



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Analyse des impuretés dans les gaz de zéro

NOVEMBRE 2009 – VERSION FINALE
Convention : 0005981

*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, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer (MEEDDM) 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, 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.

L'objectif final de cette étude est de développer une méthode d'analyse de la pureté des gaz de zéro en caractérisant et en quantifiant les impuretés (NO, NO₂, SO₂ et CO) présentes dans les gaz de zéro.

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 et de répondre aux exigences normatives.

L'étude menée en 2008 a permis de développer la méthode d'analyse pour le NO en utilisant un spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de la société Aerodyne Research qui fonctionne selon le principe de l'absorption infrarouge.

L'objectif de l'étude menée en 2009 était de poursuivre le développement de la méthode d'analyse pour le composé NO₂ présent à l'état de traces dans les bouteilles d'air (concentrations inférieures à 1 nmol/mol).

Les essais effectués en 2009 ont montré que :

- ✓ Cet appareil est très sensible, puisqu'il permet d'analyser de très faibles concentrations de NO₂ (jusqu'à 0,2 nmol/mol) : en effet, sa limite de détection est de 0,03 nmol/mol et sa limite de quantification de 0,09 nmol/mol, ce qui est en adéquation avec la norme européenne NF EN 14625 qui indique que le gaz de zéro doit contenir une concentration en NO₂ inférieure ou égale à 1 nmol/mol,
- ✓ Les concentrations analysées entre 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol ont une incertitude élargie de 0,2 nmol/mol après avoir optimisé les conditions opératoires et définies une procédure d'analyse.

Au terme des études menées en 2008 et 2009, les essais montrent que le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 (Aerodyne Research) est un appareil très performant avec des caractéristiques métrologiques permettant d'analyser de très faibles concentrations de NO et de NO₂ dans les gaz de zéro respectivement à partir de 0,2 et 0,1 nmol/mol avec une incertitude élargie de 0,2 nmol/mol.

Toutefois, dans le cas du NO₂, il convient de prendre certaines précautions avec le système d'analyse lorsque des mesures sont faites à de très faibles concentrations pour éviter des adsorptions éventuelles du NO₂ sur les parois internes du système et donc des sous-estimations des concentrations.

**Laboratoire national de métrologie
et d'essais**

Fin 2009, deux lasers ont été rajoutés à ce système analytique pour pouvoir effectuer des mesures de SO₂ et de CO, en même temps que les mesures de NO et NO₂ : de cette façon, les concentrations de SO₂, de NO, de NO₂ et de CO pourront être déterminées simultanément dans un même gaz de zéro.

L'étude 2010 aura donc pour objectif de poursuivre la détermination des performances métrologiques du spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 et le développement de la méthode d'analyse pour les composés CO et SO₂ présents à l'état de traces dans les gaz de zéro.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	1
2. OBJECTIF	1
3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	2
4. DESCRIPTION DU MATERIEL ET DE LA METHODE D'ANALYSE	3
4.1. Introduction	3
4.2. Matériel utilisé	3
4.3. Schéma du montage	4
4.4. Description de la méthode de mesure	6
5. ETUDE DE LA JUSTESSE DES MESURES	7
5.1. Principe	7
5.2. Etude de la justesse à 1 nmol/mol	7
5.3. Vérification de la correction de justesse à 0,2 nmol/mol	10
5.4. Conclusion	12
6. ETUDE DE LA LINEARITE DE L'APPAREIL	12
6.1. Principe	12
6.2. Matériels utilisés	13
6.3. Protocole	13
6.4. Résultats obtenus	13
6.5. Exploitation des résultats obtenus	14
6.6. Conclusion	17
7. ETUDE DES LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION	17
7.1. Limite de détection	17
7.2. Limite de quantification	18
7.3. Conclusion	18

8. ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES.....	18
8.1. Introduction _____	18
8.2. Principe _____	19
8.3. Mode opératoire _____	19
8.4. Résultats obtenus _____	20
8.5. Exploitation des résultats obtenus _____	21
8.6. Conclusion _____	24
9. ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE SANS PASSIVATION DE LA CELLULE..	24
9.1. Principe _____	24
9.2. Mode opératoire _____	25
9.3. Résultats obtenus _____	25
9.4. Exploitation des résultats obtenus _____	26
9.5. Conclusion _____	28
10. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ASSOCIEE AU RESULTAT DE MESURE..	29
10.1. Méthode d'analyse _____	29
10.2. Estimation de l'incertitude sur la fonction d'étalonnage $y=x$ _____	30
10.3. Estimation de l'incertitude sur la concentration de référence _____	31
10.4. Estimation de l'incertitude sur le background _____	31
10.5. Estimation de l'incertitude sur la méthode _____	31
10.6. Bilan d'incertitude _____	32
11. RESUME DES PERFORMANCES METROLOGIQUES POUR LE NO ET LE NO₂...	33
12. CONCLUSION.....	34
13. PERSPECTIVES.....	35
14. BIBLIOGRAPHIE.....	35
15. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2009	36

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 final de cette étude est donc de développer une méthode d'analyse de la pureté des gaz de zéro en caractérisant et en quantifiant les impuretés (NO, NO₂, SO₂ et CO) présentes dans les gaz de zéro.

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 et de répondre aux exigences normatives.

L'étude menée en 2008 a permis de développer la méthode d'analyse pour le NO en utilisant un spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de la société Aerodyne Research qui fonctionne selon le principe de l'absorption infrarouge.

L'objectif de l'étude menée en 2009 était de poursuivre le développement de la méthode d'analyse pour le composé NO₂ présent à l'état de traces dans les bouteilles d'air (concentrations inférieures à 1 nmol/mol).

Les méthodes d'analyse des autres composés (SO₂ et CO) présents également à l'état de traces dans les bouteilles d'air seront mises en place les années suivantes.

NOTE : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2009 est fourni en annexe 1.

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 un 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 : 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 simultané 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 semblait présenter les performances techniques requises pour l'analyse des quatre impuretés NO, NO₂, CO et SO₂ en simultané avec des limites de détection de 1 nmol/mol, à savoir le spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de la société Aerodyne Research.

Par conséquent, le LNE a décidé de s'équiper de cet appareil qui a été livré en juin 2008.

Les essais effectués en 2008 sur cet appareil ont été axés sur l'analyse du composé NO 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 (jusqu'à 0,2 nmol/mol) : en effet, sa limite de détection est de 0,05 nmol/mol et sa limite de quantification de 0,18 nmol/mol, 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 entre 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol ont une incertitude élargie de 0,2 nmol/mol.

Ces premiers essais montrent donc que le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 (Aerodyne Research) est un appareil très performant avec des caractéristiques métrologiques permettant d'analyser du NO présent 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.

4. DESCRIPTION DU MATERIEL ET DE LA METHODE D'ANALYSE

4.1. INTRODUCTION

Le NO₂ est un composé difficile à mettre en œuvre en raison de ses capacités d'adsorption et des réactions potentielles avec d'autres constituants.

Le système utilisé lors de l'étude 2008 a donc été simplifié au maximum de manière à avoir un volume interne le plus faible possible pour minimiser les éventuelles adsorptions.

Par contre, la méthode d'analyse est restée inchangée par rapport à celle utilisée lors des essais effectués avec le NO en 2008.

4.2. MATERIEL UTILISE

L'appareil utilisé est un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de marque Aerodyne Research noté "QC-Laser" dans le présent rapport (cf. figure ci-après).

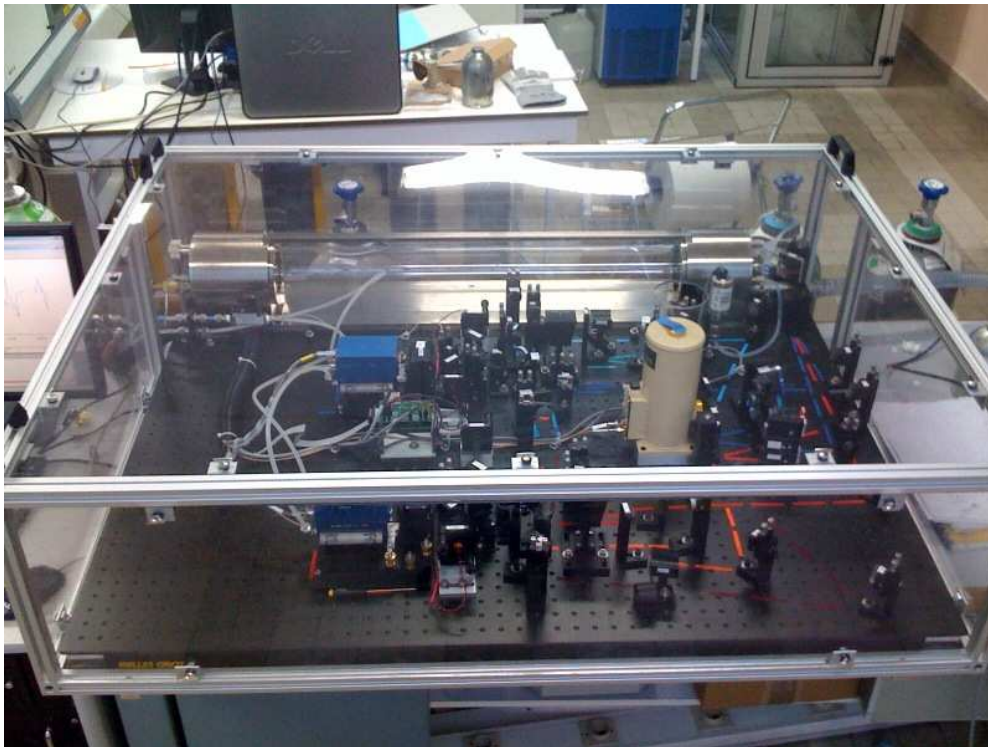


Figure 1 : Présentation du QC-Laser

Il est constitué de deux lasers de type cascade quantique spécifiques pour la mesure du monoxyde d'azote (NO) et du dioxyde d'azote (NO₂). Les longueurs d'ondes émises par les lasers sont respectivement de 1900 cm⁻¹ et de 1600 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].

4.3. SCHEMA DU MONTAGE

Le schéma du montage est représenté sur la figure 2 ci-après.

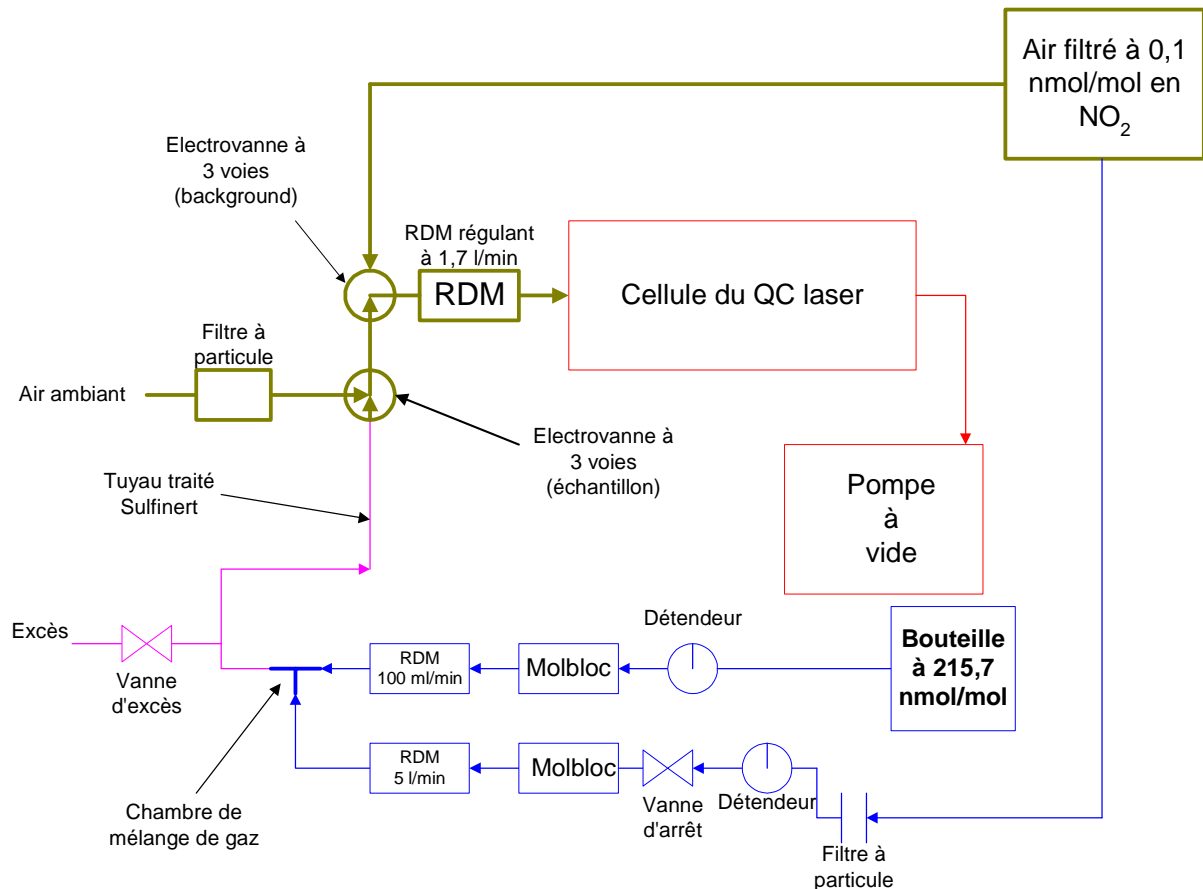


Figure 2 : Montage du système utilisé pour l'étude du NO₂

Le montage du système est composé de 4 parties distinctes décrites ci-après.

✓ **Partie bleue :**

Cette partie est constituée du système de dilution permettant de générer des concentrations jusqu'à 0,2 nmol/mol à partir d'un mélange gazeux de NO₂ dans l'air en bouteille à 200 nmol/mol dilué avec de l'air filtré à 0,1 nmol/mol en NO_x (NO + NO₂) : l'air filtré sert également à effectuer le background.

Deux débitmètres étalons Molbloc sont utilisés pour mesurer les débits massiques des gaz avec une incertitude élargie relative maximum de 0,5 %.

Deux régulateurs de débit massique (RDM) sont utilisés pour réguler le débit.

Une chambre de mélange permet l'homogénéisation du mélange généré.

Remarque : Les modifications apportées sur le montage utilisé en 2008 pour l'étude sur le NO portent sur la génération du petit débit (RDM 5 l/min) : en effet, la vanne d'arrêt ainsi que le filtre à particule ont été supprimés pour minimiser le volume interne en raison des problèmes d'adsorption.

✓ **Partie rose :**

Un traitement interne appelé « Sulfinert » qui minimise les phénomènes d'adsorption des molécules a été effectué sur les parties internes des tuyauteries.

Une vanne a été ajoutée au système.

Cette vanne dite d'excès est utilisée en position ouverte vers l'air ambiant pour éliminer l'excès de mélange gazeux qui n'est pas envoyé vers le QC-Laser.

En position fermée, lorsque l'appareil n'est pas utilisé, la cellule du QC-Laser est balayée uniquement avec un petit débit de mélange gazeux de NO₂ dans l'air (de l'ordre de 3 ml/min).

✓ **Partie verte :**

Elle est composée de deux électrovannes pilotées par le QC-Laser.

L'une d'elle permet de choisir entre l'analyse de l'air ambiant et le mélange gazeux issu du système de dilution.

L'autre permet de choisir entre l'analyse d'un échantillon et le gaz de zéro nécessaire à l'obtention du background (bruit de fond).

Un régulateur de débit massique contrôle le débit entrant dans la cellule à 1,7 l/min.

✓ **Partie rouge :**

Elle comprend le QC-Laser et la pompe à vide en sortie de cellule qui assure une pression de 50 torr dans la cellule à gaz.

4.4. DESCRIPTION DE LA METHODE DE MESURE

La méthode utilisée est la même que celle développée pour le NO [1].

Les paramètres principaux de la méthode d'analyse sont identiques à ceux du NO pour l'ensemble des essais :

- ✓ Durée du background : 10 s
- ✓ Balayage de la cellule avant le background : 30 s
- ✓ Durée entre chaque background : 300 s
- ✓ Moyenne des acquisitions : 5 s
- ✓ Trajet optique : 194,22 m (trajet fixé pour toute l'étude 2009)

Pour suivre l'évolution du QC-Laser, certains facteurs sont surveillés lors de chaque utilisation, car ils peuvent varier d'un jour à l'autre. Ces facteurs sont indiqués ci-dessous :

- ✓ Température du laser 1 (NO₂) : -6,6°C
- ✓ Tension du laser 1 : 16,50 mV
- ✓ Température du laser 2 (NO) : 18,6°C
- ✓ Tension du laser 2 : 8,35 mV
- ✓ Position du pic de NO₂ : 64
- ✓ Position du pic NO : 224

L'appareil est allumé suivant un protocole bien défini qui est décrit dans le rapport LCSQA de 2008 [1].

5. ETUDE DE LA JUSTESSE DES MESURES

5.1. PRINCIPE

La longueur du trajet optique est fonction du composé à analyser.

Dans le cas présent, il a été fixé à 194,22 m lors de l'étude menée en 2008 pour l'analyse du NO, afin que les mesures de NO ne soient pas significativement différentes des valeurs vraies.

Ce trajet optique devrait donc être différent pour l'analyse du NO₂, si l'on voulait que les mesures coïncident avec les valeurs vraies : cependant, il n'est pas envisageable de modifier le trajet optique à chaque fois qu'un autre composé est analysé, car ceci est contraire à la procédure fixée, consistant à analyser les 4 impuretés prioritaires en simultané.

Dans ces conditions, si l'on conserve un trajet optique de 194,22 m, il convient de déterminer si une erreur de justesse doit être éventuellement appliquée aux mesures effectuées.

La justesse des mesures est donc étudiée à des concentrations de 0,2 nmol/mol et de 1 nmol/mol sur une période relativement longue pour s'assurer que l'ensemble du système est stable.

La justesse est d'abord déterminée à 1 nmol/mol, puis les valeurs seront corrigées, par rapport à la valeur vraie de la concentration générée, si l'erreur est significative.

Si une correction s'avère nécessaire, elle sera également appliquée à la concentration de 0,2 nmol/mol après avoir montré la validité de cette correction.

Si la correction est valable également pour le point à 0,2 nmol/mol, cette correction sera alors appliquée à l'ensemble des mesures pour l'étude de la linéarité et des limites de détection et de quantification.

5.2. ETUDE DE LA JUSTESSE A 1 NMOL/MOL

5.2.1. Principe

Un mélange gazeux à 1 nmol/mol est généré et sa concentration est mesurée avec le QC-Laser pendant une durée de 48 heures en continu.

La concentration vraie du mélange gazeux est déterminée à partir des mesures de débits (Molblocs) et de la concentration du mélange gazeux "mère", ce qui conduit à une valeur de concentration de 1,000 nmol/mol.

Le paragraphe 10.3. donne l'incertitude sur la concentration vraie comme égale à 1,5 %.

En conclusion, la concentration vraie du mélange gazeux généré est de $1,000 \pm 0,015$ nmol/mol.

5.2.2. Résultats

L'azote liquide a été ajouté au bout de 24 h dans le détecteur pour le refroidir de nouveau. Cela est indiqué sur le graphique pour s'assurer qu'aucun effet n'est lié à cette étape.

La figure 3 représente les valeurs obtenues ainsi que la moyenne glissante sur 10 mesures pour suivre plus facilement l'évolution.

La figure 4 représente les écarts-types relatifs sur 10 valeurs associées à ces mesures.

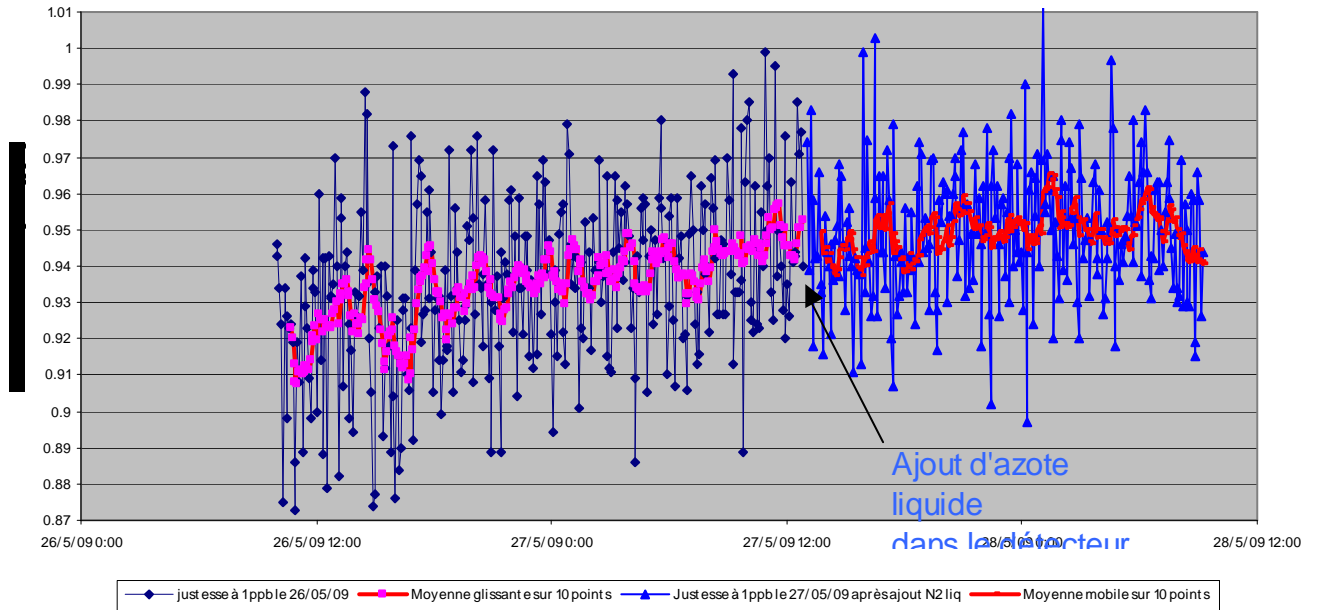


Figure 3 : Concentrations mesurées par le QC-Laser pour le mélange gazeux à 1 nmol/mol généré du 26/05 au 28/05/2009

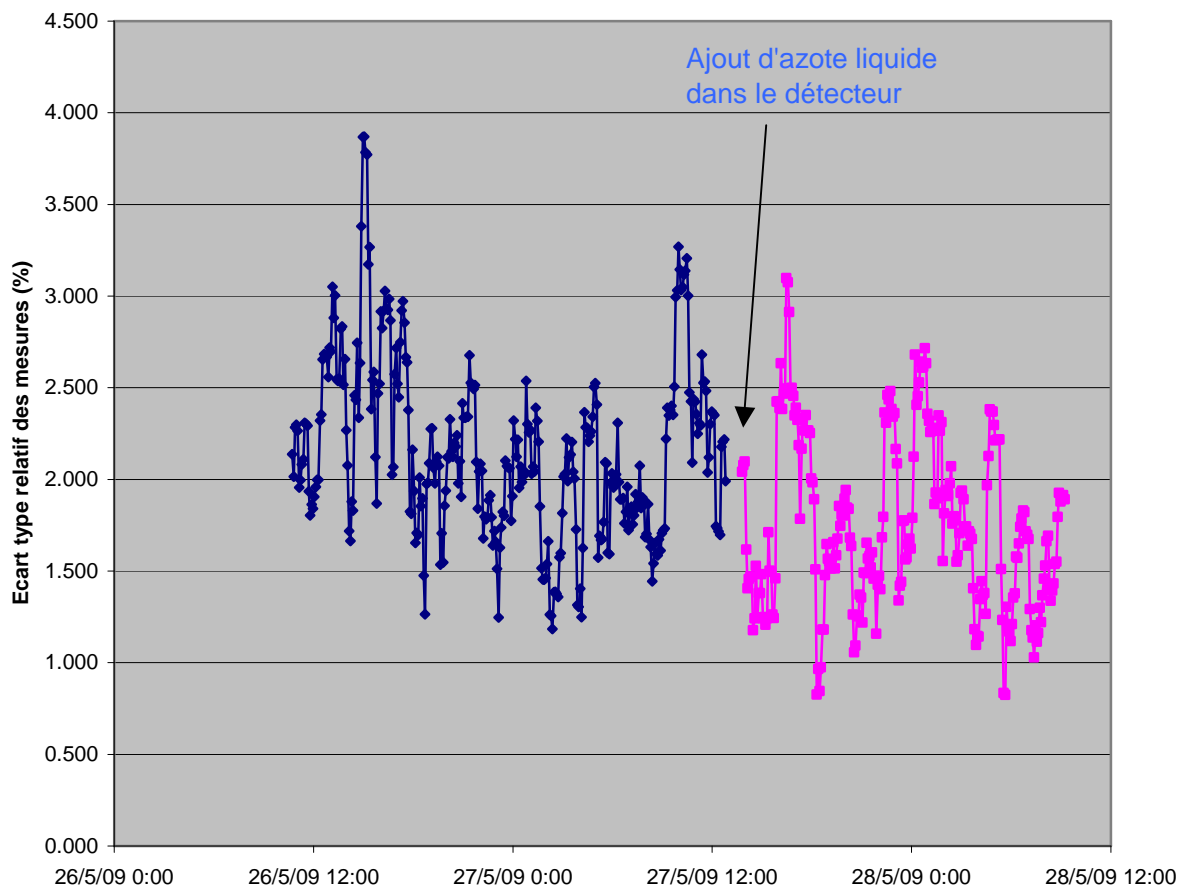


Figure 4 : Ecarts-types relatifs entre les concentrations mesurées et la concentration vraie pour le mélange gazeux à 1 nmol/mol généré du 26/05 au 28/05/2009

5.2.3. Suivi de la dérive des mesures en exploitant les écarts normalisés

Une légère évolution dans le temps des concentrations mesurées par le QC-Laser est constatée, bien qu'elle soit relativement faible et pas nécessairement significative par rapport aux écarts-types observés. Cette tendance est observée sur la moyenne glissante qui augmente au cours du temps et à cause d'une diminution des écarts-types observés.

Pour déterminer si ces écarts sont significatifs, il a été calculé les écarts normalisés entre des moyennes de 30 valeurs et une valeur de référence calculée sur une moyenne des 30 dernières valeurs.

L'écart normalisé se calcule comme suit :

$$E_N = \frac{\bar{x}_i - \bar{x}_{réf}}{\sqrt{u^2(\bar{x}_i) - u^2(\bar{x}_{réf})}}$$

Avec :

- \bar{x}_i la moyenne des valeurs obtenues toutes les 30 mesures,
- $\bar{x}_{réf}$ la moyenne des 30 dernières valeurs,
- $u^2(\bar{x}_i)$ la variance des moyennes des 30 valeurs obtenues,
- $u^2(\bar{x}_{réf})$ la variance sur les 30 dernières valeurs.

Application numérique :

La moyenne des 30 dernières mesures obtenues est égale à : $\bar{x}_{réf} = 0,946$ nmol/mol avec $u(\bar{x}_{réf}) = 0,016$ nmol/mol.

Le tableau 1 montre les écarts normalisés obtenus.

Date et heure de la 1 ^{ère} mesure	Date et heure de la 30 ^{ème} mesure	Moyenne des 30 valeurs (nmol/mol)	Ecart-type des 30 valeurs (nmol/mol)	Ecarts normalisés
26/05/09 10h	26/05/09 12h25	0,919	0,022	-1,00
26/05/09 12h30	26/05/09 14h55	0,930	0,028	-0,50
26/05/09 15h	26/05/09 17h25	0,923	0,028	-0,73
26/05/09 17h30	26/05/09 19h50	0,932	0,019	-0,58
26/05/09 19h55	26/05/09 22h20	0,934	0,022	-0,45
26/05/09 22h25	27/05/09 0h50	0,938	0,021	-0,31
27/05/09 0h55	27/05/09 3h20	0,937	0,017	-0,41
27/05/09 3h25	27/05/09 5h50	0,941	0,020	-0,22
27/05/09 5h55	27/05/09 8h20	0,940	0,018	-0,28
27/05/09 8h25	27/05/09 10h50	0,944	0,025	-0,07
27/05/09 13h00	27/05/09 15h25	0,944	0,017	-0,08
27/05/09 15h30	27/05/09 17h55	0,946	0,023	-0,02
27/05/09 18h	27/05/09 20h30	0,949	0,015	0,11
27/05/09 20h35	27/05/09 22h55	0,951	0,018	0,18
27/05/09 23h	28/05/09 1h25	0,954	0,022	0,30
28/05/09 1h30	28/05/09 3h55	0,951	0,017	0,20
28/05/09 4h	28/05/09 6h25	0,952	0,018	0,26
28/05/09 6h30	28/05/09 8h55	0,946 (=réf)	0,016 (=réf)	0 (=réf)

Tableau 1 : Ecarts normalisés obtenus lors de l'étude de la justesse des mesures

Tous les écarts normalisés sont inférieurs à 2. Par conséquent, les valeurs ne sont pas différentes de la moyenne des 30 dernières valeurs. Cependant, les écarts normalisés sont plus importants le 26/05/09 que les autres jours. Les valeurs du 26/05/09 ne sont donc pas prises en compte. La moyenne globale sur les valeurs obtenues les 27/05/09 et 28/05/09 est égale à 0,946 nmol/mol avec un écart-type de 0,006 nmol/mol (valeurs surlignées en orange dans le tableau 1).

5.2.4. Calcul de la correction à appliquer

C'est la valeur de 0,946 nmol/mol qui est retenue pour calculer la correction de justesse. Toutefois, avant d'appliquer cette correction, il est nécessaire de vérifier si cet écart est significatif par rapport à la concentration vraie de 1 nmol/mol en calculant l'écart normalisé d'après la formule suivante :

$$E_N = \frac{\bar{x}_i - x_{réf}}{\sqrt{u^2(\bar{x}_i) - u^2(x_{réf})}}$$

Avec :

- \bar{x}_i la moyenne des concentrations à vérifier,
- $x_{réf}$ la concentration de référence,
- $u^2(\bar{x}_i)$ la variance des concentrations à vérifier,
- $u^2(x_{réf})$ la variance sur la concentration de référence.

$x_{réf}$ est égal à la concentration vraie de 1 nmol/mol avec une incertitude élargie de 1,5 % (cf. paragraphe 5.2.1.) soit $u(x_{réf}) = 0,0075$ nmol/mol. La concentration à vérifier est égale à 0,946 nmol/mol avec un écart-type de 0,006 nmol/mol (cf. paragraphe 5.2.3.), ce qui conduit à :

$$E_N = \frac{0,946 - 1}{\sqrt{0,006^2 - 0,0075^2}} = 5,6$$

L'écart normalisé étant supérieur à 2, la correction de justesse qui est égale à 1-0,946 soit 0,054 nmol/mol doit être effectuée sur les mesures.

5.3. VERIFICATION DE LA CORRECTION DE JUSTESSE A 0,2 NMOL/MOL

5.3.1. Principe

La justesse a été calculée pour une concentration de 1 nmol/mol et il est nécessaire de vérifier si la correction de 0,054 nmol/mol peut s'appliquer à 0,2 nmol/mol. Pour cela, un mélange gazeux à 0,2 nmol/mol est généré et sa concentration est mesurée avec le QC-Laser pendant une longue période : la correction de 0,054 nmol/mol est appliquée sur les mesures de concentration. Ensuite, l'écart normalisé est calculé entre la moyenne de 30 mesures successives et la concentration vraie générée.

5.3.2. Résultats

Les résultats sont représentés sur la figure 5. La concentration vraie générée est de 0,202 nmol/mol. La moyenne glissante sur 10 mesures est également représentée. Les essais sont effectués pendant 24 heures.

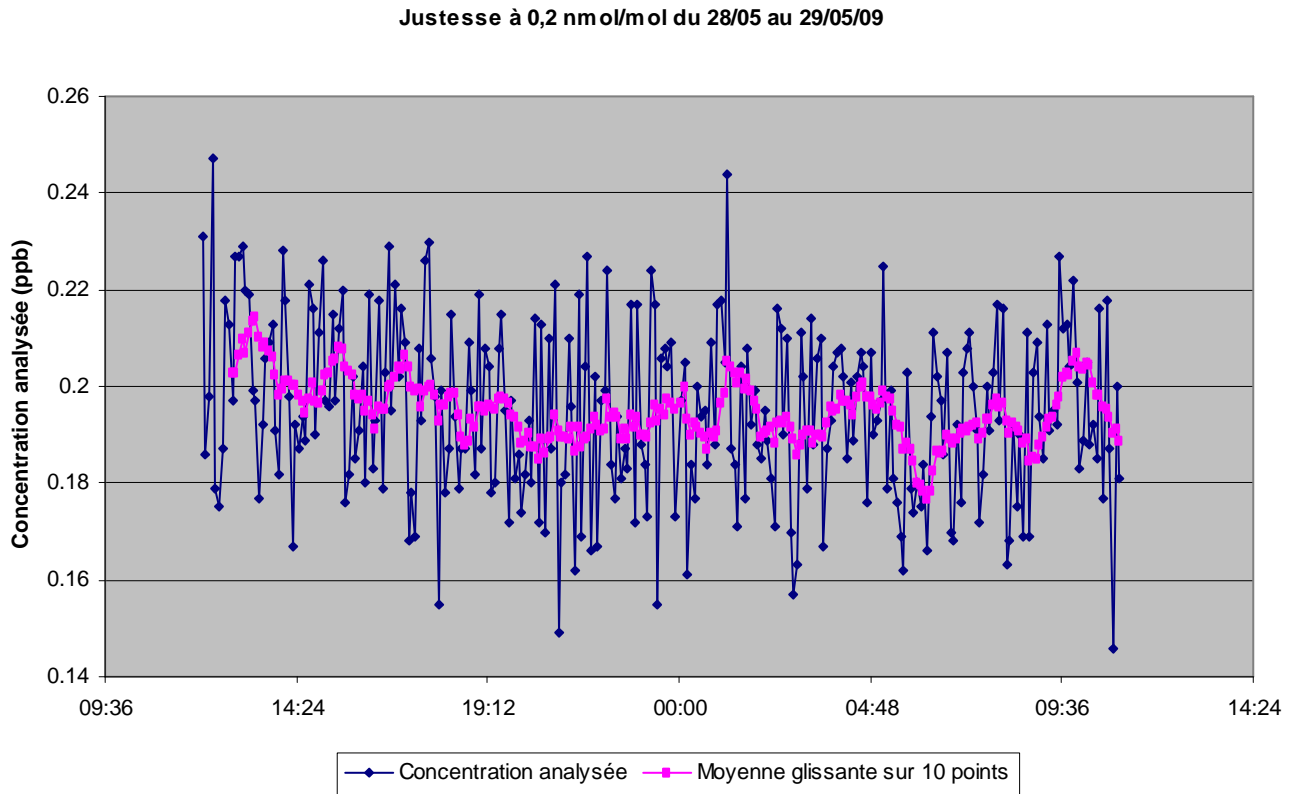


Figure 5 : Concentrations mesurées par le QC-Laser pour le mélange gazeux à 0,202 nmol/mol

Les écarts normalisés sont ensuite reportés dans le tableau 2 avec comme valeur de référence la concentration vraie égale à 0,202 nmol/mol et une incertitude relative de 1,5 %, soit $u(x_{réf}) = 0,0016$ nmol/mol.

Date et heure de la 1 ^{ère} mesure	Date et heure de la 30 ^{ème} mesure	Moyenne des 30 valeurs brutes (nmol/mol)	Moyenne des 30 valeurs corrigées (nmol/mol)	Ecart-type des 30 valeurs (nmol/mol)	Ecart normalisés
28/05/09 12h	28/05/09 14h25	0,150	0,204	0,020	0,08
28/05/09 14h30	28/05/09 17h	0,148	0,202	0,015	-0,03
28/05/09 17h05	28/05/09 19h30	0,141	0,195	0,018	-0,37
28/05/09 19h35	28/05/09 22h	0,136	0,190	0,020	-0,60
28/05/09 22h05	29/05/09 0h35	0,139	0,193	0,018	-0,49
29/05/09 0h40	29/05/09 3h	0,140	0,194	0,019	-0,42
29/05/09 3h05	29/05/09 5h35	0,141	0,195	0,014	-0,50
29/05/09 5h35	29/05/09 8h	0,136	0,190	0,015	-0,79
29/05/09 8h05	29/05/09 10h35	0,142	0,196	0,017	-0,37

Tableau 2 : Ecart normalisés obtenus pour une concentration vraie de 0,202 nmol/mol

Les écarts normalisés étant inférieurs à 2, la correction de 0,054 nmol/mol appliquée aux valeurs à 0,2 nmol/mol est considérée comme correcte.

5.4. CONCLUSION

Une correction de 0,054 nmol/mol est à appliquer sur les mesures du NO₂ entre 0,2 et 1 nmol/mol pour un trajet optique de 194,22 m déterminé auparavant avec le NO.

6. ETUDE DE LA LINEARITE DE L'APPAREIL

6.1. PRINCIPE

Puisque le QC-Laser doit permettre de certifier des mélanges gazeux d'air avec des concentrations de NO₂ inférieures à 1 nmol/mol, il est important de connaître les performances métrologiques de l'appareil autour de cette valeur.

Dans cette optique, il est important d'étudier la linéarité du système sur un domaine allant de 0,2 nmol/mol à 1,5 nmol/mol. Un mélange gazeux de référence à 215,7 nmol/mol de NO₂ dans l'azote est dilué avec de l'air épuré en utilisant des régulateurs de débit massique. Les débits sont contrôlés en permanence avec un ensemble de débitmètres étalons de type "Molbloc". La linéarité est vérifiée sur 4 points : 0,2 nmol/mol, 0,5 nmol/mol, 1 nmol/mol et 1,5 nmol/mol.

6.2. MATERIELS UTILISES

Le mélange gazeux de référence à 215,7 nmol/mol de NO₂ dans l'azote est étalonné avant et après les essais par rapport à l'étalon de référence (perméation gazeuse) : les concentrations étalonnées n'étant pas significativement différentes avant et après les essais, il est considéré comme stable dans le temps pendant les essais
Ce mélange gazeux est dilué avec de l'air pur à 99,99957 % épuré, pour obtenir les concentrations requises pour les essais de linéarité.

6.3. PROTOCOLE

Six mesures par niveau de concentration sont effectuées. Chaque mesure correspond à une moyenne analysée sur 260 secondes environ, car le background est réalisé toutes les 300 s avec 30 s de balayage et 10 s d'acquisition.
Le trajet optique est réglé à 194,22 mètres comme indiqué précédemment.
Une correction de justesse de 0,054 nmol/mol est appliquée aux mesures.

6.4. RESULTATS OBTENUS

Le tableau 3 et la figure 6 montrent les résultats pour les 4 niveaux de concentrations obtenus par dilution du mélange gazeux de NO₂ à 215,7 nmol/mol le 03/06/2009.

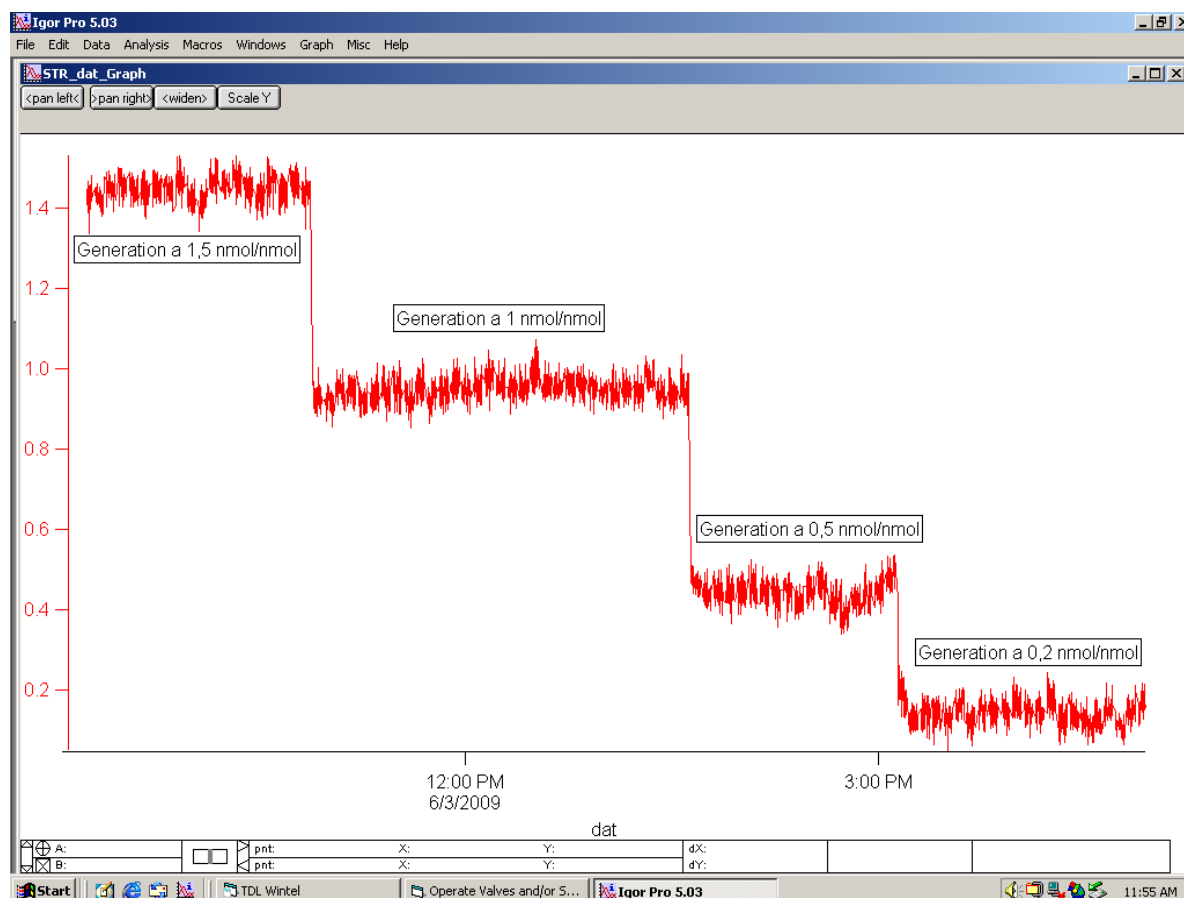


Figure 6 : Valeurs mesurées pour chaque niveau de concentration le 03/06/2009 lors de l'essai de linéarité

Concentration générée en nmol/mol	Concentration moyenne analysée en nmol/mol	Concentration analysée corrigée		Moyenne des moyennes en nmol/mol	Ecart-type S_{ri} en nmol/mol	Variance S_{ri}^2 en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
		Moyenne en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol				
0,203	0,166	0,22	0,023	0,191	0,022	0,0005055	11,8
0,203	0,152	0,206	0,023				
0,203	0,108	0,162	0,018				
0,203	0,151	0,205	0,021				
0,203	0,129	0,183	0,027				
0,203	0,118	0,172	0,025				
0,502	0,481	0,535	0,028	0,488	0,030	0,0009283	6,2
0,502	0,45	0,504	0,027				
0,502	0,436	0,49	0,028				
0,502	0,424	0,478	0,022				
0,502	0,391	0,445	0,028				
0,502	0,419	0,473	0,025				
1,002	0,942	0,996	0,028	1,003	0,017	0,0002967	1,7
1,002	0,94	0,994	0,025				
1,002	0,934	0,988	0,024				
1,002	0,982	1,036	0,023				
1,002	0,943	0,997	0,024				
1,002	0,951	1,005	0,023				
1,493	1,439	1,493	0,025	1,501	0,016	0,0002630	1,1
1,493	1,465	1,519	0,025				
1,493	1,433	1,487	0,029				
1,493	1,468	1,522	0,033				
1,493	1,43	1,484	0,027				
1,493	1,448	1,502	0,025				

Tableau 3 : Résultats des essais de linéarité du 03/06/2009

6.5. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

6.5.1. Calcul de l'écart-type de répétabilité moyen

Homogénéité des variances de répétabilité – Test de Cochran (norme NF ISO 5725 [2])

La statistique $C_{observé}$ est calculée avec la formule suivante :

$$C_{observé} = \frac{S_{ri,max}^2}{\sum_{i=1}^{i=p} S_{ri}^2}$$

Avec :

- $S_{ri,max}$ l'écart-type moyen maximal pour l'ensemble des niveaux de concentration,
- S_{ri} l'écart-type moyen pour un niveau de concentration.

Si $C_{observé} \leq C_{1\%}$, la répétabilité est homogène sur tout le domaine étudié, $C_{1\%}$ correspondant à la valeur critique pour le test de Cochran à 1%.

Application numérique : $C_{\text{observé}} = 0,466$; $C_{1\%} = 0,676$

La condition $C_{\text{observé}} \leq C_{1\%}$ étant respectée, les variances de répétabilité sont homogènes. La répétabilité étant stable sur tout le domaine [0,2 nmol/mol ; 1,5 nmol/mol], on peut estimer une répétabilité moyenne en calculant la moyenne quadratique des répétabilités calculées aux différents niveaux de concentration.

Soit \bar{s}_r l'écart-type moyen de répétabilité :

$$\bar{s}_r = \sqrt{\frac{\sum s_{ri}^2}{4}} = 0,022 \text{ nmol/mol}$$

6.5.2. Etude de la linéarité dans le domaine [0,2-1,5 nmol/mol]

Les paramètres de la droite de régression de type $y = b_0 + b_1 x$ ont été déterminés avec excel. Le tableau 4 donne les coefficients de la droite avec l'incertitude associée à la modélisation.

b_0	-0,018474505
$u(b_0)$	0,008390551
b_1	1,017676465
$u(b_1)$	0,008936407

Tableau 4 : Paramètres de la droite de régression du 03/06/2009

Le tableau 5 d'analyse de la variance permet de valider le modèle de régression (linéaire) et de vérifier la linéarité sur le domaine étudié.

La première ligne du tableau 5 représente les variances expliquées. Celles-ci sont calculées avec la somme des carrés des écarts entre les points du modèle et la moyenne des moyennes sur les mesures obtenues. Sur cette ligne, le Fobs correspond au rapport entre cette variance et la variance de répétabilité (ligne 3 du tableau 5). Si ce nombre est supérieur au test de Fisher avec un risque de 1%, alors le modèle est adapté.

La seconde ligne du tableau 5 représente les variances de non linéarité. Celles-ci sont calculées avec la somme des carrés des écarts entre les moyennes de chaque niveau de concentration et les points du modèle. Cela représente l'alignement des points moyens par rapport au modèle. Sur cette ligne, le Fobs correspond au rapport entre cette variance et la variance de répétabilité. Si ce nombre est inférieur au test de Fisher avec un risque de 1%, alors la réponse de l'appareil est linéaire sur toute l'étendue de mesure étudiée.

Source de variation	SCE	Degré de liberté	Carré moyen	F obs	F(1%)
Expliqué (régression)	6,004369502	1	6,0043695	12048,4991	8,096
Non linéarité	0,00022	2	0,00010942	0,21955611	5,849
Résiduels	0,010	20	0,00049835		
Totaux	6,015	23			

Tableau 5 : Analyse de la variance obtenue lors des essais de linéarité du 03/06/2009

Comme Fobs Expliqué est supérieur au test de Fisher et Fobs de non linéarité est inférieur au test de Fisher, on peut donc conclure que l'appareil est linéaire sur un domaine de concentration de [0,2 nmol/mol ; 1,5 nmol/mol].

La figure 7 montre les points obtenus ainsi que la droite de régression.

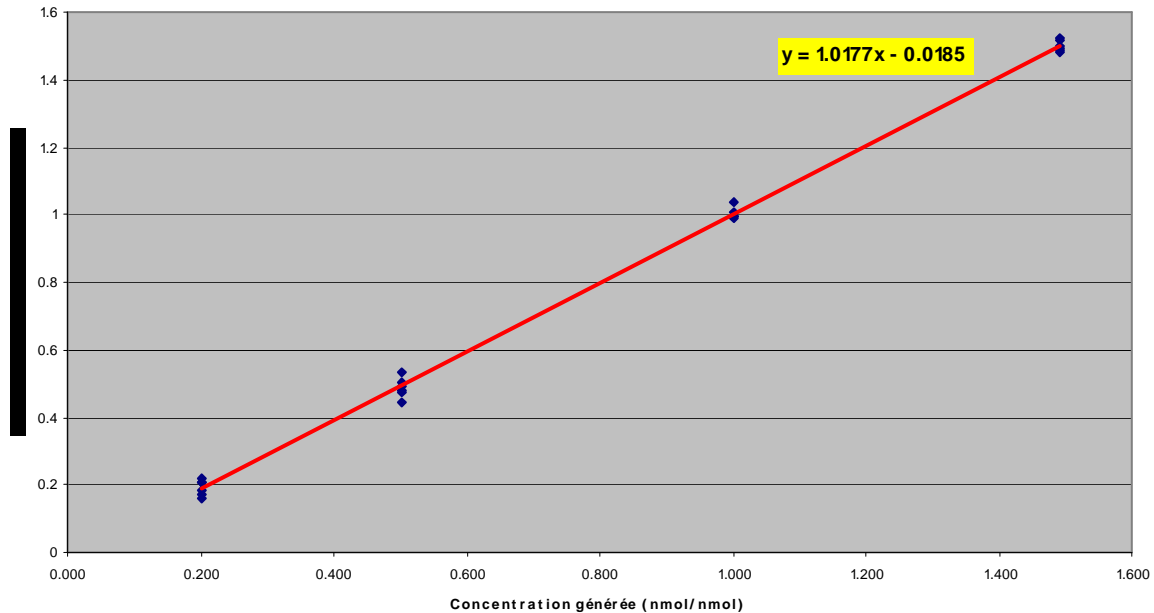


Figure 7 : Droite de régression du 03/06/2009

6.5.3. Vérification de la fonction d'étalonnage $y=x$

Les essais de linéarité montrent que le modèle linéaire est de type $y = b_1x + b_0$.

Cependant, dans la pratique, lors des analyses d'air zéro, l'appareil sera réglé en 2 points : à zéro et au point échelle de 1 nmol/mol. Dans ce cas, le résultat de mesure est égal à la valeur lue de l'appareil.

Par conséquent, il convient de vérifier si le modèle linéaire de type $y = b_1x + b_0$ peut être remplacé par le modèle linéaire $y = x$.

Des tests sont effectués pour déterminer si b_1 est ou non différent de 1 et si b_0 est ou non différent de 0, soit :

$$t_{obs} = \frac{|b_1 - 1|}{s(b_1)} \leq t(0,995 ; p - 2)$$

$$t'_{obs} = \frac{|b_0|}{s(b_0)} \leq t(0,995 ; p - 2)$$

Avec :

b_1 et $s(b_1)$ la pente du modèle linéaire et l'écart-type associé,

b_0 et $s(b_0)$ l'ordonnée à l'origine du modèle linéaire et l'écart-type associé,

$t_{(0,995 ; p-2)}$ le coefficient de Student au risque de 0,995 avec $p-2$ degrés de liberté.

Les résultats sont résumés dans le tableau 6.

Linéarité	Longueur du trajet optique (m)	t_{obs}	t'_{obs}	$t(0,995 ; p-2)$	b_1 n'est pas différent de 1	b_0 n'est pas différent de 0
03/06/2009	194,22	1,978	2,202	2,819	Oui	Oui

Tableau 6 : Vérification de la fonction d'étalonnage $y=x$

6.6. CONCLUSION

Les résultats montrent que le modèle $y=x$ peut être utilisé.

L'appareil est donc linéaire sur un domaine de concentration entre 0,2 nmol/mol et 1,5 nmol/mol. Il sera donc possible de titrer des mélanges gazeux jusqu'à 0,2 nmol/mol avec par exemple un seul point d'étalonnage à 1 nmol/mol.

Néanmoins, une incertitude associée au modèle devra être prise en compte lors de l'estimation des incertitudes sur les résultats de mesure (cf. paragraphe 10.2).

7. ETUDE DES LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION

7.1. LIMITE DE DETECTION

7.1.1 Principe

La limite de détection du QC-Laser représente la plus petite concentration de NO_2 dans l'air pouvant être détectée comme différente de la valeur du blanc. Celle-ci peut être déterminée par la droite d'étalonnage obtenue dans le paragraphe 6. Si la fonction d'étalonnage est de type $y = b_0 + b_1 x$, alors la limite de détection est calculée d'après la formule suivante :

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

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.

7.1.2 Application numérique

Calcul avec la droite d'étalonnage obtenue le 03/06/2009 :

$$LD = \frac{3 \times 0,008390551}{1,017676465} = 0,03 \text{ nmol / mol}$$

La limite de détection du QC-Laser en NO_2 dans l'air est donc égale à 0,03 nmol/mol.

7.2. LIMITE DE QUANTIFICATION

7.2.1 Principe

La limite de quantification est la plus petite concentration en NO₂ dans l'air pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites par la méthode utilisée. Celle-ci peut être déterminée par la droite d'étalonnage obtenue dans le paragraphe 6. Si la fonction d'étalonnage est de type $y = b_0 + b_1 x$, alors la limite de détection est calculée d'après la formule suivante :

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

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.

7.2.2 Application numérique

Calcul avec la droite d'étalonnage obtenue le 03/06/2009 :

$$LQ = \frac{10 \times 0,008390551}{1,017676465} = 0,09 \text{ nmol / mol}$$

La limite de quantification du QC-Laser en NO₂ dans l'air est donc égale à 0,09 nmol/mol.

7.3. CONCLUSION

Pour la mesure du NO₂ dans l'air, la limite de détection de l'appareil est de 0,03 nmol/mol et la limite de quantification de 0,09 nmol/mol. Il faudrait vérifier ces limites en faisant des essais, mais notre système actuel ne permet pas une dilution aussi importante.

Les résultats sont plus faibles que pour le NO, puisque les limites de détection et de quantification étaient respectivement de 0,05 nmol/mol et 0,18 nmol/mol. Ces résultats montrent une meilleure sensibilité en NO₂, bien que la nature de ce gaz rend plus difficile l'analyse aux très faibles concentrations (problèmes d'adsorption).

8. ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE DANS LES CONDITIONS OPTIMALES

8.1. INTRODUCTION

Le NO₂ est difficile à mettre en œuvre essentiellement pour des raisons d'adsorption du NO₂ sur les parois internes du système : pour minimiser ce phénomène, des procédures de passivation du système sont mises en place. L'influence de ce facteur a donc été étudiée dans les essais de reproductibilité pour déterminer son importance.

Deux séries d'essais ont été effectuées :

- ✓ Déterminer la reproductibilité de la méthode d'analyse lorsque la cellule est constamment balayée. C'est la méthode qui convient le mieux pour avoir les meilleurs résultats mais qui est difficile à mettre en place en raison du temps de passivation nécessaire (cf. paragraphe 8).
- ✓ Déterminer la reproductibilité en ne prenant pas en compte la passivation (cf. paragraphe 9). L'appareil est allumé chaque matin et la cellule est mise à la pression atmosphérique une fois les essais terminés dans la journée. C'est la même méthode utilisée que celle du NO et qui correspond à la procédure qui sera ensuite utilisée pour l'analyse d'une bouteille de gaz zéro.

8.2. PRINCIPE

La reproductibilité de la méthode d'analyse est déterminée pour des concentrations de 0,2 nmol/mol et de 1 nmol/mol sur 8 jours différents.

L'appareil est laissé en fonctionnement continu durant les essais. Cela permettra, dans le calcul d'incertitude, d'estimer au mieux l'incertitude de la méthode d'analyse en prenant en compte un effet « jour ».

L'appareil n'est pas éteint entre chaque essai. En effet, lorsque celui-ci est mis hors tension, les électrovannes se positionnent dans un état initial et la cellule est automatiquement mise à l'air libre ce qu'il faut absolument éviter dans cette série d'essais, puisque dans ces conditions, la cellule de mesure n'est plus passivée.

La répétabilité et la reproductibilité sont estimées en utilisant la démarche décrite dans la norme internationale NF ISO 5725-2 [2].

8.3. MODE OPERATOIRE

Pour chaque niveau de concentration, douze mesures sont effectuées par jour et la moyenne des valeurs est prise en compte dans le calcul de la reproductibilité.

Pour effectuer les essais, le même mélange gazeux de référence à 215,7 nmol/mol de NO₂ dilué dans l'air est utilisé.

La correction systématique de 0,054 nmol/mol n'est pas appliquée pendant les essais de reproductibilité, car la manière de traiter les résultats fait que sa prise en compte ou non n'influe pas sur la valeur de l'incertitude de reproductibilité.

Les concentrations générées peuvent varier d'un jour sur l'autre : ces variations sont dues à la génération et non à la méthode d'analyse. Pour que cette variation n'ait pas d'influence sur le calcul de la reproductibilité, les valeurs obtenues par analyse seront donc ramenées à la concentration théorique de 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol par la formule suivante :

$$C_{\text{corrigée}} = \frac{C_{\text{analysée}} \times C_{\text{théorique}}}{C_{\text{générée}}}$$

Avec :

- $C_{\text{corrigée}}$ la concentration analysée ramenée à une concentration théorique de 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol,
- $C_{\text{analysée}}$ la concentration obtenue par analyse,
- $C_{\text{théorique}}$ la concentration théorique de 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol,
- $C_{\text{générée}}$ la concentration réelle générée.

8.4. RESULTATS OBTENUS

8.4.1 Résultats pour une concentration générée de 0,2 nmol/mol

Le tableau 7 montre les moyennes des 12 essais effectués par jour avec les écarts-types associés.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes mesurées en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
05/06/2009	0,202	0,145	0,017	11,8
09/06/2009	0,202	0,150	0,021	14,0
10/06/2009	0,202	0,154	0,022	14,1
11/06/2009	0,202	0,152	0,013	8,7
12/06/2009	0,202	0,159	0,016	9,8
15/06/2009	0,202	0,142	0,013	9,5
16/06/2009	0,202	0,153	0,019	12,6
17/06/2009	0,202	0,155	0,015	9,7

Tableau 7 : Résultats des essais de reproductibilité à 0,2 nmol/mol (avec la cellule passivée)

Le tableau 8 montre les concentrations mesurées ramenées à une concentration générée de 0,2 nmol/mol.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes ramenées à 0,2 mol/mol en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
05/06/2009	0,2	0,144	0,017	11,8
09/06/2009	0,2	0,148	0,021	14,0
10/06/2009	0,2	0,153	0,022	14,1
11/06/2009	0,2	0,151	0,013	8,7
12/06/2009	0,2	0,158	0,016	9,8
15/06/2009	0,2	0,140	0,013	9,5
16/06/2009	0,2	0,151	0,019	12,6
17/06/2009	0,2	0,153	0,015	9,7

Tableau 8 : Résultats des essais de reproductibilité ramenés à une concentration de 0,2 nmol/mol (avec la cellule passivée)

8.4.2 Résultats pour une concentration générée de 1 nmol/mol

Le tableau 9 montre les moyennes des 12 essais effectués par jour avec les écarts-types associés.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes mesurées en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
05/06/2009	0,999	0,962	0,022	2,3
09/06/2009	0,999	0,949	0,020	2,1
10/06/2009	0,998	0,956	0,011	1,2
11/06/2009	0,998	0,943	0,021	2,2
12/06/2009	0,998	0,972	0,012	1,2
15/06/2009	0,999	0,968	0,018	1,8
16/06/2009	0,999	0,972	0,021	2,2
17/06/2009	0,999	0,953	0,023	2,4

Tableau 9 : Résultats des essais de reproductibilité à 1 nmol/mol (avec la cellule passivée)

Le tableau 10 montre les concentrations mesurées ramenées à une concentration générée de 1 nmol/mol.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes ramenées à 1 nmol/mol en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
05/06/2009	1	0,963	0,022	2,3
09/06/2009	1	0,950	0,020	2,1
10/06/2009	1	0,958	0,011	1,2
11/06/2009	1	0,945	0,021	2,2
12/06/2009	1	0,974	0,012	1,2
15/06/2009	1	0,968	0,018	1,8
16/06/2009	1	0,973	0,021	2,2
17/06/2009	1	0,954	0,023	2,4

Tableau 10 : Résultats des essais de reproductibilité ramenés à une concentration de 1 nmol/mol (avec la cellule passivée)

8.5. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

8.5.1 Estimation de la répétabilité de la méthode

Les variances de répétabilité de la méthode pour les niveaux de concentration à 0,2 et 1 nmol/mol 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.

Application numérique :

L'écart-type de répétabilité moyen obtenu sur une journée pour une concentration de 1 nmol/mol est de 0,019 nmol/mol.

Pour une concentration de 0,2 nmol/mol, l'écart-type de répétabilité est égal à 0,017 nmol/mol.

Ces écarts-types de répétabilité sont plus faibles que ceux obtenus lors de l'étude de linéarité (0,022 nmol/mol) en raison d'une meilleure estimation et de la non-prise en compte du point à 1,5 nmol/mol.

8.5.2 Estimation de la variance due a l'effet "jour"

Les variances dues à l'effet "jour" pour les niveaux de concentration à 0,2 et 1 nmol/mol 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,

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

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

- s_r^2 la variance de répétabilité,
- $\bar{\bar{n}}$ la moyenne du nombre de valeurs obtenues par jour.

Application numérique :

Le tableau 11 montre les résultats obtenus pour les variances dues à l'effet « jour ».

Concentration en nmol/mol	s_L^2 en nmol ² /mol ²	s_L en nmol/mol	s_L par rapport à la concentration en %
0,2	$6,14 \cdot 10^{-6}$	0,0025	0,13
1	$8,72 \cdot 10^{-5}$	0,0093	0,93

Tableau 11 : Variances dues à l'effet « jour » (avec la cellule passivée)

Les variances dues à l'effet « jour » sont positives pour les concentrations de 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol, ce qui signifie que le facteur étudié a une influence sur les résultats de mesure. Toutefois, cette influence est très faible, puisque les valeurs des variances sont inférieures à 1%.

8.5.3 Estimation de la variance de reproductibilité

Les variances de reproductibilité de la méthode pour les niveaux de concentration à 0,2 et 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".

Application numérique :

Le tableau 12 regroupe les estimations des incertitudes de reproductibilité pour les niveaux de concentration à 0,2 et 1 nmol/mol.

Concentration en nmol/mol	s_r^2 en nmol ² /mol ²	s_L^2 en nmol ² /mol ²	s_R^2 en nmol ² /mol ²	s_R en nmol/mol	s_R par rapport à la concentration en %
0,2	$3,00 \cdot 10^{-4}$	$6,14 \cdot 10^{-6}$	$3,07 \cdot 10^{-4}$	0,018	9
1	$3,59 \cdot 10^{-4}$	$8,72 \cdot 10^{-5}$	$4,46 \cdot 10^{-4}$	0,021	2,1

Tableau 12 : Calcul de l'incertitude de reproductibilité de la méthode (avec la cellule passivée)

L'influence des variances dues à la répétabilité et à l'effet « jour » sur la variance de reproductibilité a été représentée sur les figures 8 et 9.

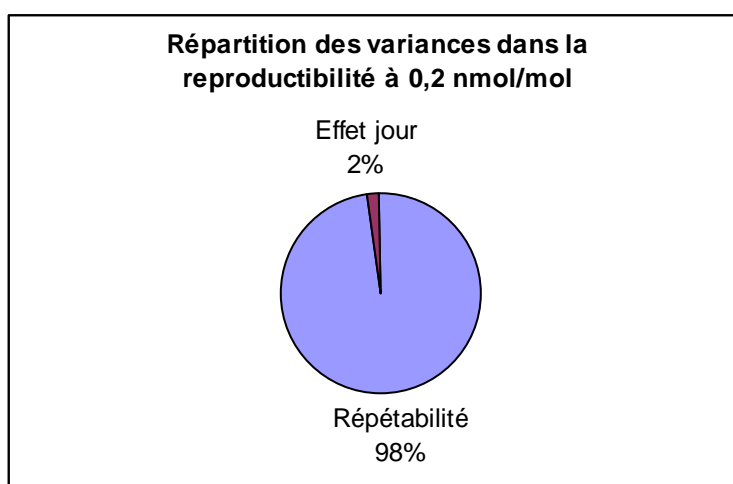


Figure 8 : Répartition des variances dans la reproductibilité à 0,2 nmol/mol (avec la cellule passivée)

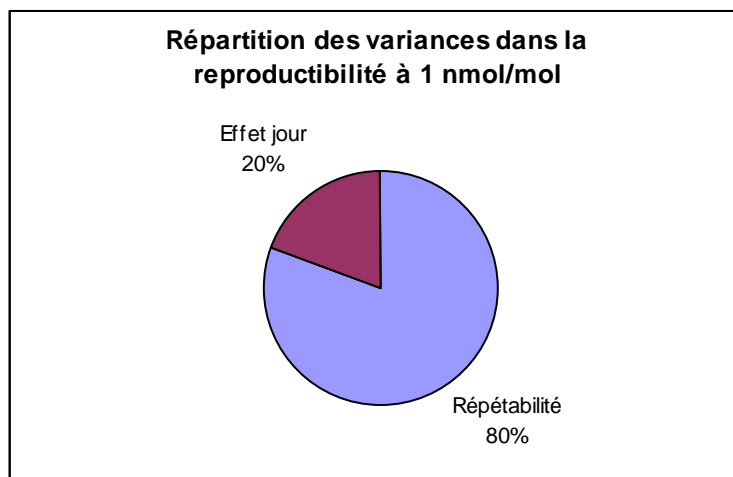


Figure 9 : Répartition des variances dans la reproductibilité à 1 nmol/mol (avec la cellule passivée)

8.6. CONCLUSION

Les incertitudes de reproductibilité sont homogènes pour des concentrations de NO₂ comprises entre 0,2 et 1 nmol/mol, puisqu'elles sont égales respectivement à 0,018 et à 0,021 nmol/mol.

Elles sont plus faibles que celles déterminées pour le NO : toutefois, ces incertitudes ont été déterminées dans les conditions optimales (cellule passivée).

Un effet « jour » a été constaté pour une concentration de NO₂ à 1 nmol/mol, puisqu'il représente 20 % de l'incertitude de reproductibilité. Cependant, à 0,2 nmol/mol, cet effet est égal à 2 %, ce qui devient négligeable. Il est possible que cela soit dû au fait que la concentration à 1 nmol/mol est analysée en premier durant les jours d'essais.

Ces résultats ont servi de référence pour les essais ci-après qui ont été effectués avec l'appareil éteint et la cellule mise à l'air ambiant chaque soir.

9. ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE SANS PASSIVATION DE LA CELLULE

9.1. PRINCIPE

La reproductibilité de la méthode d'analyse est déterminée pour des concentrations de 0,2 nmol/mol et de 1 nmol/mol sur 8 jours différents.

L'appareil est éteint chaque soir et la cellule du QC-Laser est mise à la pression atmosphérique. Cela permettra, dans le calcul d'incertitude, d'estimer au mieux l'incertitude de la méthode d'analyse en prenant également en compte un effet « passivation de la cellule ».

La répétabilité et la reproductibilité sont estimées en utilisant la démarche décrite dans la norme internationale NF ISO 5725-2 [2].

9.2. MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire est celui décrit dans le paragraphe 8.3.

L'appareil est allumé chaque matin avec une procédure spécifique à l'appareil décrite dans le rapport LCSQA de 2008 5 [1].

9.3. RESULTATS OBTENUS

9.3.1 Résultats pour une concentration générée de 0,2 nmol/mol

Le tableau 13 montre les moyennes des 12 essais effectués par jour avec les écarts-types associés.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes mesurées en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
18/06/2009	0,202	0,146	0,029	19,5
19/06/2009	0,202	0,161	0,019	11,8
22/06/2009	0,202	0,141	0,032	23,0
23/06/2009	0,202	0,169	0,024	14,0
24/06/2009	0,202	0,149	0,035	23,6
25/06/2009	0,202	0,147	0,034	22,9
26/06/2009	0,203	0,146	0,023	15,7
29/06/2009	0,203	0,153	0,022	14,1

Tableau 13 : Résultats des essais de reproductibilité à 0,2 nmol/mol (sans passivation de la cellule)

Le tableau 14 montre les concentrations mesurées ramenées à une concentration générée de 0,2 nmol/mol.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes ramenées à 0,2 mol/mol en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
18/06/2009	0,2	0,145	0,029	19,5
19/06/2009	0,2	0,159	0,019	11,8
22/06/2009	0,2	0,139	0,032	23,0
23/06/2009	0,2	0,167	0,024	14,0
24/06/2009	0,2	0,148	0,035	23,6
25/06/2009	0,2	0,145	0,034	22,9
26/06/2009	0,2	0,144	0,023	15,7
29/06/2009	0,2	0,150	0,022	14,1

Tableau 14 : Résultats des essais de reproductibilité ramenés à une concentration de 0,2 nmol/mol (sans passivation de la cellule)

9.3.2 Résultats pour une concentration générée de 1 nmol/mol

Le tableau 15 montre les moyennes des 12 essais effectués par jour avec les écarts-types associés.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes mesurées en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
18/06/2009	0,999	0,963	0,053	5,5
19/06/2009	0,999	0,975	0,025	2,6
22/06/2009	0,999	0,955	0,038	4
23/06/2009	0,999	0,973	0,024	2,4
24/06/2009	0,999	0,978	0,030	3,1
25/06/2009	0,999	0,979	0,032	3,3
26/06/2009	0,999	0,952	0,021	2,2
29/06/2009	1	0,957	0,028	2,9

Tableau 15 : Résultats des essais de reproductibilité à 1 nmol/mol (sans passivation de la cellule)

Le tableau 16 montre les concentrations mesurées ramenées à une concentration générée de 1 nmol/mol.

Date	Concentration générée en nmol/mol	Moyenne des concentrations brutes ramenées à 1 nmol/mol en nmol/mol	Ecart-type en nmol/mol	Ecart-type relatif en %
18/06/2009	1	0,964	0,053	5,5
19/06/2009	1	0,976	0,025	2,6
22/06/2009	1	0,956	0,038	4
23/06/2009	1	0,974	0,024	2,4
24/06/2009	1	0,979	0,030	3,1
25/06/2009	1	0,980	0,032	3,3
26/06/2009	1	0,953	0,021	2,2
29/06/2009	1	0,957	0,028	2,9

Tableau 16 : Résultats des essais de reproductibilité ramenés à une concentration de 1 nmol/mol (sans passivation de la cellule)

9.4. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

9.4.1. Estimation de la répétabilité de la méthode

Les variances de répétabilité de la méthode pour les niveaux de concentration à 0,2 et 1 nmol/mol sont calculées comme indiqué dans le paragraphe 8.5.1.

Application numérique :

L'écart-type de répétabilité moyen obtenu sur une journée pour une concentration de 1 nmol/mol est de 0,033 nmol/mol.

Pour une concentration de 0,2 nmol/mol, l'écart-type de répétabilité est égal à 0,028 nmol/mol.

9.4.2. Estimation de la variance due aux effets « jour » et « passivation de la cellule »

Les variances dues aux effets « jour » et « passivation de la cellule » pour les niveaux de concentration à 0,2 et 1 nmol/mol sont calculées comme indiqué dans le paragraphe 8.5.2.

Application numérique :

Le tableau 17 montre les résultats obtenus pour les variances dues aux effets « jour » et « passivation de la cellule ».

Concentration en nmol/mol	s_L^2 en nmol ² /mol ²	s_L en nmol/mol	s_L par rapport à la concentration en %
0,2	$1,89 \cdot 10^{-5}$	0,0043	2,15
1	$3,38 \cdot 10^{-5}$	0,0058	0,58

Tableau 17 : Variances dues aux effets « jour » et « passivation de la cellule »

Les variances dues aux effets « jour » et « passivation de la cellule » sont positives pour les concentrations de 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol, ce qui signifie que le facteur étudié a une influence sur les résultats de mesure. Toutefois, cette influence est faible, puisque les valeurs des variances sont inférieures à 1%. Contrairement au NO, l'influence à 1 nmol/mol est plus importante qu'à 0,2 nmol/mol.

9.4.3. Estimation de la variance de reproductibilité

Les variances de reproductibilité de la méthode d'analyse pour les niveaux de concentration à 0,2 et 1 nmol/mol sont calculées comme indiqué dans le paragraphe 8.5.3.

Application numérique :

Le tableau 18 regroupe les estimations des incertitudes de reproductibilité pour les niveaux de concentration à 0,2 et 1 nmol/mol.

Concentration en nmol/mol	s_r^2 en nmol ² /mol ²	s_L^2 en nmol ² /mol ²	s_R^2 en nmol ² /mol ²	s_R en nmol/mol	s_R par rapport à la concentration en %
0,2	$7,68 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$7,87 \cdot 10^{-4}$	0,028	14
1	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$1,11 \cdot 10^{-3}$	0,033	3,3

Tableau 18 : Calcul de l'incertitude de reproductibilité de la méthode (sans passivation de la cellule)

L'influence des variances dues aux effets « jour » et « passivation de la cellule » sur la variance de reproductibilité a été représentée sur les figures 10 et 11.



Figure 10 : Répartition des variances dans la reproductibilité à 0,2 nmol/mol (sans passivation de la cellule)

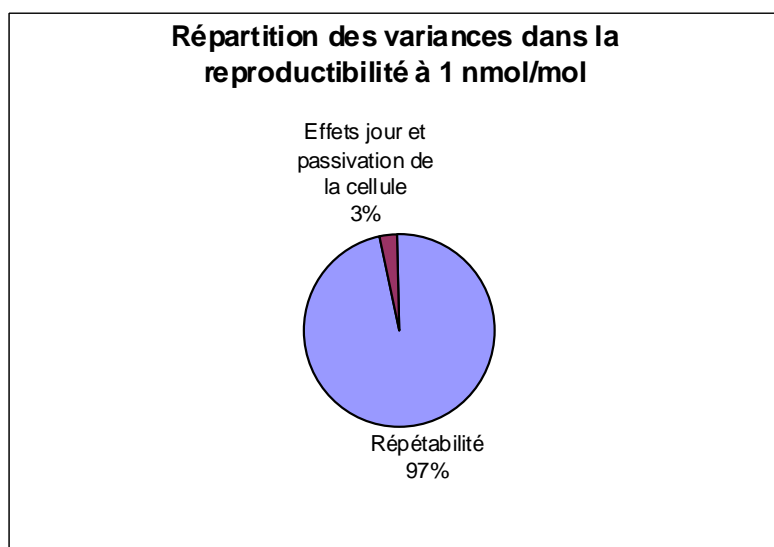


Figure 11 : Répartition des variances dans la reproductibilité à 1 nmol/mol (sans passivation de la cellule)

9.5. CONCLUSION

Le tableau 19 regroupe l'ensemble des incertitudes-types avec et sans passivation de la cellule.

Paramètre métrologique	Concentration étudiée en nmol/mol	Avec passivation de la cellule		Sans passivation de la cellule	
		Valeur en nmol/mol	En relatif par rapport à la concentration en %	Valeur en nmol/mol	En relatif par rapport à la concentration en %
Répétabilité	0,2	0,017	8,5	0,028	14
	1	0,019	1,9	0,033	3,3
Effet « jour » et/ou « passivation de la cellule »	0,2	0,0025	0,13	0,0043	2,15
	1	0,0093	0,93	0,0058	0,58
Reproductibilité	0,2	0,018	9	0,028	14
	1	0,021	2,1	0,033	3,3

Tableau 19 : Valeurs des écarts-types de reproductibilité avec et sans passivation de la cellule du QC-Laser

Les incertitudes de répétabilité et de reproductibilité sont plus élevées lorsque la cellule n'est pas passivée. Les incertitudes de reproductibilité à 0,2 et 1 nmol/mol sont respectivement égales à 0,028 et 0,033 nmol/mol.

L'incertitude de reproductibilité maximale de 0,033 nmol/mol sera retenue pour le calcul de l'incertitude.

Cette incertitude est légèrement plus faible que celle obtenue pour la mesure du NO (0,035 nmol/mol).

10. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ASSOCIEE AU RESULTAT DE MESURE

10.1. METHODE D'ANALYSE

La méthode consiste à analyser des mélanges gazeux ayant des concentrations en NO et NO₂ inférieures à 1 nmol/mol.

Les essais consisteront à titrer le mélange gazeux plusieurs fois de suite avec le QC-Laser : le résultat de mesure est la moyenne des valeurs mesurées.

Pour s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil, il est nécessaire de vérifier certains paramètres.

Tout d'abord, la justesse est vérifiée périodiquement à une concentration de 1 nmol/mol en utilisant un mélange gazeux de référence à 200 nmol/mol dilué dans de l'air épuré à 0,1 nmol/mol de NO₂. L'écart normalisé de justesse est ensuite calculé. Si cet écart est non significatif, l'appareil sera considéré comme juste et pourra donc être utilisé. Dans le cas contraire, il conviendra de rechercher les causes de l'anomalie et de redéterminer si nécessaire la valeur de la correction.

La répétabilité sera également estimée à nouveau pour s'assurer que les essais sont bien effectués dans des conditions de répétabilité. L'écart-type de répétabilité calculé sur une série de 12 concentrations devra être inférieur ou égal à 0,053 nmol/mol (écart-type maximal de répétabilité observé lors de la reproductibilité : cf. tableau 16).

10.2. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA FONCTION D'ETALONNAGE $Y=X$

Pour évaluer l'incertitude liée au fait que l'on prend le modèle $y=x$ au lieu du modèle $y=b_0 + b_1x$, il est déterminé l'écart maximal entre la moyenne des mesures obtenues par niveau de concentration et la valeur calculée avec le modèle $y=x$.

Le tableau 20 montre les écarts de linéarité obtenus lors des essais.

Concentration générée en nmol/mol	Concentration brute analysée en nmol/mol	Concentration corrigée en nmol/mol	Moyenne des concentrations corrigées en nmol/mol	Modèle $y=x$ en nmol/mol	Ecarts par rapport au modèle $y=x$ en nmol/mol
0,203	0,166	0,22	0,191	0,188	0,003
0,203	0,152	0,206			
0,203	0,108	0,162			
0,203	0,151	0,205			
0,203	0,129	0,183			
0,203	0,118	0,172			
0,502	0,481	0,535	0,488	0,492	-0,005
0,502	0,45	0,504			
0,502	0,436	0,49			
0,502	0,424	0,478			
0,502	0,391	0,445			
0,502	0,419	0,473			
1,002	0,942	0,996	1,003	1,001	0,001
1,002	0,94	0,994			
1,002	0,934	0,988			
1,002	0,982	1,036			
1,002	0,943	0,997			
1,002	0,951	1,005			
1,493	1,439	1,493	1,501	1,501	0,000
1,493	1,465	1,519			
1,493	1,433	1,487			
1,493	1,468	1,522			
1,493	1,43	1,484			
1,493	1,448	1,502			

Tableau 20 : Ecarts entre les concentrations analysées le 03/06/2009 et le modèle $y=x$

Le tableau 20 montre que l'écart maximal absolu entre les concentrations analysées et le modèle $y=x$ est égal à 0,005 nmol/mol. Or, cet écart est inférieur à l'écart-type de répétabilité égal à 0,022 nmol/mol (cf. paragraphe 6. sur la linéarité). Cet écart n'est donc pas significatif et le modèle peut être utilisé sans ajouter une incertitude supplémentaire.

10.3. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA CONCENTRATION DE REFERENCE

La concentration de référence générée à 1 nmol/mol est calculée avec la formule suivante :

$$C_{réf} = \frac{d}{d + D} \times E$$

Avec :

$C_{réf}$	la concentration de référence générée,
d	le débit du mélange gazeux de référence à 215,7 nmol/mol,
D	le débit de dilution,
E	la concentration du mélange gazeux de référence à 215,7 nmol/mol.

La concentration en NO₂ du mélange gazeux de référence (E) est donnée avec une incertitude relative de $\pm 1\%$ soit 2 nmol/mol (certificat d'étalonnage COFRAC).

L'incertitude sur les débits (D et d) est de 0,5 % relatif.

L'application de la loi de propagation des incertitudes conduit à une concentration générée de 1 nmol/mol \pm 0,012 nmol/mol, soit une incertitude relative de 1,2 % : celle-ci est majorée à 1,5 % soit 0,015 nmol/mol.

Cette incertitude représente l'étalonnage de l'appareil à 1 nmol/mol et donc l'incertitude sur l'erreur de justesse.

10.4. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LE BACKGROUND

Le background est effectué avec de l'air de dilution épuré en dessous de 0,1 nmol/mol de NO₂. La concentration peut donc varier de 0 à 0,1 nmol/mol. L'incertitude est calculée en prenant une loi uniforme :

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

10.5. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE SUR LA METHODE

L'incertitude-type de la méthode d'analyse pour une concentration C comprise entre 0,2 et 1 nmol/mol est calculée en effectuant la somme des variances suivantes :

$$u^2(C) = u^2(C_{réf}) + u^2(\text{Background}) + u^2(\text{repro}) + u^2(\text{nlin})$$

Avec :

$u(C)$	l'incertitude-type sur la concentration analysée,
$u(C_{réf})$	l'incertitude-type sur la concentration de référence générée,
$u(\text{Background})$	l'incertitude-type sur la filtration de l'air de dilution,
$u(\text{repro})$	l'incertitude-type de reproductibilité,
$u(\text{nlin})$	l'incertitude-type sur l'utilisation du modèle $y=x$.

Application numérique :

$$u^2(C) = \left(\frac{0,015}{2}\right)^2 + 0,058^2 + 0,035^2 + 0^2$$

Avec un coefficient d'élargissement k égal à 2, l'incertitude élargie U sur la concentration d'une bouteille d'air à titrer est :

$$U(C) = 2 \times \sqrt{u^2(C)} = 0,13 \text{ nmol / mol} \approx 0,2 \text{ nmol / mol}$$

L'incertitude élargie sur des concentrations en NO_2 comprises entre 0,2 et 1 nmol/mol est donc égale à 0,2 nmol/mol. Cette incertitude est identique à celle obtenue pour l'analyse du NO.

10.6. BILAN D'INCERTITUDE

Le tableau 21 résume les incertitudes obtenues pour des analyses de traces de NO_2 dans de l'air en bouteille dont la concentration en NO_2 est inférieure à 1 nmol/mol.

Source	Nom de la variable	Calcul de l'incertitude-type	Incertain-tude-type (nmol/mol)	Poids en % de l'incertitude global (calculée sur les variances)
Concentration de référence générée (concentration de 1 nmol/mol)	$u(C_{\text{réf}})$	$u(C_{\text{réf}}) = u\left(\frac{d}{d+D} \times E\right)$	0,0075	1,3
Background	$u(\text{Background})$	$u(\text{Background}) = \frac{0,1}{\sqrt{3}}$	0,058	74,6
Reproductibilité de la méthode d'analyse	$u(\text{repro})$	$u(\text{repro}) = 0,033$	0,033	24,1
Utilisation du modèle $y=x$	$u(\text{nlin})$	$u(\text{nlin})=0$	0	0
Bilan	$U(C) \text{ } k=2$	$U(C) = 2 \times \sqrt{u^2\left(\frac{d}{d+D} \times E\right) + \left(\frac{0,1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,033^2 + 0^2}$	0,065	

Tableau 21 : Bilan des incertitudes de la méthode d'analyse par QC-Laser pour le NO_2

Le facteur d'incertitude prépondérant est le background qui représente 75 % de l'incertitude globale. Ceci était également le cas pour le NO avec un background qui représentait 55 % de l'incertitude globale.

11. RESUME DES PERFORMANCES METROLOGIQUES POUR LE NO ET LE NO₂

Le tableau 22 résume les caractéristiques métrologiques de la méthode d'analyse pour le NO et le NO₂. Cette méthode comporte le démarrage de l'appareil puis l'analyse d'un gaz de zéro. L'appareil aura été vérifié par exemple avec un point à 1 nmol/mol à une période déterminée.

Les caractéristiques métrologiques résumées dans le tableau 22 sont valables pour une gamme de mesure de 0,2 à 1,5 nmol/mol sachant que :

- ✓ $u(nlin)$ est l'incertitude-type sur l'utilisation du modèle $y=x$;
- ✓ s_r est l'incertitude-type de répétabilité de la méthode ;
- ✓ s_R est l'incertitude-type de reproductibilité de la méthode.

Caractéristique	Mode opératoire	Valeur de la caractéristique	
		NO (nmol/mol)	NO ₂ (nmol/mol)
Linéarité	4 concentrations différentes [0,2 ; 0,5 ; 1 ; 1,5 nmol/mol] Nombre de valeurs = 6	Linéarité vérifiée u(nlin)= 0,038	Linéarité vérifiée u(nlin)= 0
Répétabilité	2 concentrations à 0,2 et 1 nmol/mol 11 jours d'essais pour le NO 8 jours d'essais pour le NO ₂ Nombre de mesures par jour : 12 Essais réalisés suivant la même procédure d'analyse (appareil allumé chaque matin)	A 0,2 nmol/mol : s _r = 0,031 A 1 nmol/mol : s _r = 0,033	A 0,2 nmol/mol : s _r = 0,028 A 1 nmol/mol : s _r = 0,033
Reproductibilité	2 concentrations par jour à 0,2 et 1 nmol/mol 11 jours d'essais pour le NO 8 jours d'essais pour le NO ₂ Nombre de mesures par jour : 12 Essais réalisés suivant la même procédure d'analyse (appareil allumé chaque matin)	A 0,2 nmol/mol : s _R = 0,035 A 1 nmol/mol : s _R = 0,033	A 0,2 nmol/mol : s _R = 0,028 A 1 nmol/mol : s _R = 0,033
Justesse	Vérifiée avec un mélange gazeux étalonné suivant la procédure COFRAC Vérification à 1 et à 0,2 nmol/mol Calcul des écarts normalisés	Trajet optique modifié à 194,22 m Pas de correction nécessaire	Correction de justesse de + 0,054 nmol/mol (pour un trajet optique de 194,22 m)
Limite de détection Limite de quantification	Calcul effectués avec les coefficients de la droite de régression du modèle linéaire	LD = 0,06 LQ = 0,18	LD = 0,03 LQ = 0,09
Incertitude élargie sur la concentration du polluant sur un gaz de zéro	Calculs effectués suivant la loi de propagation des incertitudes Variables prises en compte : concentration de référence, background, reproductibilité et utilisation du modèle y = x	U (k=2) = 0,2	U (k=2) = 0,2

Tableau 22 : Valeurs des caractéristiques métrologiques de la méthode d'analyse pour le NO et le NO₂

12. CONCLUSION

Les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 portant sur l'analyse de SO₂, de NO/NOx/NO₂, CO et O₃ fournissent des spécifications pour les gaz de zéro à utiliser par les AASQA pour régler leurs analyseurs dans les stations de mesure.

Pour déterminer si les exigences normatives sont respectées, le LNE s'est équipé d'un nouvel appareil qui est un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de marque Aerodyne Research : cet appareil permet d'analyser en simultanée les composés NO et NO₂ présents en très faibles concentrations dans les mélanges de gaz.

Les essais effectués en 2009 ont été axés sur l'analyse du composé NO₂ dans les gaz de zéro et ont montré que :

- ✓ Cet appareil est très sensible, puisqu'il permet d'analyser de très faibles concentrations de NO₂ (jusqu'à 0,2 nmol/mol) : en effet, sa limite de détection est de 0,03 nmol/mol et sa limite de quantification de 0,09 nmol/mol, ce qui est en adéquation avec la norme européenne NF EN 14625 qui indique que le gaz de zéro doit contenir une concentration en NO₂ inférieure ou égale à 1 nmol/mol,
- ✓ Les concentrations analysées entre 0,2 nmol/mol et 1 nmol/mol ont une incertitude élargie de 0,2 nmol/mol après avoir optimisé les conditions opératoires et définies une procédure d'analyse.

Au terme des études menées en 2008 et 2009, les essais montrent que le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 (Aerodyne Research) est un appareil très performant avec des caractéristiques métrologiques permettant d'analyser de très faibles concentrations de NO et de NO₂ dans les gaz de zéro respectivement à partir de 0,2 et 0,1 nmol/mol avec une incertitude élargie de 0,2 nmol/mol.

Toutefois, dans le cas du NO₂, il convient de prendre certaines précautions avec le système d'analyse lorsque des mesures sont faites à de très faibles concentrations pour éviter des adsorptions éventuelles du NO₂ sur les parois internes du système et donc des sous-estimations des concentrations.

13. PERSPECTIVES

Fin 2009, deux lasers ont été rajoutés à ce système analytique pour pouvoir effectuer des mesures de SO₂ et de CO, en même temps que les mesures de NO et NO₂ : de cette façon, les concentrations de SO₂, de NO, de NO₂ et de CO pourront être déterminées simultanément dans un même gaz de zéro.

L'étude 2010 aura donc pour objectif de poursuivre la détermination des performances métrologiques du spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 et le développement de la méthode d'analyse pour les composés CO et SO₂ présents à l'état de traces dans les gaz de zéro.

14. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Rapport LCSQA "Analyse des impuretés dans les gaz de zéro", Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2008
- [2] Norme NF ISO 5725-2 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 2 : Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée", décembre 1994

15. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2009

Métrologie - Assurance qualité

Programme pluriannuel

ANALYSE DES IMPURETES DANS LES « GAZ DE ZERO »

Responsable de l'étude : LNE

1. OBJECTIF

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).

L'objectif de cette étude est de mettre en place des moyens techniques pour vérifier la pureté des gaz de zéro en caractérisant et en quantifiant les impuretés présentes dans ces gaz de zéro.

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 et de répondre aux exigences normatives.

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

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 généré par perméation...) impliquent l'utilisation de gaz 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.

En 2000, une première étude avait été réalisée afin de déterminer la technique analytique la plus adaptée à la quantification des impuretés dans les gaz zéro : il avait été conclu que la technique la plus adaptée était la spectroscopie par absorption infra-rouge avec une cellule à long trajet optique.

Par conséquent, 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).

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. 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 repris cette étude en réalisant une étude bibliographique pour faire une synthèse des systèmes analytiques les plus appropriés aux besoins techniques et des fabricants les distribuant et en effectuant des essais préliminaires sur les matériels susceptibles de répondre à notre cahier des charges et prêtés par des fabricants.

En conclusion, la bibliographie, les différents contacts avec les fabricants et les essais effectués ont montré qu'un seul système analytique présentait les performances techniques requises pour l'analyse des quatre impuretés NO, NO₂, CO et SO₂ en simultané avec des limites de détection de 1 nmol/mol, à savoir le spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de la société Aerodyne Research qui a été commandé fin 2007 par le LNE.

Cet appareil a été réceptionné en juin 2008 et les essais effectués ont permis d'optimiser les conditions opératoires et de développer la méthode de mesure pour pouvoir atteindre les limites de détection requises pour le NO (détermination de la répétabilité, de la linéarité et de la reproductibilité).

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2009

En 2009, le LNE propose :

- ✓ d'optimiser les conditions opératoires et de développer la méthode de mesure pour pouvoir atteindre les limites de détection requises pour un autre composé qui est le NO₂ (détermination de la répétabilité, de la linéarité et de la reproductibilité) ;
- ✓ de modifier le système analytique pour pouvoir également effectuer des mesures de SO₂ et de CO (fin d'année 2009).

4. COLLABORATION

- Constructeurs
- MEEDDAT, ADEME

5. DUREE DES TRAVAUX

L'étude de développement sera effectuée sur 4 ans (2007-2010).

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Christophe Sutour (coordinateur)
- Fabrice Marioni