



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude d'un dispositif portable de vérification multipoints pour la mesure de NO_2

FRANÇOIS MATHE
avec la collaboration technique de
Benoît HERBIN et Emmanuel TISON

Novembre 2005





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

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

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

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**ETUDE D'UN DISPOSITIF PORTABLE
DE VERIFICATION MULTIPOINTS
POUR LA MESURE DE NO₂**

**François MATHE
avec la collaboration technique de
Benoît HERBIN et Emmanuel TISON**

Novembre 2005

RESUME de l'étude du rapport d'activités de l'EMD 2005

Etude suivie par: François MATHE

☎ 03 27 71 26 10

ETUDE D'UN DISPOSITIF PORTABLE DE VERIFICATION MULTIPPOINTS POUR LA MESURE DU NO₂

Dans le cadre de la mise à disposition de moyens d'intercomparaison des mesures en réseau et de ses activités de laboratoire de niveau 2 en région Nord - Pas de Calais, l'EMD a acquis une certaine expérience sur la manipulation de dispositifs de transferts couramment utilisés par les réseaux. Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, la traçabilité des mesures en station est assurée par diverses options techniques, notamment au niveau des étalons de transfert entre les niveaux 2 et 3 (ex: bouteille à basse teneur, perméation ou dilution portables). Cependant, concernant le NO₂, polluant sous réglementation, la traçabilité est assurée de manière indirecte par la chaîne NO alors qu'il existe un étalon primaire en NO₂. L'étude du diluteur portable LNI type 3012 selon une approche de terrain porte sur les performances métrologiques de l'appareil (bonne répétabilité à différents niveaux de concentration, linéarité satisfaisante entre 0 et 200 ppb), en établissant les meilleures conditions d'utilisation de l'outil via une procédure spécifique.

La démonstration de l'utilisation d'un système de génération à plusieurs niveaux de concentration raccordés utilisable en laboratoire et permettant de vérifier le comportement des analyseurs en station est établie. Pour les appareils testés dans cette étude, le niveau de concentration en NO₂ n'a pas d'influence sur le taux de conversion du four de conversion du NO₂ en NO. Enfin, ces travaux sont une source d'information dans le cadre des travaux du LCSQA – LNE concernant la mise en place d'une chaîne pilote expérimentale de vérification pour le polluant NO₂.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
2. MOYENS MIS EN OEUVRE.....	1
2.1 LE DILUTEUR SONIMIX 3012-10 DE LA SOCIÉTÉ LNI	1
2.2 ANALYSEUR DE RÉFÉRENCE D'OXYDE D'AZOTE PAR CHIMILUMINESCENCE	3
3. RÉSULTATS	4
3 .1 QUALITÉ DU GAZ DE ZÉRO GÉNÉRÉ PAR LE LNI 3012	4
3.2 STABILITÉ ET JUSTESSE DU DÉBIT	7
3.3 ÉTUDE DES CARACTÉRISTIQUES MÉTROLOGIQUES DU LNI 3012	7
3.2.1 Temps de mise en oeuvre	8
3.2.2 Répétabilité.....	9
3.2.3 Linéarité	10
3.2.4 Utilisation du LNI 3012 comme dispositif de transfert.....	11
4. CONCLUSION.....	13
ANNEXE	14

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, la traçabilité des mesures en station est assurée par diverses options techniques, notamment au niveau des étalons de transfert entre les niveaux 2 et 3 (ex: bouteille à basse teneur, perméation ou dilution portables). Cependant, concernant le NO₂, polluant sous réglementation, la traçabilité est assurée de manière indirecte par la chaîne NO alors qu'il existe un étalon primaire en NO₂. Suite aux travaux 2004 du LCSQA-LNE, le LCSQA-EMD continue l'étude du diluteur portable LNI type 3012 selon une approche de terrain visant à compléter les connaissances sur les performances métrologiques de l'appareil (reproductibilité, dérives). Les meilleures conditions d'utilisation de l'outil et son comportement sur le terrain (facilité de manipulation, robustesse, fiabilité) ont été étudiés et une procédure d'utilisation spécifique a été établie.

L'objectif ultime est l'utilisation de systèmes de génération à plusieurs niveaux de concentration raccordés permettant de vérifier le comportement des analyseurs en station, notamment si le niveau de concentration en NO₂ a une influence sur le taux de conversion du four de conversion du NO₂ en NO. Enfin, ces travaux seront une source d'information dans le cadre des travaux du LCSQA – LNE concernant la mise en place d'une chaîne pilote expérimentale de vérification pour le polluant NO₂.

2. MOYENS MIS EN OEUVRE

Dans le cadre de la mise à disposition de moyens d'intercomparaison des mesures en réseau et de ses activités de laboratoire de niveau 2 en région Nord - Pas de Calais, l'EMD a acquis une certaine expérience sur la manipulation de dispositifs de transferts couramment utilisés par les réseaux (ex: bouteille basse teneur, valise à perméation ou générateur d'ozone portables) et sur l'étude de leur comportement sur le terrain (cf. rapport d'activité LCSQA - EMD de 1998 «Etude de nouveaux générateurs d'ozone portables: TEI modèle 165 et LNI 3001A» et 2001 «Etude de la valise Aircal 2000 à perméation portable Calibrage»).

2.1 LE DILUTEUR SONIMIX 3012-10 DE LA SOCIÉTÉ LNI

Le Diluteur de gaz portable SONIMIX 3012-10 à 10 points avec Titration en Phase Gazeuse et Générateur d'Air Zéro autorégénérable est un appareil destiné aux opérations d'étalonnage et de vérification de linéarité en 10 points des analyseurs classiques de la surveillance de qualité de l'Air tels que SO₂, H₂S, HCnm, BTX, CO, NO/NO₂, NH₃ et O₃. Cet appareil est commercialisé par la société suisse LNI.

Le SONIMIX 3012-10 est composé de 4 parties physiques principales (cf. figure 1):

- Un compresseur avec filtres autorégénérables pour l'humidité et les polluants classiques.
- Un diluteur binaire à 10 points équidistants.
- Une carte de contrôle à microprocesseur, un écran de 2 x 20 caractères électroluminescents avec clavier et une alimentation stabilisée.

Le SONIMIX 3012-10 se présente sous forme d'un appareil unique en boîtier d'alliage léger et conforme aux normes électriques et électromagnétiques, transportable par une poignée fixée sur les côtés.

La face avant est composée :

- du clavier à 18 touches.
- de l'écran à deux lignes de 20 caractères.
- de l'interrupteur général 230V.
- de la Sortie Mélange.

La face arrière est composée :

- d'une entrée Gaz Constituant.
- d'une sortie purge gaz constituant.
- d'une sortie purge automatique d'eau de condensation.
- d'un ventilateur.
- d'une prise 230V avec fusibles.
- d'une connexion pour la télécommande RS 232.

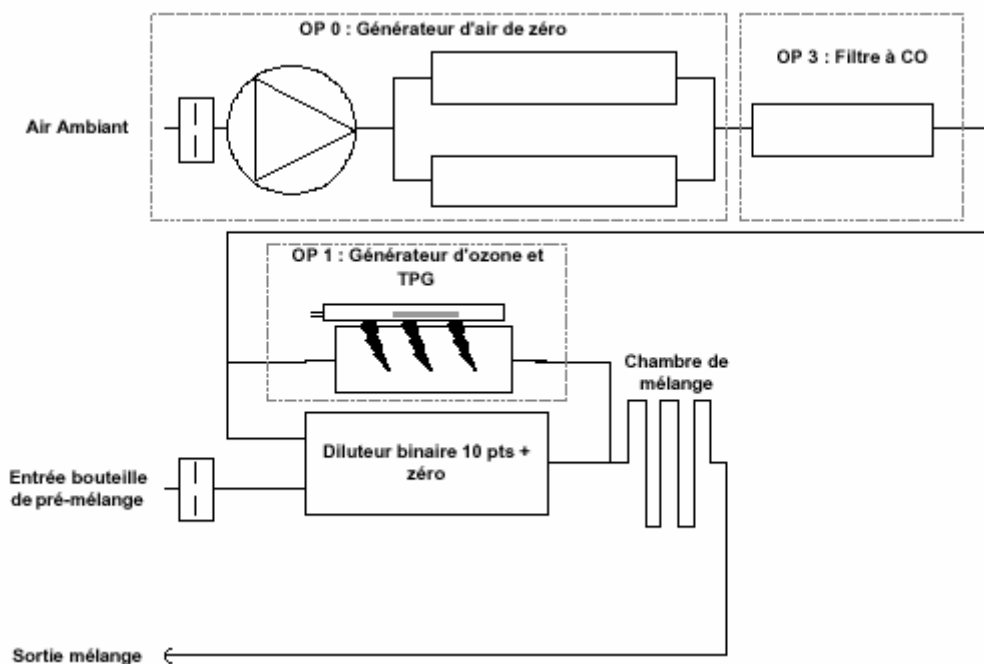
Figure 1 : vue d'ensemble du diluteur portable LNI 3012-10



Le générateur d'air de zéro du SONIMIX 3012 comprend un compresseur, une purge automatique (coalesceur), un ensemble de vannes EV0 à EV9, 2 filtres de tamis moléculaire, 4 filtres de charbons actifs, un catalyseur à chaud et un régulateur de pression.

Le schéma fluidique du diluteur se compose de deux lignes, la ligne AIR et la ligne Constituant (cf. figure 2):

Figure 2 : vue d'ensemble du diluteur portable LNI 3012-10



- Un régulateur de pression mécanique à haute stabilité RP2 réglé à 1500 mbar relatif avec prise de pression de sortie PP2 (ligne Air), précédé d'un pressostat PS2.
- Un régulateur de pression mécanique à haute stabilité RP1 réglé à 1500 mbar relatif avec prise de pression de sortie PP1 (ligne constituant), précédé d'un pressostat PS1.
- 2 buses soniques BS1 et BS2 de 15 Nml/min et 6 Nml/min nominal.
- 4 électrovannes 2/2 NF (Normalement fermée) EV15

Le programme du diluteur comporte différents groupes de fonctions ou menus :

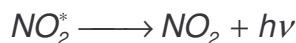
- GENERATION: permet de générer les différentes concentrations.
- PARAMETRISATION: permet d'introduire la concentration des bouteilles, le canal de dilution, le gaz à diluer, les unités de travail...
- CARACTERISTIQUES: informe sur le No de série, version du soft...
- TABLEAU DE BORD: permet de consulter les paramètres physiques du calibreur.
- SUPER-REGENERATION: permet de régénérer le générateur d'air de zéro.

2.2 ANALYSEUR DE RÉFÉRENCE D'OXYDE D'AZOTE PAR CHIMILUMINESCENCE

L'analyseur utilisé dans le cadre de cette étude est un appareil de marque TEI modèle 42C. Son principe de fonctionnement est le suivant :

La luminescence est une caractéristique propre à de nombreuses substances d'émettre de la lumière sous l'effet d'une excitation. Ce phénomène prend le nom de chimiluminescence lorsqu'il est provoqué par des réactions chimiques.

Dans le cas du monoxyde d'azote, la méthode de chimiluminescence est basée sur les réactions suivantes :



Au cours de ces réactions, les molécules de NO sont oxydées et les molécules de NO_2^* ainsi formées passent d'abord par un état excité puis libèrent une énergie lumineuse centrée dans le proche infrarouge (environ 1200 nm).

Le mélange gazeux à analyser est prélevé à débit constant et traverse un filtre d'entrée destiné à éviter l'encrassement du dispositif de mesure. L'échantillon est alors introduit dans une chambre de réaction et mis en présence d'ozone. L'intensité de la lumière émise au cours de la réaction chimique est proportionnelle au débit moléculaire de NO dans l'échantillon. Cette lumière est filtrée par un filtre optique sélectif, puis convertie en signal électrique par un tube photomultiplicateur.

La mesure de NO_2 est effectuée en réduisant NO_2 présent dans le mélange gazeux en NO par passage dans un convertisseur catalytique au molybdène (Mo) avant introduction dans la chambre de réaction. La réduction de NO_2 en NO s'écrit :



La mesure obtenue est alors celle de NO_x , et la valeur lue sur l'analyseur de NO_2 peut être calculée par différence entre la concentration en NO_x et celle en NO déterminée par introduction directe du mélange gazeux dans la chambre de réaction.

3. RÉSULTATS

L'étude effectuée porte sur la dilution du gaz NO_2 à plusieurs niveaux de concentrations à l'aide d'un dispositif portable. Cette dilution est effectuée à partir d'une bouteille haute concentration de NO_2 dans le diazote, à une concentration voisine de 40 ppm. La dilution du NO_2 permet de vérifier l'étalonnage de la voie NO_x des analyseurs de NO et NO_x sur les stations de mesures et le rendement des fours de conversion du NO_2 en NO nécessaires pour la mesure du NO_2 . Les caractéristiques générales et métrologiques du diluteur SONIMIX 3012 de la société LNI appliqué à la dilution du NO_2 ont été abordées: qualité du gaz de zéro (caractéristiques physiques et chimiques), le temps de réponse, la stabilité du débit de sortie, la linéarité, la reproductibilité et la répétabilité du diluteur et l'optimisation de la mise en œuvre pour une utilisation en station de mesure de la qualité de l'air.

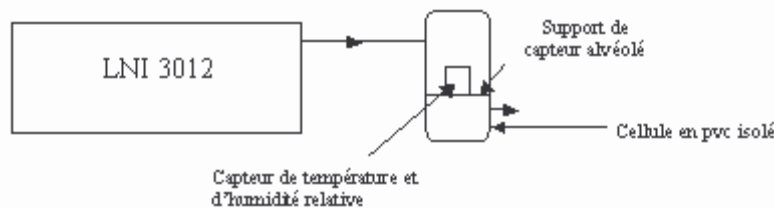
3.1 QUALITÉ DU GAZ DE ZÉRO GÉNÉRÉ PAR LE LNI 3012

Les tests sur l'air de zéro ont porté :

- Sur les caractéristiques physiques du gaz de zéro (température et humidité relative)
- sur les teneurs résiduelles en NO_2 , NO , SO_2 et O_3
- sur les teneurs résiduelles en 22 COV (8 lourds et 14 légers).

Concernant la température et l'humidité relative du gaz de zéro généré par le LNI 3012, 2 tests ont été effectués : 1 en laboratoire (lieu où l'appareil sera étalonné) et 1 en extérieur (cadre d'utilisation classique). Le montage utilisé est décrit par la figure 3:

Figure 3: Dispositif d'étude de la température et humidité ambiante du gaz de zéro généré par le LNI 3012



Ce montage est conditionné pendant une heure pour avoir une stabilité de la température et de l'humidité à l'intérieur du tube. Le capteur relève une mesure de la température et de l'humidité toutes les 30 secondes. Le diluteur est mis en mode « génération air de zéro » en continu pendant toute la manipulation

Les figures 4 et 5 montrent les résultats obtenus en laboratoire :

Figure 4: Variation de la température du gaz de zéro généré par le LNI 3012 en laboratoire

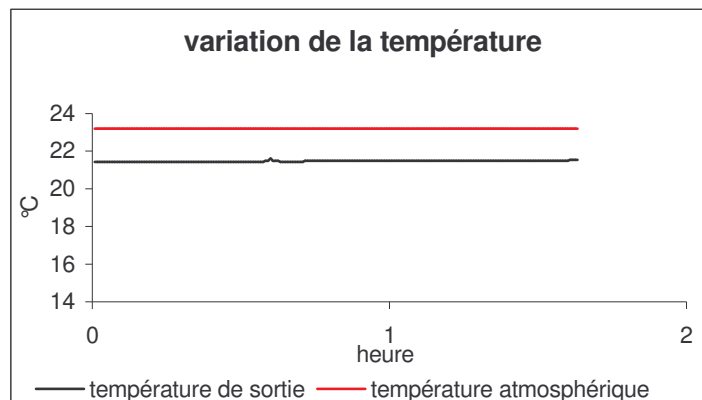
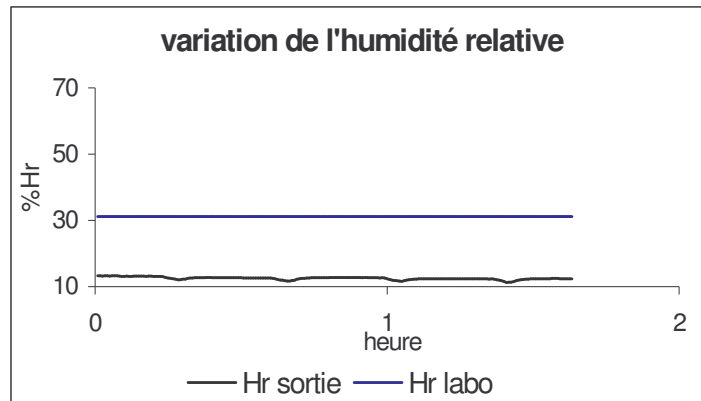


Figure 5: Variation de l'humidité relative du gaz de zéro généré par le LNI 3012 en laboratoire



Ces mesures ont été effectuées sur 1h sous les conditions ambiantes suivantes:

$T_{\text{labo}} = 23,2^{\circ}\text{C}$

HR = 31,2%

$P_{\text{amb}} = 1010 \text{ HPa}$

Les figures 6 et 7 montrent les résultats obtenus à l'extérieur du laboratoire. Ces mesures ont été effectuées sur une durée totale de 3h. Sur ce laps de temps, la température ambiante extérieure a varié de $14,8^{\circ}\text{C}$ à $19,4^{\circ}\text{C}$ et l'humidité relative de 62 à 52% avec $P_{\text{amb}} = 1004 \text{ HPa}$

Figure 6: Variation de la température du gaz de zéro généré par le LNI 3012 à l'extérieur

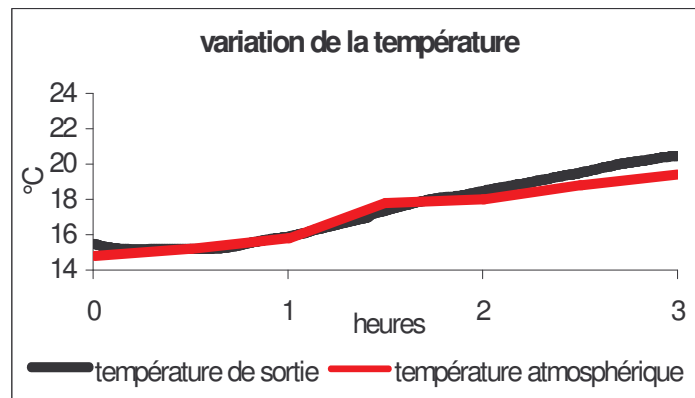
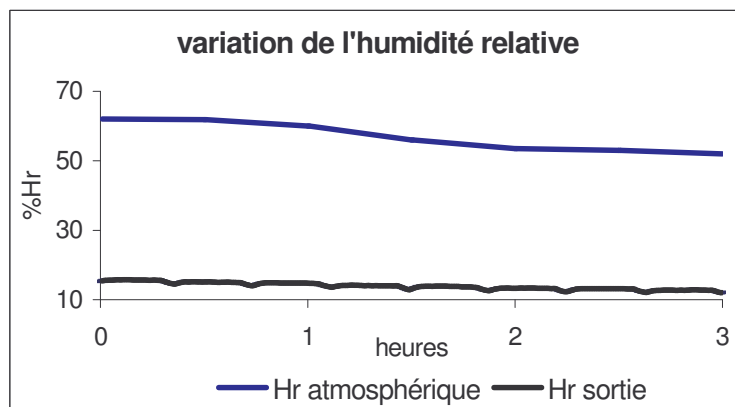


Figure 5: Variation de l'humidité relative du gaz de zéro généré par le LNI 3012 à l'extérieur



En conclusion, l'air zéro produit par le diluteur LNI 3012 est un air sec (<15% d'humidité relative) dont la température est conditionnée par les conditions ambiantes (la température sera stable en milieu climatisé et suivra les fluctuations ambiantes en milieu non contrôlé).

Concernant le contrôle de la pureté du gaz de zéro, les mesures ont été faites après 60 min de génération d'air de zéro. Les tableaux I à III rassemblent les résultats obtenus:

Tableau I : teneurs en polluants inorganiques

Polluant	Teneur mesurée (ppb)
NO/NOx	< 1
SO ₂	< 1
O ₃	0

Tableau II : teneurs en polluants organiques (lourds)

Composés lourds	concentration (ppb)
2-méthylpentane	< 0,01
3-méthylpentane	< 0,01
Hex-1-ène	< 0,01
n-hexane	< 0,01
Benzène	0,03
3,3-diméthylpentane	< 0,01
Toluène	< 0,01
o-xylène	< 0,01

Tableau III: teneurs en polluants organiques (légers)

Composés lourds	concentration (ppb)	Composés lourds	concentration (ppb)
Ethane	2	But-1-ène	< 0,01
Ethylène	0,3	Isobutène	0,04
Propane	1,3	Cis-but-2-ène	< 0,01
Propène	0,3	Isopentane	0,02
Acétylène	0,3	n-pentane	< 0,01
Isobutane	0,4	Propyne	0,02
n-butane	1,3	Isoprène	0,01
Trans-but-2-ène	< 0,01		

En conclusion, l'air de zéro délivré par le diluteur 3012 est exempt de polluants.

3.2 STABILITÉ ET JUSTESSE DU DÉBIT

La stabilité et la justesse du débit ont été étudiées en mode génération d'air de zéro et en mode de dilution à l'aide d'un débit mètre DRYCAL de référence (débit mesuré au bout de 10 minutes avec arrêt entre chaque mesure). Le tableau IV rassemble les résultats obtenus:

Tableau IV: Mesure de débit en sortie du LNI 3012

Débit mesuré (ml/min)	Débit mesuré corrigé dans les conditions normales (ml/min)	écart entre débit mesuré corrigé -et consigne diluteur 3L/min (%)
2884	2918	2,73
2877	2911	2,97
2880	2914	2,87
2877	2912	2,93
2885	2919	2,70
2884	2918	2,73
2885	2919	2,70
2885	2918	2,73
2884	2918	2,73
2885	2919	2,70

Moyenne ± écart type	2883 ± 3,3 mL/min	2917 ± 3,1 mL/min	2,78 ± 0,10%
----------------------	-------------------	-------------------	--------------

L'augmentation du temps d'attente avant relevé ne modifie pas les résultats : les mesures faites au bout de 20 minutes de fonctionnement confirment les résultats obtenus, à savoir un débit stable (RSD de l'ordre de 0,1%) et avec un léger décalage entre consigne et valeur réelle (inférieur à 3%).

3.3 ETUDE DES CARACTÉRISTIQUES MÉTROLOGIQUES DU LNI 3012

Le diluteur LNI 3012 est destiné à un usage sur le terrain, nous avons donc recherché la configuration technique la plus adaptée pour répondre à un critère de rapidité de mise en œuvre préalablement fixé: ce critère est une stabilité de génération à ± 2 ppb au bout de 20 minutes compte tenu de la spécificité du NO₂.

Les caractéristiques de haute concentration en NO₂ étant fixes (bouteille à environ 40 ppm de NO₂ dans le diazote), nous avons adopté la configuration suivante :

- Utilisation de l'inox pour la ligne d'échantillonnage entre le diluteur et l'analyseur
- Ligne de connexion à l'analyseur de diamètre 1/8" de longueur la plus faible possible
- Purge de l'ensemble (diluteur + ligne de connexion) au diazote pendant 2 heures. Cette purge effectuée au montage initial du diluteur est destinée à éviter toute trace d'humidité dans les circuits. Ce traitement initial n'est plus nécessaire lors des utilisations ultérieures, sous réserve de laisser l'ensemble monté (diluteur relié à l'analyseur, bouteille haute concentration avec son mano-détendeur sous pression). En cas de démontage, des bouchons sont placés sur l'ensemble des tuyaux démontés.
- Conditionnement du diluteur par génération du plus haut niveau de concentration accessible pendant 1 heure avant chaque test.

Toutes les mesures ont été effectuées sur un analyseur TEI 42C en appliquant la procédure décrite en annexe.

3.2.1 Temps de mise en oeuvre

Le temps de mise en oeuvre à 90% représente le temps mis par l'analyseur à arriver à 90% de sa valeur finale à partir d'un temps t de mise en génération du LNI 3012. De même, le temps de mise en oeuvre à 10% représente le temps mis par l'analyseur à revenir à 10% de la concentration maximum à partir d'un temps t où commence la génération d'air zéro par le diluteur. Le temps de mise en oeuvre est mesuré par chronomètre.

Différentes concentrations ont été générées, permettant d'apprécier la variabilité des temps de mise en oeuvre.

Les concentrations générées ont été faites aléatoirement puis en diminuant le niveau de concentration générée. Les tableaux V et VI rassemble les résultats obtenus :

Tableau V: Mesure de temps de mise en oeuvre lors de l'utilisation du LNI 3012 (mode aléatoire)

Niveau de concentration en NO ₂ (ppb)	temps de mise en oeuvre à 90% (s)	temps de mise en oeuvre à 10% (s)
~ 200	76	55
~ 160	37	37
~ 80	46	51
~ 160	40	40
~ 120	120	32
~ 200	34	85
~ 120	37	35
~ 80	47	31
~ 200	38	84
~ 160	56	32
~ 80	38	30
~ 120	51	57
Moyenne ± écart-type (s)	52 ± 25	47 ± 20

Tableau VI: Mesure de temps de mise en oeuvre lors de l'utilisation du LNI 3012 (mode décroissant)

Niveau de concentration en NO ₂ (ppb)	temps de mise en oeuvre à 90% (s)	temps de mise en oeuvre à 10% (s)
~ 200	33	49
	38	90
	93	66
~ 160	46	48
	31	50
	68	48
~ 120	95	39
	48	38
	60	69
~ 80	58	58
	58	48
	40	59
Moyenne ± écart-type (s)	56 ± 21	56 ± 15

En conclusion, le temps de mise en oeuvre à 90% (génération de gaz) montre un certaine variabilité mais n'excède pas 2 minutes. Le temps de mise en oeuvre à 10% (arrêt de la génération) apparaît plus court et n'excède pas 90s .

3.2.2 Répétabilité

La répétabilité de génération en NO_2 du LNI 3012 a été étudiée de la manière suivante: Pour un niveau de concentration donné, 10 mesures avec retour à zéro pendant 5 minutes entre chaque mesure pour assurer l'indépendance entre les mesures. La mesure est relevée au bout de 20 minutes. Les niveaux de concentration ont été testés de manière aléatoire. Une répétabilité au niveau zéro a été faite pour les concentrations de 100 et 200 ppb en relevant la valeur lors du retour à zéro entre 2 générations (dans ce cas, la mesure au niveau zéro est relevée au bout de 10 minutes)

La figure 6 montre le type de profil de mesure observable et le tableau VII rassemble les résultats obtenus:

Figure 6: Principe de l'étude de la répétabilité de la génération du LNI 3012 (mode décroissant)

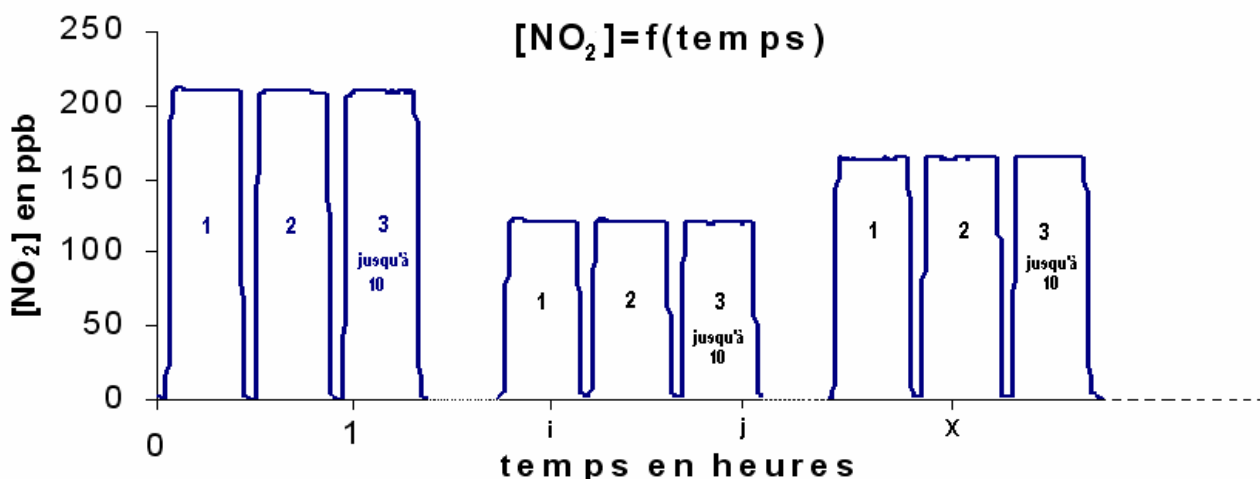


Tableau VII: Résultats de répétabilité

Niveau de concentration en NO_2 (ppb)	Moyenne \pm écart-type (ppb)		
	NO	NO_x	NO_2
0 (100 ppb)	$0,5 \pm 0,10$	$1,7 \pm 0,50$	$1,2 \pm 0,59$
0 (200 ppb)	$0,4 \pm 0,09$	$2,6 \pm 0,15$	$2,2 \pm 0,21$
60	$0,7 \pm 0,10$	$60,0 \pm 0,72$	$59,3 \pm 0,80$
100	$0,7 \pm 0,05$	$99,1 \pm 0,38$	$98,5 \pm 0,40$
140	$1,2 \pm 0,03$	$137,5 \pm 0,85$	$136,3 \pm 0,87$
200	$2,3 \pm 0,12$	$198,1 \pm 0,58$	$195,8 \pm 0,57$

Le diluteur LNI 3012 montre une bonne répétabilité de génération. La répétabilité de génération semble optimale pour les points de dilution supérieurs ou égaux à 100 ppb ($\text{RSD} < 1\%$ pour les voies NO_x et NO_2). L'appareil présente un bruit de fond résiduel en oxydes d'azote lors de la génération de gaz de zéro à la suite de génération de gaz étalon (de l'ordre de 1% de la concentration générée en NO_2).

3.2.3 Linéarité

L'objectif est de contrôler la linéarité de la dilution du LNI 3012 (qui intègre le défaut de linéarité de l'analyseur de référence qui est cependant négligeable d'après l'expérience). La linéarité a été étudiée en comparant les valeurs lues sur l'analyseur de référence (étalonné au préalable à 200 ppb sur les voies NO et NO_x à l'aide d'un étalon de transfert raccordé) avec les valeurs calculées par le diluteur LNI 3012 en fonction des caractéristiques du mélange à haute concentration (valeur du fournisseur, gaz de fond diazote) et du diluteur (valeurs de débit des buses soniques établies par le fournisseur). Les figures 7 et 8 montrent les résultats obtenus:

Figure 7: Etude de la linéarité de la génération du LNI 3012 (voie NO₂)

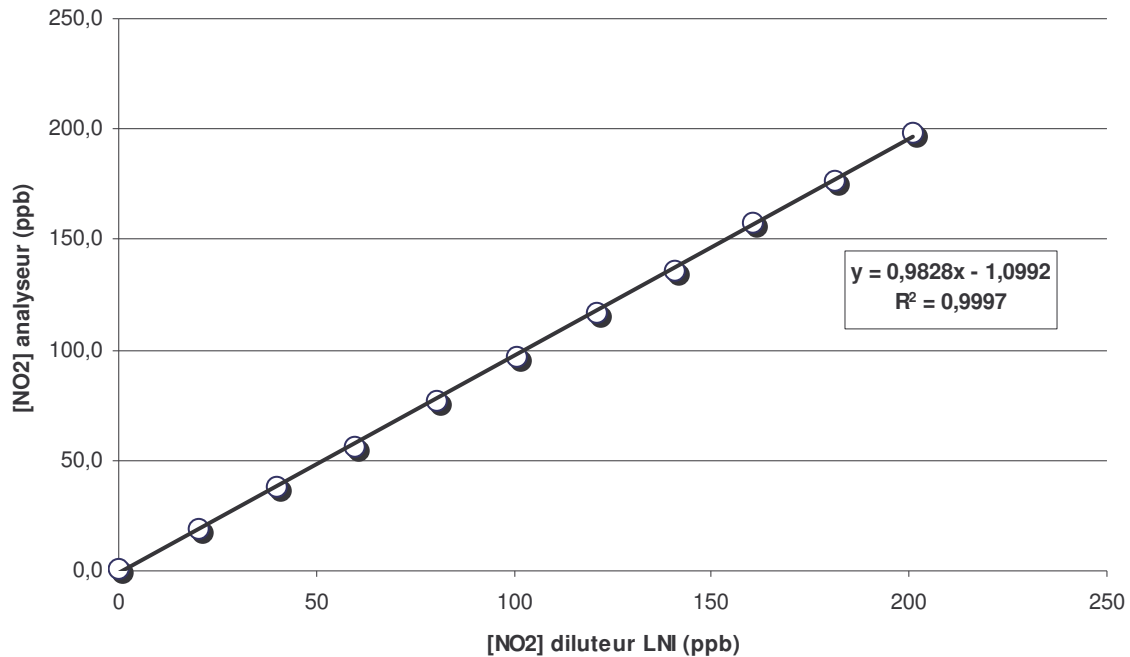
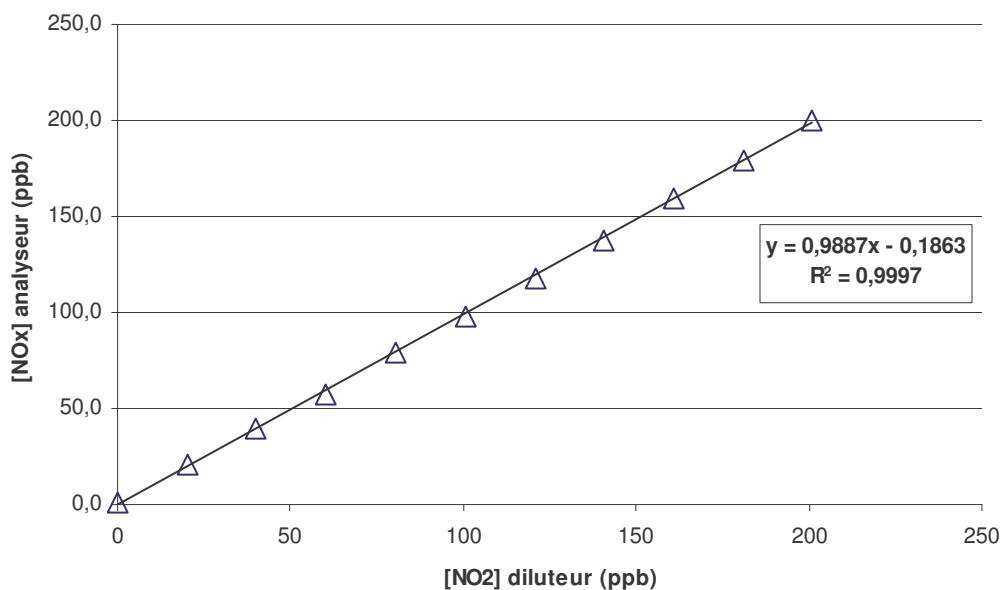


Figure 8: Etude de la linéarité de la génération du LNI 3012 (voie NO_x)



Le LNI 3012 montre une linéarité satisfaisante dans le cadre d'une dilution de mélange à haute concentration (~ 40 ppm) de NO₂ dans N₂. (pente > 0,98, coefficient de corrélation > 0,9995)

3.2.4 Utilisation du LNI 3012 comme dispositif de transfert

L'objectif de ce test est de simuler une utilisation du LNI 3012 comme dispositif de transfert en NO_2 en multipoints, de manière à vérifier le taux de conversion du four d'un analyseur X par rapport aux valeurs de concentration assignées au diluteur à l'aide de notre analyseur de référence. Dans un analyseur par chimiluminescence IR, la mesure de NO_2 est indirecte car la mesure est effectuée après que le NO_2 dans l'échantillon a été chimiquement réduit en NO sur un convertisseur à haute température (en général à plus de 320°C). Ce paramètre n'est généralement contrôlée par les AASQA qu'à un niveau de concentration sur site (en général proche de la concentration d'étalonnage en voies NO et NO_x).

Le test s'est donc déroulé en 2 phases sur une journée de la manière suivante :

Phase n°1 (matin) :

- Etalonnage de l'analyseur de référence (TEI modèle 42C) avec un étalon de transfert raccordé à 200 ppb et un étalon de référence en zéro (air de qualité N57)
- Vérification du taux de conversion du four de l'analyseur par TPG à 200 ppb (> 99%)
- Mise en œuvre du diluteur LNI 3012 à l'aide de la procédure spécifique pour raccordement en 5 points (0 – 60 – 100 – 140 – 200 ppb) pour une durée totale de 2h.
- Arrêt et démontage du diluteur

Phase n°2 (après-midi) :

- Montage du diluteur et mise en œuvre du diluteur LNI 3012 à l'aide de la procédure spécifique
- Etalonnage de l'analyseur de comparaison (TEI modèle 42C situé dans un autre laboratoire du Département Chimie & Environnement) avec un étalon de transfert raccordé à 200 ppb et un étalon de référence en zéro (air de qualité N57)
- Mise en œuvre du diluteur LNI 3012 à l'aide de la procédure spécifique pour lecture en 5 points (0 – 60 – 100 – 140 – 200 ppb) pour une durée totale de 2h.
- Arrêt et démontage du diluteur

Le tableau VIII et la figure 9 résument les résultats obtenus:

Tableau VII: Vérification du taux de conversion sur un analyseur de test

$[\text{NO}_2]_{\text{LNI 3012}} \pm \text{incertitude}$ (ppb)	$[\text{NO}_2]$ lue sur l'analyseur de test (ppb)	Taux de conversion (%)
1,8 ± 1,5	1,0	ND
55,5 ± 3,3	55,1	99,3
93,7 ± 3,8	94,1	100,4
132,0 ± 4,6	131,0	99,2
191,4 ± 5,0	189,1	98,8

Le rendement du four est calculé directement par le rapport (valeur lue / valeur de référence) exprimé en %.

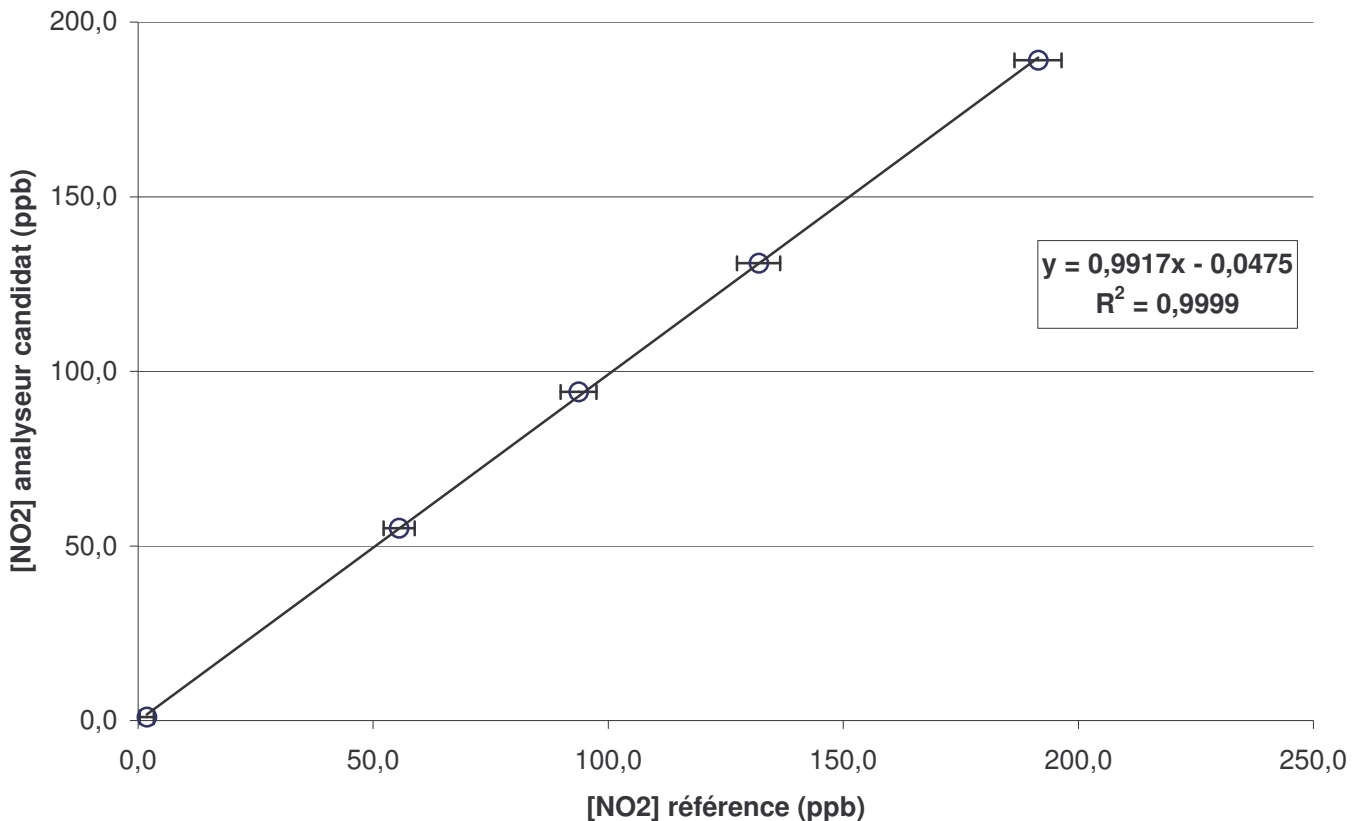
L'incertitude sur la concentration en NO_2 générée par le diluteur LNI 3012 peut être estimée. Elle dépend des incertitudes sur :

- la concentration des gaz d'étalonnage pour l'analyseur de référence (zéro, point d'échelle)
- la répétabilité en NO et NO_x de l'analyseur de référence sur les gaz d'étalonnage et sur le diluteur LNI 3012
- le taux de conversion du four et la linéarité de l'analyseur de référence

Dans la mesure où il s'agit de vérifier que la valeur lue sur l'analyseur de test est dans l'intervalle d'incertitude de chaque concentration testée, de façon à avoir un intervalle le plus faible possible, l'incertitude est seulement estimée avec les hypothèses suivantes:

- pas de covariance entre les mesures NO et NOx de l'analyseur de référence,
- utilisation indépendante des variances de répétabilité sur les mesures des voies NO et NOx de l'analyseur de référence,
- répétabilité du taux de conversion du four estimée à $\pm 1\%$ pour un niveau de concentration de 200 ppb en NO₂
- défaut de linéarité maximum évalué à 2,5 ppb (entre 0 et 400 ppb)

Figure 8: Courbe de réponse en NO₂ d'un analyseur de comparaison sur le diluteur LNI 3012



La valeur relevée sur l'analyseur de comparaison est incluse dans l'intervalle d'incertitude estimée de la valeur assignée au diluteur LNI 3012 pour tous les niveaux de concentration testés. Compte tenu de la sensibilité de la méthode de mesure par chimiluminescence IR, la valeur du taux de conversion peut être considéré comme constante sur l'ensemble des niveaux contrôlés ($99,4 \pm 0,71\%$)

La manipulation de contrôle de taux de conversion d'un analyseur d'oxydes d'azote est donc possible avec le diluteur LNI 3012, sous réserve du respect de la procédure d'utilisation spécifique développée par le LCSQA – EMD. Dans le cadre de cette étude et pour les matériels testés, le rendement du four convertisseur de l'analyseur de NO/NOx est constant entre 0 et 200 ppb. Ce constat mériterait d'être confirmé sur d'autres marques et types d'appareils. Il est cependant clair que cette manipulation est délicate à mettre en œuvre sur site et serait plus pratique à utiliser dans le cadre de la réception métrologique des appareils de mesure.

4. CONCLUSION

Le diluteur LNI SONIMIX 3012 est un appareil complet et facile à utiliser. Ces capacités en tant que source directe de NO_2 à faible concentration (génération de gaz répétable et linéaire, source autonome d'air de zéro, facilité de raccordement en multi-points à une référence externe) correspondent bien à une utilisation comme étalon.

Sous réserve de respecter les conditions opératoires requises écrites dans la procédure d'utilisation, il est répétable et linéaire avec un temps de mise en oeuvre relativement court (de l'ordre de 20 minutes après purge). Dans la mesure où le principe de génération est une dilution directe de NO_2 ne nécessitant pas par exemple une source d'ozone comme pour les systèmes par TPG, il ne présente pas de difficultés majeures pour sa mise en oeuvre pour les opérations de vérification des analyseurs de NO/NO_x (par exemple dans le cadre de la réception métrologique d'appareils), voire comme étalon de référence spécifique pour le polluant NO_2 .

Des précautions d'utilisation sont cependant à respecter (conditionnement initial pour éliminer toute trace d'humidité, purge du circuit à un niveau élevé de NO_2 avant toute utilisation). Ces servitudes d'utilisation semblent destiner l'appareil à une utilisation en laboratoire. Cependant, la manipulation de contrôle de taux de conversion d'un analyseur d'oxydes d'azote est possible avec le diluteur LNI 3012, sous réserve du respect de la procédure d'utilisation spécifique développée par le LCSQA – EMD. Dans le cadre de cette étude et pour les matériels testés, le rendement du four convertisseur de l'analyseur de NO/NO_x est indépendant du niveau de concentration mesuré (entre 0 et 200 ppb).

Il reste enfin à étudier ses performances à moyen terme lors d'une utilisation en tant qu'étalon de transfert dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (étalon de transfert entre niveau 1 et niveau 2 ou niveau 2 et niveau 3). La question de la fiabilité à l'usage sur le terrain pourra alors être élucidée, notamment sur des pièces névralgiques telles que les circuits électroniques ou le circuit fluidiques (ex: électrovannes).

Ces travaux sont une source d'information dans le cadre des travaux du LCSQA – LNE concernant la mise en place d'une chaîne pilote expérimentale de vérification pour le polluant NO_2 , voire d'étalonnage lorsque des analyseurs spécifiques de NO_2 dans l'air ambiant seront disponibles sur le marché.

ANNEXE

PROCEDURE D'UTILISATION DU DILUTEUR PORTABLE LNI modèle 3012



Département Chimie et Environnement
LMPA

Utilisation du diluteur LNI SONIMIX 3012

Rédaction		Vérification	
Le Responsable Activités du LMPA	F.MATHE	Le Responsable Qualité du LMPA	S. SAUVAGE
Approbation		Diffusion	
Le Chef du Département CE	JC. GALLOO	L'ensemble du personnel du LMPA	

Documents de référence internes

- Manuel Assurance Qualité (MAQ)
- PC-ETL-05 : Utilisation du débitmètre DRYCAL DC-Lite NEXUS
- PC-ETL-04 : Utilisation d'un mélange gazeux comprimé

Historique

Version	Date	Observation
1	12/10/2005	Création de la procédure
2	16/01/2006	Modification § 5.2.4
3	20/01/2006	Modification § 5.2.4

SOMMAIRE

1. OBJET DE LA PROCÉDURE	17
2. DOMAINE D'APPLICATION	17
3.DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE.....	17
4. DÉFINITION	17
5. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL.....	17
5.1 PRINCIPE GÉNÉRAL DE LA DILUTION.....	17
5.2 MISE EN ŒUVRE	3
5.2.1 Description de l'appareil.....	3
5.2.2 Réalisation du circuit fluidique	5
5.2.3 Génération d'air de zéro	5
5.2.4 Génération d'un mélange gazeux de concentration en NO ₂ connue à partir d'une bouteille haute concentration	5
6. MAINTENANCE	6

1. OBJET DE LA PROCÉDURE

Cette procédure donne les recommandations nécessaires à l'utilisation du système de dilution LNI SONIMIX 3012 associé à un mélange gazeux comprimé à haute concentration en dioxyde d'azote (NO_2)

2. DOMAINE D'APPLICATION

Génération par dilution de mélange gazeux de NO_2 pour le contrôle d'analyseurs de NO_x (vérification du taux de conversion du four)

3. SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Norme XP X 43-053 (07/97) : Qualité de l'air – Air ambiant – Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques : échantillonnage, station de mesurage et débits des gaz
- Norme XP X 43-055 (03/99) : Qualité de l'air – Air ambiant – Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques : gaz de calibrage
- Manuel du fabricant (LNI)

4. DÉFINITION

Néant

5. DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DE L'APPAREIL

5.1 PRINCIPE GÉNÉRAL DE LA DILUTION

Le principe repose sur l'utilisation d'un mélange gazeux de haute concentration connue et d'un gaz assurant la dilution.

Le gaz de dilution est de l'air de zéro fourni par le diluteur LNI modèle 3012. Les mélanges gazeux de haute concentration sont comprimés en bouteille. La pression d'admission des gaz à haute concentration est régulée par manomètre - détendeur à 3 +/- 0,5 bars pour la pression d'entrée du diluteur.

La dilution est réalisée à l'aide d'électrovannes et de buses soniques qui constitue un diluteur binaire pouvant générer dix points fixes de dilution. Le mélange gazeux comprimé de concentration C_p en polluant est dilué avec de l'air de zéro qui provient du générateur d'air de zéro du diluteur (cf. figure1 : Schéma de principe de la dilution)

A la sortie du diluteur, le gaz est à la concentration : $C_p / 2000$ à $C_p / 200$ en passant par 8 points de dilution par pas de $1/2000$ (C_p en ppb)

Exemple pour une bouteille à 40 ppm:

points de dilution	facteur de dilution	concentration de sortie (ppb)
1	1/2000	19,9
2	2/2000	39,9
3	3/2000	59,9
4	4/2000	79,8
5	5/2000	99,8
6	6/2000	119,7
7	7/2000	139,7
8	8/2000	159,6
9	9/2000	179,6
10	10/2000	199,5

Note : le gaz de fond de la bouteille à haute concentration est un paramètre influençant le résultat du calcul de la concentration finale générée par le LNI 3012.

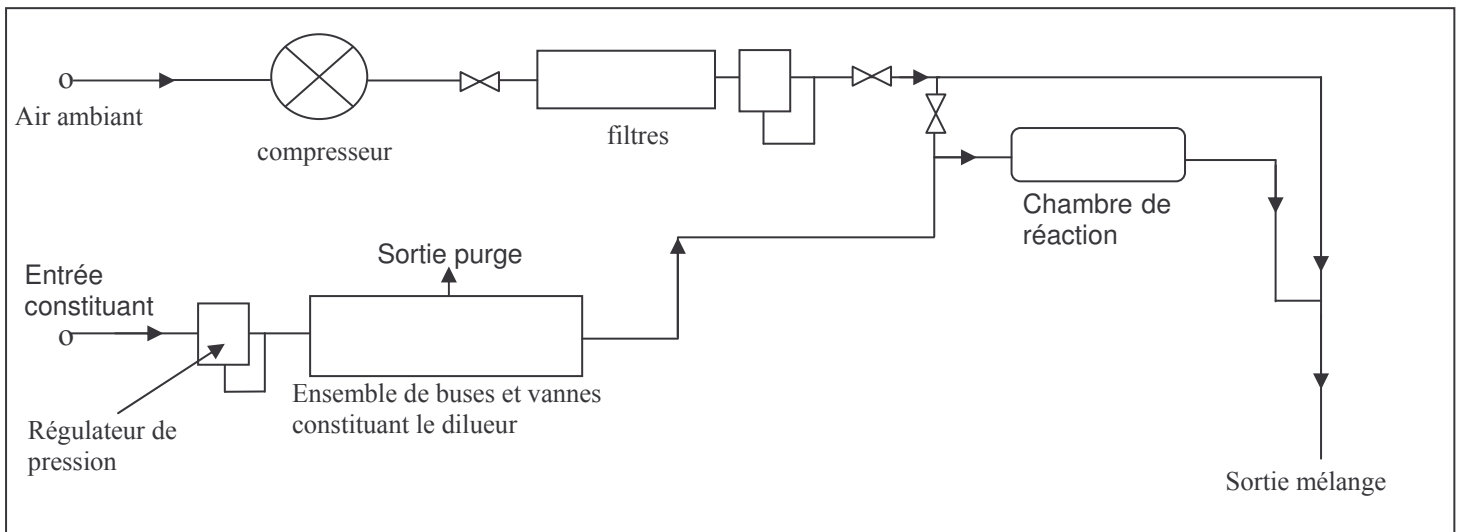


FIGURE 1 : SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA DILUTION

5.2 MISE EN ŒUVRE

5.2.1 Description de l'appareil

Le diluteur LNI 3012 se présente sous la forme d'un boîtier, d'un poids de 18 kg et de dimensions H x L x P = 150 x 280 x 530 mm.

Description des faces de l'appareil (cf. figure2) :

La face avant est composée :

- Du clavier à 18 touches.
- De l'écran à deux lignes de 20 caractères.
- De l'interrupteur général 230V.
- De la Sortie Mélange.

La face arrière est composée :

- D'une entrée Gaz Constituant.
- D'une sortie purge gaz constituant.

- D'une sortie purge automatique d'eau de condensation.
- D'un ventilateur.
- D'une prise 230V avec fusibles.
- D'une connexion pour la télécommande RS 232.

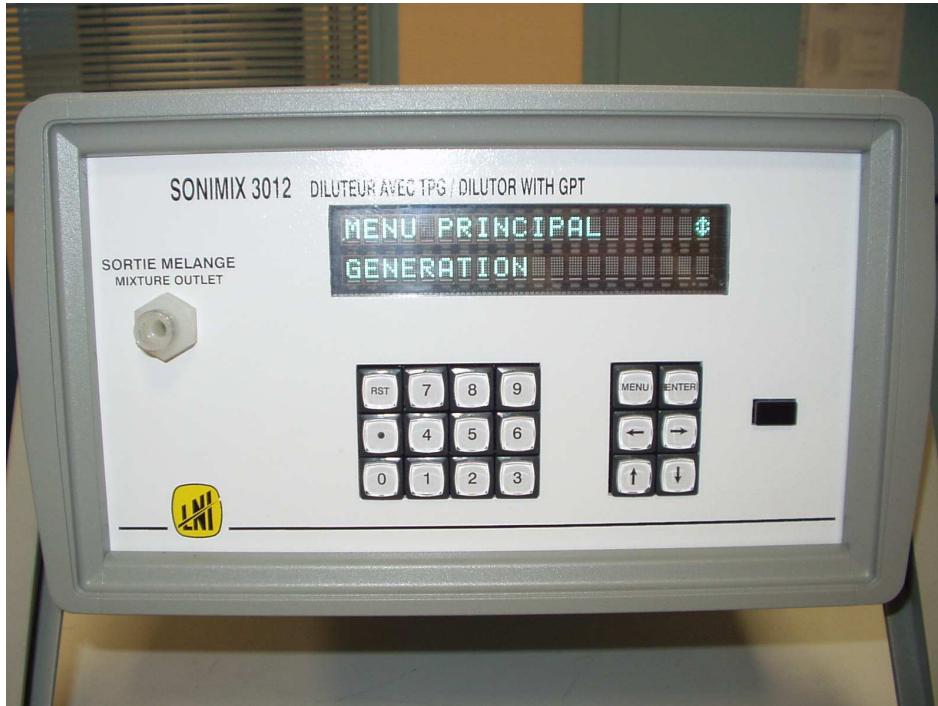


Figure 2 : Face avant et arrière du SONIMIX 3012

Le diluteur doit être utilisé dans les conditions suivantes (voir tableau ci dessous) :

Température de fonctionnement	Minimum 15°C, maximum 30°C
Humidité	Inférieure à 80% Hr
Pression atmosphérique	De 800 à 1200 hP (mbar)
Vibrations externes	Inférieur à 0.05g/ 25 Hz

5.2.2 CONFIGURATION D'UTILISATION

Le diluteur est utilisé de la façon suivante (cf. figure3)

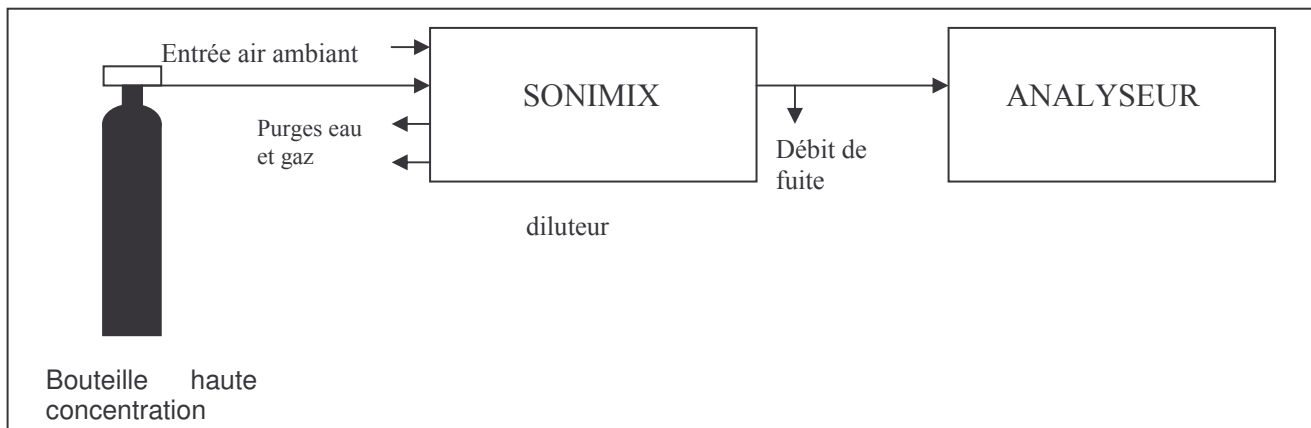


Figure 3: Dispositif des équipements au cours d'une dilution

5.2.3 GÉNÉRATION D'AIR DE ZÉRO

Ce mode est utilisé pour vérifier le zéro des analyseurs.

Utiliser l'appareil selon le montage de la figure 3

- Appuyer sur l'interrupteur 230V
- Attendre l'affichage du menu principal

MENU PRINCIPAL
GENERATION

- Valider par enter

GENERATION
CANAL DILUTION : 1

- Valider par enter

GAZ
ZERO

- Valider par enter
- Appuyer trois fois sur menu pour arrêter la génération d'air de zéro et pour revenir au menu principal

5.2.4 Génération d'un mélange gazeux de concentration en NO₂ connue à partir d'une bouteille haute concentration

Dans le cas du NO₂, toute utilisation de l'appareil comme dispositif de contrôle est assujettie à une purge préalable d'une constituant en deux points:

- **1^{er} point**

- Se déplacer dans le menu principal grâce aux flèches ↑ et ↓
- Arriver sur le menu PARAMETRISATION
- Appuyer sur enter

PARAMETRISATION
CANAL DILUTION : 1

- Valider sur enter

CANAL DILUTION	:1
GAZ SELECTION	

- Appuyer sur enter, à l'aide de la flèche ↓ choisir NO
- Valider sur enter et appuyer sur la flèche ↓

CANAL DILUTION	:1
TENEUR	

- Appuyer sur enter
- Taper la valeur de la teneur de la bouteille
- Valider par enter et appuyer sur la flèche ↓

CANAL DILUTION	:1
COMPLEMENT	

- Appuyer sur enter
- Choisir AIR ou N2 à l'aide des flèches → et ←
- Valider par enter et appuyer sur la flèche ↓

CANAL DILUTION	:1
SOURCE PHYSIQUE	1

- Appuyer deux fois sur enter et appuyer sur la flèche ↓

CANAL DILUTION	:1
CONCENTRATION	

- Appuyer sur enter et sur la flèche ↓ pour faire défiler les concentrations
- Valider sur enter et appuyer sur la flèche ↓

CANAL DILUTION	:1
UNITE DE TRAVAIL	

- Appuyer sur enter
- Choisir « ppb » à l'aide de la flèche → et valider par « enter »
- La paramétrisation est terminée
- Appuyer deux fois sur menu pour revenir au menu principal
- Aller dans le menu GENERATION à l'aide de la flèche ↑
- Appuyer sur enter, arriver sur la fenêtre canal dilution
- Choisir le canal de dilution n°1 à l'aide de la flèche ↑, puis valider par enter
- Choisir SPAN entre SPAN et ZERO à l'aide de la flèche ↑
- Valider par enter
- Choisir la plus haute concentration

NO	
POINT 10 : XXX	ppb

- Valider par enter

- Laisser générer pendant 10 minutes
- Appuyer deux fois sur menu pour revenir à l'écran SPAN
- **2^{ème} point**
- Choisir ZERO entre SPAN et ZERO et appuyer sur enter
- Laisser générer pendant 5 minutes
- Appuyer sur menu
- Choisir SPAN entre SPAN et ZERO et valider par enter
- Choisir la concentration de travail à l'aide la flèche ↑ et valider par enter
- Laisser générer pendant 35 minutes
- Appuyer deux fois sur menu pour revenir à l'écran SPAN
- Choisir ZERO entre SPAN et ZERO puis valider par enter
- Laisser générer pendant 5 minutes
- Appuyer sur menu

Les opérations de purge sont terminées, nous pouvons générer la concentration de travail.

- Choisir SPAN entre SPAN et ZERO et valider sur enter
- Choisir la concentration de travail et valider par enter
- Appuyer 3 fois sur menu pour arrêter la génération et revenir au menu principal

Alarmes

- Si au cours d'une génération l'écran

NO ALARME PRESSION DIL

 apparaît, vérifier :
- La pression d'entrée au diluteur du gaz haute concentration (3 bars) sinon augmenter la pression d'entrée à 3,5 bars
- Les connexions fluidiques au niveau de l'entrée du diluteur

6. MAINTENANCE

Les opérations de maintenance préventive et leur périodicité sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : périodicité des opérations de maintenance préventive

Nature de l'opération de maintenance préventive	Périodicité
Révision à l'usine	annuelle
Changement des cartouches de filtre <ul style="list-style-type: none"> - 4 charges de charbon actif - 2 charges de Tamis Moléculaire - 1 filtre à poussière entrée compresseur - 1 média filtrant pour la purge automatique 	Suivant utilisation
Membrane et clapets du compresseur interne	Suivant utilisation

FIN DE LA PROCEDURE

*Extrait de l'annexe technique de la convention avec le
MEDD relative aux travaux LCSQA 2005*

ETUDE D'UN DISPOSITIF PORTABLE DE VERIFICATION MULTIPPOINTS POUR LA MESURE DE NO₂

OBJECTIFS

- *Etude des caractéristiques métrologiques du diluteur portable de la marque LNI modèle 3012*
- *Etude du comportement de l'appareil sur le terrain et détermination des conditions d'utilisation optimales en réseau*
- *Etude de la mesure du NO₂ en station de surveillance de la qualité de l'air*

TRAVAUX ANTÉRIEURS ET EN COURS

Dans le cadre de la mise à disposition de moyens d'intercomparaison des mesures en réseau et de ses activités de laboratoire de niveau 2 en région Nord - Pas de Calais, le LCSQA - EMD a acquis une certaine expérience sur la manipulation de dispositifs de transferts couramment utilisés par les réseaux (ex: bouteille basse teneur, valise à perméation ou générateur d'ozone portables) et sur l'étude de leur comportement sur le terrain (cf. rapport d'activité LCSQA - EMD de 1998 «Etude de nouveaux générateurs d'ozone portables: TEI modèle 165 et LNI 3001A» et 2001 «Etude de la valise Aircal 2000 à perméation portable Calibrage»).

Le LCSQA – LNE a effectué en 2004 une étude en laboratoire du diluteur portable de la marque LNI modèle 3012, dont le principe repose sur la dilution de NO₂ à haute concentration par buses soniques. Les essais ont porté sur les performances métrologiques telles que la répétabilité ou la linéarité.

TRAVAUX PROPOSÉS

Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, la traçabilité des mesures en station est assurée par diverses options techniques, notamment au niveau des étalons de transfert entre les niveaux 2 et 3 (ex: bouteille à basse teneur, perméation ou dilution portables). Cependant, concernant le NO₂, polluant sous réglementation, la traçabilité est assurée de manière indirecte par la chaîne NO alors qu'il existe un étalon primaire en NO₂. Suite aux travaux 2004 du LCSQA-LNE, le LCSQA-EMD continue l'étude du diluteur portable LNI type 3012 selon une approche de terrain visant à compléter les connaissances sur les performances métrologiques de l'appareil (reproductibilité, dérives). La détermination des meilleures conditions d'utilisation de l'outil et son comportement sur le terrain (facilité de manipulation, robustesse, fiabilité) seront également étudiées.

L'objectif ultime est l'utilisation de systèmes de génération à plusieurs niveaux de concentration raccordés permettant de vérifier le comportement des analyseurs en station, notamment si le niveau de concentration en NO₂ a une influence sur le taux de conversion du four de conversion du NO₂ en NO. Enfin, ces travaux seront une source d'information dans le cadre des travaux du LCSQA – LNE concernant la mise en place d'une chaîne pilote expérimentale de vérification pour le polluant NO₂.

COLLABORATIONS

- *Laboratoire National d'Essais*
- *Réseaux de surveillance de la qualité de l'air*