



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



### Analyse des impuretés dans les gaz de zéro

NOVEMBRE 2011  
Convention : 2200460202

*Fabrice Marioni, Christophe  
Sutour, Tatiana Macé*



## 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 en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL) sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

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

## **RESUME**

Pour le réglage à zéro des analyseurs, les AASQA utilisent des gaz de zéro (Air zéro en bouteille...) pour lesquels on considère que les concentrations des impuretés sont inférieures au seuil de détection des analyseurs et de ce fait, sont données comme étant égales à zéro. Toutefois, ceci reste un postulat pouvant parfois être remis en cause par exemple lors des audits réalisés par le COFRAC.

De plus, les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 portant sur l'analyse de SO<sub>2</sub>, de NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>, CO et O<sub>3</sub> fournissent des spécifications pour les gaz de zéro à utiliser. Toutefois, la chaîne d'étalonnage pour l'air zéro n'existant pas pour l'instant, il n'est pas possible de déterminer si les exigences normatives sont respectées.

Enfin, la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques et la génération de mélanges gazeux de référence dynamiques (dilution d'un mélange gazeux haute concentration par voie dynamique, mélange gazeux généré par perméation...) impliquent l'utilisation de gaz de zéro (azote ou air). Une des sources d'erreur dans le calcul de la concentration de ces mélanges gazeux de référence est la pureté des gaz de zéro utilisés, ce qui est soulevé de façon récurrente par les auditeurs techniques du COFRAC et lors des réunions sur les comparaisons européennes et internationales, car les laboratoires nationaux se doivent d'être capables de déterminer la pureté des gaz utilisés.

**L'objectif final de cette étude** est de pouvoir statuer sur la pureté des gaz de zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) en concentrations inférieures à 1 nmol/mol pour répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

**Les études menées en 2008 et 2009** ont permis de déterminer les paramètres métrologiques de la méthode d'analyse du NO et du NO<sub>2</sub> présents à l'état de traces dans l'air de zéro en bouteille (concentrations inférieures à 1 nmol/mol).

**L'étude effectuée en 2010** a permis de déterminer les paramètres métrologiques de la méthode d'analyse pour les autres composés (SO<sub>2</sub> et CO) présents également à l'état de traces dans l'air de zéro en bouteille.

**L'objectif de l'étude réalisée en 2011 était de développer une méthode d'analyse pour mesurer simultanément les 4 composés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) dans un même gaz de zéro en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus lors des études menées de 2008 à 2010.**

La première partie a consisté à optimiser la méthode d'analyse (conditions opératoires) pour pouvoir mesurer en simultané les 4 impuretés.

Concernant les résultats d'analyse, dans le cas où les concentrations de ces impuretés sont supérieures à 1 nmol/mol (exigences des normes européennes), elles devront être quantifiées et les incertitudes associées calculées.

Pour cette raison, l'étude des performances métrologiques du système a été effectuée en 2011 et a porté sur la détermination de la reproductibilité et la linéarité du système, éléments clés dans la méthode de mesure, lorsque les 4 impuretés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) sont mesurées simultanément.

Des essais de reproductibilité sur plusieurs jours réalisés en éteignant l'appareil chaque jour ont montré des instabilités pour les mesures du NO et du CO. En effet, par moment, la dispersion des mesures devenait élevée pour les mesures de NO et de CO. Par contre, ce phénomène n'a pas été constaté pour les mesures de NO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub>. Les résultats ont donc été également traités en supprimant toutes les séries de mesures dont l'écart-type était supérieur à une valeur fixée de 0,5 nmol/mol pour le NO et de 0,4 nmol/mol pour le CO. De cette façon, les écarts-types de reproductibilité sont de l'ordre de 10 % pour le NO, SO<sub>2</sub> et CO et de 3% pour le NO<sub>2</sub>.

En conclusion, suite à ce traitement des résultats, il est constaté une amélioration de la dispersion des mesures en CO et SO<sub>2</sub>. La dispersion pour le NO<sub>2</sub> reste du même ordre de grandeur que celle obtenue avec uniquement 2 lasers ; par contre, celle en NO se trouve plus élevée.

La linéarité de l'appareil a été étudiée sur un domaine allant jusqu'à 200 nmol/mol. Les résultats montrent que le système est linéaire pour des concentrations de NO, NO<sub>2</sub>, CO et SO<sub>2</sub> inférieures à 200 nmol/mol avec un écart maximum observé par rapport au modèle linéaire ( $y=x$ ) égal à 1,15 nmol/mol dont il sera tenu compte dans l'estimation des incertitudes associées aux concentrations des impuretés lorsqu'elles seront supérieures à 1 nmol/mol.

En conclusion, les essais de caractérisation métrologique réalisés sur le QC-Laser en 2011 montrent que cet appareil est plus difficile à régler dans sa configuration actuelle (4 lasers au lieu de 2). En effet, le fait d'avoir rajouter en 2010 les lasers CO et SO<sub>2</sub> au QC-Laser pour pouvoir mesurer simultanément les concentrations des impuretés NO, NO<sub>2</sub>, CO et SO<sub>2</sub> complique fortement les réglages à effectuer sur cet appareil pour qu'il soit performant en termes de répétabilité et de reproductibilité dans le temps.

**En 2012**, la suite des essais consistera à finaliser la méthode de détermination des impuretés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) dans les gaz de zéro avec le QC-Laser et à formaliser cette méthode en rédigeant les procédures techniques et d'estimation des incertitudes.

De plus, le LNE procédera à de premiers essais de raccordement des gaz de zéro des niveaux 2 en utilisant le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210.

## SOMMAIRE

1. CONTEXTE .....	1
2. OBJECTIF .....	1
3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS.....	2
4. DESCRIPTION DU MATERIEL .....	3
5. OPTIMISATION DES REGLAGES.....	4
5.1. INTRODUCTION .....	4
5.2. INFORMATIONS OBTENUES LORS DE LA VISITE DU FABRICANT .....	5
5.3. CONCLUSION .....	8
6. CARACTERISATION METROLOGIQUE DU SYSTEME.....	9
6.1. REPRODUCTIBILITE DES 4 LASERS AUTOUR DE 1 NMOL/MOL .....	9
6.2. ETUDE DE LA LINEARITE SUR UN DOMAINE [1-200 NMOL/MOL] .....	18
7. ESSAIS COMPLEMENTAIRES SUR LA DISPERSION DES MESURES .....	22
7.1. DISPERSION ALEATOIRE .....	22
7.2. SUIVI DE LA CONCENTRATION EN CONTINU .....	23
7.3. ANALYSE DE L'AIR ZERO FILTRE .....	24
7.4. CONCLUSION .....	25
8. CONCLUSION GENERALE .....	25
9. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	26
10. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011 .....	27

## 1. CONTEXTE

Pour le réglage à zéro des analyseurs, les AASQA utilisent des gaz de zéro (Air zéro en bouteille...) pour lesquels on considère que les concentrations des impuretés sont inférieures au seuil de détection des analyseurs et de ce fait, sont données comme étant égales à zéro. Toutefois, ceci reste un postulat pouvant parfois être remis en cause par exemple lors des audits réalisés par le COFRAC.

De plus, les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 portant sur l'analyse de SO<sub>2</sub>, de NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>, CO et O<sub>3</sub> fournissent des spécifications pour les gaz de zéro à utiliser. Toutefois, la chaîne d'étalonnage pour l'air zéro n'existant pas pour l'instant, il n'est pas possible de déterminer si les exigences normatives sont respectées.

Enfin, la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques et la génération de mélanges gazeux de référence dynamiques (dilution d'un mélange gazeux haute concentration par voie dynamique, mélange gazeux généré par perméation...) impliquent l'utilisation de gaz de zéro (azote ou air). Une des sources d'erreur dans le calcul de la concentration de ces mélanges gazeux de référence est la pureté des gaz de zéro utilisés, ce qui est soulevé de façon récurrente par les auditeurs techniques du COFRAC et lors des réunions sur les comparaisons européennes et internationales, car les laboratoires nationaux se doivent d'être capables de déterminer la pureté des gaz utilisés.

## 2. OBJECTIF

L'objectif final de cette étude est de pouvoir statuer sur la pureté des gaz de zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) en concentrations inférieures à 1 nmol/mol pour répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

Dans le cas où les concentrations de ces impuretés seraient supérieures à 1 nmol/mol, il conviendra de les quantifier et d'en déterminer les incertitudes.

Ceci permettra à terme d'analyser et de comparer les gaz de zéro vendus par les fabricants de gaz afin de valider le choix des fournisseurs.

Pour réaliser cette étude, le LNE s'est équipé d'un spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de la société Aerodyne Research qui fonctionne selon le principe de l'absorption infrarouge.

**Les études menées en 2008 et 2009** ont permis de déterminer les paramètres métrologiques de la méthode d'analyse du NO et du NO<sub>2</sub> présents à l'état de traces dans l'air de zéro en bouteille (concentrations inférieures à 1 nmol/mol).

**L'étude effectuée en 2010** a permis de déterminer les paramètres métrologiques de la méthode d'analyse pour les autres composés (SO<sub>2</sub> et CO) présents également à l'état de traces dans l'air de zéro en bouteille.

**L'objectif de l'étude réalisée en 2011 était de développer une méthode d'analyse pour mesurer simultanément les 4 composés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) dans un même gaz de zéro en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus lors des études menées de 2008 à 2010.**

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2011 est fourni en annexe.

### 3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

**En 2000**, une première étude avait été réalisée sur le présent sujet. De nombreux fabricants de matériels avaient été contactés pour déterminer quelle technique analytique était la plus adaptée à la quantification des impuretés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) dans les gaz de zéro. Après synthèse, il avait été décidé de retenir la technique de spectroscopie par absorption infra-rouge avec une cellule à long trajet optique. L'avantage de ce système est que l'on peut obtenir un zéro absolu en faisant un vide poussé (10<sup>-6</sup> mbar) dans la cellule de mesure. De cette façon, les impuretés dans le gaz de zéro sont quantifiées par rapport au vide et non par rapport à un gaz qui n'est jamais véritablement exempt d'impuretés.

Par conséquent, le LNE s'est équipé d'un spectrophotomètre FTIR (BIO-RAD) avec une cellule à gaz ayant un long trajet optique de 100 mètres (INFRARED ANALYSIS).

Les travaux menés ont, entre autres, montré que les limites de détection étaient les suivantes : CO<sub>2</sub> : 1 nmol/mol, CO : 5 nmol/mol, NO : 8 nmol/mol, NO<sub>2</sub> : 1 nmol/mol, H<sub>2</sub>O : 8 nmol/mol, SO<sub>2</sub> : 1 nmol/mol, CH<sub>4</sub> : 4 nmol/mol et O<sub>3</sub> : 4 nmol/mol .

Pour diminuer la limite de détection du NO, il a été ensuite entrepris d'améliorer le système analytique en remplaçant le détecteur MCT d'origine du spectrophotomètre FTIR par un détecteur InSb. La limite de détection pour NO passait alors de 8 nmol/mol avec le détecteur MCT à 4 nmol/mol avec le détecteur InSb. Mais, cette limite de détection restait encore trop élevée pour le titrage du NO dans les gaz de zéro. De plus, le détecteur InSb n'ayant pas le même domaine spectral que le détecteur MCT, ceci impliquait de changer régulièrement les 2 détecteurs pour pouvoir couvrir toute la gamme de mesure et doser l'ensemble des impuretés présentes dans les gaz de zéro : il est à noter que ces changements de détecteurs sont délicats et qu'ils entraînent des temps de stabilisation relativement longs. De ce fait, les temps d'analyse sont importants.

A l'époque, il avait donc été conclu que l'étude sur la quantification des impuretés dans les gaz de zéro ne pourrait être poursuivie que si des investissements dans d'autres types de matériels étaient effectués, car il ne subsistait plus, en l'état actuel, de possibilités d'amélioration du spectrophotomètre FTIR pour atteindre les limites de quantification de 1 nmol/mol notamment pour le NO.

**En 2007**, avec l'adoption des 4 nouvelles normes européennes, il a été décidé de faire une nouvelle étude bibliographique pour rechercher un appareil capable d'analyser simultanément les impuretés NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO considérées comme prioritaires dans l'air zéro. Pour pouvoir être conforme aux spécifications des 4 normes européennes, il a été recherché un appareil ayant des limites de détection de l'ordre de 1 nmol/mol dans l'air synthétique, ce qui s'est avéré être une tâche difficile. De plus, le fait de vouloir analyser quatre impuretés en simultanément en ayant des performances identiques pour NO, CO, SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> a encore compliqué la démarche.

La bibliographie, les différents contacts avec les fabricants et les essais préliminaires effectués ont montré qu'un seul système analytique correspondait à notre cahier : le LNE s'est donc équipé d'un spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » (Aerodyne Research) qui a été livré en juin 2008.

**Les essais effectués en 2008 et 2009** sur cet appareil ont été axés sur l'analyse des composés NO et NO<sub>2</sub> dans les gaz de zéro et ont montré que :

- ✓ Cet appareil est très sensible, puisqu'il permet d'analyser de très faibles concentrations de NO et de NO<sub>2</sub> (jusqu'à 0,2 nmol/mol) : en effet, sa limite de quantification est de 0,2 nmol/mol pour le NO et de 0,1 nmol/mol pour le NO<sub>2</sub>, ce qui est en adéquation avec la norme européenne NF EN 14211 qui indique que le gaz de zéro doit contenir une concentration en NO inférieure ou égale à 1 nmol/mol,
- ✓ Les concentrations analysées en NO et NO<sub>2</sub> entre 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol ont une incertitude élargie de 0,2 nmol/mol.

Ces essais montraient donc que le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 (Aerodyne Research) est un appareil très performant avec des caractéristiques métrologiques permettant d'analyser du NO et du NO<sub>2</sub> présents à l'état de traces dans les gaz de zéro à partir de 0,2 nmol/mol avec une incertitude élargie de 0,2 nmol/mol.

**L'étude 2010** a été consacrée à la détermination des caractéristiques métrologiques du QC-Laser pour les mesures de concentrations de CO et de SO<sub>2</sub> a conduit aux résultats suivants :

- ✓ La réponse de l'appareil est linéaire autour de 1 nmol/mol ;
- ✓ La limite de détection de l'appareil est de 0,13 nmol/mol et la limite de quantification de 0,42 nmol/mol pour la mesure du CO dans l'air ;
- ✓ La limite de détection de l'appareil est de 0,17 nmol/mol et la limite de quantification de 0,57 nmol/mol pour la mesure du SO<sub>2</sub> dans l'air ;
- ✓ La dispersion des mesures sur une journée est de l'ordre de 10 % pour le SO<sub>2</sub> et inférieure à 10 % pour le CO, mais pouvait se dégrader jusqu'à obtenir des écarts-types de répétabilité de 56 % pour le CO et 85 % pour le SO<sub>2</sub> ; le même réglage de l'appareil appliqué aux mesures de concentration de NO et de NO<sub>2</sub> conduisait également à des résultats moins bons que ceux observés lors des études précédentes.

Ces résultats élevés de répétabilité et donc de reproductibilité expliqués par des concentrations instables dans le temps nous ont donc amenés à retravailler sur le réglage du QC-Laser. Les nombreux essais de réglage ont permis de mettre en évidence que le fait de toucher aux miroirs et aux vis de réglage des lasers de mesure avait certes permis d'augmenter les tensions et donc le signal, mais avait également entraîné un désalignement des lasers qui n'avait pu être détecté que lors de la détermination de la reproductibilité des mesures. Par conséquent, sur quelques informations données par le fabricant, des tests ont été de nouveau effectués pour optimiser d'une part, le réglage des lasers d'appoint et d'autre part, l'alignement des lasers de mesure sur ces mêmes lasers d'appoint.

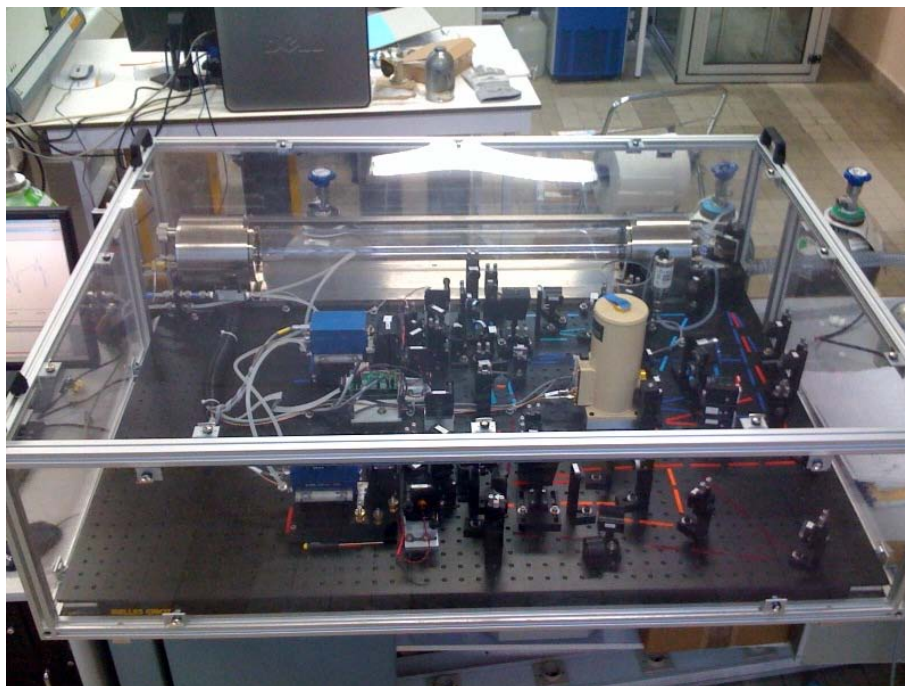
Ces nouveaux réglages ont permis de supprimer les dispersions anormales des mesures observées précédemment et d'obtenir des écarts-types de répétabilité de l'ordre de 10 % pour des mesures de concentrations de CO et de SO<sub>2</sub> voisines de 1 nmol/mol.

#### 4. DESCRIPTION DU MATERIEL

L'appareil utilisé est un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de marque Aerodyne Research noté "QC-Laser" (cf. **Figure 1**).

Suite du rapport page suivante





**Figure 1 :** Présentation du QC-Laser

Depuis le début de l'année 2010, il est constitué de quatre lasers de type cascade quantique spécifiques pour la mesure du NO, du NO<sub>2</sub>, du CO et du SO<sub>2</sub>. Les longueurs d'ondes émises par les lasers sont respectivement de 1900 cm<sup>-1</sup>, de 1600 cm<sup>-1</sup>, de 2186 cm<sup>-1</sup> et de 1343 cm<sup>-1</sup>. Ils sont maintenus à une température de 20°C par un système de refroidissement liquide.

Le gaz à analyser est envoyé dans une cellule de gaz ayant un trajet optique de 210 m assuré par deux miroirs astigmatiques. Un détecteur de type MCT (mercure cadmium tellure) mesure l'absorbance en sortie de la cellule. Cette absorption est proportionnelle à la quantité de gaz contenue dans cette cellule.

Le principe de fonctionnement de l'appareil est décrit de façon détaillée dans le rapport LCSQA de novembre 2008 [1].

## 5. OPTIMISATION DES REGLAGES

### 5.1. INTRODUCTION

L'étude réalisée en 2011 a pris du retard, car il a été nécessaire d'approfondir la procédure de réglage du QC laser, suite à un nouveau dérèglement de l'appareil. Celui-ci a été mis en évidence par la détermination de la répétabilité des mesures de NO et NO<sub>2</sub> qui s'est avérée plus importante que celle obtenue lors de l'étude réalisée avec le QC-Laser alors équipé uniquement des deux lasers NO et NO<sub>2</sub> [1][2].

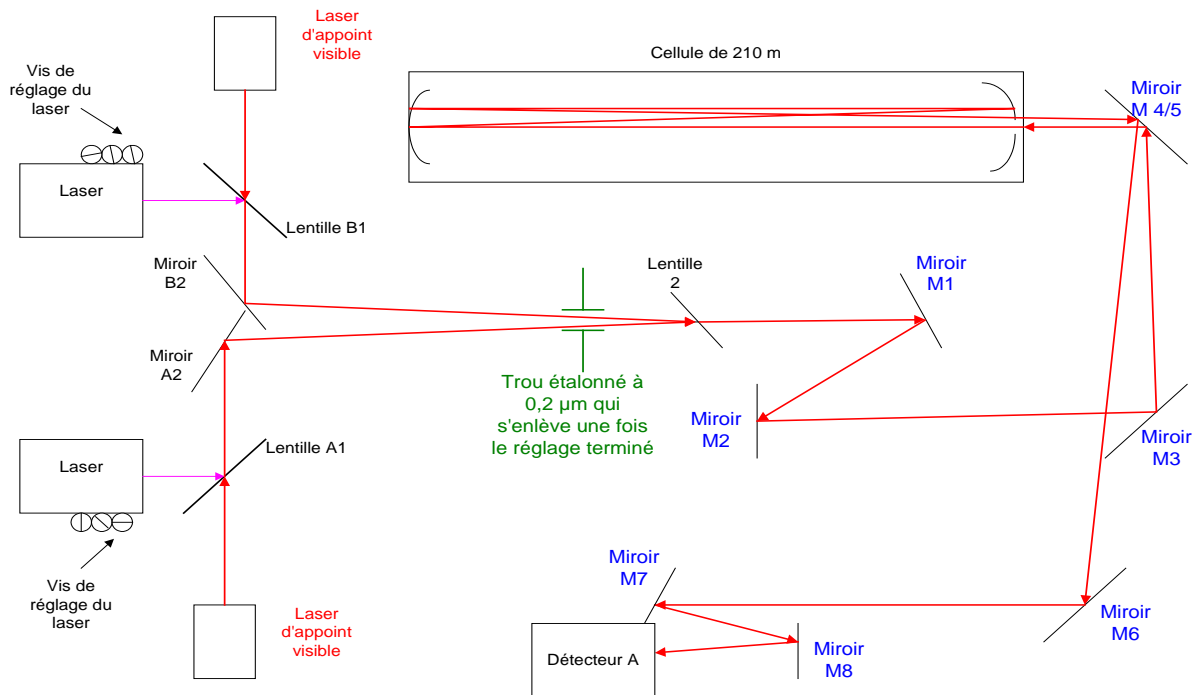
Le fabricant a été informé des résultats ; comme il devait se rendre au LNE pour l'installation d'un autre appareil (QC-Laser pour le formaldéhyde [3]), sa venue a été mise à profit pour améliorer ces résultats et vérifier les réglages du QC-Laser équipé des 4 lasers. Cette visite a eu lieu au mois de juillet 2011.

Par conséquent, la première partie de ce rapport résume les points importants discutés avec le fabricant lors de sa venue en France.

## 5.2. INFORMATIONS OBTENUES LORS DE LA VISITE DU FABRICANT

### 5.2.1. Rappel du trajet optique M du QC laser

Le trajet optique M est utile pour régler l'appareil. Il s'agit du trajet qui entre et sort de la cellule de mesure puis va au détecteur. La **Figure 2** représente ce trajet.



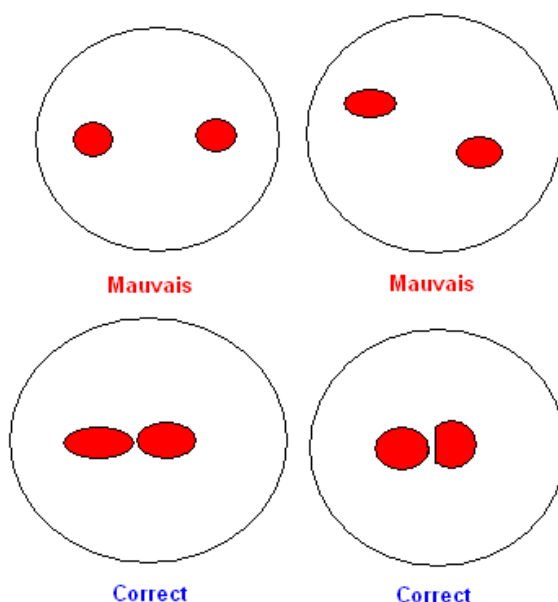
**Figure 2 :** Trajet optique M

Afin de régler correctement l'appareil, il est nécessaire d'aligner les lasers de mesure avec les lasers d'appoints. Cela est réalisé par l'intermédiaire du trou étalonné. Les deux lasers visibles doivent passer dans le trou calibré pour être visible d'une certaine manière sur le miroir M1.

### 5.2.2. Réglages des lasers visibles sur le miroir M1

La **Figure 3** montre la signature des deux lasers visibles que nous devons obtenir sur ce miroir M1.

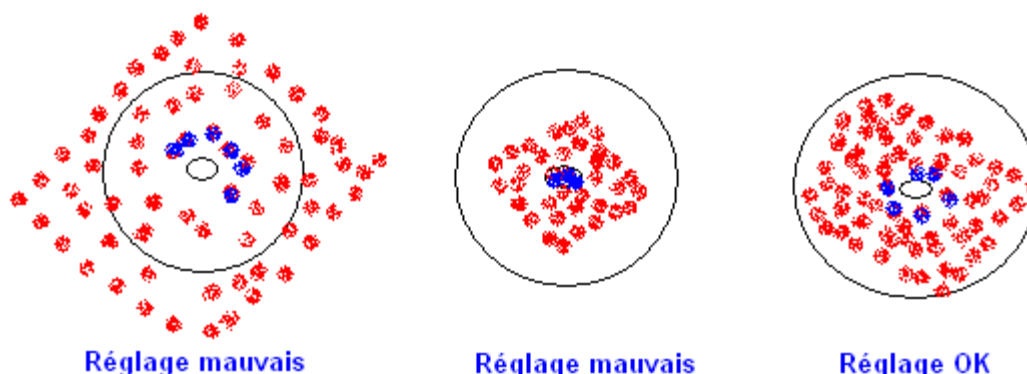
suite du rapport page suivante



**Figure 3 :** Signature des deux lasers visible sur le miroir M1

### 5.2.3. Réglages des miroirs situés avant la cellule de mesure

En agissant sur les miroirs M3 et M4/5 (cf. **Figure 2**), le nombre de spots à l'intérieur de la cellule change. Le réglage correct est représenté sur la **Figure 4**.



**Figure 4 :** Réglage du trajet optique (miroir à l'intérieur de la cellule de mesure)

Le fabricant nous a confirmé qu'une légère modification du trajet optique autour de cette configuration ne changeait en rien le résultat de la mesure.

### 5.2.4. Remplissage des cellules de référence

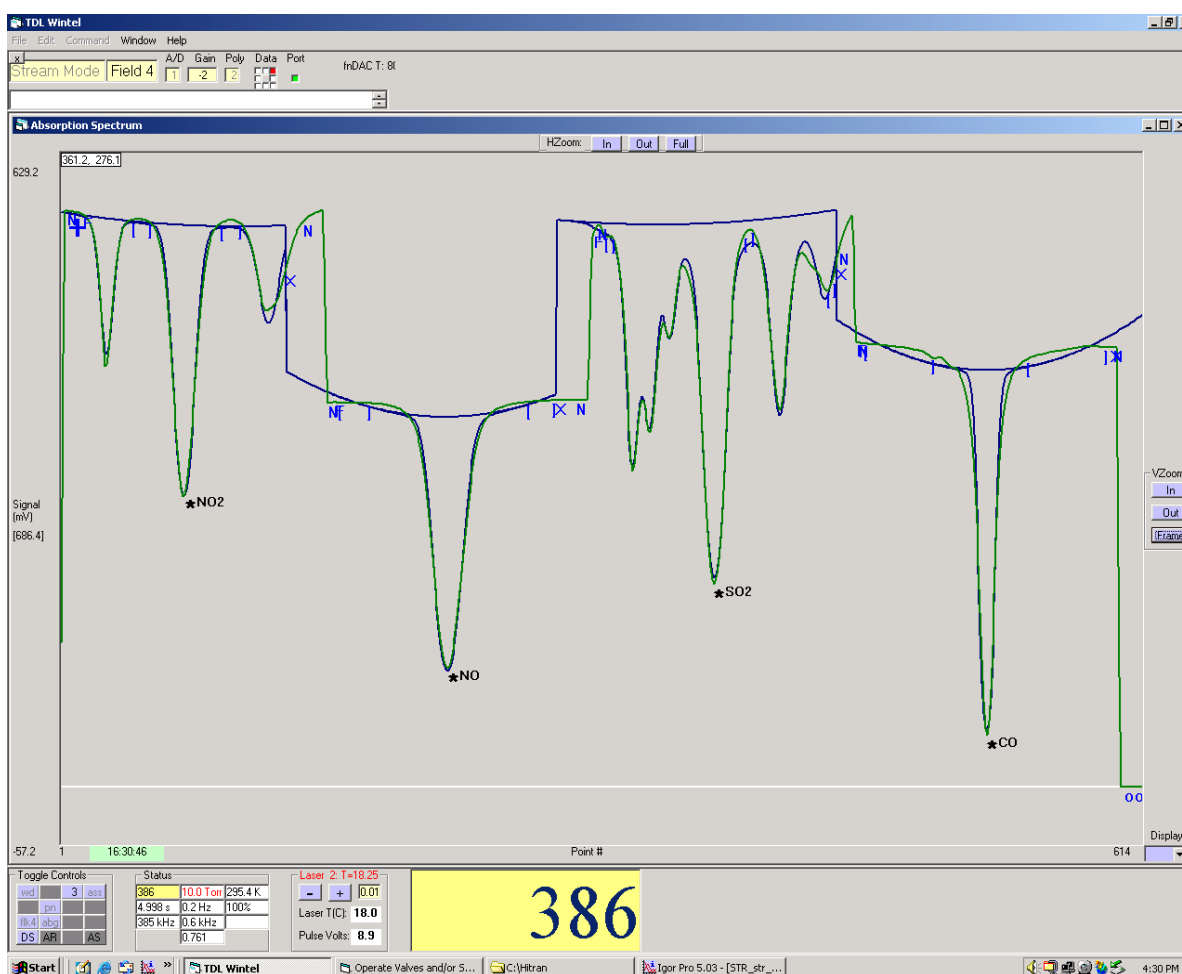
Les cellules de référence permettent à l'appareil de déterminer où se situe le pic principal pour chaque composé (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO). Elles sont remplies de gaz pur à une pression de 20 Torr. Avec le temps, le gaz pur s'adsorbe sur les parois de la cellule ou réagit avec d'autres composés : il est donc nécessaire de les remplir périodiquement. Comme ce remplissage n'est pas aisé, il est donc important de le faire un minimum de fois. Lors de sa visite, le fabricant nous a expliqué que tant que la hauteur des pics est supérieur à 2% de la hauteur du signal, il n'est pas nécessaire de les remplir à nouveau.

### 5.2.5. Optimisation de la température des lasers au démarrage de l'appareil

Les pics d'absorption des composés doivent être à un endroit spécifique en fonction des marqueurs indiqués dans le programme TDLWintel. Ceux-ci sont représentés en bleu sur la **Figure 5**. Ils permettent un bon ajustement du signal.

Par conséquent, lorsque l'appareil est mis en fonctionnement, il est nécessaire de faire varier légèrement la température des lasers afin que les pics principaux (marqueurs représentés en noir sur le schéma) soient aux abscisses suivantes :

- ✓ NO<sub>2</sub> : 70
- ✓ NO : 220
- ✓ SO<sub>2</sub> : 370
- ✓ CO : 525



**Figure 5 :** Exemple de marqueurs utilisés dans le programme TDLWintel

### 5.2.6. Mode « Position fixe ou libre »

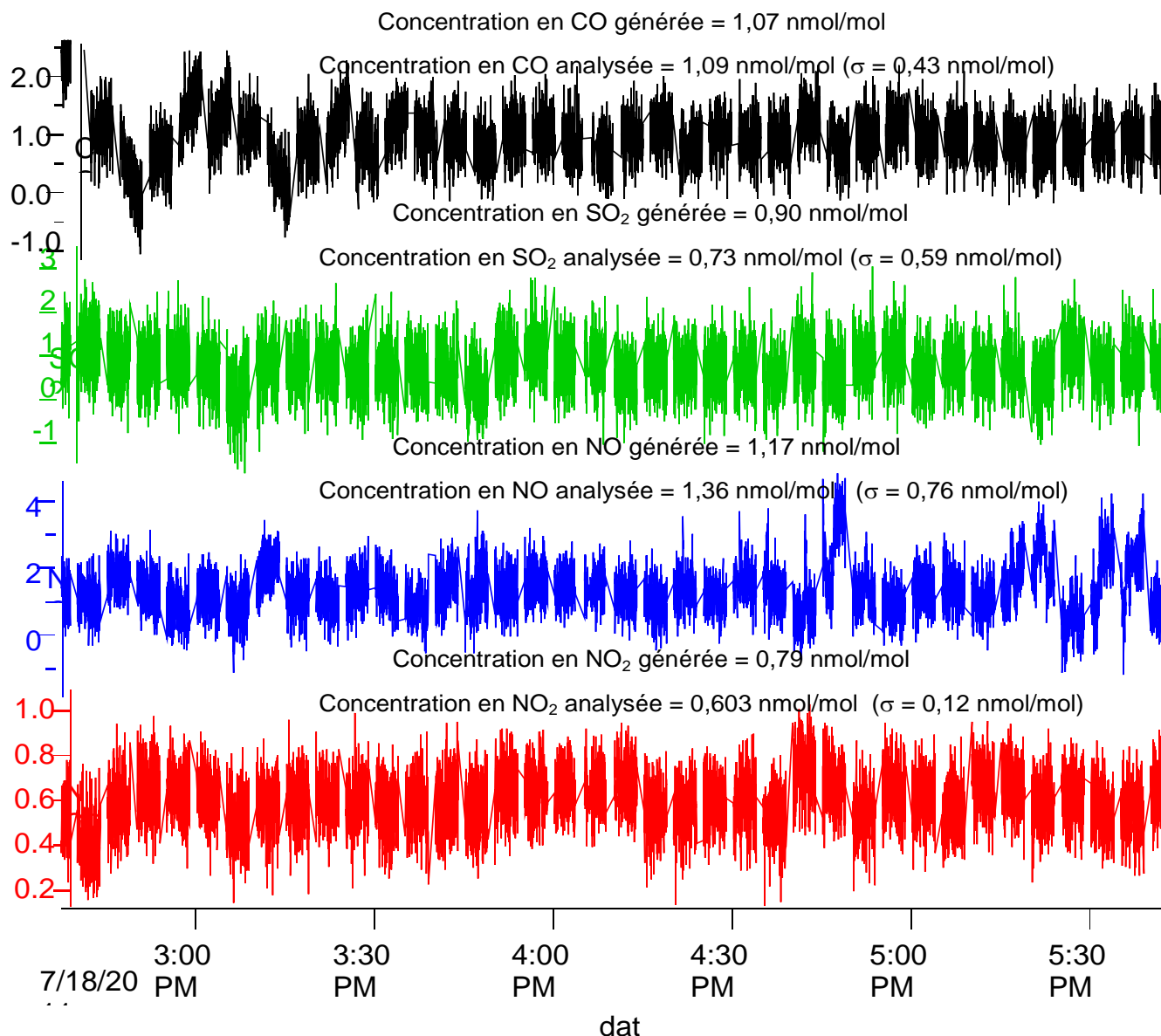
Dans le logiciel, les pics d'absorption peuvent être définis comme étant en position fixe ou libre.

Nous pensons que seule la position libre permettait une correction de position entre les pics d'absorption du signal de mesure et ceux de la cellule de référence.

Or, il s'est avéré que la position fixe permettait également de rectifier la position par rapport à la cellule de référence mais en gardant une position identique diminuant ainsi la dispersion des mesures. En effet, le mode « Position fixe » permet d'obtenir un écart-type de répétabilité relativement homogène en fonction du temps surtout pour de faibles concentrations.

### 5.2.7. Vérification du bon fonctionnement de l'appareil

Une concentration de 1 nmol/mol est générée en même temps en CO, SO<sub>2</sub>, NO et NO<sub>2</sub>. Le suivi de l'analyse est réalisé sur 4 heures. L'évolution de la concentration au cours du temps est représentée sur la **Figure 6**. La teneur générée, la moyenne des teneurs obtenues par analyse, ainsi que les écarts-types des mesures sur 4 heures sont également indiqués.



**Figure 6 :** Vérification du bon fonctionnement de l'appareil

Au vu des résultats obtenus, le fabricant nous a indiqué que les analyses étaient correctes.

### 5.3. CONCLUSION

La venue du fabricant nous a permis de compléter nos connaissances sur le réglage de l'appareil. Selon ce dernier, les résultats des essais réalisés pour vérifier le bon fonctionnement de l'appareil montrent que l'appareil est correctement réglé et qu'aucun défaut particulier n'est constaté.

## 6. CARACTERISATION METROLOGIQUE DU SYSTEME

Les performances métrologiques du système ont été déterminées dans le but de pouvoir quantifier les concentrations des impuretés (NO, NO<sub>2</sub>, CO et SO<sub>2</sub>) et estimer leurs incertitudes lorsque les concentrations sont supérieures à 1 nmol/mol.

### 6.1. REPRODUCTIBILITE DES 4 LASERS AUTOUR DE 1 NMOL/MOL

#### 6.1.1. Introduction

Au cours des études menées de 2008 à 2010 [1][2][4], il a été constaté que le paramètre important à étudier était la reproductibilité sur plusieurs jours. En effet, cette source d'incertitude a une part importante dans l'incertitude globale sur le résultat de mesure : dans l'étude menée en 2010, la reproductibilité représentait environ 95 % de l'incertitude finale sur la mesure du CO et SO<sub>2</sub>. De ce fait, c'est également un indicateur du bon fonctionnement de l'appareil.

Des essais ont donc été effectués pour déterminer la reproductibilité sur plusieurs jours en éteignant l'appareil chaque jour.

#### 6.1.2. Matériels utilisés

Deux mélanges gazeux en bouteille à 200 nmol/mol ont été dilués dans de l'air épuré. La première bouteille contenait un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> dans de l'air et la seconde un mélange gazeux de CO, NO et SO<sub>2</sub> dans l'azote. Pour la dilution, il a été utilisé 3 régulateurs de débit massique (RDM) dont 2 pour les petits débits et un pour le débit de l'air de dilution.

#### 6.1.3. Mode opératoire

La méthode chargée se nomme « Tank\_air ». Les paramètres du background sont les suivants :

- ✓ Temps entre chaque background : 300 s
- ✓ Durée : 10 s
- ✓ Balayage de la cellule avant background : 30 s

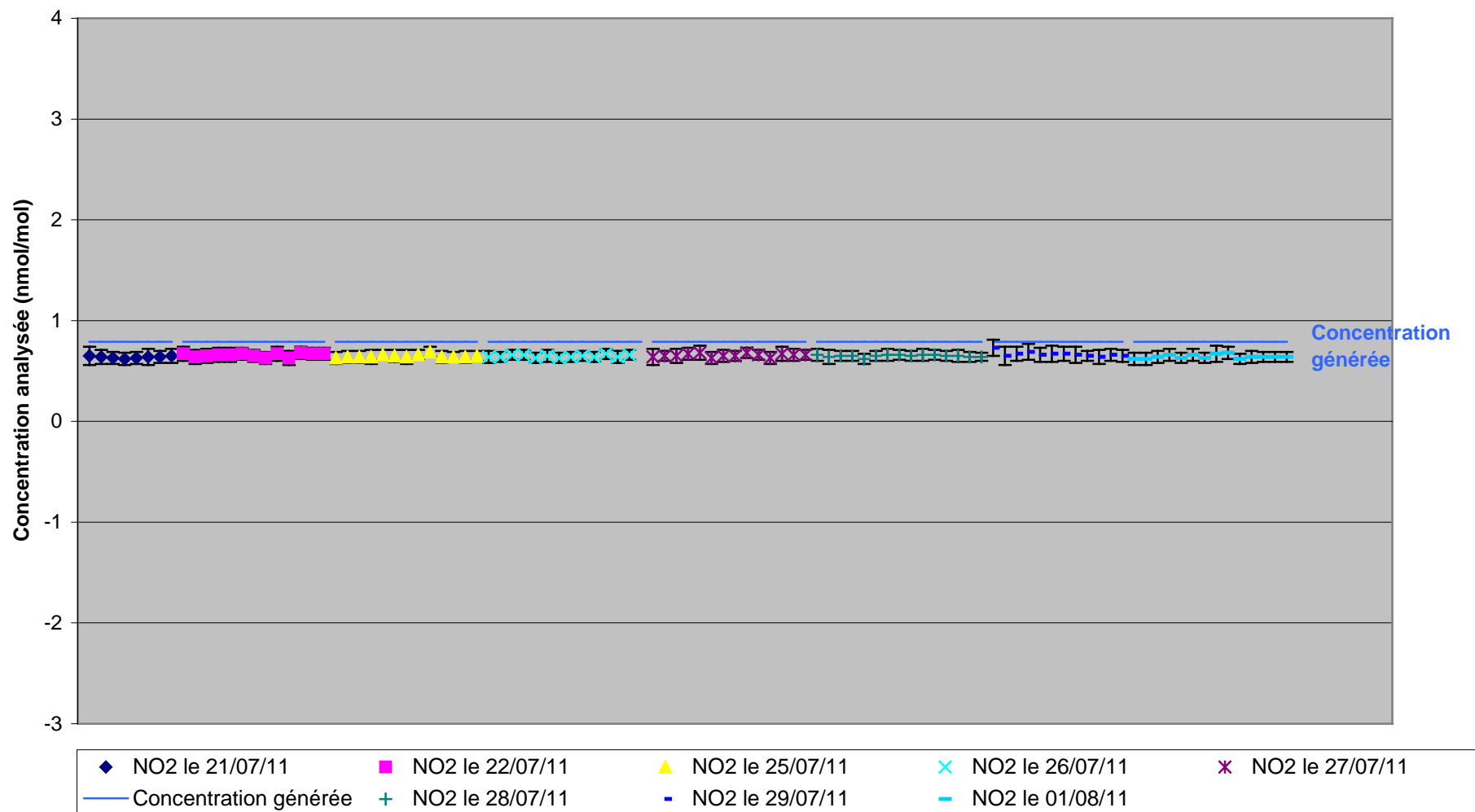
Les températures des lasers sont corrigées à chaque démarrage de l'appareil en fonction du positionnement des pics (voir paragraphe 5.2.5.). Le trajet optique est fixé à 194,22 m. La dilution reste en fonctionnement (avec un débit plus faible) lorsque l'appareil est hors tension.

Une moyenne des mesures effectuées sur 30 min ainsi que l'écart-type associé sont calculés. Ce temps moyen est défini en fonction de la quantité à prélever sur une bouteille d'air.

#### 6.1.4. Résultats bruts

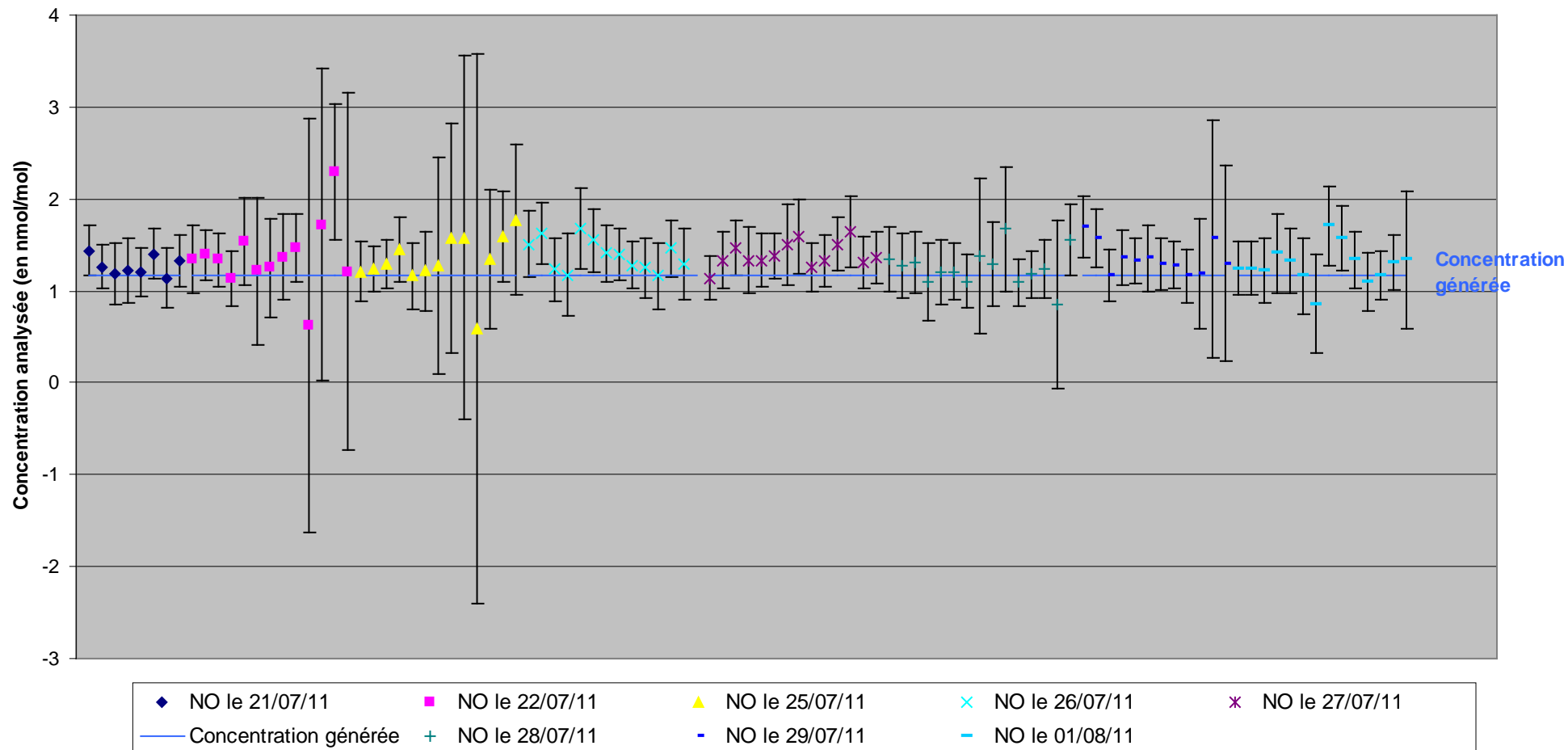
Les résultats bruts sont reportés sur les graphiques 1, 2, 3 et 4. Les barres d'erreurs sur chaque point représentent les écarts-types des mesures.

### Suivi du NO<sub>2</sub>



**Graphique 1 :** Reproductibilité du NO<sub>2</sub> à 1 nmol/mol (valeurs brutes)

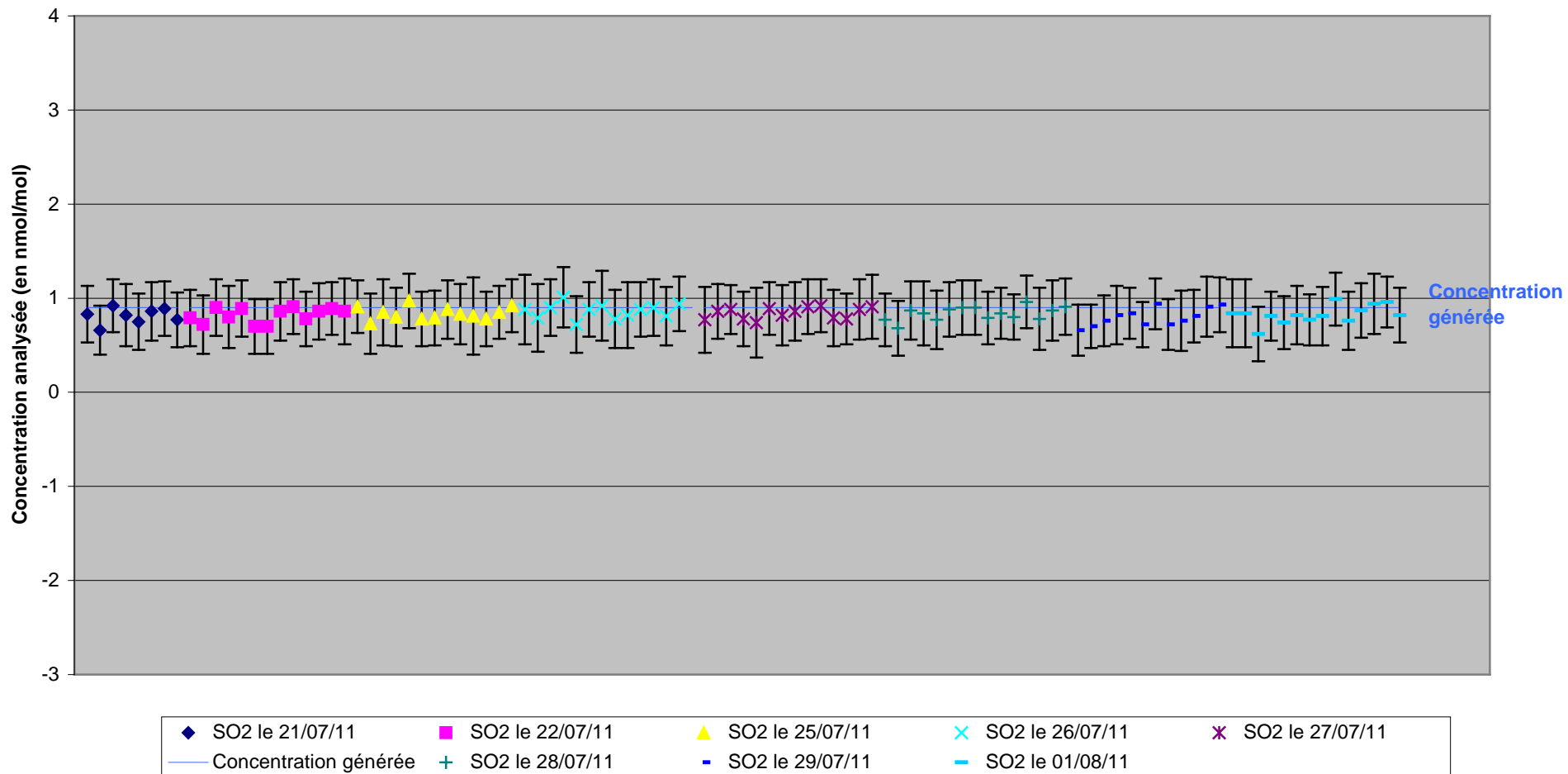
### Suivi du NO



**Graphique 2 :** Reproductibilité du NO à 1 nmol/mol (valeurs brutes)

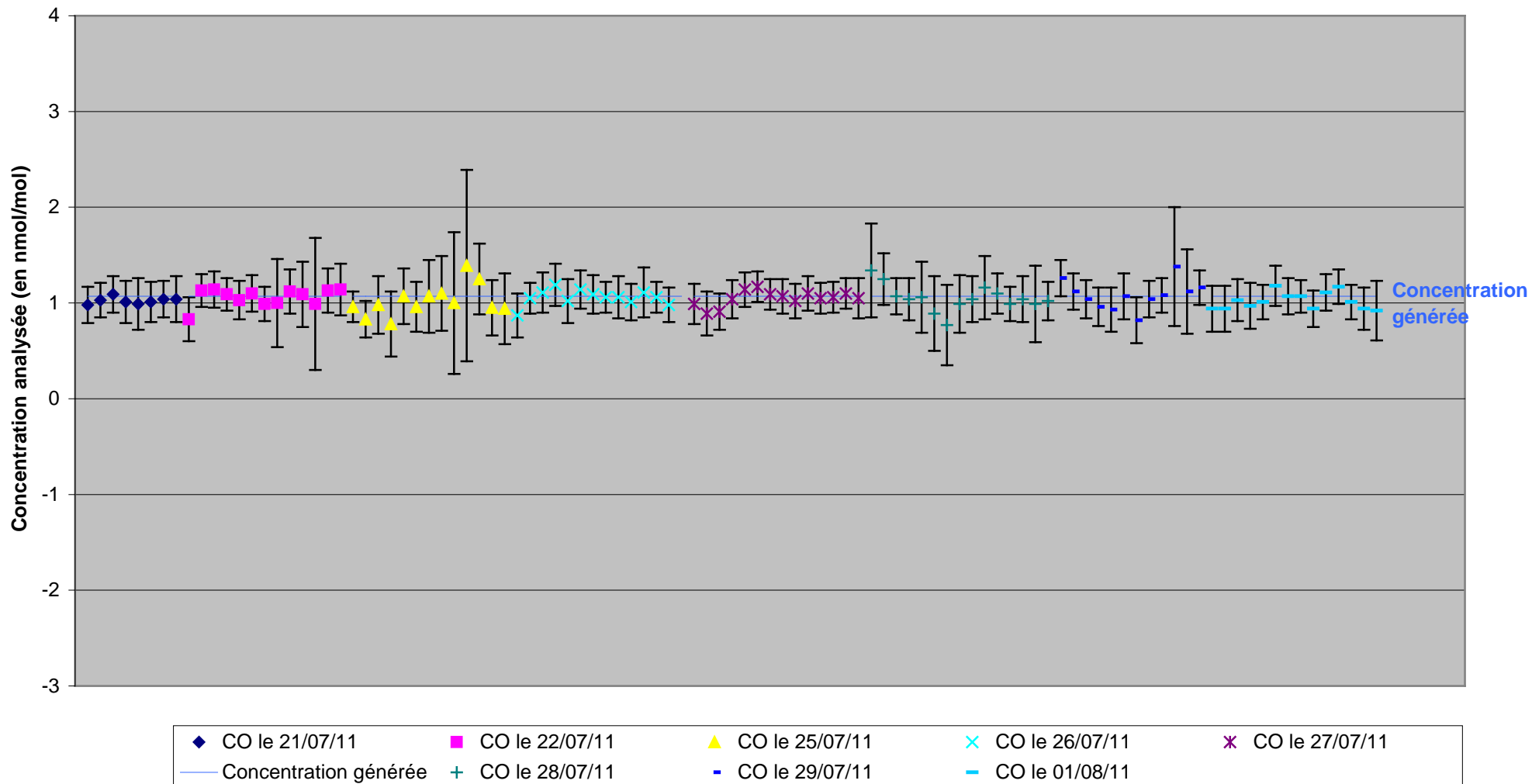


### Suivi du SO<sub>2</sub>



**Graphique 3 :** Reproductibilité du SO<sub>2</sub> à 1 nmol/mol (valeurs brutes)

### Suivi du CO



**Graphique 4 :** Reproductibilité du CO à 1 nmol/mol (valeurs brutes)

Ces graphiques montrent des instabilités pour les mesures du NO et du CO. En effet, par moment, la dispersion des mesures devient élevée. Sur les graphiques, des variations importantes sont constatées le 22, 25 et 29/07/2011 sur les deux lasers : il semblerait que les variations du NO et du CO soit liées, mais qu'elles soient plus importantes pour le NO que pour le CO. Par contre, ce phénomène n'est pas constaté pour le NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>.

De nombreux résultats ont été envoyés au fabricant afin d'expliquer ces phénomènes : celui-ci considère que ce fonctionnement n'est pas normal mais ne donne pas d'explications pour le moment. Ce phénomène sera donc surveillé pour déterminer s'il s'amplifie au cours du temps et acquérir des informations complémentaires.

#### 6.1.5. Résultats filtrés

Pour l'instant, l'appareil sera utilisé tel quel en prenant les valeurs lorsque les dispersions sont les plus faibles. Une dispersion moyenne a été estimée pour les mesures de NO et de CO, ce qui a permis de déduire un écart-type maximum autorisé. Une série de mesures dont l'écart-type est supérieur à cette valeur maximale est alors écartée.

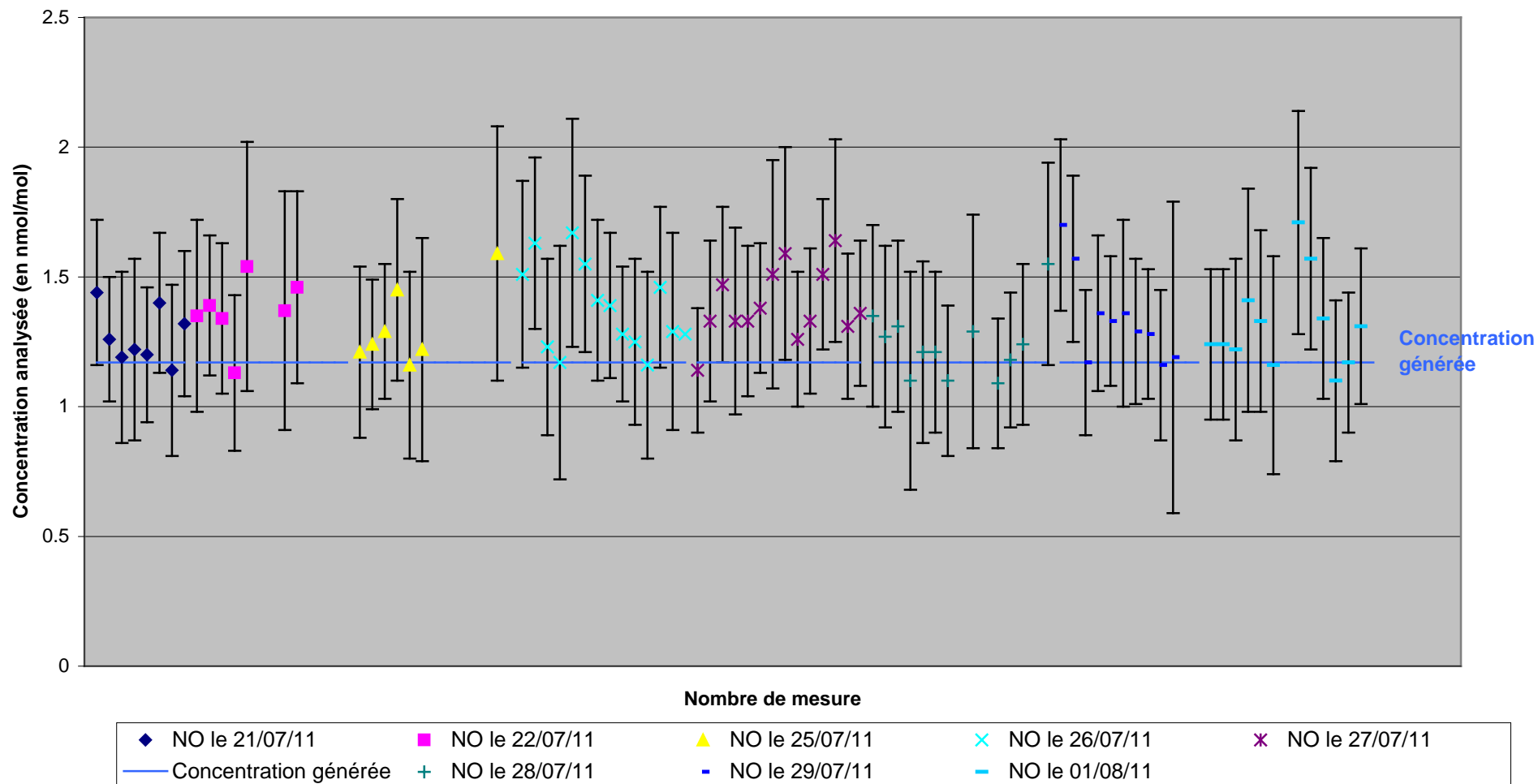
Les écarts-types maximums pour ces deux composés sont les suivants :

- ✓ Pour le NO : < 0,5 nmol/mol
- ✓ Pour le CO : < 0,4 nmol/mol

Les résultats précédents ont été filtrés en supprimant toutes les séries de mesures dont l'écart-type est supérieur à la valeur fixée. Les graphiques 5 et 6 montrent les résultats obtenus pour NO et CO.

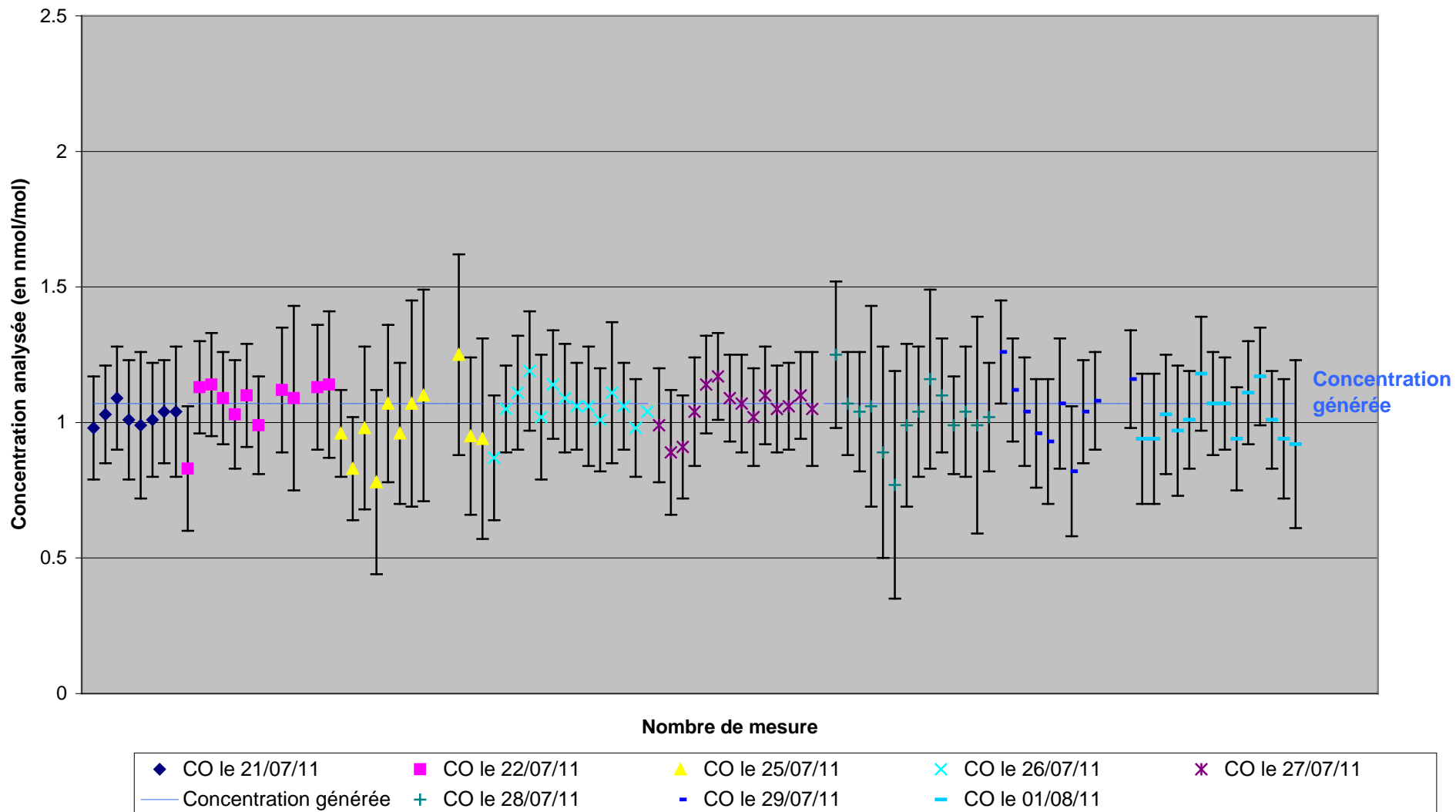
**Suite du rapport page suivante**

Suivi du NO (en enlevant les écarts-types supérieurs à 0,5)



**Graphique 5 :** Reproductibilité du NO autour de 1 nmol/mol avec filtrage

### Suivi du CO (en enlevant les écarts-types supérieurs à 0,5)



**Graphique 6 :** Reproductibilité du CO autour de 1 nmol/mol avec filtrage

Après filtrage, le nombre de valeurs reste suffisant pour pouvoir calculer les écarts-types de reproductibilité.

### 6.1.6. Estimation de la reproductibilité des mesures autour de 1 nmol/mol

Les variances de répétabilité de la méthode sont calculées comme suit :

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p s_{ri}^2}{p}$$

Avec :

- $s_r$  l'écart-type de répétabilité pour un niveau de concentration donné,
- $s_{ri}$  l'écart-type expérimental obtenu sur une journée,
- $p$  le nombre de jours d'essais.

Les variances dues à l'effet "jour" sont calculées comme suit :

$$s_L^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\bar{n}}$$

Avec :

- $s_L^2$  la variance due à l'effet "jour",
- $s_d^2$  la variance calculée comme indiquée ci-après,

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2$$

- $p$  le nombre de jours d'essais,
- $n_i$  le nombre de résultats par jour,
- $\bar{y}_i$  la moyenne des résultats par jour,
- $\bar{y}$  la moyenne des moyennes,

$s_r^2$  la variance de répétabilité,

$\bar{n}$  la moyenne du nombre de valeurs obtenues par jour.

Les variances de reproductibilité pour les 4 composés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) pour un niveau de concentration autour de 1 nmol/mol sont calculées comme suit :

$$s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$$

Avec :

- $s_R^2$  la variance de reproductibilité,
- $s_r^2$  la variance de répétabilité,
- $s_L^2$  la variance due à l'effet "jour".

Les résultats exprimés en nmol/mol sont indiqués dans le **Tableau 1**.

**Tableau 1 :** Calcul de la reproductibilité autour de 1 nmol/mol

	NO <sub>2</sub>	NO	CO	SO <sub>2</sub>
Ecart-type de reproductibilité (s <sub>R</sub> )	0,018	0,151	0,078	0,096
Ecart-type de reproductibilité relatif par rapport à la concentration moyenne analysée	2,7 %	11,4 %	9,4 %	9,2 %

### 6.1.7. Conclusion

Les résultats précédents ont été comparés avec ceux obtenus dans les études précédentes autour de 1 nmol/mol (cf. **Tableau 2**).

**Tableau 2 :** Comparaison de la reproductibilité autour de 1 nmol/mol

	NO <sub>2</sub>	NO	CO	SO <sub>2</sub>
Ecart-type de reproductibilité sur l'année 2011 (système avec 4 lasers)	0,018	0,151 (avec écarts-types < 0,5)	0,078 (avec écarts-types < 0,4)	0,096
Ecart-type de reproductibilité sur les années précédentes	0,033 (avec deux lasers uniquement)	0,033 (avec deux lasers uniquement)	0,239 (avec 4 lasers)	0,259 (avec 4 lasers)

Comparée à l'étude réalisée en 2010 [4], il est constaté une amélioration de la dispersion des mesures en CO et SO<sub>2</sub>. La dispersion pour le NO<sub>2</sub> reste du même ordre de grandeur que celle obtenue avec uniquement 2 lasers ; par contre, celle en NO se trouve plus élevée.

Les instabilités en NO et CO seront traitées en supprimant les séries de mesures ayant un écart-type supérieur à 0,5 nmol/mol pour le NO et 0,4 nmol/mol pour le CO. De cette façon, les écarts-types de reproductibilité sont de l'ordre de 10 % pour le NO, SO<sub>2</sub> et CO et de 3% pour le NO<sub>2</sub>.

## 6.2. ETUDE DE LA LINEARITE SUR UN DOMAINE [1-200 NMOL/MOL]

### 6.2.1. Introduction

Lorsque la concentration d'une des impuretés présentes dans le gaz de zéro est supérieure à 1 nmol/mol, le LNE doit être en mesure de fournir une concentration avec son incertitude associée. Pour cette raison, il a été étudié la linéarité de l'appareil sur un domaine défini allant jusqu'à 200 nmol/mol.

## 6.2.2. Mode opératoire

Des mélanges gazeux de concentrations comprises entre 1 et 200 nmol/mol ont été générés par dilution dynamique de mélanges gazeux en bouteille ayant une teneur de 200 nmol/mol avec des régulateurs de débit massique étalonnés. Les mesures des concentrations à 200 nmol/mol sont donc effectuées sans dilution. Les points réalisés dans une journée sont les suivants : 200, 100, 50, 20, 5 et 1 nmol/mol. Pour chaque point, les mesures sont prises en compte une fois la stabilité atteinte. Les moyennes des mesures sont calculées sur une période minimale de 30 minutes.

## 6.2.3. Résultats

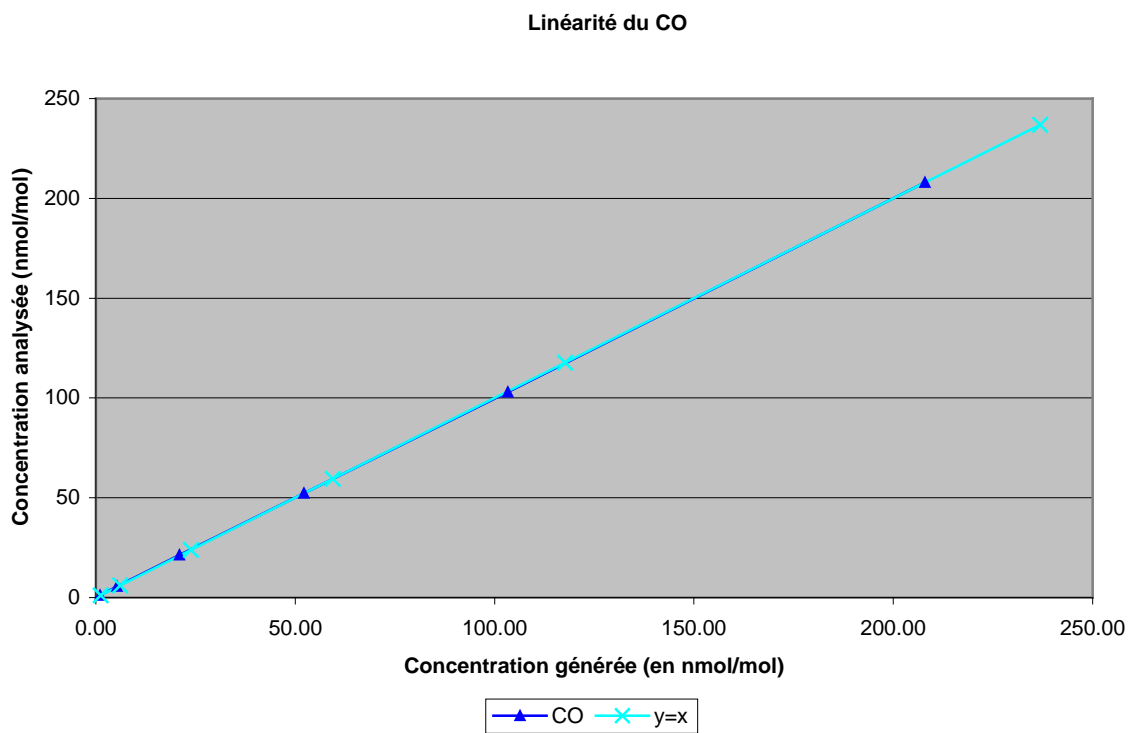
Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 3**.

**Tableau 3** : Linéarité sur le domaine [1 – 200 nmol/mol]

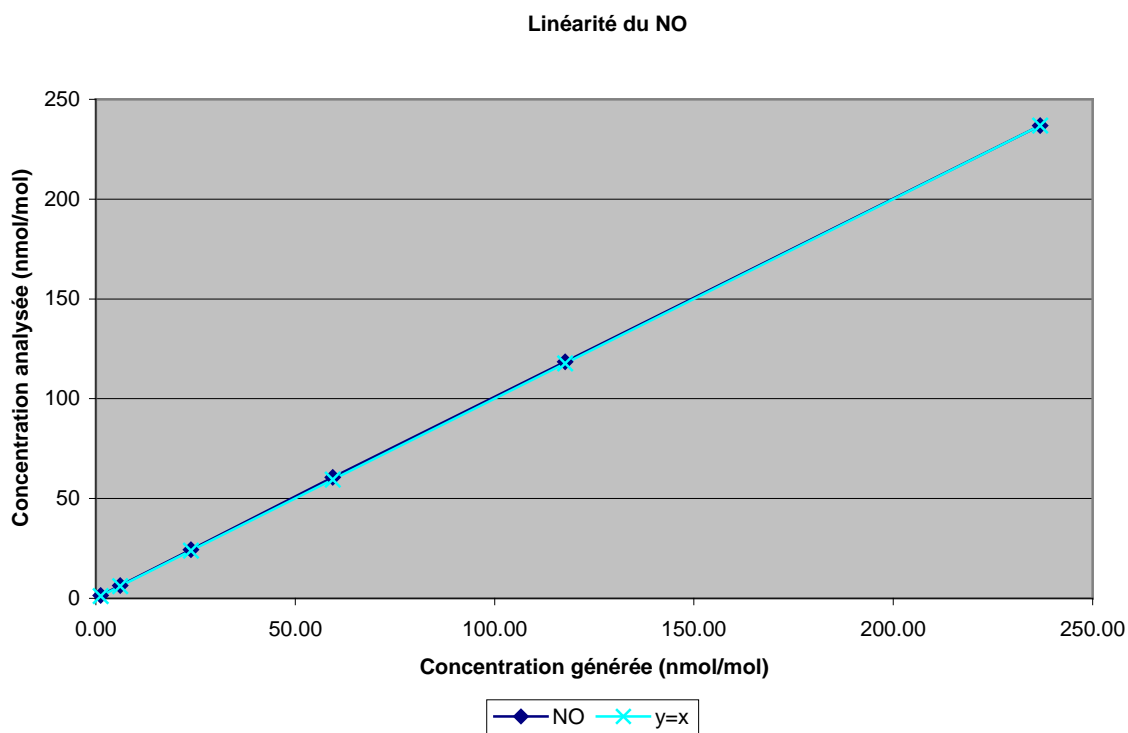
Composé	Concentration générée (nmol/mol)	Concentration analysée (nmol/mol)	Droite $y=x$ (nmol/mol)	Ecart par rapport à $y=x$ (nmol/mol)	Ecart relatif par rapport à la droite $y=x$ (%)
NO	236,81	236,81	236,81	0,00	0,00
	117,69	118,49	117,69	0,80	0,68
	59,44	60,59	59,44	<b>1,15</b>	1,94
	23,82	24,43	23,82	0,61	2,58
	6,07	6,48	6,07	0,41	6,80
	1,18	1,52	1,18	0,34	29,26
SO <sub>2</sub>	178,30	178,3	178,30	0,00	0,00
	88,61	89,28	88,61	0,67	0,76
	44,75	45,48	44,75	0,73	1,63
	17,93	18,36	17,93	0,43	2,39
	4,57	4,6	4,57	0,03	0,69
	0,89	0,74	0,89	-0,15	-16,42
CO	207,97	207,97	207,97	0,00	0,00
	103,36	102,92	103,36	-0,44	-0,42
	52,20	52,31	52,20	0,11	0,22
	20,92	21,32	20,92	0,40	1,93
	5,33	5,54	5,33	0,21	3,97
	1,03	1,07	1,03	0,04	3,61
NO <sub>2</sub>	203,47	203,47	203,47	0,00	0,00
	100,81	100,48	100,81	-0,33	-0,33
	50,69	50,24	50,69	-0,45	-0,89
	20,28	20,17	20,28	-0,11	-0,56
	5,21	4,82	5,21	-0,39	-7,54
	1,01	0,765	1,01	-0,25	-24,48

Les points obtenus ont été comparés avec le modèle  $y=x$  (cf. graphiques 7, 8, 9 et 10).

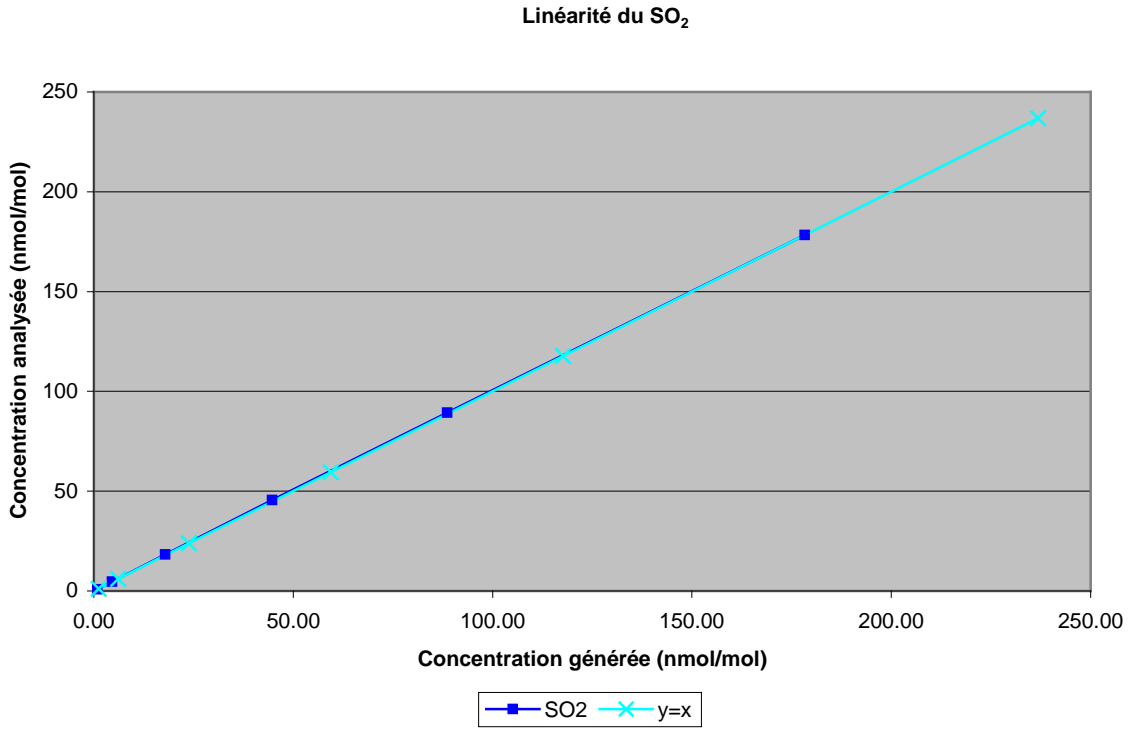




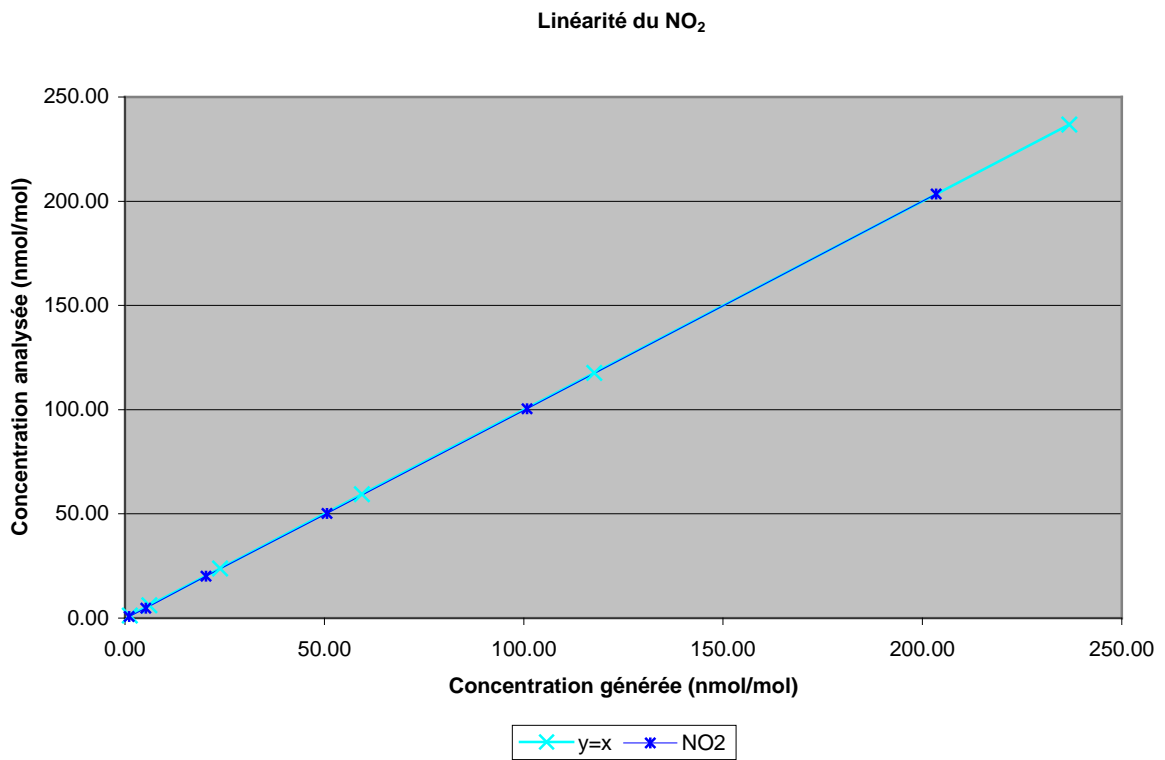
**Graphique 7 :** Comparaison des points obtenus en CO avec le modèle  $y=x$



**Graphique 8 :** Comparaison des points obtenus en NO avec le modèle  $y=x$



**Graphique 9 :** Comparaison des points obtenus en SO<sub>2</sub> avec le modèle y=x



**Graphique 10 :** Comparaison des points obtenus en NO<sub>2</sub> avec le modèle y=x

#### 6.2.4. Conclusion

Les résultats montrent que le système est linéaire pour des concentrations de NO, NO<sub>2</sub>, CO et SO<sub>2</sub> inférieures à 200 nmol/mol.

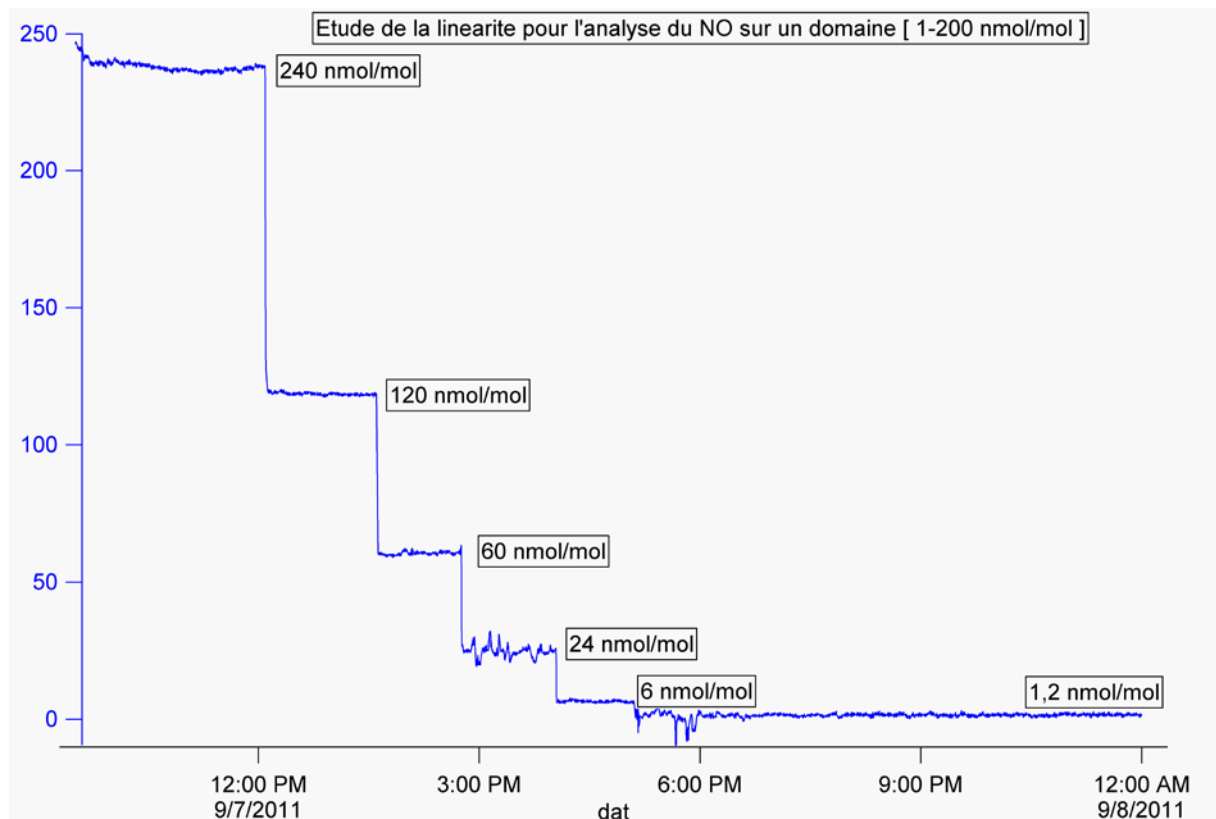
Cependant, un écart important avec le modèle  $y=x$  est observé autour de 1 nmol/mol, ce qui s'explique par le fait que cette teneur soit proche de la limite de quantification.

L'écart maximum observé par rapport au modèle  $y=x$  est égal à 1,15 nmol/mol : il en sera tenu compte dans l'estimation des incertitudes associées aux concentrations des impuretés supérieures à 1 nmol/mol.

### 7. ESSAIS COMPLEMENTAIRES SUR LA DISPERSION DES MESURES

#### 7.1. DISPERSION ALEATOIRE

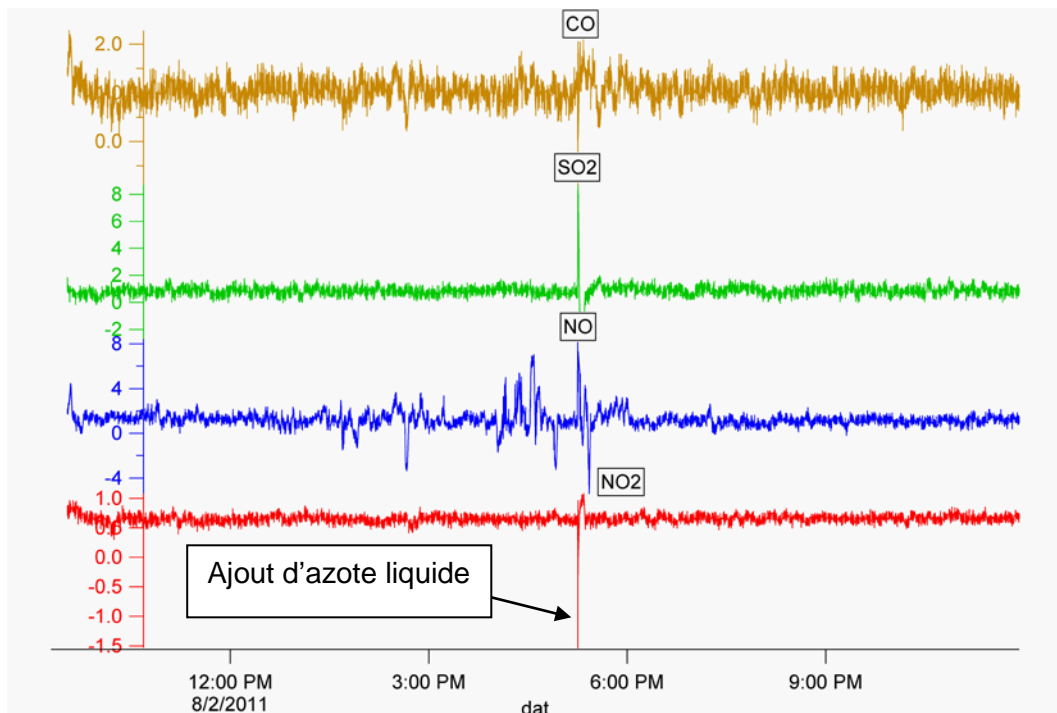
La stabilité des mesures obtenues lors de la linéarité est représentée sur la **Figure 7** qui montre des dispersions élevées des mesures en NO et CO. Le phénomène de variations des mesures semble se produire de façon aléatoire. En effet, sur cet exemple, le problème est constaté lors de la génération à 24 nmol/mol, mais disparaît à 6 nmol/mol. Les fluctuations qui apparaissent juste après le point à 6 nmol/mol sont dues au fait que l'on a remis de l'azote liquide dans le détecteur. Ensuite, jusqu'à minuit, le problème n'apparaît plus pour une concentration de 1,2 nmol/mol. Les dispersions élevées ne sont donc pas liées à une faible concentration.



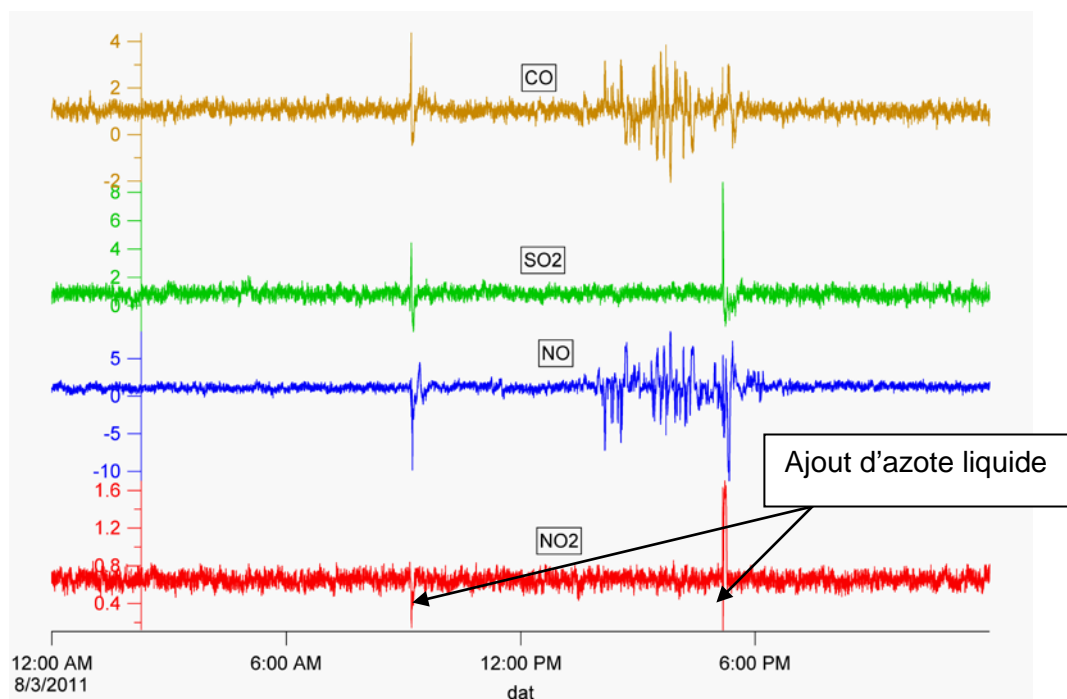
**Figure 7 :** Résultats obtenus lors de la linéarité du NO

## 7.2. SUIVI DE LA CONCENTRATION EN CONTINU

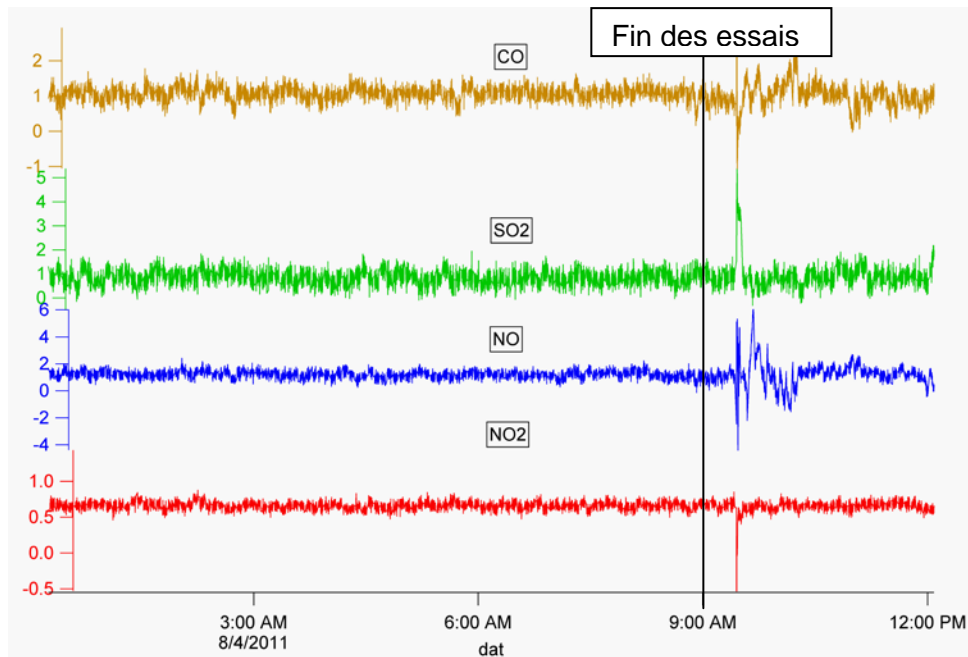
Un mélange gazeux ayant une concentration voisine de 1 nmol/mol pour chacun des 4 composés a été généré par dilution dynamique de mélanges gazeux en bouteille ayant une teneur de 200 nmol/mol avec des régulateurs de débit massique étalonnés. Ce mélange gazeux dynamique a été analysé du 02/08/11 au matin jusqu'au 04/08/11 jusqu'à 9h en continu. Les résultats sont représentés sur les **Figures 8, 9 et 10**.



**Figure 8 :** Suivi de la concentration le 02/08/11 du matin jusqu'à minuit



**Figure 9 :** Suivi de la concentration le 03/08/11 toute la journée

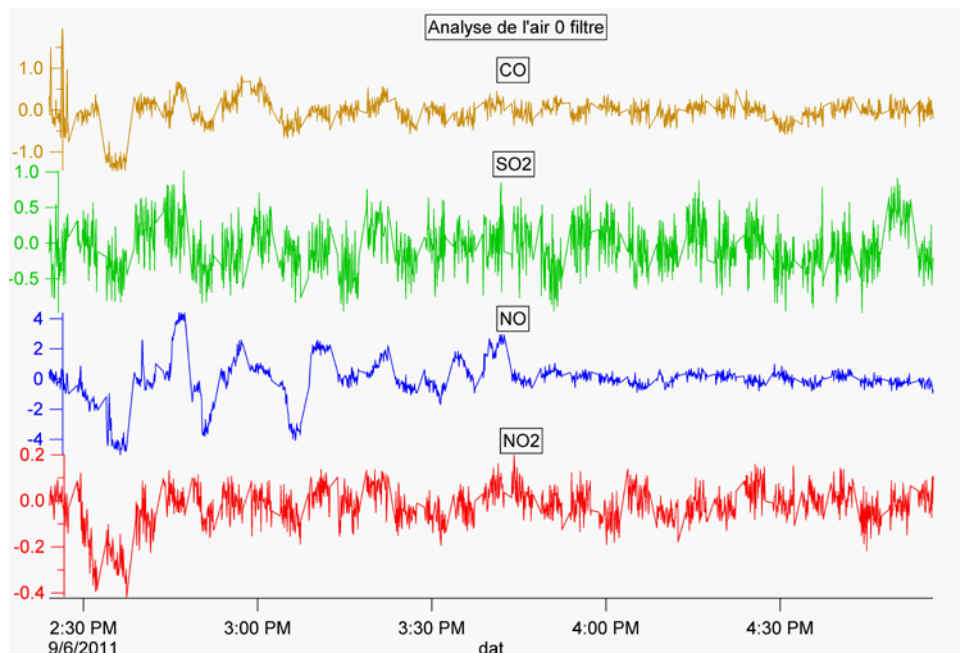


**Figure 10 :** Suivi de la concentration le 04/08/11 de 0h00 à 9h00

Les résultats montrent que les variations apparaissent de façon aléatoire dans la journée et non la nuit. De plus, la **Figure 10** semble confirmer le fait que les variations sur NO et CO soient liées.

### 7.3. ANALYSE DE L'AIR ZERO FILTRE

Des essais complémentaires ont été réalisés afin de déterminer si les instabilités rencontrées provenaient du système de dilution ou du QC-Laser. Pour cela, l'air zéro servant à la dilution dynamique des mélanges gazeux en bouteille (cf. paragraphe 7.2.) a été analysé sans passer par le système de dilution (cf. **Figure 11**).



**Figure 11 :** Analyse de l'air zéro filtré

Il est à nouveau observé des variations importantes du signal pour le NO et le CO. Ceci tend à montrer une instabilité du signal lié au fonctionnement intrinsèque du QC-Laser et non au système de dilution servant à diluer les mélanges gazeux à 200 nmol/mol.

#### 7.4. CONCLUSION

Il semblerait que les dispersions observées soient liées à des problèmes intrinsèques à l'appareil.

Pour l'instant, il est décidé de poursuivre les essais en éliminant les données comme indiqué dans le paragraphe 6.1.5.

### 8. CONCLUSION GENERALE

L'objectif final de cette étude est de pouvoir statuer sur la pureté des gaz de zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) en concentrations inférieures à 1 nmol/mol pour répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

Dans le cas où les concentrations de ces impuretés sont supérieures à 1 nmol/mol, elles devront être quantifiées et les incertitudes associées calculées.

Pour cette raison, l'étude des performances métrologiques du système a été effectuée en 2011 et a porté sur la détermination de la reproductibilité et la linéarité du système, éléments clés dans la méthode de mesure, lorsque les 4 impuretés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) sont mesurées simultanément.

Des essais de reproductibilité sur plusieurs jours réalisés en éteignant l'appareil chaque jour ont montré des instabilités pour les mesures du NO et du CO. En effet, par moment, la dispersion des mesures devenait élevée pour les mesures de NO et de CO. Par contre, ce phénomène n'a pas été constaté pour les mesures de NO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub>. Les résultats ont donc été également traités en supprimant toutes les séries de mesures dont l'écart-type était supérieur à une valeur fixée de 0,5 nmol/mol pour le NO et de 0,4 nmol/mol pour le CO. De cette façon, les écarts-types de reproductibilité sont de l'ordre de 10 % pour le NO, SO<sub>2</sub> et CO et de 3% pour le NO<sub>2</sub>. En conclusion, suite à ce traitement des résultats, il est constaté une amélioration de la dispersion des mesures en CO et SO<sub>2</sub>. La dispersion pour le NO<sub>2</sub> reste du même ordre de grandeur que celle obtenue avec uniquement 2 lasers ; par contre, celle en NO se trouve plus élevée.

La linéarité de l'appareil a été étudiée sur un domaine de 1 à 200 nmol/mol. Les résultats montrent que le système est linéaire pour des concentrations de NO, NO<sub>2</sub>, CO et SO<sub>2</sub> inférieures à 200 nmol/mol avec un écart maximum observé par rapport au modèle  $y=x$  égal à 1,15 nmol/mol dont il sera tenu compte dans l'estimation des incertitudes associées aux concentrations des impuretés lorsqu'elles seront supérieures à 1 nmol/mol.

Les essais de caractérisation métrologique réalisés sur le QC-Laser en 2011 montrent que cet appareil est plus difficile à régler dans sa configuration actuelle (4 lasers au lieu de 2). En effet, le fait d'avoir rajouter en 2010 les lasers CO et SO<sub>2</sub> au QC-Laser pour pouvoir mesurer simultanément les concentrations des impuretés NO, NO<sub>2</sub>, CO et SO<sub>2</sub> complique fortement les réglages à effectuer sur cet appareil pour qu'il soit performant en termes de répétabilité et de reproductibilité dans le temps.

En 2012, la suite des essais consistera à finaliser la méthode de détermination des impuretés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) dans les gaz de zéro avec le QC-Laser et à formaliser cette méthode en rédigeant les procédures technique et en estimant les incertitudes associées.

De plus, le LNE procédera à de premiers essais de raccordement des gaz de zéro des niveaux 2 en utilisant le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210.

## **9. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Rapport LCSQA "Analyse des impuretés dans les gaz de zéro", Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2008
- [2] Rapport LCSQA "Analyse des impuretés dans les gaz de zéro", Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2009
- [3] Rapport LCSQA "Maintien et amélioration des étalons de référence", Jérôme Couette, Julien Grenouillet, Thomas Venault, Fabien Mary, Claire Kaiser, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2011
- [4] Rapport LCSQA "Analyse des impuretés dans les gaz de zéro", Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2010

**Suite du rapport page suivante**

## 10. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011

### **ETUDE N° 1/4 : ANALYSE DES IMPURETES DANS LES « GAZ DE ZERO »**

**Responsable de l'étude : LNE**

#### **Objectif**

La chaîne d'étalonnage pour la surveillance de la qualité de l'air repose sur la qualité des gaz utilisés en particulier sur leur pureté et leur concentration. La pureté des gaz zéro et les seuils de concentration des gaz d'échelle évoluent réglementairement d'année en année.

L'objectif de cette étude est donc de suivre cette évolution, notamment en développant des méthodes analytiques de plus en plus précises et sensibles.

Pour 2011, le LNE propose donc de :

- Mettre en place la méthode d'analyse qui permettra de mesurer simultanément les concentrations de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans un même gaz de zéro ;
- Réaliser de premiers raccordements "pilotes" pour vérifier la pureté des gaz de zéro des niveaux 2 avec le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 ;
- Développer en parallèle une procédure de vérification du bon fonctionnement de cet appareil (justesse, dérive dans le temps...).

#### **Contexte et travaux antérieurs**

Un gaz de zéro est un gaz de pureté contrôlée qui doit être au moins exempt du gaz à analyser et des substances pouvant interférer (ex : air, azote).

Les gaz de zéro sont largement utilisés dans le domaine de la qualité de l'air :

- Les AASQA mettent en œuvre ces gaz de zéro (Air zéro en bouteille...) pour le réglage à zéro des analyseurs : il est alors considéré que les concentrations des impuretés sont inférieures au seuil de détection des analyseurs et de ce fait, sont données comme étant égales à zéro.  
Toutefois, ceci reste un postulat pouvant parfois être remis en cause par exemple lors des audits réalisés par le COFRAC.  
Il est à noter, par ailleurs, que des spécifications pour les gaz de zéro à utiliser sont données dans les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.
- Le LNE utilise des gaz de zéro (azote ou air) lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, lors de la génération de mélanges gazeux de référence dynamiques (dilution d'un mélange gazeux haute concentration par voie dynamique, mélange gazeux généré par perméation...)...  
Une des sources d'erreur dans le calcul de la concentration de ces mélanges gazeux de référence est la pureté des gaz de zéro utilisés, ce qui est soulevé de façon récurrente par les auditeurs techniques du COFRAC et lors des réunions sur les comparaisons européennes et internationales, car les laboratoires nationaux se doivent d'être capables de déterminer la pureté des gaz utilisés.



En 2000, le LNE s'était équipé d'un spectrophotomètre FTIR (BIO-RAD) avec une cellule à gaz ayant un long trajet optique de 100 mètres (INFRARED ANALYSIS) pour quantifier les impuretés dans les gaz de zéro.

Toutefois, la limite de détection obtenue pour le NO avec cet appareil était de 8 nmol/mol, ce qui était trop élevé pour les applications indiquées ci-dessus. Des améliorations apportées au système ont permis de diminuer la limite de détection pour le NO à 4 nmol/mol, mais ceci restait encore trop élevé vis-à-vis des spécifications des normes européennes (concentration en NO inférieure à 1 nmol/mol dans les gaz de zéro). Par conséquent, à l'époque, il avait été conclu que l'étude sur la quantification des impuretés de NO dans les gaz zéro ne pourrait être poursuivie que si des investissements étaient effectués, car il ne subsistait plus, en l'état actuel, de possibilités d'amélioration du spectrophotomètre FTIR.

En 2007, au vu des exigences des nouvelles normes européennes et pour répondre à la demande des AASQA, le LNE a réalisé une nouvelle étude bibliographique pour rechercher les systèmes analytiques les plus appropriés aux besoins techniques. En conclusion, la bibliographie, les différents contacts avec les fabricants et les résultats d'essais préliminaires ont montré que seul le spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de marque DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research présentait les performances techniques requises : le LNE s'est donc équipé de cet appareil en 2008.

Les études menées de 2008 à 2010 ont permis d'optimiser le système de mesure :

- D'une part, pour pouvoir mesurer de très faibles concentrations de NO et NO<sub>2</sub> dans les gaz de zéro (étude 2008-2009) ;
- D'autre part, pour pouvoir mesurer de très faibles concentrations de SO<sub>2</sub> et CO dans les gaz de zéro (étude 2010).

Les limites de détection qui sont inférieures à 1 nmo/mol sont en adéquation avec les spécifications des normes européennes.

### **Travaux proposés pour 2011**

Pour 2011, le LNE propose :

- D'optimiser la méthode d'analyse pour pouvoir mesurer simultanément de très faibles concentrations (inférieures à 1 nmol/mol) de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans un même gaz de zéro en utilisant l'ensemble des résultats obtenus lors des études menées de 2008 à 2010,
- De développer une procédure pour s'assurer de la stabilité des performances métrologiques de l'appareil dans le temps conformément aux exigences de la norme 17025 en terme d'assurance qualité,
- De réaliser de premiers raccordements "pilotes" de gaz de zéro de certains niveaux 2 selon une périodicité à fixer avec les AASQA, une fois la méthode d'analyse finalisée.

**Suite du rapport page suivante**

**Renseignements synthétiques**

Titre de l'étude	Analyse des impuretés dans les gaz de zéro
Personne responsable de l'étude	Christophe Sutour
Travaux	Pluri-annuels
Durée des travaux pluriannuels	5 ans (2007-2011)
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 250
Heures de technicien	LNE : 430
Document de sortie attendu	Rapport d'étude
Lien avec le tableau de suivi CPT	Thème 2 : Métrologie (Tableau des besoins des AASQA pour 2007) Evaluation de la pureté des gaz proposés par les différents fournisseurs, selon les spécifications indiquées dans les 4 normes européennes de juillet 2005 (ceci afin de répondre aux exigences normatives et de valider le choix des fournisseurs)
Lien avec un groupe de travail LCSQA	-
Matériel acquis pour l'étude	Régulateurs de débit massique Fourniture de gaz