cette force et sans contact mécanique.

La balance AT21 possède deux masses étalons de série, permettant d'effectuer des étalonnages internes de la balance à tout moment.

Ces deux étalons ont été remplacés par deux couples de masses de densité différentes et dont la différence de masse est égale à la masse étalon initiale, de façon à s'affranchir des corrections induites par les variations de poussée de l'air.

## 2.2. DESCRIPTION DU LOGICIEL

Le logiciel a été développé par la société allemande Rubotherm. Il permet de piloter le système à suspension magnétique et la balance AT21.

Deux modes sont disponibles, l'un permet des commandes ponctuelles, l'autre la programmation de cycles de mesures en automatique sur des périodes pouvant aller jusqu'à plusieurs semaines.

Différents paramètres sont accessibles :

- Durée d'une mesure : c'est le temps pendant lequel l'ordinateur va moyenner les pesées, il est de l'ordre de 1 à 2 minutes.
- Temps de stabilité : c'est le temps nécessaire à la stabilisation du système avant d'effectuer la mesure.
- Fréquence du zéro : il peut aller de 1 à 500 minutes.
- Fréquence d'étalonnage de la balance AT21 : 1 à 2 fois par jour.
- Correction du zéro (O/N) : ceci permet la correction des masses par rapport à la valeur du zéro. Elle est indispensable, car le zéro de la balance dérive au cours du temps.

Le logiciel renvoie dans un fichier les données suivantes : le temps, la température, les masses et les valeurs du zéro.

Lors des essais, la perte de masse en fonction du temps est exprimée sous forme d'un graphique qui peut être sauvegardé.

## 2.3. AVANTAGES

Les avantages de ce système sont les suivants :

- la partie gaz est isolée de la partie mécanique de la balance,
- le tube à perméation reste constamment à la même température et à la même hygrométrie lors de son utilisation et lors de sa pesée,
- le gaz étalon peut être généré tout en effectuant des pesées du tube,
- la précision de la balance permet de déterminer le taux de perméation du tube sur une période plus courte (de l'ordre de trois jours au lieu d'un mois),
- la détermination du taux de perméation est plus juste de part le maintien d'une température constante.

## 2.4. INCONVENIENTS

Le système est très sensible aux courants d'air générés par la climatisation du laboratoire. Par conséquent, il est nécessaire de protéger au maximum la cellule en verre de ces fluctuations.

Il a donc été décidé de réguler cette cellule en température par une circulation d'eau provenant d'un bain thermostaté. De plus, toute la partie en verre a été isolée thermiquement à l'aide de manchons thermiques.

Grâce à ces améliorations, les fluctuations de température à l'intérieur de la cellule en verre sont de l'ordre de 0,02 °C.

Par ailleurs, le bon fonctionnement du système nécessite un alignement parfait entre l'électro-aimant et l'aimant permanent. Ce réglage s'effectue à l'aide de trois vis et est particulièrement délicat à réaliser.

### 3. ESSAIS EFFECTUES AVEC UN TUBE A PERMEATION NO<sub>2</sub>

#### Rappel :

Les premiers essais effectués sur une masse fixe (cf. rapport d'Octobre 1999/contrat ADEME) ont permis de valider le bon fonctionnement du système qui répond aux spécifications données par le fabricant (écart -type de 0,003 mg).

De nouveaux essais ont été effectués, mais cette fois-ci avec un tube à perméation NO<sub>2</sub> à la place de la masse fixe.

#### 3.1. DESCRIPTION DU TUBE A PERMEATION NO<sub>2</sub>

Un tube à perméation NO<sub>2</sub> a été acheté à la société française Calibrage afin d'effectuer des essais de quantification de taux de perméation.

Ce tube a été conçu spécialement pour cette application, car il était nécessaire d'avoir un tube avec une masse suffisamment faible pour être dans la gamme de pesée de la balance.

Par ailleurs, à cause du système de fixation du tube à la balance, le tube à perméation a dû être positionné de telle sorte que la membrane perméante soit vers le haut contrairement à son utilisation traditionnelle.

Les conséquences sont une durée de vie du tube plus courte et une perméation en phase gazeuse.

#### 3.2. REGLAGE

La mise en place du tube dans la cellule en verre a nécessité un nouveau réglage de tout le système.

En effet, il convient de régler la distance entre l'électro-aimant et l'aimant permanent qui dépend de la masse à peser.

Si la distance entre l'électro-aimant et l'aimant permanent est trop important, le tube à perméation ne pourra pas être soulevé, car la force électro-magnétique ne sera pas suffisante.

Au contraire, si l'électro-aimant est trop proche de l'aimant, le tube sera soulevé mais l'aimant viendra se coller à l'électro-aimant empêchant le retour à la position zéro.

Il convient donc d'optimiser cette distance ainsi que les réglages horizontaux et verticaux des différentes parties, car ceci conditionnera la qualité des mesures.

Tous ces réglages sont très importants mais fastidieux : il peuvent prendre plusieurs heures voire plusieurs jours.

### 3.3. MESURE DU TAUX DE PERMEATION

La température de la cellule en verre est maintenue à 21°C afin de minimiser l'influence des variations de la climatisation.

Un flux gazeux d'azote balaie le tube à un débit de 45 ml/min.

#### 3.3.1. Cycle de mesures court

Le cycle de mesure est composé d'un zéro pendant trente secondes puis de la pesée du tube pendant deux minutes.

Ce cycle est répété toute la journée afin d'obtenir suffisamment de points pour la linéarisation de la perte de masse en fonction du temps. On obtient alors une détermination du taux de perméation par jour.

Ce cycle est réitéré plusieurs jours de suite.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus.

| Date       | Taux de perméation (ng/min) |
|------------|-----------------------------|
| 29/11/99   | 1774                        |
| 30/11/99   | 1689                        |
| 01/12/99   | 1733                        |
| 02/12/99   | 1734                        |
| 08/12/99   | 1648                        |
| 10/12/99   | 1721                        |
| 11/12/99   | 1670                        |
| 13/12/99   | 1767                        |
| 15/12/99   | 1752                        |
| 16/12/99   | 1775                        |
| Moyenne    | 1727                        |
| Ecart-type | 45                          |

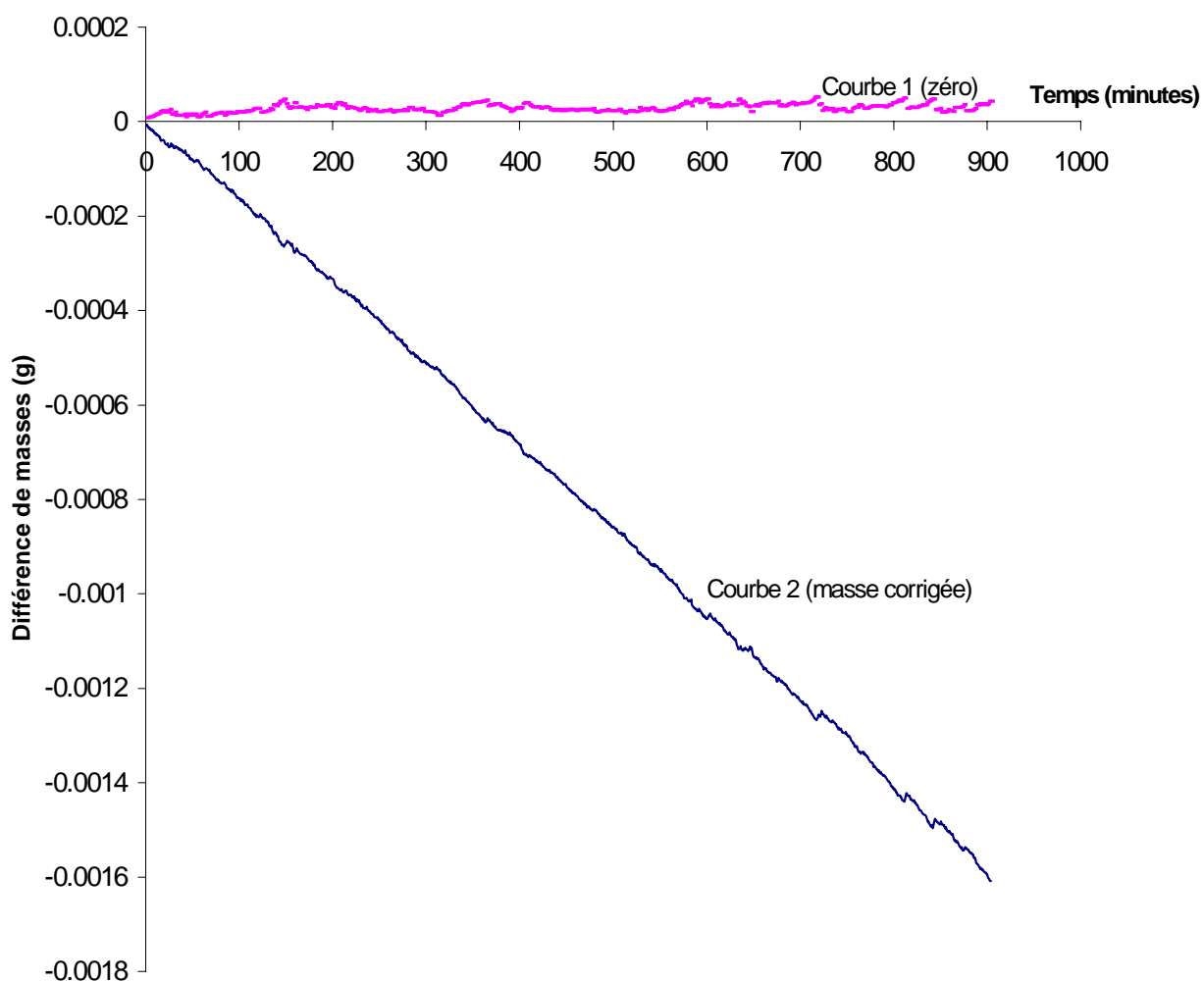
Tableau 1 : Détermination du taux de perméation du tube NO<sub>2</sub> (Calibrage) – Cycle de mesures court

Ces premiers résultats ne sont pas satisfaisants du fait de l'écart-type élevé.

Cet écart-type élevé peut s'expliquer par plusieurs phénomènes.

Le premier d'entre eux est un problème sur la base temps de l'ordinateur qui engendrait des erreurs sur la quantification du taux de perméation.

Le deuxième est illustré par le graphique ci-après représentant les mesures effectuées le 13/12/99.



Graphique 1 : Perte de masse du 13/12/1999 - Cycles de mesures court

La courbe (1) représente les valeurs du zéro en fonction du temps. On observe très clairement des dysfonctionnements se produisant lors du zéro de la balance qui sont causés par un mauvais positionnement de l'aimant permanent.

La courbe (2) représente la perte de masse corrigée du zéro en fonction du temps. On retrouve sur cette droite les mêmes fluctuations mettant en évidence le problème dû au mauvais positionnement du système lors de la phase de zéro.

De nouveaux ajustements des positions horizontales et verticales des différentes parties ont été effectués, mais ceci n'a pas conduit à une réelle diminution de l'écart-type.

Une autre hypothèse a ensuite été avancée concernant les cycles de mesures trop rapides et donc à un mauvais positionnement du système lors de la phase zéro.

Des essais ont à nouveau été effectués avec des cycles plus longs.

### 3.3.2. Cycle de mesures long

Le cycle de mesure est composé d'un zéro pendant trente secondes puis de la pesée du tube pendant cinq minutes.

Ce cycle est répété pendant trois jours afin d'obtenir suffisamment de points pour la linéarisation de la perte de masse en fonction du temps. On obtient alors une détermination du taux de perméation tous les trois jours.

Le tableau ci-après résume les résultats obtenus.

| Date       | Taux de perméation (ng/min) |
|------------|-----------------------------|
| 06/03/2000 | 1664                        |
| 09/03/2000 | 1658                        |
| 13/03/2000 | 1673                        |
| 16/03/2000 | 1657                        |
| 20/03/2000 | 1641                        |
| 23/03/2000 | 1666                        |
| 27/03/2000 | 1662                        |
| 29/03/2000 | 1661                        |

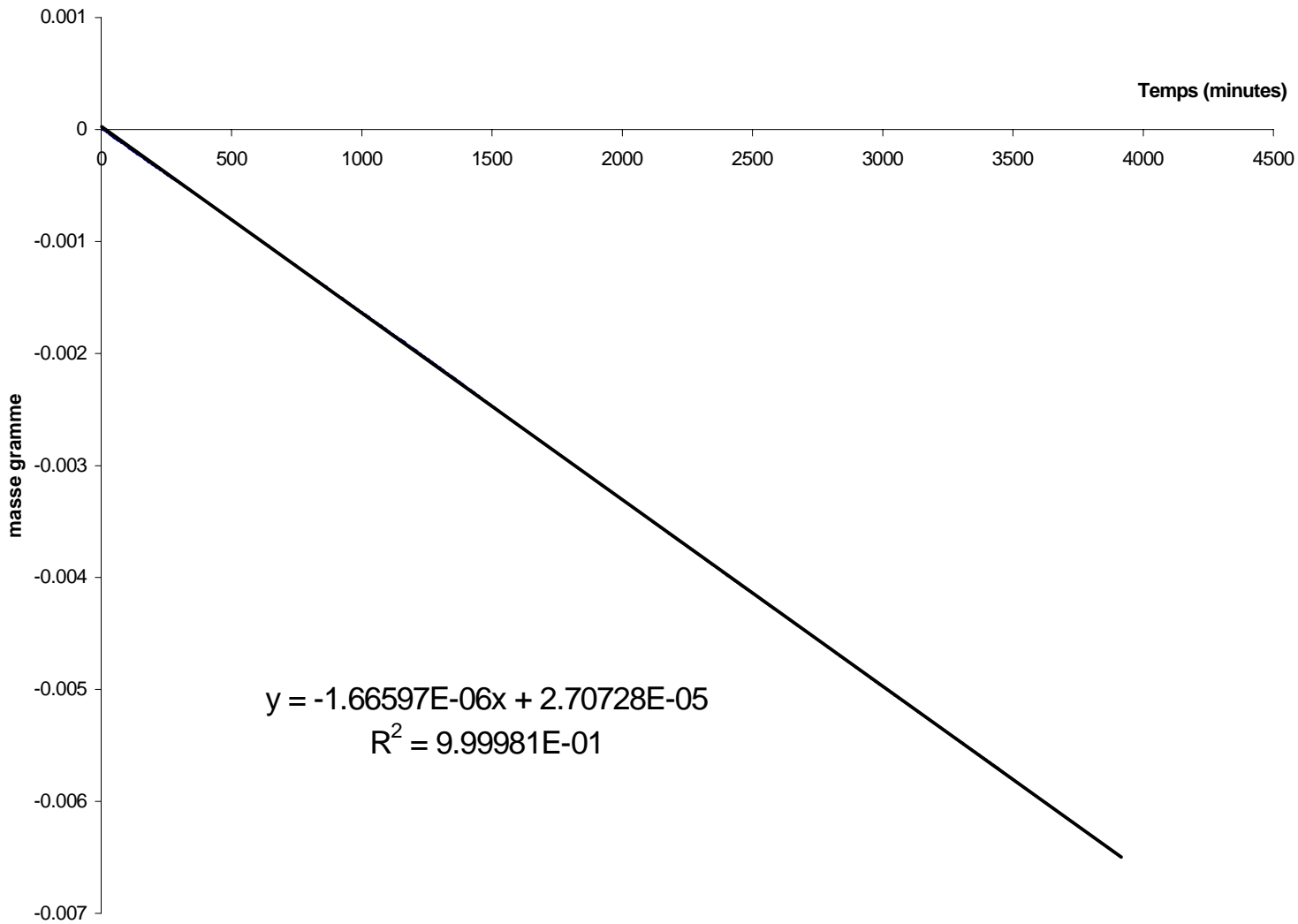
|            |      |
|------------|------|
| Moyenne    | 1660 |
| Ecart-type | 9    |

Tableau 2 : Détermination du taux de perméation du tube NO<sub>2</sub> (Calibrage) – Cycle de mesures long

Les résultats obtenus sont nettement plus satisfaisants.

Par ailleurs, la décroissance de la masse en fonction du temps est plus linéaire du fait des mesures de zéro stables.

Un exemple de perte de masse en fonction du temps est illustré ci-après.



Graphique 2 : Perte de masse en fonction du temps – Cycle de mesures long

#### 4. CONCLUSION

Les résultats montrent que le système à suspension électromagnétique est performant (incertitude de reproductibilité de l'ordre de 1 % pour un tube à perméation NO<sub>2</sub>).

Grâce à ce système, la concentration des étalons de référence SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sera plus juste, car :

- Ce système permet de quantifier le taux de perméation d'un tube dans un laps de temps relativement court contrairement à l'ancien système (3 jours au lieu d'un mois),
- Le taux de perméation du tube est déterminé en même temps que le gaz étalon est généré.

Cependant, le système est très délicat à régler et il convient encore d'optimiser les paramètres de mesures afin d'obtenir une meilleure reproductibilité.

Dans le cadre de l'étude portant sur la pureté des gaz zéro et des gaz purs, ce système sera utilisé, après optimisation des paramètres de mesures, pour effectuer des spectres de référence infrarouge de NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> afin de constituer une bibliothèque spectrale pour la quantification des impuretés à l'aide du spectrophotomètre FTIR.

Il sera ensuite utilisé en tant que référence nationale NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>, en remplacement de l'ancien système (banc à perméation).