



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'École 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 et de l'Énergie (MEDDE) 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 SO₂, NO/NO_x/NO₂, CO et O₃ 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 de cette étude était donc de pouvoir déterminer la pureté des gaz de zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés en concentrations inférieures à 1 nmol/mol pour NO, NO₂ et SO₂ et inférieures à 100 nmol/mol pour CO afin de répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

Les recherches bibliographiques ont montré que seul le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research présentait les performances requises en terme de répétabilité et de sensibilité. Cet appareil a donc été acheté fin 2007 et livré en juin 2008. La configuration de ce spectromètre est classique : en effet, il est constitué d'un laser, d'une cellule à long trajet optique et d'un détecteur infrarouge (MCT) refroidi par effet Peltier.

Lors de son achat, cet appareil était constitué de 2 lasers pour l'analyse des composés NO et NO₂. Puis, il a été upgradé afin de rajouter deux nouveaux lasers pour l'analyse des composés CO et SO₂.

L'année 2012 a permis de terminer les études métrologiques menées depuis 2008 en évaluant la reproductibilité à 200 nmol/mol pour l'ensemble des 4 composés analysés et de finaliser la méthode de mesure des concentrations de NO, NO₂, SO₂ et CO dans les gaz de zéro. Le calcul d'incertitude a été ensuite effectué sur l'ensemble des concentrations (NO, NO₂, SO₂ et CO) et les documents qualité afférents à la procédure d'analyse développée dans le cadre de cette étude ont été rédigés et mis en application (procédure technique, fonds de calcul, dossier de validation et fiche de caractérisation).

La méthode de mesure des impuretés étant finalisée, le LCSQA-LNE a pu procéder à l'organisation de la première campagne d'étalonnage des « air zéro » en bouteille des laboratoires de niveau 2. Dans un souci d'optimisation du temps et des moyens matériels, il a été demandé à l'ensemble des niveaux 2 d'envoyer leur bouteille d'air zéro en même temps (Semaine 41). Les sept bouteilles d'air zéro ont donc été analysées en suivant la procédure développée dans le cadre de cette étude et en mettant en œuvre le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 afin de déterminer les concentrations des impuretés NO, SO₂, CO et NO₂.

Les résultats obtenus lors de cette première campagne organisée en 2012, montrent que tous les « air zéro » analysés présentent des concentrations en NO, NO₂ et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol et des concentrations en CO inférieures à 100 nmol/mol ; ces « air zéro » sont donc conformes aux exigences des normes européennes. Néanmoins, l'air zéro du fabricant Praxair présente une très bonne pureté, puisque pour tous les composés, les concentrations sont inférieures à 1 nmol/mol. De plus, il semble que pour les « air zéro N57 POL », la concentration en CO augmente lorsque la pression dans la bouteille diminue. Enfin, l'air zéro de type « Alphagaz 2 » paraît avoir une pureté équivalente sinon meilleure que celle de l'air zéro de type N57 POL. Toutefois, ces différentes hypothèses mériteront d'être confirmées ou non lors des prochaines campagnes d'étalonnage organisées en 2013.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	1
2. OBJECTIF	1
3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	2
4. DESCRIPTION DU MATERIEL	4
5. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES DE LA METHODE D'ANALYSE	5
5.1. LINEARITE AUTOUR DE 1 NMOL/MOL	5
5.2. LINÉARITÉ DE 1 À 200 NMOL/MOL	6
5.3. REPRODUCTIBILITE DE L'APPAREIL AUTOUR DE 1 NMOL/MOL	7
5.4. REPRODUCTIBILITE DE L'APPAREIL AUTOUR DE 200 NMOL/MOL	8
6. DESCRIPTION DE LA PROCEDURE TECHNIQUE	10
6.1. DOMAINE D'APPLICATION	10
6.2. PRINCIPE RETENU POUR LA METHODE D'ANALYSE	10
6.3. MISE EN ŒUVRE DES EQUIPEMENTS	11
6.4. DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE	14
7. ESTIMATION DES INCERTITUDES	15
7.1. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LA CONCENTRATION ANALYSEE	15
7.2. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LA CONCENTRATION DE REFERENCE	16
7.3. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LA MOYENNE DES LECTURES OBTENUES POUR LE GAZ A TITRER	19
7.4. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LA MOYENNE DES MESURES OBTENUES POUR L'ANALYSE DU MELANGE GAZEUX DE REFERENCE	19
7.5. ESTIMATION DE LA VARIANCE DE NON LINEARITE DE L'APPAREIL	20
7.6. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LE BACKGROUND	20
7.7. CALCUL DE L'INCERTITUDE SUR LE RESULTAT FINAL	20

8. FORMALISATION DU DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ETALONNAGE	22
8.1. REDACTION DE LA PROCEDURE TECHNIQUE _____	22
8.2. DEVELOPPEMENT ET VALIDATION D'UN FICHIER DE CALCUL EXCEL _____	22
8.3. REDACTION D'UN CERTIFICAT D'ETALONNAGE _____	23
8.4. REDACTION D'UN DOSSIER DE VALIDATION DE METHODE ET D'UNE FICHE DE CARACTERISATION _____	24
9. ORGANISATION DE LA PREMIERE CAMPAGNE D'ETALONNAGE POUR LES LABORATOIRES DE NIVEAU 2	24
9.1. INTRODUCTION _____	24
9.2. RESULTATS OBTENUS _____	24
9.3. CONCLUSION _____	24
10. CONCLUSION GENERALE	25
11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	26

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 SO₂, de NO/NO_x/NO₂, CO et O₃ 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 de cette étude est de développer une méthode d'analyse des impuretés (NO, NO₂, SO₂ et CO) dans les gaz de zéro avec un spectromètre laser (QC-Laser) afin de pouvoir statuer sur la pureté des gaz de zéro en bouteille.

Il est rappelé que conformément aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626, les concentrations en NO, NO₂ et SO₂ doivent être inférieures à 1 nmol/mol et celle en CO doit être inférieure à 100 nmol/mol.

Les essais réalisés de 2008 à 2011 pour les 4 lasers ont permis de déterminer les caractéristiques métrologiques suivantes nécessaires pour l'évaluation de l'incertitude sur le résultat final :

- ü La linéarité aux environs de 1 nmol/mol ainsi que les limites de détection et de quantification [1] [2] ;
- ü La linéarité de 1 à 200 nmol/mol [3] ;
- ü La reproductibilité autour de 1 nmol/mol [3].

L'objectif de l'étude réalisée en 2012 était de finaliser les études métrologiques menées de 2008 à 2011 en évaluant la reproductibilité à 200 nmol/mol pour l'ensemble des 4 composés analysés.

Une fois les essais de caractérisation terminés, l'objectif a été de :

- ü ***Réaliser le calcul d'incertitude sur l'ensemble des concentrations (NO, NO₂, SO₂ et CO) ;***
- ü ***Rédiger les documents qualité afférents à la procédure d'analyse développée dans le cadre de cette étude.***

Après finalisation de la méthode de mesure, le LCSQA-LNE a procédé à l'organisation de la première campagne d'étalonnage des « air zéro » en bouteille des laboratoires de niveau 2.

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, NO₂, SO₂ 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 (10⁻⁶ 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 LCSQA-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 : CO₂ : 1 nmol/mol, CO : 5 nmol/mol, NO : 8 nmol/mol, NO₂ : 1 nmol/mol, H₂O : 8 nmol/mol, SO₂ : 1 nmol/mol, CH₄ : 4 nmol/mol et O₃ : 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, NO₂, SO₂ 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, SO₂ et NO₂ 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 LCSQA-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 NO₂ dans les gaz de zéro et ont montré que :

- Û Cet appareil est très sensible, puisqu'il permet d'analyser de très faibles concentrations de NO et de NO₂ (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 NO₂, 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,
- Û Les concentrations analysées en NO et NO₂ 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 NO₂ 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 SO₂ et a conduit aux résultats suivants :

- Û La réponse de l'appareil est linéaire autour de 1 nmol/mol ;
- Û 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 ;
- Û 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 SO₂ dans l'air ;
- Û La dispersion des mesures sur une journée est de l'ordre de 10 % pour le SO₂ 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 SO₂ ; le même réglage de l'appareil appliqué aux mesures de concentration de NO et de NO₂ 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 SO₂ voisines de 1 nmol/mol.

L'étude 2011 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, NO₂, SO₂ 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 NO₂ et de SO₂. 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, SO₂ et CO et de 3% pour le NO₂. En conclusion, suite à ce traitement des résultats, il est constaté une amélioration de la dispersion des mesures en CO et SO₂. La dispersion pour le NO₂ 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, NO₂, CO et SO₂ 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 montraient que cet appareil était 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 SO₂ au QC-Laser pour pouvoir mesurer simultanément les concentrations des impuretés NO, NO₂, CO et SO₂ complique fortement les réglages à effectuer sur cet appareil pour qu'il soit performant en termes de répétabilité et de reproductibilité dans le temps.

4. DESCRIPTION DU MATERIEL

L'appareil utilisé est un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research noté "QC-Laser" (cf. [Figure 1](#)).

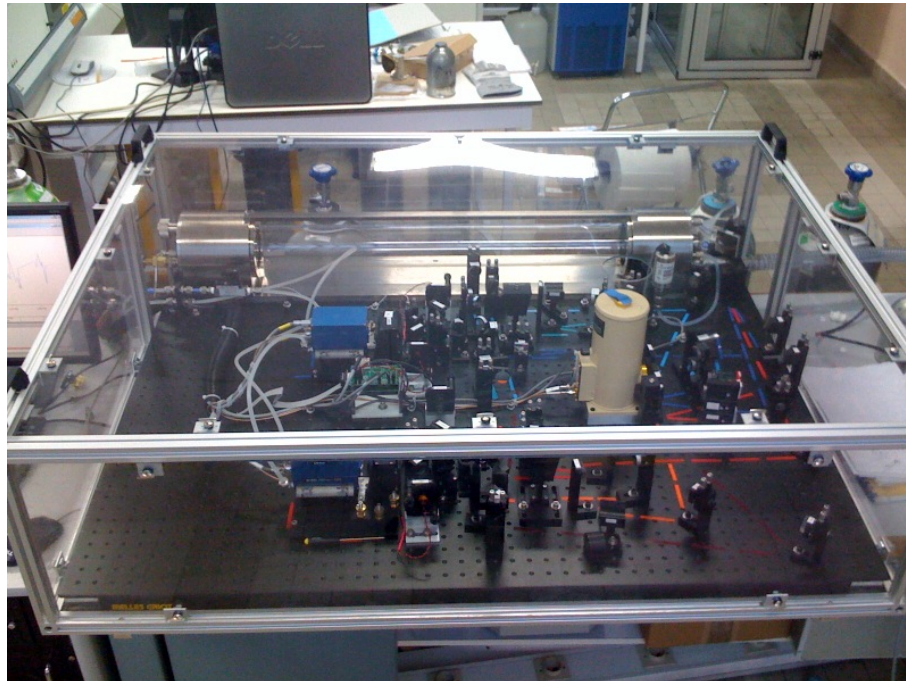


Figure 1 : Présentation du QC-Laser

Depuis le début de l'année 2010, il est constitué de quatre lasers de type cascade quantique spécifiques pour la mesure du NO, du NO₂, du CO et du SO₂. Les longueurs d'ondes émises par les lasers sont respectivement de 1900 cm⁻¹, de 1600 cm⁻¹, de 2186 cm⁻¹ et de 1343 cm⁻¹. 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. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES METROLOGIQUES DE LA METHODE D'ANALYSE

5.1. LINEARITE AUTOUR DE 1 NMOL/MOL

5.1.1. Introduction

L'objectif de cet essai consiste à déterminer si l'appareil est linéaire pour une concentration proche de 1 nmol/mol. Cela permet d'ajouter ou non une incertitude de non-linéarité dans le calcul de l'incertitude sur la concentration d'un composé lorsque :

- Ü l'appareil est étalonné à 1 nmol/mol ;
- Ü la concentration du gaz à titrer est inférieure à cette valeur.

5.1.2. Rappel des travaux effectués

La linéarité de l'appareil a été déterminée en 2011, pour chaque composé, sur un domaine de 0,2 nmol/mol à 1,5 nmol/mol. Un débitmètre de type « Molbloc » a été utilisé afin de connaître avec précision la concentration de référence générée par dilution dynamique à partir de mélanges gazeux de concentration 200 nmol/mol. Quatre niveaux de concentration ont été générés : 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 nmol/mol. Six analyses ont été effectuées par niveau de concentration.

5.1.3. Résultats obtenus

Les tableaux d'analyse de la variance ont montré que l'appareil était linéaire, pour l'ensemble des composés (CO, NO, NO₂, SO₂) sur un domaine de 0,2 à 1,5 nmol/mol.

La limite de détection est estimée comme suit :

$$LD = \frac{3 \times u(b_0)}{b_1}$$

Avec :

- LD la limite de détection du QC-Laser,
- $u(b_0)$ l'incertitude-type sur l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage,
- b_1 la pente de la droite d'étalonnage.

La limite de quantification est déterminée comme suit :

$$LQ = \frac{10 \times u(b_0)}{b_1}$$

Avec :

- LQ la limite de quantification du QC-Laser
- $u(b_0)$ l'incertitude-type sur l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage
- b_1 la pente de la droite d'étalonnage

Les résultats, exprimés en nmol/mol, sont reportés dans le Tableau 1.

	CO	SO ₂	NO	NO	NO ₂
	(21/06/10)	(21/06/10)	(29/09/08)	(01/10/08)	(03/06/09)
LD	0,13	0,17	0,06	0,05	0,03
LQ	0,4	0,57	0,18	0,17	0,08

Tableau 1 : Limites de détection et de quantification de l'appareil (exprimées en nmol/mol)

5.1.4. Conclusion

L'appareil étant linéaire sur un domaine de 0,2 à 1,5 nmol/mol, pour l'ensemble des composés, aucune incertitude de non-linéarité ne sera ajoutée au calcul de l'incertitude sur la concentration du composé lorsque la teneur est inférieure à 1 nmol/mol.

5.2. LINÉARITÉ DE 1 À 200 NMOL/MOL

5.2.1. Introduction

L'objectif de cet essai consiste à déterminer si l'appareil est linéaire dans le domaine de concentration 1 à 200 nmol/mol. Cela permet d'ajouter ou non une incertitude de non-linéarité dans le calcul de l'incertitude sur la concentration d'un composé lorsque l'appareil est étalonné à une concentration x et que la concentration du gaz à titrer est inférieure à cette valeur.

5.2.2. Rappel des travaux effectués

La linéarité de l'appareil a été déterminée en 2011, pour chaque composé, sur un domaine de 1 nmol/mol à 200 nmol/mol. Des mélanges gazeux de référence ont été générés par dilution dynamique afin d'obtenir des concentrations comprises entre 1 et 200 nmol/mol. 6 niveaux de concentration sont réalisés : 1 ; 5 ; 20 ; 50 ; 100 ; 200 nmol/mol. Pour chaque point, les mesures ont été prises en compte une fois la stabilité de l'appareil atteinte. Les moyennes des mesures ont été calculées sur une période minimale de 30 minutes.

5.2.3. Résultats obtenus

Les droites d'étalonnage obtenues sont comparées au modèle $y=x$ afin de déterminer l'incertitude de non-linéarité de l'appareil. Le Tableau 2 montre les résultats obtenus.

Composé	Concentration générée (nmol/mol)	Concentration analysée (nmol/mol)	Droite $y=x$ (nmol/mol)	Ecart absolu par rapport au modèle $y=x$ (nmol/mol)
NO	236,81	236,81	236,81	0,00
	117,69	118,49	117,69	0,80
	59,44	60,59	59,44	1,15
	23,82	24,43	23,82	0,61
	6,07	6,48	6,07	0,41
	1,18	1,52	1,18	0,34
SO ₂	178,30	178,3	178,30	0,00
	88,61	89,28	88,61	0,67
	44,75	45,48	44,75	0,73
	17,93	18,36	17,93	0,43
	4,57	4,6	4,57	0,03
	0,89	0,74	0,89	-0,15
CO	207,97	207,97	207,97	0,00
	103,36	102,92	103,36	-0,44
	52,20	52,31	52,20	0,11
	20,92	21,32	20,92	0,40
	5,33	5,54	5,33	0,21
	1,03	1,07	1,03	0,04
NO ₂	203,47	203,47	203,47	0,00
	100,81	100,48	100,81	-0,33
	50,69	50,24	50,69	-0,45
	20,28	20,17	20,28	-0,11
	5,21	4,82	5,21	-0,39
	1,01	0,765	1,01	-0,25

Tableau 2 : Linéarité de l'appareil sur un domaine de 1 à 200 nmol/mol

5.2.4. Conclusion

L'écart maximum observé entre les droites d'étalonnage et le modèle $y=x$ est de 1,15 nmol/mol. Cet écart sera utilisé pour le calcul de l'incertitude de non-linéarité de l'appareil lorsque la teneur du gaz à titrer sera supérieure à 1 nmol/mol.

5.3. REPRODUCTIBILITE DE L'APPAREIL AUTOUR DE 1 NMOL/MOL

5.3.1. Introduction

La reproductibilité de l'appareil autour de 1 nmol/mol est utilisée dans le calcul de l'incertitude lorsque la concentration analysée du gaz à titrer est inférieure ou égale à 1 nmol/mol.

5.3.2. Rappel des travaux effectués

Des mélanges gazeux de référence ont été générés par dilution dynamique afin d'obtenir une concentration de référence proche de 1 nmol/mol. Plusieurs régulateurs de débit massique étalonnés COFRAC sont utilisés afin d'effectuer la reproductibilité sur les 4 lasers en même temps. Les essais ont été effectués pendant 8 jours. Entre chaque jour d'essai, l'appareil a été éteint puis remis en fonctionnement suivant une procédure spécifique. Les moyennes des mesures calculées sur une période minimale de 30 minutes ont été prises en compte dans le calcul de la reproductibilité uniquement si les écarts-types étaient inférieurs à 0,5 nmol/mol pour le NO et 0,4 nmol/mol pour le CO étant donné que des fluctuations plus importantes ont été constatées sur ces types de laser.

5.3.3. Résultats obtenus

Le Tableau 3 résume les écarts-types de reproductibilité obtenus pour les 4 composés autour de 1 nmol/mol.

Composé	Ecart-type absolu de reproductibilité (nmol/mol)	Ecart-type relatif de reproductibilité (%)
NO ₂	0,018	2,72
NO	0,151	11,40
SO ₂	0,078	9,43
CO	0,096	9,22

Tableau 3 : Ecart-type de reproductibilité pour une concentration analysée autour de 1 nmol/mol

5.3.4. Conclusion

L'écart-type de reproductibilité maximal observé pour une concentration analysée inférieure ou égale à 1 nmol/mol est égal à 0,151 nmol/mol. Il sera majoré à 0,2 nmol/mol lors du calcul d'incertitude et vérifié tous les ans.

5.4. REPRODUCTIBILITE DE L'APPAREIL AUTOUR DE 200 NMOL/MOL

5.4.1. Principe

Des essais ont été effectués en 2012 pour déterminer la reproductibilité de l'appareil à 200 nmol/mol.

Cette reproductibilité couplée à celle obtenue à 1 nmol/mol permet de connaître ce paramètre métrologique sur un domaine de 1 à 200 nmol/mol. Cela est nécessaire pour pouvoir évaluer au mieux les incertitudes sur le résultat final lorsque les concentrations analysées seront supérieures à 1 nmol/mol.

La reproductibilité de l'appareil à 200 nmol/mol est déterminée, pour chaque composé, sur 8 jours différents. L'appareil est éteint entre chaque jour d'essai.

5.4.2. Matériel utilisé

Deux mélanges gazeux de référence à 200 nmol/mol sont utilisés directement sur le QC-Laser :

- ü CO/NO/SO₂ dans l'azote ;
- ü NO₂ dans l'air.

Des problèmes de stabilité en CO et SO₂ sont constatés lors des essais à 200 nmol/mol. Une amélioration est constatée lorsque des manomètres à faibles volumes morts sont utilisés à la place des détendeurs utilisés en routine.

5.4.3. Mode opératoire

La moyenne des mesures et les écarts-types associés sont calculés pour chaque jour d'essai et chaque composé. La moyenne est prise sur 30 minutes minimum lorsque la stabilité est atteinte. Les paramètres de la méthode utilisée définis ci-après sont sauvegardés sous le nom « tank_air » :

- ü Durée du background : 10 s
- ü Balayage de la cellule avant le background : 30 s
- ü Durée entre chaque background : 300 s

Ü Moyenne des acquisitions : 5 s

Ü Trajet optique : 194,22 m

5.4.4. Résultats

Le Tableau 4 résume les moyennes (\bar{m}) et les écarts-types (σ) associés obtenus pour chaque jour d'essai et chaque composé en nmol/mol.

Jour	NO ₂		NO		SO ₂		CO	
	\bar{m}	σ	\bar{m}	σ	\bar{m}	σ	\bar{m}	σ
1	174,75	0,11	231,68	0,73	177,52	0,59	199,74	0,80
2	174,59	0,10	229,90	0,87	177,79	0,44	196,35	0,53
3	173,04	0,12	231,58	0,92	177,88	0,38	200,04	0,61
4	172,81	0,11	230,70	1,02	178,30	0,45	199,93	1,23
5	172,35	0,14	231,11	1,65	178,35	0,39	198,05	1,51
6	172,01	0,14	231,92	1,65	178,70	0,42	202,07	1,91
7	172,48	0,13	229,69	0,97	178,45	0,41	196,77	1,17
8	171,86	0,12	230,39	1,16	178,51	0,36	204,01	0,64

Tableau 4 : Moyennes et écarts-types obtenus lors des essais de reproductibilité de l'appareil à 200 nmol/mol

5.4.5. Estimation de la reproductibilité

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 :

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

Avec :

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

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

- Avec : 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
- n la moyenne du nombre de valeurs obtenues par jour

Les variances de reproductibilité pour les 4 composés (NO, NO₂, SO₂ et CO) pour un niveau de concentration autour de 200 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 5.

	NO ₂	NO	SO ₂	CO
Ecart-type absolu de reproductibilité (s _R)	1,04	0,78	0,38	2,42
Ecart-type relatif de reproductibilité (%)	0,60	0,34	0,21	1,21

Tableau 5 : Calcul de la reproductibilité autour de 200 nmol/mol

5.4.6. Conclusion

La reproductibilité de l'appareil autour de 200 nmol/mol est au maximum de 1,2 % pour l'ensemble des composés analysés. Ce résultat est majoré à 1,5 % pour le calcul de l'incertitude sur le résultat final lorsque la concentration du composé, dans la bouteille de gaz à analyser, sera supérieure à 1 nmol/mol. Cette valeur sera vérifiée une fois par an pour s'assurer de sa reproductibilité dans le temps.

6. DESCRIPTION DE LA PROCEDURE TECHNIQUE

6.1. DOMAINE D'APPLICATION

La procédure est applicable à l'étalonnage des composés CO, NO, SO₂ et NO₂ dans une matrice air ou azote, ayant une concentration molaire comprise entre 0 nmol/mol et 100 nmol/mol.

Les essais doivent être réalisés en milieu climatisé : 21 ± 2 °C et 50 ± 15 % d'humidité relative.

6.2. PRINCIPE RETENU POUR LA METHODE D'ANALYSE

L'appareil est mis en fonctionnement suivant un protocole bien défini.

L'appareil à 1 nmol/mol est systématiquement étalonné pour l'ensemble des composés analysés après chaque mise en fonctionnement en utilisant des mélanges gazeux de référence dilués. Après étalonnage, le gaz à titrer est analysé. Si la teneur analysée est supérieure à 1 nmol/mol en CO, l'appareil est étalonné à une concentration de référence égale à 100 nmol/mol pour ce composé. Puis, la concentration du gaz à titrer est déterminée et son incertitude associée calculée.

Pour générer des concentrations de 1 et 100 nmol/mol, un système de dilution composé de régulateurs de débit massique est utilisé.

Le Tableau 6 donne les indications qui seront mentionnées dans le certificat d'étalonnage du gaz à analyser.

Composé	Concentration analysée (nmol/mol)	Indication dans le certificat d'étalonnage
CO	C = 1	"= 1 nmol/mol"
	1 < C < 100	Valeur + incertitude
	C > 100	"> 100 nmol/mol"
NO	C = 1	"= 1 nmol/mol"
	C > 1	"> 1 nmol/mol"
SO ₂	C = 1	"= 1 nmol/mol"
	C > 1	"> 1 nmol/mol"
NO ₂	C = 1	"= 1 nmol/mol"
	C > 1	"> 1 nmol/mol"

Tableau 6 : Indications mentionnées sur le certificat d'étalonnage

6.3. MISE EN ŒUVRE DES EQUIPEMENTS

6.3.1. Mise en œuvre du système de dilution pour l'étalonnage de l'appareil à 1 et 100 nmol/mol

Le système de dilution, représenté sur la figure 2, comprend les éléments suivants :

- ü 3 régulateurs de débit massique pour générer une concentration de 1 ou 100 nmol/mol à partir de mélanges gazeux à 200 nmol/mol ;
- ü 1 régulateur de débit massique pour la dilution avec de l'air filtré ;
- ü 1 régulateur de débit massique utilisé pour le background de l'appareil ;
- ü 2 mélanges gazeux de référence à 200 nmol/mol de NO/CO/SO₂ dans l'azote et de NO₂ dans l'air. Les deux bouteilles sont équipées de manomètres mono-détente à faible volume mort ;
- ü Une chambre de mélange de gaz afin de mélanger correctement les petits et grands débits lors de la dilution dynamique ;
- ü Une vanne de réglage pour le débit d'aspiration dans la cellule de mesure du QC-Laser. Le débit d'aspiration est réglé pour une pression en amont de celle-ci égale à la pression atmosphérique ;
- ü 2 events afin d'obtenir la pression atmosphérique à l'entrée de la vanne de réglage du débit d'aspiration dans la cellule de mesure ;
- ü Une électrovanne 3 voies permettant de sélectionner la concentration de référence ou l'air utilisé pour le background de l'appareil ;
- ü Le QC-Laser avec la pompe à vide afin d'obtenir une pression de 50 torr dans la cellule de mesure.

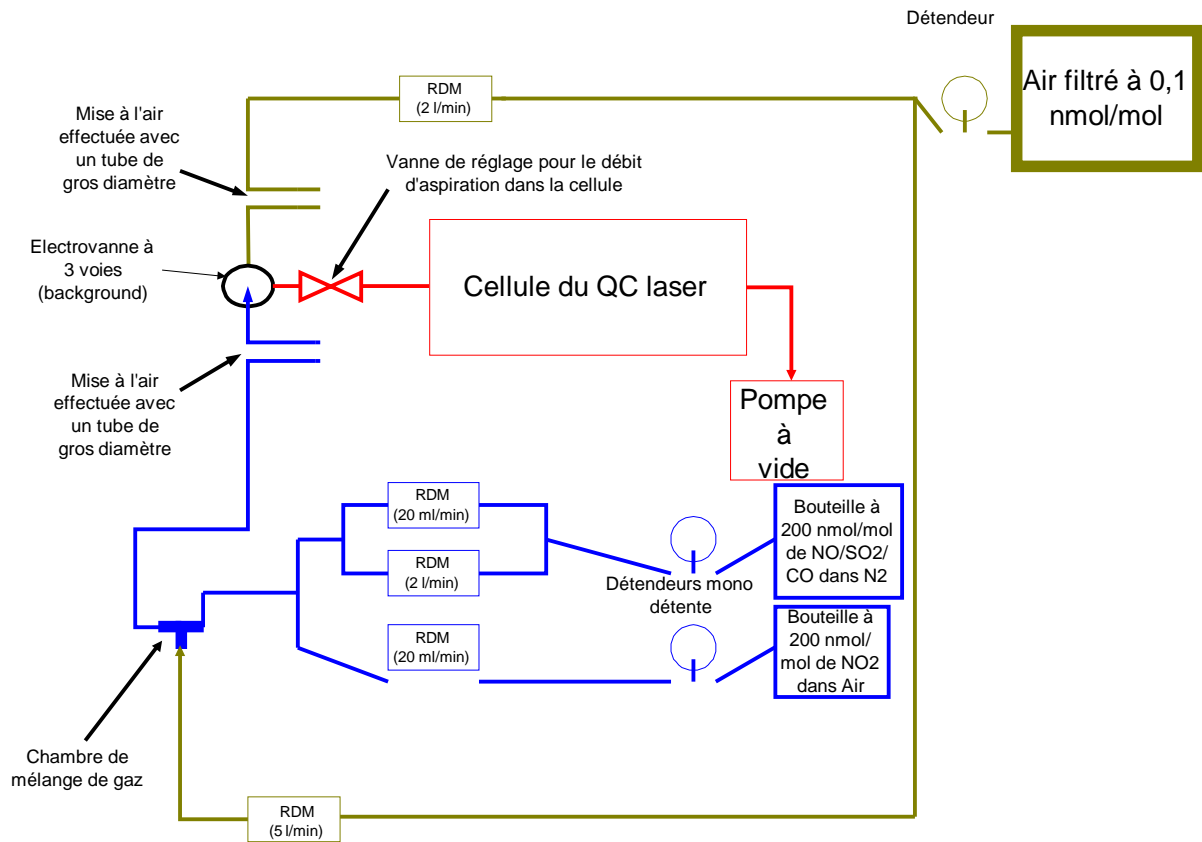


Figure 2 : Installation de l'équipement pour la vérification de l'appareil à 1 et 100 nmol/mol

6.3.2. Dispositif utilisé pour l'étalonnage du gaz à titrer

Le dispositif utilisé pour l'étalonnage du gaz à titrer est représenté sur la figure 3. Il est identique à celui de la figure 2 sans le système de dilution dynamique. Celui-ci est remplacé par le gaz à titrer avec un détendeur mono-détente ainsi qu'une vanne de réglage du débit.

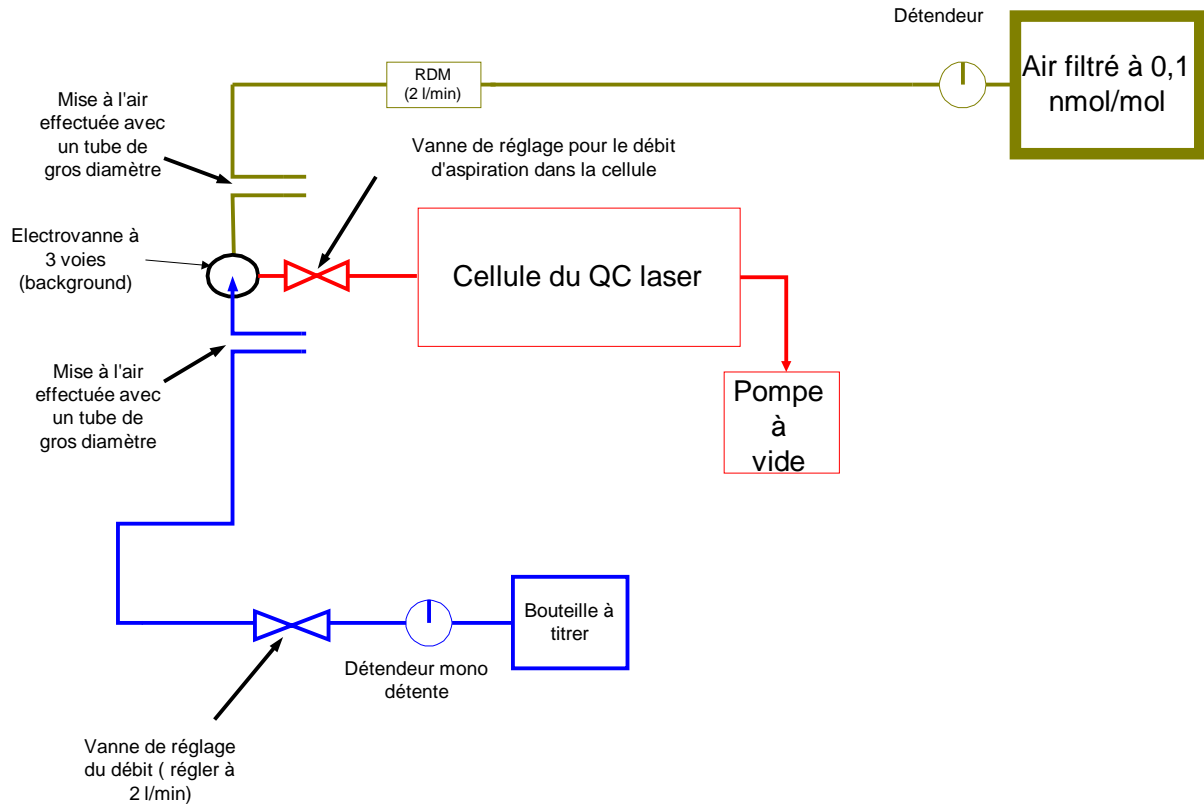


Figure 3 : Dispositif utilisé pour l'étalonnage des gaz de zéro

6.3.3. Suivi métrologique des matériels

Le Tableau 7 résume les périodicités de surveillance ou d'étalonnage du matériel. Les régulateurs de débit massique utilisés pour diluer les mélanges gazeux de référence sont étalonnés tous les ans. Les mélanges gazeux de référence sont étalonnés au LCSQA-LNE tous les 6 mois afin de suivre l'évolution de la concentration des composés dans le temps.

Matériel suivi	Périodicité de suivi	Type de suivi	Tolérance
QC-Laser	Tous les ans avec une tolérance de ± 1 mois	Vérification de la reproductibilité à 1 et 100 nmol/mol	$u(repro) \leq 0,2 \text{ nmol / mol}$ pour une concentration générée de 1 nmol/mol et $u(repro) \leq 1,5 \text{ nmol / mol}$ pour une concentration générée de 100 nmol/mol
5 régulateurs de débit massique	Tous les ans avec une tolérance de ± 1 mois	Etalonnage	Les valeurs des nouveaux certificats d'étalonnage sont prises en compte dans le calcul
Filtration installée sur l'air zéro pour effectuer le background de l'appareil	Tous les mois avec une tolérance de ± 1 mois	Vérification par spectrométrie infrarouge (FTIR)	Teneurs en CO et CO ₂ inférieures à la limite de quantification de l'appareil
Cellules de référence (utilisées par le QC-Laser pour définir la position des pics d'absorption)	Variable	Remplissage	Lorsque l'ajustement n'est plus possible en raison d'un pic d'absorption trop faible
Mélanges gazeux de référence CO/NO/SO ₂ dans l'azote	Dans le mois précédent la campagne de mesure	Etalonnage	Les valeurs des nouveaux certificats d'étalonnage sont prises en compte dans le calcul de la concentration de référence obtenue par dilution dynamique
Mélanges gazeux de référence NO ₂ dans l'air	Dans le mois précédent la campagne de mesure	Etalonnage	Les valeurs des nouveaux certificats d'étalonnage sont prises en compte dans le calcul de la concentration de référence obtenue par dilution dynamique

Tableau 7 : Suivi du matériel dans le temps

6.4. DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE

Voici le mode opératoire pour l'analyse du gaz zéro :

- ü Utiliser le système de dilution dynamique pour générer un gaz de référence à 1 nmol/mol pour l'ensemble des composés. La concentration de référence est notée $C_{réf}$.
- ü Analyser ce gaz de référence. Lorsque, pour chaque composé, l'écart-type calculé sur 6 séries de mesure (environ 30 minutes) est inférieur ou égal à 0,5 nmol/mol, prendre la moyenne de ces mesures notée $\bar{L}_{réf}$.
- ü Analyser le gaz à titrer. Lorsque, pour chaque composé, les mesures sont considérées comme stables, prendre la moyenne sur 3 séries de mesures minimum ($\bar{L}_{éch}$).
- ü La concentration de chaque composé est calculée d'après la formule (1).

$$C_A = \frac{\bar{L}_{éch} \times C_{réf}}{\bar{L}_{réf}} \quad (1)$$

Avec :

- $\bar{L}_{éch}$ La moyenne des mesures obtenues lors de l'analyse du gaz zéro
- $C_{réf}$ La concentration du mélange gazeux de référence généré par dilution dynamique
- $\bar{L}_{réf}$ La moyenne des mesures obtenues pour le mélange gazeux de référence dynamique

- Û Si la concentration en CO est supérieure à 1 nmol/mol, utiliser le système de dilution dynamique pour générer un mélange gazeux de référence de CO à 100 nmol/mol dont la concentration est notée $C_{réf}$.
- Û Analyser ce mélange gazeux de référence. Lorsque les mesures sont considérées comme stables, prendre la moyenne sur 6 séries de mesures minimum ($\bar{L}_{éch}$).
- Û Puis, la concentration en CO est calculée en utilisant la formule (1).

7. ESTIMATION DES INCERTITUDES

7.1. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LA CONCENTRATION ANALYSEE

Les concentrations sont calculées d'après la formule **(1)** (cf. paragraphe 6.4).

Les sources d'incertitude sur les concentrations obtenues pour l'analyse d'un gaz zéro sont les suivantes :

- Û La variance sur la moyenne des mesures obtenues lors de l'analyse du mélange gazeux de référence $u^2(\bar{L}_{réf})$;
- Û La variance sur la moyenne des mesures obtenues lors de l'analyse du gaz zéro $u^2(\bar{L}_{éch})$;
- Û La variance sur la concentration de référence générée par le système de dilution $u^2(C_{réf})$.

La variance $u^2(C_A)$ est donc fonction de :

$$u^2(C_A) = f(\bar{L}_{éch}, C_{réf}, \bar{L}_{réf})$$

Cette variance a été déterminée en utilisant la loi de propagation des incertitudes (cf. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) dont la formule générale est :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j)$$

En appliquant la loi de propagation des incertitudes à l'équation **(1)**, on obtient :

$$u^2(C_A) = \left(\frac{\partial C_A}{\partial \bar{L}_{réf}} \right)^2 \times u^2(\bar{L}_{réf}) + \left(\frac{\partial C_A}{\partial \bar{L}_{éch}} \right)^2 \times u^2(\bar{L}_{éch}) + \left(\frac{\partial C_A}{\partial C_{réf}} \right)^2 \times u^2(C_{réf}) \quad \text{(2)}$$

A cette formule, il convient d'ajouter la variance de non-linéarité du QC-Laser $u^2(nlin)$ ainsi que la variance sur le background $u^2(0)$. L'équation (2) s'écrit donc :

$$u^2(C_A) = \left(\frac{\partial C_A}{\partial L_{réf}} \right)^2 \times u^2(L_{réf}) + \left(\frac{\partial C_A}{\partial L_{éch}} \right)^2 \times u^2(L_{éch}) + \left(\frac{\partial C_A}{\partial C_{réf}} \right)^2 \times u^2(C_{réf}) + u^2(nlin) + u^2(0) \quad (3)$$

Après détermination des coefficients de sensibilité, l'équation (3) prend la forme :

$$u^2(C_A) = \left(\frac{-L_{éch} \times C_{réf}}{L_{éch}^2} \right)^2 \times u^2(L_{réf}) + \left(\frac{L_{éch}}{L_{éch}} \right)^2 \times u^2(C_{réf}) + \left(\frac{C_{réf}}{L_{éch}} \right)^2 \times u^2(L_{éch}) + u^2(nlin) + u^2(0) \quad (4)$$

L'incertitude élargie $U(C_A)$ (avec $k=2$) est ensuite calculée de la manière suivante :

$$U(C_A) = 2 \times \sqrt{u^2(C_A)} \quad (5)$$

7.2. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LA CONCENTRATION DE REFERENCE $u^2(C_{réf})$

7.2.1. Estimation de la variance sur la concentration de référence générée par dilution dynamique à 1 nmol/mol

La concentration de référence du composé A (CO, NO et SO₂) et celle du composé B (NO₂) générées à 1 nmol/mol sont calculées avec les formules suivantes :

$$C_{réfA} = \frac{d_1}{d_1 + d_2 + D} \times E \quad (6) \quad \text{et} \quad C_{réfB} = \frac{d_2}{d_1 + d_2 + D} \times E \quad (7)$$

Avec :

- $C_{réfA}$ et $C_{réfB}$ la concentration de référence générée respectivement pour le composé A (CO, NO et SO₂) et le composé B (NO₂),
- d_1 le débit du mélange gazeux de référence contenant CO, NO et SO₂ à 200 nmol/mol,
- d_2 le débit du mélange gazeux de référence de NO₂ à 200 nmol/mol
- D le débit du gaz de dilution,
- E la concentration du mélange gazeux de référence à 200 nmol/mol.

Les sources d'incertitude sur la concentration générée par le système de dilution sont les suivantes :

- ∅ La variance $u^2(d_1)$ sur le débit du mélange gazeux de référence de NO, CO, SO₂,
- ∅ La variance $u^2(d_2)$ sur le débit du mélange gazeux de référence de NO₂,
- ∅ La variance $u^2(D)$ sur le débit du gaz de dilution (incertitude élargie estimée à 1,5 % du débit D),
- ∅ La variance $u^2(E)$ sur la concentration du mélange gazeux de référence.

Les variances $u^2(C_{réfA})$ et $u^2(C_{réfB})$ sont donc fonction de :

$$u^2(C_{réfA}, C_{réfB}) = f(d_1, d_2, D, E)$$

Elles sont déterminées en utilisant la loi de propagation des variances (cf. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) dont la formule générale est :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j)$$

Appliquée à la formule (6), pour le composé A, la variance $u^2(C_{réfA})$ s'écrit :

$$u^2(C_{réfA}) = \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial d_1} \right)^2 \times u^2(d_1) + \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial d_2} \right)^2 \times u^2(d_2) + \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial D} \right)^2 \times u^2(D) + \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial E} \right)^2 \times u^2(E)$$

Soit en calculant les coefficients de sensibilité :

$$u^2(C_{réfA}) = \left(\frac{E \times (D + d_2)}{(d_1 + d_2 + D)^2} \right)^2 \times u^2(d_1) + \left(\frac{-d_1 \times E}{(d_1 + d_2 + D)^2} \right)^2 \times u^2(D) + \left(\frac{d_1}{d_1 + d_2 + D} \right)^2 \times u^2(E) + \left(\frac{-d_1 \times E}{(d_1 + d_2 + D)^2} \right)^2 \times u^2(d_2) \quad (8)$$

La même

méthodologie est suivie pour la formule (7) et conduit à :

$$u^2(C_{réfB}) = \left(\frac{E \times (D + d_1)}{(d_1 + d_2 + D)^2} \right)^2 \times u^2(d_2) + \left(\frac{-d_2 \times E}{(d_1 + d_2 + D)^2} \right)^2 \times u^2(D) + \left(\frac{d_2}{d_1 + d_2 + D} \right)^2 \times u^2(E) + \left(\frac{-d_2 \times E}{(d_1 + d_2 + D)^2} \right)^2 \times u^2(d_1) \quad (9)$$

Les incertitudes élargies sur les concentrations des mélanges gazeux de référence sont majorées à 2 % pour les quatre composés.

Les incertitudes élargies sur les débits sont majorées à 1,5 %. Cette incertitude prend en compte l'étalonnage, les fluctuations observées ainsi que la reproductibilité des appareils.

Application numérique :

Variables		Variances	
D	2000 ml/min	$u^2(D)$	225 ml/min
d ₁	10 ml/min	$u^2(d_1)$	$5,625 \cdot 10^{-3}$ ml/min
d ₂	10 ml/min	$u^2(d_2)$	$5,625 \cdot 10^{-3}$ ml/min
E	200 nmol/mol	$u^2(E)$	4 nmol/mol

Tableau 8 : Variances sur les variables intervenant dans le calcul de $C_{réf}$ à 1 nmol/mol

En utilisant les formules (8) et (9), nous obtenons :

$$u^2(C_{réfA}) = u^2(C_{réfB}) = u^2(C_{réf}) = 0,85 \cdot 10^{-2} \times 5,625 \cdot 10^{-3} + 4,90 \cdot 10^{-4} \times 225 + 4,95 \cdot 10^{-3} \times 4 + 4,90 \cdot 10^{-4} \times 5,625 \cdot 10^{-3}$$

Soit $u^2(C_{réf}) = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{ nmol}^2/\text{mol}^2$

7.2.2. Estimation de la variance sur la concentration de référence générée par le système de dilution à 100 nmol/mol en CO

La concentration de référence générée à 100 nmol/mol en CO est calculée avec la formule suivante :

$$C_{réf} = \frac{d_1}{d_1 + D} \times E \quad (10)$$

Avec :

- $C_{réf}$ la concentration de référence générée en CO
- d_1 le débit du mélange gazeux de référence
- D le débit du gaz de dilution
- E la concentration en CO du mélange gazeux de référence

Les sources d'incertitude sur la concentration générée par le système de dilution sont les suivantes :

- ∅ La variance $u^2(d_1)$ sur le débit du mélange gazeux de référence
- ∅ La variance $u^2(D)$ sur le débit du gaz de dilution
- ∅ La variance $u^2(E)$ sur la concentration du mélange gazeux de référence

La variance $u^2(C_{réf})$ est donc fonction de :

$$u^2(C_{réf}) = f(d_1, D, E)$$

Cette variance a été déterminée en utilisant la loi de propagation des variances (cf. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) dont la formule générale est :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j)$$

Appliquée à la formule (10), la variance $u^2(C_{réf})$ s'écrit :

$$u^2(C_{réf}) = \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial d_1} \right)^2 \times u^2(d_1) + \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial D} \right)^2 \times u^2(D) + \left(\frac{\partial C_{réf}}{\partial E} \right)^2 \times u^2(E)$$

Soit en calculant les coefficients de sensibilité :

$$u^2(C_{réf}) = \left(\frac{E \times D}{(d_1 + D)^2} \right)^2 \times u^2(d_1) + \left(\frac{-d_1 \times E}{(d_1 + D)^2} \right)^2 \times u^2(D) + \left(\frac{d_1}{d_1 + D} \right)^2 \times u^2(E) \quad (11)$$

Les incertitudes élargies sur les mélanges gazeux de référence sont majorées à 2 % pour les quatre composés.

Les incertitudes élargies sur les débits sont majorées à 1,5 %. Cette incertitude prend en compte l'étalonnage, les fluctuations observées ainsi que la reproductibilité des appareils

Application numérique :

Variables		Variances	
D	1000 ml/min	$u^2(D)$	56,25 ml/min
d_1	1000 ml/min	$u^2(d_1)$	56,25 ml/min
E	200 nmol/mol	$u^2(E)$	4 nmol/mol

Tableau 9 : Variances sur les variables intervenant dans le calcul de $C_{réf}$ à 100 nmol/mol

En utilisant la formule (11), nous obtenons :

$$u^2(C_{réf}) = (0,05)^2 \times 56,25 + (-0,05)^2 \times 56,25 + (0,5)^2 \times 4$$

$$u^2(C_{réf}) = 1,281 \approx 1,3 \text{ nmol}^2/\text{mol}^2$$

7.3. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LA MOYENNE DES LECTURES OBTENUES POUR LE GAZ A TITRER $u^2(\bar{L}_{éch})$

La variance sur la moyenne des mesures obtenue par analyse sur le QC-Laser pour une concentration variant de 0 à 100 nmol/mol peut être calculée d'après la formule (12).

$$u^2(\bar{L}_{éch}) = u^2(\text{repro à } 1 \text{ nmol / mol}) + (\bar{L}_{éch} \times u(\text{repro relative à } 200 \text{ nmol / mol}))^2 \quad (12)$$

Avec :

- $u^2(\text{repro à } 1 \text{ nmol / mol})$ Variance de reproductibilité des mesures de l'appareil à 1 nmol/mol
- $\bar{L}_{éch}$ Moyenne des lectures réalisées avec le QC-Laser pour l'analyse du gaz à titrer
- $u^2(\text{repro relative à } 200 \text{ nmol / mol})$ Variance de reproductibilité des mesures de l'appareil à 200 nmol/mol exprimée en %

Application numérique :

Pour le calcul des incertitudes, nous prendrons :

$$\emptyset \quad u^2(\text{repro à } 1 \text{ nmol / mol}) = (0,2)^2 = 0,04 \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$$

$$\emptyset \quad u(\text{repro relative à } 200 \text{ nmol / mol}) = 1,5 \%$$

Ces valeurs de reproductibilité seront vérifiées une fois par an pour s'assurer que nous sommes toujours dans ces conditions.

La formule (12) devient :

$$u^2(\bar{L}_{éch}) = 0,04 + \left(\frac{\bar{L}_{éch} \times 1,5}{100} \right)^2$$

7.4. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LA MOYENNE DES MESURES OBTENUES POUR L'ANALYSE DU MELANGE GAZEUX DE REFERENCE $u^2(\bar{L}_{réf})$

Le calcul est identique au paragraphe précédent. Donc, pour une concentration générée de 1 nmol/mol, la formule (12) devient :

$$u^2(\bar{L}_{réf}) = 0,04 + \left(\frac{1 \times 1,5}{100} \right)^2 \approx 0,04 \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$$

Et pour une concentration générée de 100 nmol/mol, la formule (12) devient :

$$u^2(\bar{L}_{réf}) = 0,04 + \left(\frac{100 \times 1,5}{100} \right)^2 \approx 2,3 \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$$

7.5. ESTIMATION DE LA VARIANCE DE NON-LINEARITE DE L'APPAREIL $u^2(nlin)$

L'appareil est linéaire sur un domaine de 0 à 1 nmol/mol. Par conséquent, pour des teneurs analysées inférieures ou égales à 1 nmol/mol avec un point d'étalonnage à 1 nmol/mol,

$$u^2(nlin) = 0 \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$$

La linéarité de l'appareil a été étudiée sur un domaine d'utilisation de 1 à 200 nmol/mol pour l'ensemble des composés. L'écart maximal observé de la droite d'étalonnage par rapport au modèle linéaire $y=x$ est de 1,15 nmol/mol. La variance de non-linéarité peut être exprimée en utilisant une loi uniforme dont l'étendue est égale à cet écart maximum. Cette variance peut donc être exprimée de la manière suivante :

$$u^2(nlin) = \left(\frac{1,15}{2 \times \sqrt{3}} \right)^2 = 0,11 \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$$

7.6. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LE BACKGROUND $u^2(0)$

Le gaz de dilution est filtré en amont de l'appareil grâce à un filtre qui épure en dessous de 0,1 nmol/mol. La concentration des impuretés peut donc varier de 0 à 0,1 nmol/mol. L'incertitude est calculée en prenant une loi uniforme :

$$u(0) = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,058 \text{ nmol} / \text{mol}$$

Donc $u^2(0) = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$

7.7. CALCUL DE L'INCERTITUDE SUR LE RESULTAT FINAL

7.7.1 Calcul pour une concentration inférieure ou égale à 1 nmol/mol

Les variables et les variances utilisées pour le calcul de l'incertitude des mesures prises entre 0 et 1 nmol/mol avec un point d'étalonnage à 1 nmol/mol sont les suivantes :

Variables		Variances	
$\bar{L}_{éch}$	1 nmol/mol	$u^2(\bar{L}_{éch})$	0,04 nmol ² /mol ²
$\bar{L}_{réf}$	1 nmol/mol	$u^2(\bar{L}_{réf})$	0,04 nmol ² /mol ²
$C_{réf}$	1 nmol/mol	$u^2(C_{réf})$	2,07.10 ⁻⁴ nmol ² /mol ²
Background	-	$u^2(0)$	3,4.10 ⁻³ nmol ² /mol ²
Linéarité	-	$u^2(nlin)$	0 nmol ² /mol ²

Tableau 10 : Variances sur les variables intervenant dans le calcul des concentrations C_A inférieures ou égales à 1 nmol/mol

D'après la formule (2) du paragraphe 7.1., la variance sur la concentration $u^2(C_A)$ est calculée comme suit :

$$u^2(C_A) = \left(\frac{-L_{\text{éch}} \times C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}^2} \right)^2 \times u^2(L_{\text{réf}}) + \left(\frac{L_{\text{éch}}}{L_{\text{réf}}} \right)^2 \times u^2(C_{\text{réf}}) + \left(\frac{C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}} \right)^2 \times u^2(L_{\text{éch}}) + u^2(nlin) + u^2(0)$$

Donc :

$$u^2(C_A) = \left(\frac{-1 \times 1}{1^2} \right)^2 \times 0,04 + \left(\frac{1}{1} \right)^2 \times 2,07 \cdot 10^{-4} + \left(\frac{1}{1} \right)^2 \times 0,04 + 0 + 3,4 \cdot 10^{-3}$$

$$u^2(C_A) = 0,084 \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$$

L'incertitude élargie (avec $k=2$) de la concentration analysée C_A pour l'ensemble des composés est la suivante :

$$U(C_A) = \pm 0,58 \text{ nmol / mol pour } C_A \leq 1 \text{ nmol / mol}$$

Seule l'indication « = 1 nmol/mol » sera indiquée dans le certificat d'étalonnage.

7.7.2 Calcul pour une concentration supérieure à 1 nmol/mol pour le CO

Les variables et les variances utilisées pour le calcul de l'incertitude au-delà de 1 nmol/mol avec un point d'étalonnage à 100 nmol/mol sont les suivantes :

Variables		Variances	
$L_{\text{éch}}$	Variable	$u^2(L_{\text{éch}})$	$0,04 + \left(\frac{L_{\text{éch}} \times 1,5}{100} \right)^2 \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$
$L_{\text{réf}}$	100 nmol/mol	$u^2(L_{\text{réf}})$	2,3 nmol ² /mol ²
$C_{\text{réf}}$	100 nmol/mol	$u^2(C_{\text{réf}})$	1,3 nmol ² /mol ²
Background	-	$u^2(0)$	$3,4 \cdot 10^{-3} \text{ nmol}^2 / \text{mol}^2$
Linéarité	-	$u^2(nlin)$	0,11 nmol ² /mol ²

Tableau 11 : Variances sur les variables intervenant dans le calcul de concentrations C_A en CO supérieures à 1 nmol/mol

D'après la formule (2) du paragraphe 7.1, la variance sur la concentration $u^2(C_A)$ est calculée comme suit :

$$u^2(C_A) = \left(\frac{-L_{\text{éch}} \times C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}^2} \right)^2 \times u^2(L_{\text{réf}}) + \left(\frac{L_{\text{éch}}}{L_{\text{réf}}} \right)^2 \times u^2(C_{\text{réf}}) + \left(\frac{C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}} \right)^2 \times \left(0,04 + \left(\frac{L_{\text{éch}} \times 1,5}{100} \right)^2 \right) + u^2(nlin) + u^2(0)$$

Donc :

$$u^2(C_A) = \left(\frac{-L_{\text{éch}} \times C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}^2} \right)^2 \times 2,3 + \left(\frac{L_{\text{éch}}}{L_{\text{réf}}} \right)^2 \times 1,3 + \left(\frac{C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}} \right)^2 \times \left(0,04 + \left(\frac{L_{\text{éch}} \times 1,5}{100} \right)^2 \right) + 3,4 \cdot 10^{-3} + 0,11$$

$$u^2(C_A) = \left(\frac{-L_{\text{éch}} \times C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}^2} \right)^2 \times 2,3 + \left(\frac{L_{\text{éch}}}{L_{\text{réf}}} \right)^2 \times 1,3 + \left(\frac{C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}} \right)^2 \times \left(0,04 + \left(\frac{L_{\text{éch}} \times 1,5}{100} \right)^2 \right) + 0,1134$$

Donc l'incertitude élargie (avec $k=2$) de la concentration analysée C_A pour l'ensemble des composés est la suivante :

$$U(C_A) = 2 \times \sqrt{\left(\frac{-L_{éch} \times C_{réf}}{L_{réf}^2}\right)^2 \times 2,3 + \left(\frac{L_{éch}}{L_{réf}}\right)^2 \times 1,3 + \left(\frac{C_{réf}}{L_{réf}}\right)^2 \times \left(0,04 + \left(\frac{L_{éch} \times 1,5}{100}\right)^2\right)} + 0,1134 \text{ nmol/mol pour } C_A > 1 \text{ nmol/mol}$$

8. FORMALISATION DU DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ETALONNAGE

8.1. REDACTION DE LA PROCEDURE TECHNIQUE

Après avoir développé la méthode, il a été rédigé une procédure technique reprenant les différents points abordés ci-dessus (domaine d'application, matériels utilisés, mode opératoire, calcul des concentrations, estimation des incertitudes...).

Cette procédure technique sera gérée dans le système qualité du LNE.

8.2. DEVELOPPEMENT ET VALIDATION D'UN FICHIER DE CALCUL EXCEL

Un fichier Excel a également été développé afin d'automatiser la détermination des concentrations et des incertitudes associées. Il sera géré dans le système qualité du LNE.

Un exemple de feuille de calcul est représenté sur la figure 4. Les cellules en bleu représentent les données qui doivent être renseignées par l'utilisateur.

Dans cet exemple, la concentration en CO étant supérieure à 1 nmol/mol, la feuille de calcul indique donc qu'un étalonnage à 100 nmol/mol est nécessaire. La concentration en CO et l'incertitude associée seront renseignées dans le certificat d'étalonnage.

La concentration en NO du gaz zéro à titrer étant inférieure à 1 nmol/mol, la concentration analysée avec son incertitude associée sont calculées, mais seule l'indication « ≤ 1 nmol/mol » sera reportée dans le certificat d'étalonnage.

Pour les composés NO₂ et SO₂, les teneurs analysées étant supérieures à 1 nmol/mol, les concentrations ne seront pas calculées, car elles sont supérieures aux exigences des normes européennes. Dans ce cas, l'indication « > 1 nmol/mol » est renvoyé dans le certificat d'étalonnage.

Commande :	
N° Affaire :	
Client :	

N° bouteille :		Date de l'analyse :	
N° lot :		Opérateur :	
Type :		N° Split du QC :	

Toutes les teneurs sont exprimées en nmol/mol

Etalonnage à 1 nmol/mol		Analyse de la bouteille à titrer	
Composé	\overline{m} $c_{réf}$	Composé	$\overline{m}_{ét}$
CO	1	CO	10
NO	1	NO	0.9
SO ₂	1	SO ₂	1.1
NO ₂	1	NO ₂	1.1

Concentrations obtenues avec le point d'étalonnage à 1 nmol/mol		
Composé	Concentration	Incertitude élargie (k=2)
CO	10.23	Etalonnage nécessaire à 100 nmol/mol
NO	0.90	0.58
SO ₂	1.10	Teneur > 1 nmol/mol
NO ₂	1.09	Teneur > 1 nmol/mol

Etalonnage à 100 nmol/mol en CO si nécessaire		
Composé	\overline{m} $c_{réf}$	
CO	100	

Concentrations obtenues avec le point d'étalonnage à 100 nmol/mol		
Composé	Concentration	Incertitude élargie (k=2)
CO	10.30	0.92

Exportation des résultats		
Composé	Concentration	Incertitude élargie
CO	10,30	0,92
NO	≤ 1 nmol/mol	
SO ₂	> 1 nmol/mol	
NO ₂	> 1 nmol/mol	

Figure 4 : Exemple de feuille de calcul pour la détermination des concentrations et des incertitudes associées

8.3. REDACTION D'UN CERTIFICAT D'ETALONNAGE

La concentration et l'incertitude sur le résultat de mesure sont exportées de la feuille de calcul EXCEL dans un certificat d'étalonnage qui est émis pour chaque gaz zéro analysé. Il sera géré dans le système qualité du LNE.

8.4. REDACTION D'UN DOSSIER DE VALIDATION DE METHODE ET D'UNE FICHE DE CARACTERISATION

De même, il a été rédigé un dossier de validation reprenant tous les essais effectués conduisant à la validation de la méthode.

Enfin, une fiche de caractérisation reprenant les différentes étapes du développement de la méthode a été remplie pour finaliser la mise en œuvre de la méthode.

9. ORGANISATION DE LA PREMIERE CAMPAGNE D'ETALONNAGE POUR LES LABORATOIRES DE NIVEAU 2

9.1. INTRODUCTION

La méthode de mesure des impuretés étant finalisée, le LCSQA-LNE a pu procéder à l'organisation de la première campagne d'étalonnage des air zéro en bouteille pour les laboratoires de niveau 2. Dans un souci d'optimisation du temps et des moyens matériels, il a été demandé à l'ensemble des niveaux 2 d'envoyer leur bouteille d'air zéro en même temps (Semaine 41).

Les sept bouteilles d'air zéro ont donc été analysées selon la procédure décrite précédemment avec le QC-Laser afin de déterminer la concentration des impuretés NO, SO₂, CO et NO₂.

9.2. RESULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Laboratoire de niveau 2	Référence du gaz	Fabricant	N° Bouteille	Pression (bars)	Concentration (nmol/mol)			
						CO	NO	SO ₂	NO ₂
08/10/12	Ecole des Mines de Douai	N57 POL	Air liquide	44235	175	2,95 ± 0,80	= 1	= 1	= 1
08/10/12	AIRPARIF	N57 POL	Air liquide	SMG 1571	95	5,29 ± 0,82	= 1	= 1	= 1
08/10/12	AIR RA	N57 POL	Air liquide	SMG 954	45	9,14 ± 0,90	= 1	= 1	= 1
10/10/12	ORAMIP	Alphagaz 2	Air liquide	H15AR0R	200	2,75 ± 0,79	= 1	= 1	= 1
09/10/12	ASPA	Alphagaz 2	Air liquide	954108	190	= 1	= 1	= 1	= 1
09/10/12	AIR PL	Alphagaz 2	Air liquide	953725	50	2,99 ± 0,80	= 1	= 1	= 1
10/10/12	AIR PACA	Air 5.7	Praxair	BV11986F	65	= 1	= 1	= 1	= 1

Tableau 12 : Résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage d'octobre 2012

9.3. CONCLUSION

Tous les « air zéro » analysés présentent des concentrations en NO, NO₂ et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol et des concentrations en CO inférieures à 100 nmol/mol ; ces « air zéro » sont donc conformes aux exigences des normes européennes.

L'air zéro du fabricant Praxair présente une très bonne pureté, puisque pour tous les composés, les concentrations sont inférieures à 1 nmol/mol. De plus, il semble que pour les « air zéro N57 POL », la concentration en CO augmente lorsque la pression dans la bouteille diminue. Enfin, l'air zéro de type « Alphagaz 2 » paraît avoir une pureté équivalente sinon meilleure que celle de l'air zéro de type N57 POL. Toutefois, ces différentes hypothèses mériteront d'être confirmées ou non lors des prochaines campagnes d'étalonnage organisées en 2013.

10. CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de pouvoir déterminer la pureté des gaz de zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés en concentrations inférieures à 1 nmol/mol pour NO, NO₂ et SO₂ et inférieures à 100 nmol/mol pour CO afin de répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

Les recherches bibliographiques ont montré que seul le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research présentait les performances requises en terme de répétabilité et de sensibilité. Cet appareil a donc été acheté fin 2007 et livré en juin 2008. La configuration de ce spectromètre est classique : en effet, il est constitué d'un laser, d'une cellule à long trajet optique et d'un détecteur infra-rouge (MCT) refroidi par effet Peltier.

Lors de son achat, cet appareil était constitué de 2 lasers pour l'analyse des composés NO et NO₂. Puis, il a été upgradé afin de rajouter deux nouveaux lasers pour l'analyse des composés CO et SO₂.

L'année 2012 a permis de terminer les études métrologiques menées depuis 2008 en évaluant la reproductibilité à 200 nmol/mol pour l'ensemble des 4 composés analysés et de finaliser la méthode de mesure des concentrations de NO, NO₂, SO₂ et CO dans les gaz de zéro. Le calcul d'incertitude a été ensuite effectué sur l'ensemble des concentrations (NO, NO₂, SO₂ et CO) et les documents qualité afférents à la procédure d'analyse développée dans le cadre de cette étude ont été rédigés et mis en application (procédure technique, fonds de calcul, dossier de validation et fiche de caractérisation).

La méthode de mesure des impuretés étant finalisée, le LCSQA-LNE a pu procéder à l'organisation de la première campagne d'étalonnage des « air zéro » en bouteille pour les laboratoires de niveau 2. Dans un souci d'optimisation du temps et des moyens matériels, il a été demandé à l'ensemble des niveaux 2 d'envoyer leur bouteille d'air zéro en même temps (Semaine 41). Les sept bouteilles d'air zéro ont donc été analysées en suivant la procédure développée dans le cadre de cette étude et en mettant en œuvre le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 afin de déterminer les concentrations des impuretés NO, SO₂, CO et NO₂.

Les résultats obtenus lors de cette première campagne organisée en 2012, montrent que tous les « air zéro » analysés présentent des concentrations en NO, NO₂ et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol et des concentrations en CO inférieures à 100 nmol/mol ; ces « air zéro » sont donc conformes aux exigences des normes européennes.

Néanmoins, l'air zéro du fabricant Praxair présente une très bonne pureté, puisque pour tous les composés, les concentrations sont inférieures à 1 nmol/mol. De plus, il semble que pour les « air zéro N57 POL », la concentration en CO augmente lorsque la pression dans la bouteille diminue. Enfin, l'air zéro de type « Alphagaz 2 » paraît avoir une pureté équivalente sinon meilleure que celle de l'air zéro de type N57 POL. Toutefois, ces différentes hypothèses mériteront d'être confirmées ou non lors des prochaines campagnes d'étalonnage organisées en 2013.

11. 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 "Analyse des impuretés dans les gaz de zéro", Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2011