



PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables 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 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.

L'objectif de cette étude menée sur 2 ans (2007-2008) est donc 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.

En 2007, le but de cette étude a consisté à rechercher un appareil capable d'analyser simultanément certaines impuretés dans l'air zéro, considérées comme prioritaires, à savoir NO, NO₂, SO₂ et CO, en suivant les différentes étapes décrites ci-dessous :

- ü Réalisation d'une **étude bibliographique pour faire une synthèse des systèmes analytiques** les plus appropriés à nos besoins techniques et des fabricants les distribuant ;
- ü Réalisation d'**essais sur des matériels disponibles chez ces fabricants** afin de déterminer les caractéristiques métrologiques des différents systèmes analytiques ;
- ü S'équiper d'un **nouveau système analytique**.

En conclusion, la bibliographie, les différents contacts avec les fabricants et les essais 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 qui a été commandé début octobre 2007 par le LNE.**

Par ailleurs, le LNE dispose actuellement d'un spectromètre FTIR BIORAD pour :

- ü Déterminer la pureté des composés purs utilisés ensuite pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques ;
- ü Valider la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques ;
- ü Réaliser l'étalonnage de mélanges gazeux ;
- ü Trouver des explications à des variations soudaines de concentrations des mélanges gazeux de référence gravimétriques...

Tous ces éléments montrent donc que ce type de système analytique est indispensable au bon fonctionnement de nos activités dans le cadre du LCSQA.

Cependant, notre spectromètre FTIR BIORAD est âgé d'une dizaine d'années et ne bénéficie plus de service après-vente.

Or, les essais effectués sur les spectromètres FTIR de la société VARIAN ont montré que les performances techniques du spectromètre FTIR 7000 (VARIAN) étaient équivalentes à celles de notre spectromètre FTIR BIORAD.

Par conséquent, le LNE a décidé de s'équiper du spectromètre FTIR 7000 (VARIAN) pour remplacer le spectromètre FTIR BIORAD actuellement utilisé : cet appareil a été commandé en novembre 2007.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	1
2. OBJECTIF	1
3. DIFFERENTES ETAPES DE L'ETUDE	2
4. IDENTIFICATION DES BESOINS.....	2
5. DEMARCHE SUIVIE.....	3
6. APPAREILS BASES SUR LE PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE ...	3
6.1. Principe _____	3
6.2. Avantages et inconvénients _____	3
6.3. Appareils identifiés _____	4
6.4. Conclusion _____	7
7. APPAREILS BASES SUR LE PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE INFRA ROUGE	7
7.1. Principe _____	7
7.2. FTIR _____	10
7.3. Cavity Ring-Down Spectroscopy _____	21
7.4. PhotoAcoustic Spectroscopy _____	23
7.5. Tunable Infrared Laser Absorption Spectroscopy _____	24
7.6. Conclusion _____	28
8. CONCLUSION GENERALE	28
9. BIBLIOGRAPHIE	30
10 ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2007	32

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 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.

2. OBJECTIF

L'objectif de cette étude menée sur 2 ans (2007-2008) est donc 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.

En 2007, le but de cette étude a consisté à rechercher un appareil capable d'analyser simultanément certaines impuretés dans l'air zéro, considérées comme prioritaires, à savoir :

- ü Oxyde d'azote, NO
- ü Dioxyde d'azote, NO₂
- ü Dioxyde de soufre, SO₂
- ü Monoxyde de carbone, CO

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.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2007 est fourni en annexe 1.

3. DIFFERENTES ETAPES DE L'ETUDE

Les différentes étapes de l'étude menée en 2007 sont les suivantes :

- Ü Réalisation d'une **étude bibliographique pour faire une synthèse des systèmes analytiques** les plus appropriés à nos besoins techniques et des fabricants les distribuant ;
- Ü Réalisation d'**essais sur des matériels disponibles chez ces fabricants** afin de déterminer les caractéristiques métrologiques des différents systèmes analytiques ;
- Ü S'équiper d'un **nouveau système analytique**.

4. IDENTIFICATION DES BESOINS

Il s'agit de lister les considérations à prendre en compte lors du choix du système analytique :

- Ü L'appareil doit pouvoir analyser de l'air, cette évidence est à prendre en compte.
- Ü L'analyse des quatre impuretés doit pouvoir être réalisable sur le même appareil.
- Ü L'air synthétique contient, à priori moins de 10 nmol/mol d'impuretés. La difficulté principale est donc de trouver un appareil très sensible et capable de détecter 1 nmol/mol des quatre impuretés présentes dans l'air zéro.
- Ü Vu les très faibles limites de détection (1 nmol/mol), le réglage du zéro de l'appareil sélectionné devient un élément essentiel. L'idéal serait un zéro absolu (le vide, par exemple).

Le LNE dispose actuellement d'un FTIR (spectrométrie infra rouge à transformée de fourrier) permettant de titrer ces quatre impuretés dans l'air, mais les limites de détection obtenues sur cet appareil ne sont pas suffisantes notamment pour le CO (5 nmol/mol) et le NO (8 nmol/mol). Ces limites de détection sont obtenues à l'aide d'une cellule de 96 mètres d'où une importante consommation de gaz. De plus, cet appareil âgé d'une dizaine d'années ne bénéficie plus de service après-vente.

Par conséquent, les critères de choix du nouveau système capable de répondre à nos besoins sont les suivants :

- Ü Limites de détection de 1 nmol/mol ;
- Ü Analyse simultanée des 4 constituants dans une matrice air ;
- Ü Analyse assez rapide ;
- Ü Faible consommation de gaz ;
- Ü Réglage du zéro sans avoir recours à un gaz purifié ;
- Ü Coût de l'appareil raisonnable.

5. DEMARCHE SUIVIE

Une recherche bibliographique a été réalisée par l'intermédiaire d'internet. Ensuite, certains fournisseurs d'appareils ont été contactés par mail afin d'approfondir les capacités des systèmes disponibles.

Rapidement, la rareté des systèmes capables d'analyser en simultanément des composés à ces limites de détection est devenue une évidence, et ce quel que soit le principe analytique de ces appareils.

Le coût et le nombre des instruments disponibles sont en conséquence.

Les différentes applications rencontrées se basent sur deux principes de mesure :

- ü La spectrométrie de masse : l'ionisation du gaz permet une séparation des molécules en fonction de leurs masses molaires.
- ü La spectrométrie infra rouge : l'excitation du gaz par une source infra-rouge entraîne une absorption d'énergie à des longueurs d'onde caractéristiques des molécules.

Par conséquent, les chapitres ci-après listent les différents appareils proposés par les fabricants, mais également les informations rencontrées, en fonction du principe de fonctionnement des appareils.

6. APPAREILS BASES SUR LE PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE

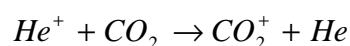
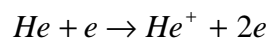
6.1. PRINCIPE

La spectrométrie de masse est une technique qui repose sur la détermination des masses atomiques ou moléculaires d'une espèce ionisée par étude de la trajectoire des ions à travers un champ électrique ou magnétique.

Le spectre de masse obtenu donne l'intensité électrique recueillie en fonction du rapport masse/charge.

Dans le cas de l'analyse des impuretés dans l'air, seule une ionisation douce ne fragmentant pas les molécules est envisageable.

Le principe d'ionisation de l'API-MS¹ positive est donné, ici, à titre d'exemple:



6.2. AVANTAGES ET INCONVENIENTS

Les avantages de cette technique sont :

- ü sa large plage de mesure permettant l'analyse d'une multitude de composés ;
- ü sa grande sensibilité.

Les inconvénients de cette technique sont :

- ü le coût des appareils ;
- ü le risque d'interférence lié à des molécules de masses approximativement identiques.

Ce dernier point est important pour notre application, car le monoxyde de carbone (CO) et l'azote (N₂) ont des masses molaires voisines. Dans ce cas, la résolution de l'appareil et sa possibilité de corriger une interférence seront des points déterminants pour le choix de l'appareil.

Les masses molaires² des différents composés sont données dans le tableau ci-après.

Composé	Masse molaire
NO	30,0061 g/mol
NO ₂	46,0055 g/mol
SO ₂	64,0638 g/mol
CO	28,0101 g/mol
N ₂	28,0134 g/mol
O ₂	31,9988 g/mol

Tableau 1 : Masses molaires

6.3. APPAREILS IDENTIFIES

De nombreux appareils mettant en œuvre le principe analytique de la spectrométrie de masse sont disponibles sur le marché.

Six fabricants ont été contactés. Les résultats de ces contacts sont résumés dans les paragraphes ci-après.

6.3.1. MKS

La société MKS propose un appareil (bench-top instrument) permettant d'analyser les vapeurs de solvant, hydrocarbures, espèces atmosphériques et inorganiques, fréon et gaz rares.

Caractéristiques :

Sa plage d'utilisation se situe du nmol/mol au % molaire.

La limite de détection annoncée est de 100 nmol/mol.

Une demande spécifique concernant la faisabilité de notre analyse avec leur appareil à une limite de détection plus basse que 100 nmol/mol n'a pas aboutie.

De plus, un nouveau contact quelques mois plus tard nous a orientés vers l'utilisation d'une autre technique à savoir, la spectrométrie infra rouge.

6.3.2. In-Process Instruments

La société In-Process Instruments propose toute une gamme de spectromètres de masse pour l'analyse de gaz. Cependant, aucun des spectromètres proposés ne permet de détecter 1 nmol/mol des quatre composés étudiés. Cette société nous a orientés vers la société **ARELCO**.

6.3.3. PFEIFFER

La société PFEIFFER est une société spécialisée dans les appareils mettant en œuvre la technique du vide, et notamment dans les spectromètres de masse. Suite à notre demande par courrier électronique, un rendez-vous a été fixé pour comprendre au mieux notre besoin.

A la fin de l'entretien, la société PFEIFFER a émis un doute sur la capacité de leurs appareils à obtenir les limites de détection définies pour nos besoins.

Après s'être renseigné auprès d'un de leur client procédant à l'analyse d'impuretés dans des bouteilles de gaz, la société PFEIFFER a indiqué que **la limite de détection de leur appareil était de l'ordre du $\mu\text{mol/mol}$** .

Le commercial a, par ailleurs, contacté la société **Quad Service** pour connaître la réponse de cette dernière à notre demande, mais la limite de détection de leur appareil était identique à la limite de détection déterminée par la société PFEIFFER, à savoir quelques $\mu\text{mol/mol}$.

6.3.4. Thermo Fisher Scientific

La société Thermo Fisher Scientific a été contactée par l'intermédiaire de **la société Thermo Electron Corporation**.

Cette société est spécialiste en spectrométrie de masse et propose un spectromètre API-MS dont l'application est la pureté des gaz «ultra pur». Il analyse entre autres les impuretés H_2 , CO , CO_2 , H_2O , O_2 , CH_4 dans diverses matrices (N_2 , Ar , He , O_2 , H_2), la limite de détection de certains composés pouvant descendre jusqu'à 10 picomol/mol.

L'analyse des 4 impuretés ne poserait pas de problème dans une matrice azote. **Malheureusement, dans une matrice air, seule l'eau peut être détectée.**

Cet appareil ne convient donc pas pour l'analyse d'impuretés dans l'air, mais semble tout de même très intéressant pour l'étude des impuretés dans un gaz «pur».

6.3.5. AMETEK

La société AMETEK vend, entre autres, un spectromètre de masse analysant les composés organiques volatils (COV) dans l'air intérieur, mais ce spectromètre ne peut analyser les quatre impuretés considérées au niveau de concentration de 1 nmol/mol.

Toutefois, cette société dispose d'appareils spécifiques ayant des limites de détections inférieures à **1 nmol/mol, pour le CO par exemple**.

6.3.6. ARELCO

Suite à notre demande par courrier électronique, un rendez a été fixé avec **la société ARELCO**, pour cerner au mieux notre application.

Au cours de cet entretien, l'appareil **Air Sence** nous a été proposé.

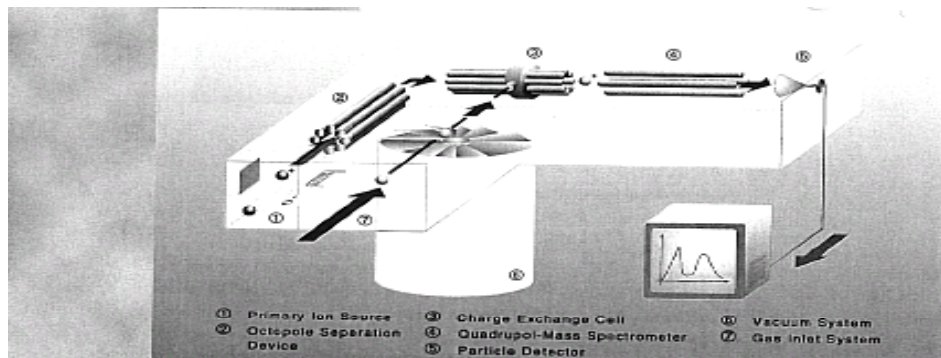


Figure 1 : Appareil Air Sence (ARELCO)

L'ionisation douce est réalisée par excitation d'un filament au mercure, xénon ou krypton. Les molécules dont le potentiel d'ionisation est inférieur à 14 eV sont ionisés, mais non fractionnées. Il n'y a pas de recombinaison de la matrice.

L'échantillon est introduit directement dans l'hexapôle.

Les ions passent à travers un quadripôle et sont séparés en fonction de leur masse molaire. L'énergie ionique associée à chaque masse est récupérée et amplifiée sur un détecteur.

Le CO ayant un potentiel d'ionisation de 14 eV, son ionisation est donc limitée. De plus, **la présence d'azote crée une interférence malgré le faible potentiel d'ionisation de ce dernier.**

Avantages	Inconvénients
Limite de détection de l'ordre de 1 nmol/mol pour NO, NO ₂ , SO ₂ , limites à vérifier par réalisation de tests	Limite de détection du CO : de l'ordre de 10 µmol/mol
Réponse rapide	Coût : au moins 190 000 €
Consommation d'échantillon : 30 à 250 ml/min	Doute sur la possibilité d'avoir un zéro pour l'étalonnage indépendant d'un gaz air purifié
Multitude de composés analysés simultanément (10 à 512 uma)	

Tableau 2 : Avantages et inconvénients de l'appareil Air Sence (ARELCO)

Un laboratoire possédant déjà un spectromètre Arelco d'ancienne génération a été interrogé sur les performances de leur appareil et nous a indiqué que :

- Û L'appareil nécessitait une mise en œuvre de réglage et un contrôle de la stabilité assez lourde ;
- Û Le système de vide de leur appareil avait dû être amélioré pour augmenter les performances techniques qui sont indiquées dans le tableau ci-après.

Matrice	Composé analysé	Gamme de mesure nmol/mol	Incertitude de mesure (k=2) nmol/mol
N ₂	NO	29 à 20700	9 à 310
N ₂ /O ₂ 80/20 %	NO ₂	1,5 à 65	0,5 à 2
N ₂	SO ₂	4 à 490	1,3 à 12

Tableau 3 : Performances de l'appareil Air Sence (ARELCO)

Le tableau montre que le domaine d'analyse du NO ne commence qu'à 29 nmol/mol sur l'appareil Air Sence d'ARELCO et que par conséquent, la limite de détection semble très supérieure à 1 nmol/mol dans l'azote.

Suite aux différentes discussions, et en vue d'autres types d'appareils décrits ultérieurement, les tests proposés par la société ARELCO pour confirmer les limites de détections n'ont pas été réalisés (Tests envisagés chez la société **VF**, en Autriche).

6.4. CONCLUSION

Les systèmes rencontrés sont tous performants pour l'analyse de faibles traces. Toutefois,

- Û pour certains appareils, l'air se comporte comme un interférent (comme par exemple, le spectromètre de masse THERMO);
- Û des interférences entre les composés à analyser peuvent être observées (spectromètre de masse AMETEK);
- Û les limites de détection sont en général supérieures à 1 nmol/mol.

Par conséquent, pour l'instant, cette technique ne présente pas les performances requises pour notre application.

De ce fait, l'acquisition d'un spectromètre de masse ne semblait pas pertinente.

7. APPAREILS BASES SUR LE PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE INFRA ROUGE

7.1. PRINCIPE

Le principe est basé sur l'excitation des molécules lorsqu'elles sont soumises à une source lumineuse infra rouge émettant à une fréquence correspondant à leur propre fréquence de vibration.

Cette excitation se traduit par une amplification du mouvement des molécules à une longueur d'onde donnée qui peut alors être quantifiée.

Longueur d'onde approximative correspondant aux impuretés considérées :

- ü **NO** : 1900 cm^{-1}
- ü **NO₂** : 1600 cm^{-1}
- ü **SO₂** : 1350 cm^{-1}
- ü **CO** : 2100 cm^{-1}

Le domaine infra-rouge considéré est donc le moyen infra rouge. De plus, la matrice « air », de part la symétrie des molécules N₂ et O₂, n'absorbe pas dans le moyen infra rouge.

La quantification de cette énergie peut être obtenue de diverses manières dont voici quelques exemples :

- ü Par mesure directe de l'absorption lumineuse ;
- ü Par mesure de l'élévation de la température, de la pression ou du son engendré ;
- ü Par mesure du temps d'extinction de l'intensité d'un signal piégé dans une cavité.

Un système infra-rouge est composé de 3 parties majeures :

- ü La source ;
- ü La cellule optique qui contient l'échantillon ;
- ü Le détecteur.

La diversité de ces trois modules offre la possibilité de se constituer un système jugé optimum permettant d'obtenir des sensibilités très différentes d'un système à l'autre. Cette option est souvent retenue par les universitaires, mais n'est pas envisagée actuellement au LNE.

Le choix de chaque module dépend :

- ü directement du principe de mesure choisi dans le cas du détecteur ;
- ü surtout de la longueur du chemin optique nécessaire à la mesure dans le cas de la cellule ;
- ü de la sélectivité et de la sensibilité d'une analyse infra rouge dans le cas de la source laser.

Une diode laser peut permettre à partir d'un système relativement simple **TDLAS** (diode, chambre d'ionisation, détecteur et traitement du signal) des analyses de très grande sensibilité allant jusqu'à une limite de détection inférieure à 1 nmol/mol³.

Trois sources particulières ont retenu notre attention pour leur excellente sensibilité :

- ü La société **Laser Components**⁴ (contact Optophonics, en France) est un distributeur de diodes laser. Elle distribue par exemple, des diodes de type **diode IV-VI** très sensibles, couvrant un domaine spectral large (3300 - 400 cm^{-1}) et permettant l'analyse, entre autres, de composés dans l'air expiré ou dans l'atmosphère.

Elle fait référence en particulier à l'utilisation de cette diode par la société **MESSER** Allemagne, aujourd'hui **Air Liquide**⁵, pour valider ses étalons secondaires mais aussi pour déterminer les impuretés dans des matrices telles que **CO**, **CO₂**, **NO**, **N₂O**, **CH₄**, **HCl**...

L'une de leurs applications est, par exemple, la quantification de quelques nmol/mol de **NO₂** dans une matrice **NO/N₂**.

Aucun contact n'a pu être établi avec cette société sur les distributeurs éventuels d'appareils utilisant leur diode.

Cette diode a aussi été utilisée lors d'une étude sur l'analyse du **NO** expiré en tant que traceur pathologique⁶, la limite de détection du système étant de 1 nmol/mol de **NO**.

La comparaison avec une source **QC-DFB** (définition donnée plus bas) sous-entend une meilleure sensibilité de la diode IV-VI pour des teneurs en **NO** inférieure à 10 nmol/mol.

La limite de détection du QC-DFB est de 2,6 nmol/mol et celle de la diode IV-VI de 1 nmol/mol.

- Un autre article⁷ compare une **diode au sel de plomb** et un laser de type **PPLN** sur un même TDLAS équipé d'un détecteur **InSb** capable d'atteindre une limite de détection de **10 picomol/mol de NO₂** et 50 picomol/mol de formaldéhyde.

L'appareil semble être un équipement assemblé par une université.

La diode laser au sel de plomb équipe l'appareil **TGA100A** de la société **CAMPBELL SCIENTIFIC**. Ce système peut mesurer le **CO**, **NO**, **NO₂**, **SO₂**.... Cet appareil n'est pas conçu pour une utilisation en laboratoire, mais est prévu pour effectuer des analyses de pollution dans les champs.

Le laser **PPLN** équipe des appareils utilisant la **Cavity Ring-Down**⁸ ou la **PhotoAcoustic Spectroscopy**⁹.

- Le **Quantum Cascade Laser-DFB** est un autre type de source très performante. Il est constitué d'un empilement de fines couches de semi-conducteur. Sa force est l'amplification du signal : lorsqu'il est traversé par un courant électrique, chaque électron délivre un photon pour une couche du semi-conducteur traversé.

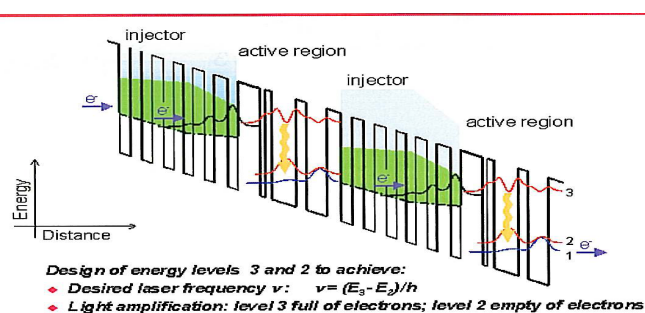


Figure 2 : Quantum Cascade Laser-DFB

Cette technologie permet de couvrir une large plage spectrale par des bandes discrètes de longueur d'onde. Le laser peut être utilisé en mode continu ou pulsé suivant l'application.

Les applications et appareils rencontrés sont développés dans les paragraphes ci-après.

7.2. FTIR

Ayant une longue expérience en spectrométrie Infra-Rouge à Transformée de Fourier, le LNE a refait une synthèse des spectromètres actuellement disponibles sur le marché.

7.2.1. Principe

Le principe d'un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier est décrit sur la figure ci-après.

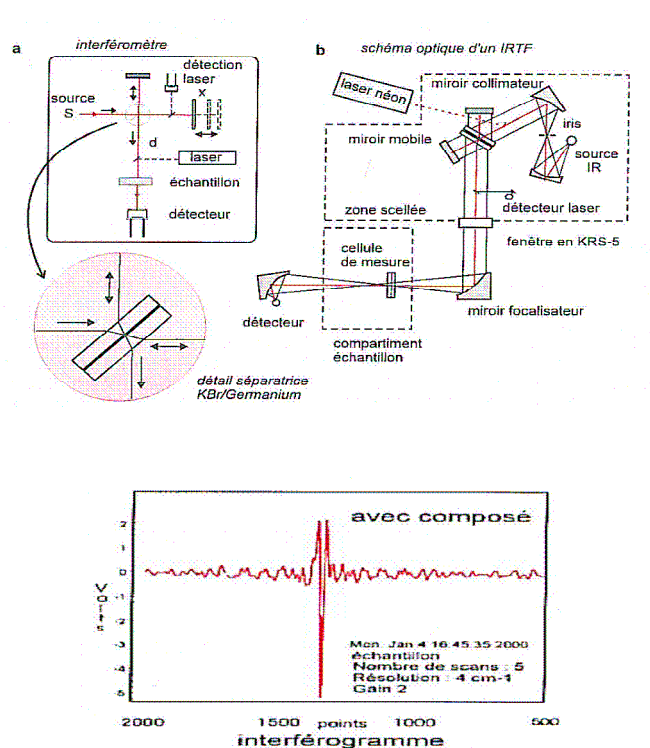


Figure 3 : Principe d'un spectromètre FTIR

Les deux faisceaux lumineux résultants de la séparatrice sont traduits en ondes sinusoïdales. Le décalage de ces ondes est transformé en un interférogramme. Il est ensuite interprété par la transformée de Fourier et transformé en spectre caractéristique de toutes les molécules rencontrées par le faisceau.

7.2.2. Avantages et inconvénients

Les avantages de cette technique sont :

- ü sa large plage permettant l'analyse d'une multitude de composés simultanément ;
- ü sa grande sensibilité.

L'inconvénient majeur est la nécessité d'utiliser une cellule ayant un long trajet optique pour optimiser la limite de détection des molécules ce qui se traduit par une grande consommation de gaz.

7.2.3. Appareils identifiés

Trois sociétés ont été contactées.

Les résultats de ces contacts sont résumés dans les paragraphes ci-après.

7.2.3.1. JASCO

La société **JASCO** décrivait les performances techniques de leurs FTIR comme exceptionnelles. Contacté par téléphone, le commercial assurait à priori la faisabilité de l'analyse. Toutefois, il a été impossible d'obtenir une confirmation de cette faisabilité.

7.2.3.2. BRUCKER

La société **BRUCKER** spécialiste en FTIR proposait, pour cette application, le spectromètre Vertex 80 V.

Avantages	Inconvénients
Expérience du LNE en FTIR	
Coût : 104 000 € environ sans cellule	
Proximité du service après vente	
Zéro : mise sous vide de la cellule (zéro absolu)	
Limites de détection inférieures aux limites obtenues avec le FTIR actuel, à cellule équivalente (96 m), mais à vérifier par réalisation de tests	La société ne fournit pas de cellule au-delà de 40 mètres.
Multitude de composés analysés simultanément	
Consommation d'échantillon de 15 ml pour une cellule de 40 m	

Tableau 4 : Avantages et inconvénients de l'appareil Vertex 80 V (Brücker)

La réalisation de tests par leur laboratoire en Allemagne avec une cellule de 40 m a été envisagée afin d'extrapoler les limites de détection obtenues avec notre cellule de 96 mètres sur leur appareil.

Un spectre obtenu avec l'FTIR du LNE sur le composé NO leur a été envoyé pour comparaison.

Cependant, le laboratoire allemand n'a pas réalisé l'expérience.

7.2.3.3. VARIAN

La société **VARIAN** bien connue du LNE pour ses chromatographes, distribue aujourd'hui les FTIR de **Digilab**. Il s'agit du fournisseur de l'appareil utilisé actuellement au laboratoire et dont les limites de détection sont un peu élevées, notamment pour le NO et le CO.

La société **VARIAN** nous a fait part des améliorations apportées à la nouvelle génération de leurs FTIR et a proposé de nous prêter des appareils, de nous les installer et de nous former au logiciel associé.

7.2.3.3.1. FTIR type Excalibur 4100

Les essais ont porté sur l'analyse du NO, avec un de nos détecteurs, de type InSb et ont été réalisés avec notre cellule de 96 m, compatible avec leur système.

Un mélange gazeux de NO dans l'air est généré par l'intermédiaire d'un système de dilution (DIL001) muni de deux régulateurs de dilution (RDM) de 10 l/min et de 100 ml/min permettant de diluer un gaz étalon à 10 $\mu\text{mol/mol}$ de NO dans l'azote avec de l'air synthétique du réseau N57 POL.

Les tests avaient pour but d'optimiser les réglages de l'appareil et de quantifier la limite de détection du NO.

Dès les premiers essais réalisés en mode statique (le gaz ne circulait pas dans la cellule), un phénomène de vagues a été observé sur tous les spectres (cf. figure ci-après).

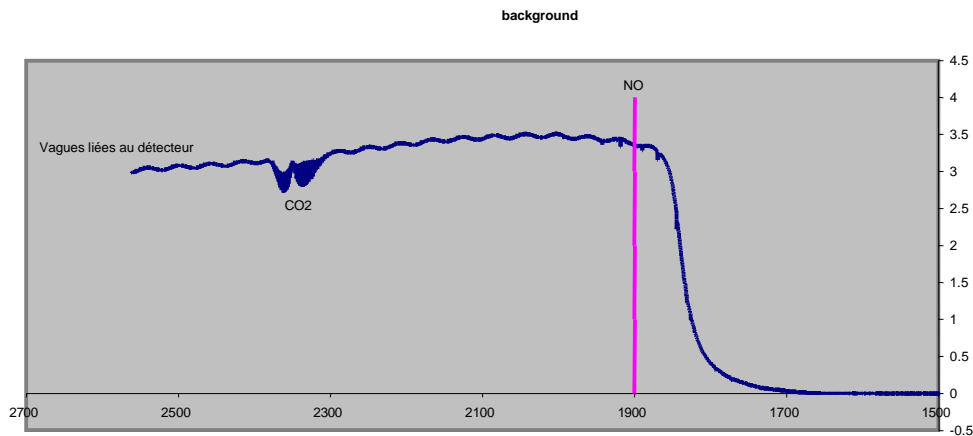


Figure 4 : Premiers essais sur le spectromètre FTIR Excalibur 4100 (VARIAN)

Ce phénomène n'avait jamais été observé par la société VARIAN qui utilise régulièrement cet appareil pour des démonstrations dans différentes configurations : ce problème pouvait provenir du laser, du détecteur, des réglages de l'analyse ou d'un défaut de l'appareil.

Par conséquent, les conditions opératoires ont été modifiées pour minimiser cet effet, ce qui a eu pour conséquence directe, une détérioration de la valeur de la limite de détection obtenue.

Par ailleurs, lorsque notre cellule a été de nouveau installée sur notre FTIR, des vagues ont alors été observées sur le signal, ce qui n'était pas le cas avant l'intervention sur le FTIR Excalibur 4100, d'où une mise en doute du réglage des miroirs de la cellule.

La société Varian a également constaté le phénomène dans son laboratoire, ce qui l'a conduit à mettre en cause la source laser.

Les paramètres de réglage du FTIR Excalibur 4100, équivalents à ceux utilisés sur notre FTIR, sont les suivants :

- Filtre : 1.2
- Aperture : 4
- Résolution : 0.5
- Speed : 5
- UDR : 2
- Sensitivity : 1
- 128 scans

Dans ces conditions, le bruit de fond est de 1.10^{-4} et est équivalent à celui obtenu avec notre FTIR muni du détecteur MCT.

a) Influence des réglages

Ces tests ont été réalisés avec de l'air circulant à 2 l/min.

ü *Choix de l'Undersampling Ratio (UDR)*

L'UDR 2 est plus adapté, par définition, pour travailler dans le moyen infra rouge.

Toutefois, des essais ont été également effectués avec un UDR de 1.

Une comparaison du bruit de fond obtenu à 1900 cm^{-1} est réalisée avec des spectres résultant de 10 scans (le bruit de fond diminue en fonction du nombre de scans).

Les deux spectres obtenus avec des UDR de 1 et 2 sont presque identiques : le bruit de fond est de 4.10^{-4} , avec une meilleure sensibilité pour l'UDR 1, paramètre conservé pour les tests ultérieurs.

ü *Choix du filtre*

Le filtre recommandé à cette vitesse de travail est le filtre 1.2.

Une comparaison des bruits de fond obtenus à 1900 cm^{-1} en utilisant les filtres 1.2 et 5 est réalisée avec des spectres résultant de 10 scans.

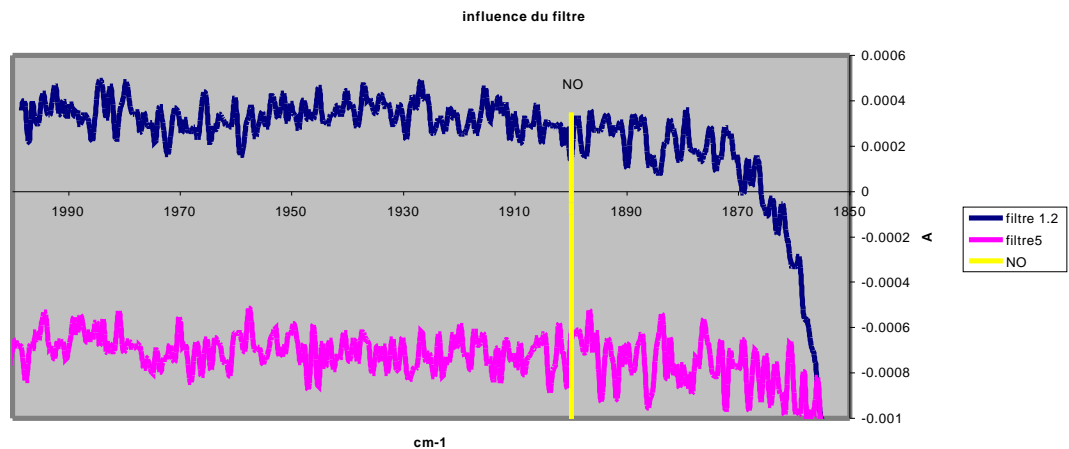


Figure 5 : Influence de la valeur du filtre sur le bruit de fond avec le spectromètre FTIR Excalibur 4100 (VARIAN)

Les résultats montrent que le bruit de fond est plus important lors de l'utilisation du filtre 5 et que la sensibilité est moins bonne.

Par conséquent, le filtre 1.2 sera conservé pour les essais suivants.

ü **Choix de la résolution et de l'ouverture**

Plus la résolution est faible, plus les informations collectées seront précises, et plus le fond sera bruité.

La résolution est généralement inférieure à 2 pour l'analyse des gaz.

Des essais sont menés pour déterminer le bruit de fond à différentes valeurs de résolution et pour différentes ouvertures en analysant des spectres résultant de 128 scans à 1900 cm^{-1} .

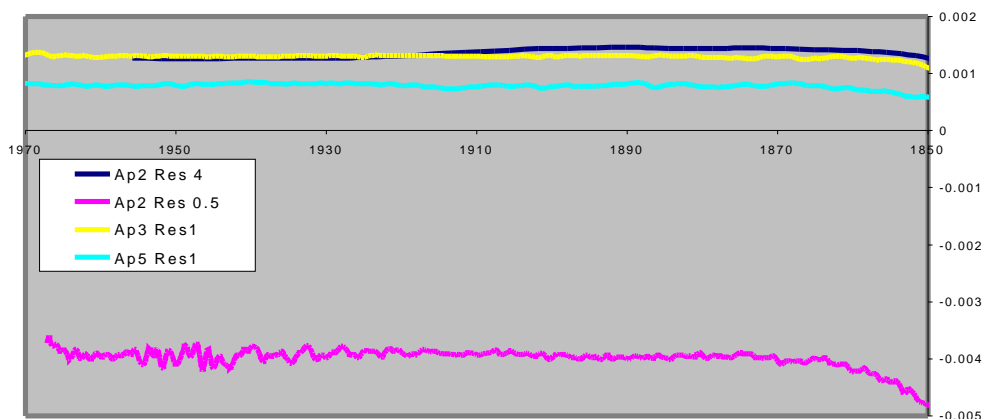


Figure 6 : Influence de la valeur de la résolution et de l'ouverture sur le bruit de fond avec le spectromètre FTIR Excalibur 4100 (VARIAN)

Les résultats montrent qu'une résolution de 1 paraît être un bon compromis et que l'incidence de l'ouverture n'est pas évidente.
Le bruit de fond obtenu pour NO avec une résolution de 1 et une ouverture de 3 est de 4.10^{-5} .

ü **Choix de la sensibilité**

C'est un gain permettant d'amplifier la réponse de l'interférogramme. Comme le détecteur InSb utilisé est un détecteur très sensible ne nécessitant pas d'être amplifié, une sensibilité de 1 est suffisante.

b) Analyse de NO

ü **Répétabilité**

Plusieurs spectres ont été effectués pour déterminer la répétabilité d'une analyse de NO à 100 nmol/mol.

Les résultats sont reportés ci-après.

Paramètres de réglage :	NO surface	NO hauteur
- Filtre 1.2	0,011	0,000963
- Aperture 2	0,019	0,000592
- Résolution 0.5	0,011	0,000592
- Speed 5	0,023	0,001033
- UDR 1		
- Sensitivity 1	Ecart-type	0,000236
- 128 scans	RSD	29,7
	37,5	

Tableau 5 : Essais de répétabilité sur du NO à 100 nmol/mol avec le spectromètre FTIR Excalibur 4100 (VARIAN)

La répétabilité n'est pas bonne, ce qui provient de la résolution du pic qui n'est pas aisée du fait de la coupure du détecteur InSb et du bruit de fond élevé. De plus, les fluctuations de la hauteur du pic de NO n'ont pas pu être expliquées.

D'autres tests ont été envisagés pour approfondir la définition d'un pic et la surface résultante.

ü **Limite de détection du NO**

Les résultats montrent que le bruit de fond est compris entre 4.10^{-5} et 1.10^{-4} , ce qui représente 10 nmol/mol environ.

L'expérience du laboratoire avec son propre spectromètre permet d'évaluer la limite de détection à deux fois le bruit de fond.

Par conséquent, la limite de détection du NO avec le spectromètre FTIR Excalibur 4100 (VARIAN) est proche de 20 nmol/mol.

En effet, la figure ci-après montre que 25 nmol/mol de NO sont correctement détectés.

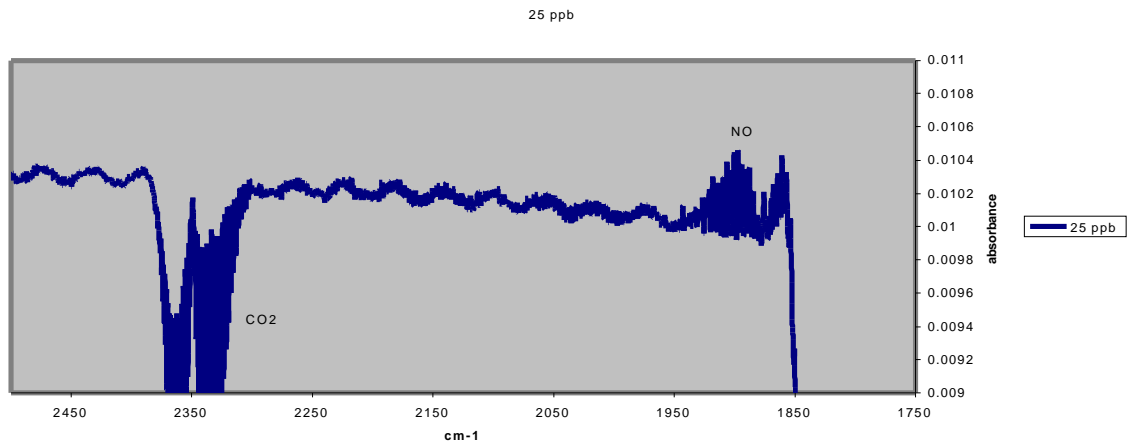


Figure 7 : Analyse de NO à 25 nmol/mol avec le spectromètre FTIR Excalibur 4100 (VARIAN)

ü Linéarité

Des essais préliminaires ont été effectués pour évaluer la linéarité de la réponse de l'analyseur en fonction de la concentration générée.

Les essais sont reportés sur le graphe ci-après.

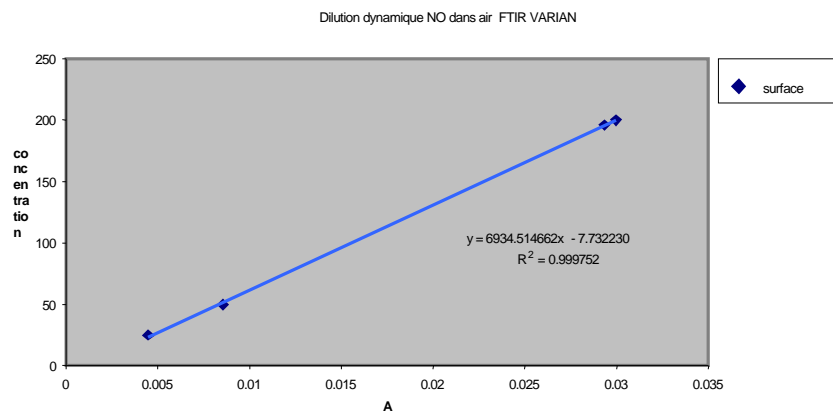


Figure 8 : Essais de linéarité sur le NO avec le spectromètre FTIR Excalibur 4100 (VARIAN)

La réponse de l'analyseur est linéaire en fonction de la concentration.

Le pic étant défini en surface mais aussi en hauteur de pic, cela tend à prouver une meilleure répétabilité que celle obtenue précédemment.

c) Conclusions

Les tests effectués sur l'appareil Excalibur 4100 de VARIAN n'ont pas permis d'atteindre la limite de détection de 1 nmol/mol, limite fixée par notre étude, ceci pouvant peut-être provenir du défaut émanant des vagues sur le détecteur.

Par conséquent, la société VARIAN a proposé le prêt d'un autre appareil, le **FTS 7000** plus performant, notamment au niveau du bruit de fond pour nous permettre de réaliser, à nouveau, quelques tests.

7.2.3.3.2. FTIR type FTS 7000

a) Optimisation des réglages

Les tests sont effectués avec notre cellule de mesure de 96 mètres, comme précédemment.

Les mesures réalisées sur le FTIR Excalibur 4100 ont été effectuées avec un traitement mathématique du spectre préconisé dans l'analyse de gaz : la loi boxcar. Une comparaison de spectres obtenus par traitement d'une loi triangle montre un meilleur rapport signal sur bruit. Par conséquent, ce mode de traitement est utilisé dans la méthode créée ci-après.

Le zéro filing factor, paramètre de traitement du signal n'est pas fixé sur cet appareil comme pour le FTIR Excalibur 4100 en mode auto. Il est utilisé chez Varian avec une valeur de 4. Un essai effectué à cette valeur ne montre pas d'intérêt, ce facteur est donc fixé en mode automatique.

L'optimisation est réalisée en effectuant 16 scans, avec une sensibilité de 1, pour une concentration de 100 nmol/mol de NO dans l'air.

ü **Choix de l'Undersampling Ratio (UDR)**

Contrairement au FTIR Excalibur 4100, l'UDR 1 ne semble pas améliorer le bruit de fond et l'absorbance du NO.

Par conséquent, l'UDR 2, défini pour l'infra rouge, est sélectionné.

ü **Choix de la vitesse du miroir**

L'influence de la vitesse du miroir n'a pas été vérifiée sur le FTIR Excalibur 4100.

vitesse	hauteur NO
2,5	0,00194718
10	0,00183886
5	0,00207795

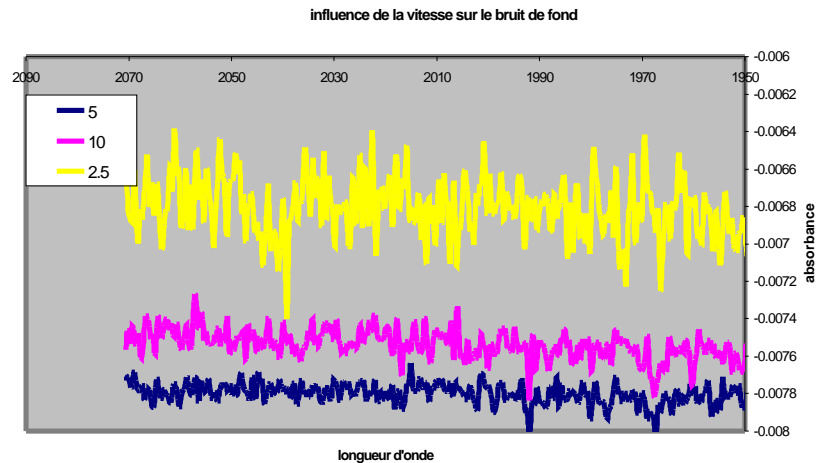


Figure 9 : Choix de la vitesse du miroir du spectromètre FTIR FTS 7000 (VARIAN)

Les résultats montrent que la vitesse du miroir la plus appropriée dans notre cas pour l'analyse du NO est une vitesse de 5 Hz.

ü **Choix de la résolution et de l'ouverture**

Pour une résolution de 0.5 :

L'ouverture en « open » induit une baisse de sensibilité en NO, ce qui n'est pas le cas pour une ouverture de 0.1 ou 0.25. Ces deux options d'ouverture conduisent à une augmentation du bruit de fond par rapport au signal obtenu avec une ouverture de 2.

Avec une ouverture de 2 :

Une résolution de 0.1 s'accompagne d'une élévation trop importante du bruit de fond. Une résolution de 1 induit une perte de sensibilité (hauteur de 0,0015 pour une concentration de NO de 100 nmol/mol de NO).

Le choix entre une résolution de 0.25 et 0.5 est plus délicat, la résolution de 0.5 offre un rapport signal/bruit légèrement supérieur.

En conclusion, la résolution de cet appareil semble meilleure que celle obtenue avec le FTIR Excalibur 4100.

Au vu des résultats obtenus, le meilleur compromis semble être une résolution de 0.5 et une ouverture de 2.

ü **Choix du filtre**

Les tests sont effectués avec 3 filtres différents : 0.1, 1.2 et 5.

L'analyse effectuée avec le filtre 0.1 n'est pas exploitable, le bruit de fond étant trop important.

Le choix entre le filtre 1.2 et le filtre 5 est plus délicat, le rapport signal/bruit étant identique pour ces 2 filtres.

De ce fait, les essais de répétabilité seront réalisés avec les deux filtres afin de pouvoir déterminer le filtre le plus efficace.

ü **Résumé des conditions opératoires**

Les paramètres de réglage fixés pour les essais résumés dans le paragraphe ci-après sont donc les suivants :

- Résolution : 0.5
- Aperture : 2
- Speed : 5
- UDR : 2
- Sensitivity : 1
- Filtre : 1.2 ou 5

b) Analyse de NO

ü **Répétabilité d'une analyse de 100 nmol/mol de NO**

L'analyse du NO a été effectuée en utilisant la hauteur du pic de la frange de NO à une longueur d'onde de 1900 cm^{-1} (cette raie spectrale ne subissant pas d'interférence) contrairement au test réalisé sur le FTIR Excalibur 4100 qui tenait compte de tout le spectre de NO. Cela explique la meilleure répétabilité obtenue dans ces essais.

Pour déterminer la répétabilité, 128 scans ont été réalisés.

Name	NO	moyenne	RSD %
rep 6 filtre 5	0.00206	0.002005	1.7
rep5 filtre 5	0.00200		
rep4 filtre 5	0.00199		
rep3 filtre 5	0.00201		
rep2 filtre 5	0.00195		
rep1 filtre 5	0.00202		
rep6 filtre 1.2	0.00208	0.002001	2.8
rep5 filtre 1.2	0.00200		
rep4 filtre 1.2	0.00202		
rep3 filtre 1.2	0.00192		
rep2 filtre 1.2	0.00202		
rep1 filtre 1.2	0.00196		

Tableau 6 : Essais de répétabilité avec le spectromètre FTIR FTS 7000 (VARIAN)

Ces essais montrent que la répétabilité des mesures est de 1,7 % et qu'il est préférable, dans notre cas, d'utiliser le filtre 5 plutôt que le filtre 1.2.

ü **Linéarité**

Une première série de mesures a été effectuée en diluant un gaz étalon à 10 $\mu\text{mol/mol}$ de NO dans l'azote afin d'obtenir des mélanges gazeux ayant des concentrations comprises entre 20 et 180 nmol/mol .

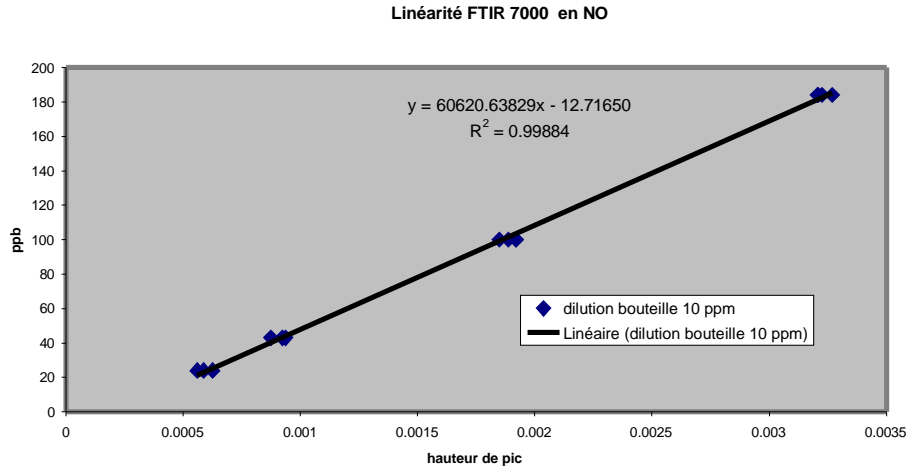


Figure 10 : Essais de linéarité avec le spectromètre FTIR FTS 7000 (VARIAN) pour des concentrations de NO comprises entre 20 et 180 nmol/mol

Les résultats des essais montrent que la réponse du spectromètre FTS 7000 est linéaire pour des concentrations de NO comprises entre 20 et 180 nmol/mol.

Une deuxième série de mesures a été effectuée en diluant un gaz étalon à 180 nmol/mol de NO dans l'azote afin d'obtenir des mélanges gazeux ayant des concentrations comprises entre 0 et 15 nmol/mol.

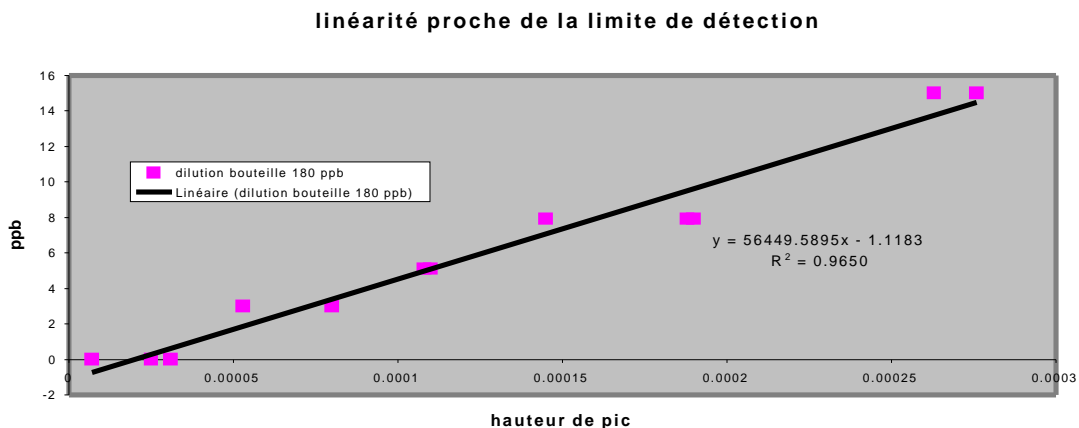


Figure 11 : Essais de linéarité avec le spectromètre FTIR FTS 7000 (VARIAN) pour des concentrations de NO comprises entre 0 et 15 nmol/mol

Les résultats montrent que la linéarité et la répétabilité sont nettement moins performantes pour des concentrations faibles de l'ordre de quelques nmol/mol, la réponse de l'appareil étant toujours considérée néanmoins, comme linéaire. L'intersection avec l'axe horizontal représente 1 nmol/mol.

Ü **Limite de détection**

Au vu des essais de linéarité effectués pour des basses teneurs, 3 nmol/mol de NO semblent pouvoir être détectés.

Toutefois, l'examen des spectres montre qu'il semble plus rigoureux de considérer la limite de détection pour NO comme étant égale à 5 nmol/mol, le bruit de fond étant d'environ 6.10^{-5} .

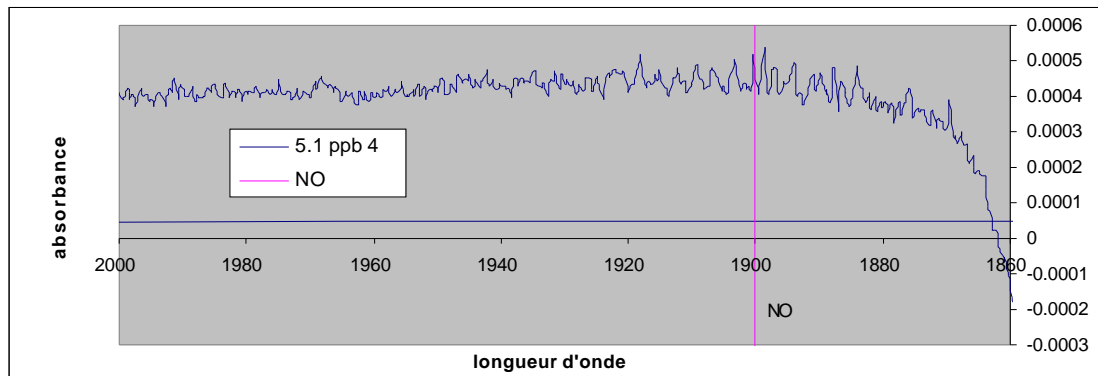


Figure 12 : Limite de détection du spectromètre FTIR FTS 7000 (VARIAN) pour NO

7.2.3.3.3. Conclusion

Les essais réalisés sur les deux spectromètres FTIR de VARIAN (Excalibur 4100 et FTS 7000) permettent de conclure que ce sont des appareils performants.

Les performances techniques du spectromètre FTIR 7000 sont équivalentes à celles du spectromètre FTIR BIORAD utilisé actuellement au LNE. Il est regrettable de n'avoir pas pu déterminer les performances techniques réelles du spectromètre FTIR Excalibur 4100, en raison du phénomène de vagues qui a perturbé fortement les essais.

Toutefois, les performances techniques de ces appareils ne suffisent pas pour pouvoir analyser 1 nmol/mol de NO dans l'air, comme stipulé dans notre cahier des charges.

7.3. CAVITY RING-DOWN SPECTROSCOPY

Le principe de cette technique est basé sur la diminution de l'intensité lumineuse d'un faisceau tout au long de son trajet, jusqu'à atteindre une intensité nulle.

Le principe de la Cavity Ring-Down Spectroscopy est donc de mesurer le rapport entre :

- ü Le temps mis par le faisceau pour atteindre une intensité nulle lorsqu'il ne rencontre aucune particule absorbante, d'une part.
- ü Le temps mis par le faisceau pour atteindre une intensité nulle lorsqu'il rencontre des particules absorbantes¹⁰, d'autre part.

Cette technique met en œuvre une cellule particulière, la cavité optique.

La lumière traversant la cavité optique parcourt quelques kilomètres, ce qui se traduit par une très bonne sensibilité du système.

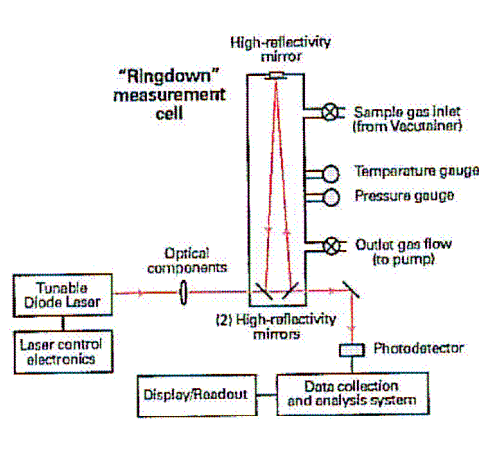


Figure 13 : Principe de la technique Cavity Ring-Down Spectroscopy

L'intérêt de ce principe est :

- ü la taille réduite de la cellule ;
- ü une mesure de temps très fiable ;
- ü une grande sensibilité ;
- ü une mesure rapide ;
- ü une bonne résolution.

Différentes applications de cette technique ont été répertoriées dans le cadre des études menées par les Universités, à savoir :

- ü **Université du Colorado, USA** : mesure de nitrate (NO_3), de pentoxyde d'azote (N_2O_5) et de NO_2 dans l'atmosphère. Ces impuretés ont une concentration de l'ordre de quelques picomol/mol¹⁰.
- ü **Université Düsseldorf, Germanie** : quantification du méthane (limite de détection de 100 picomol/mol) et du formaldéhyde dans l'air⁸ (limite de détection de 2 nmol/mol).
- ü **Université, Rice USA** : quantification du NO dans l'air expiré, avec un appareil muni d'une source de type QC-DFB capable de séparer le CO_2 du NO et de titrer 5 à 10 nmol/mol, la limite de détection du NO étant inférieure à 1 nmol/mol¹¹.
- ü **Partenariat entre l'Université USA et la société Ekips distributeur de lasers infra rouge** : non-quantification du NO dans l'air expiré avec un appareil muni d'une source de type QC-DFB. Cet appareil est incapable de séparer le CO_2 du NO alors qu'il les sépare lorsqu'il est équipé d'une cellule de type Herriot en remplacement de la Cavity Ring-Down⁶.

Cette publication est contradictoire avec la publication¹¹ citée précédemment et démontre toute la complexité de l'analyse des impuretés dans l'air à ces teneurs. Dans notre cas, l'air est synthétique et le CO_2 ne peut être présent qu'à l'état de traces : son influence est donc minime.

La recherche bibliographique effectuée n'a permis de trouver que deux sociétés distribuant des spectromètres munis d'une Cavity Ring-down :

- Û **La société TigerOptics** définit son appareil comme un analyseur de contaminants dans l'air, l'haleine ou autre gaz. Comparé à un TDLAS classique pour la mesure de l'eau, il est capable d'analyser 1 nmol/mol¹². Cependant, cette société ne traite pas actuellement les demandes spécifiques, leur appareil ne pouvant pas répondre complètement, à priori à l'analyse des quatre impuretés au niveau de 1 nmol/mol (la limite de détection du CO serait de l'ordre de 100 nmol/mol). Mais, ils accepteraient une location vente de leur appareil pour nous permettre d'estimer ses performances techniques.
- Û **La société PICARRO** distribue un analyseur d'impuretés NH₃, H₂S, CO₂... La limite de détection de ces espèces est de l'ordre du nmol/mol. Il peut être utilisé en tant qu'alarme de pollution d'air ambiant. Le CO, NO, NO₂, SO₂ ne font pas partie de la liste d'impuretés données par le fabricant. Aucun contact n'a pu être établi avec cette société.

7.4. PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY

La spectroscopie photoacoustique utilise une autre conséquence liée à l'excitation des molécules par un laser infra rouge : l'énergie thermique. L'excitation des molécules de gaz par un laser entraîne une élévation de température ; le laser étant pulsé la température monte et descend créant une dépression. Cette dépression est traduite en signal acoustique¹³.

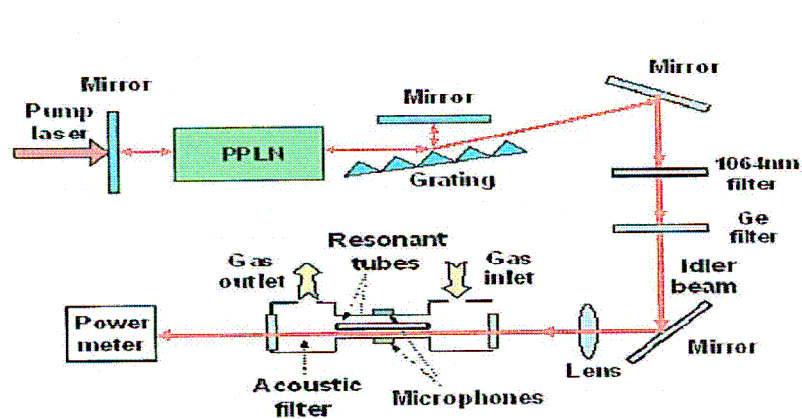


Figure 14 : Principe de la technique PhotoAcoustic Spectroscopy

Les avantages de cette technique sont les suivants:

- Û Sa sensibilité semble adaptée aux mesures de traces ;
- Û Le zéro semble indépendant d'un air zéro ;
- Û Cette technique présente une faible dérive dans le temps, d'où une faible fréquence de l'étalonnage ;
- Û Cette technique nécessite une cellule plus petite à sensibilité égale avec un spectromètre IR classique.

Différentes applications de cette technique ont été répertoriées, notamment pour l'analyse de traces dans l'atmosphère dont voici quelques exemples.

- ü **Université de Reims**¹⁴ : titrage de l'ozone et du méthane dans l'air et détection du **SO₂**.
- ü **ETH** : utilisation d'un appareil pour caractériser entre autres l'eau, **CO₂**, **NH₃**, **O₃** et **C₂H₄** de l'air rural et air urbain¹³.
- ü **Université de Heidelberg**, Germanie : analyse du méthane dans l'air ambiant⁹.

Comme pour la Cavity Ring-Down Spectroscopy, seuls deux fabricants ont été contactés :

- ü **La société INNOVA**, société spécialisée dans l'analyse de l'air présente un appareil basé sur la photoacoustique pouvant analyser jusqu'à 300 composés différents (5 simultanément). La limite de détection des éléments est comprise entre quelques nmol/mol et quelques µmol/mol.
Le service des pressions du LNE possède cet appareil. Il ne lui paraît pas possible d'atteindre la limite de détection de 1 nmol/mol.
- ü **La société OMNISENS** distribue un analyseur de trace d'ammoniac dans l'air. Leur appareil est équipé d'un laser «CO₂» monochromatique qui ne permet d'analyser qu'une impureté à la fois. Le montage de 4 lasers est réalisable mais ne leur semble pas justifié pour le SO₂. Ce dernier aura nécessairement une limite de détection beaucoup plus forte.
Après d'autres recherches de leur part, ils confirmaient le manque de sensibilité du SO₂ et spécifiaient celle du CO vers 350 nmol/mol.
La société OMNISENS propose un développement en collaboration avec le LNE afin de coupler leur appareil avec un QC laser. La limite de détection avec ce type de source permettrait à leur connaissance d'atteindre 1 nmol/mol de NO dans l'air.
Le but du LNE étant de s'équiper d'un appareil existant déjà sur le marché, il est décidé de ne pas s'engager dans ce partenariat.

7.5. TUNABLE INFRARED LASER ABSORPTION SPECTROSCOPY

Tout comme le FTIR, le principe de ces appareils est l'absorption lumineuse des molécules soumises à un rayonnement infra-rouge de même fréquence que leur énergie d'excitation.

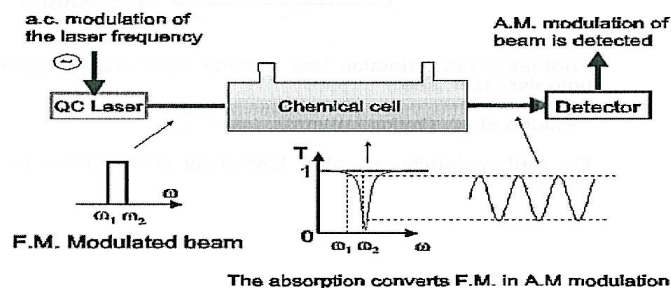


Figure 15 : Principe de la technique Tunable Infrared Laser Absorption Spectroscopy

Les avantages de cette technique sont les suivants :

- Û la grande sensibilité ;
- Û le zéro quasi nul lorsqu'il n'y a pas d'absorption ;
- Û sa faible dérive dans le temps ;
- Û la puissance du laser permettant l'utilisation de cellule plus petite que le FTIR, donc à priori moins de consommation de gaz et une réponse plus rapide.

Les inconvénients de cette technique sont les suivants :

- Û le coût du laser ;
- Û la finesse des bandes spectrales ne permettant pas d'analyser sur le même laser les quatre composés qui nous intéressent.

Trois sociétés ont été contactées :

- Û **La société Cascade Technologies** distribue un appareil qui analyse, entre autres, **NO, NO₂, SO₂ et CO** soit les quatre impuretés recherchées. Malheureusement, leur appareil ne peut atteindre une limite de détection de 1 nmol/mol.
- Û **La société PSI** délivre un appareil analysant le NO à de très faibles concentrations. Le principe de cet appareil semble un peu différent puisqu'il met en œuvre un couplage avec une balance «radiometric detection». Cependant, aucun contact n'a pu être établi avec cette société.
- Û **La société AERODYNE Research**, découverte par l'intermédiaire de son fournisseur de laser, **Alpes Lasers**, est la seule à certifier des limites de détections inférieures ou égales à 1 nmol/mol, en particulier sur les quatre impuretés étudiées. Les appareils qu'elle distribue sont adaptés à la demande de chaque client. Par conséquent, cette piste a été approfondie.

La société Aerodyne Research a développé son appareil en partenariat avec des universitaires.

Il est constitué, principalement, d'un QC couplé à une cellule de type Herriot et d'un détecteur MCT (cellule et détecteur de même type que notre FTIR).

Les limites de détection données ci-après sont déterminées avec une cellule de 76 m.

Table 2. Trace gas detection limits using the 76 m multiple path absorption cell in the Aerodyne QC-Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectrometer.

Trace gas ^(a)	Wavenumber [cm ⁻¹]	Precision [ppb·Hz ^{-1/2}] ^(b)	LOD (100 s) [ppb] ^(c)
NH ₃	967	0.2	0.06
C ₂ H ₄	960	1	0.5
O ₃	1050	1.5	0.6
CH ₄	1271	0.8	0.4
N ₂ O	1271	0.3	0.1
H ₂ O ₂	<i>1267</i>	<i>3</i>	<i>1</i>
SO ₂	<i>1370</i>	<i>1</i>	<i>0.5</i>
NO ₂	1600	0.2	0.1
HONO	1700	0.6	0.3
HNO ₃	1723	0.6	0.3
HCHO	1765	0.3	0.15
HCOOH	1765	0.3	0.15
NO	1900	0.6	0.3
OCS	<i>2071</i>	<i>0.06</i>	<i>0.03</i>
CO	2180	0.5	0.2
N ₂ O	2240	0.2	0.1
¹³ CO ₂ / ¹² CO ₂	2311	0.5 ‰	0.1 ‰

(a) Entries in black come from laboratory and field measurements. Values in red (*italic*) are projections based on HITRAN simulations, and laser linewidths extrapolated from adjacent wavenumbers.

(b) 1-s RMS precision [ppb] (1-sigma)

(c) Limit of detection (LOD) is 2-sigma at 100-s averaging time

Tableau 7 : Limites de détection de l'appareil distribué par la société Aerodyne Research

Après plusieurs échanges, la société Aerodyne Research confirme la possibilité de répondre à notre demande.

Le QC installé sur leur appareil ne couvrant que 2 cm⁻¹, il est nécessaire dans notre cas de posséder quatre lasers couplés.

Deux options nous sont donc proposées :

- ü une configuration avec deux systèmes montés en série, contenant deux lasers chacun ;
- ü une configuration particulière incluant les quatre lasers de façon à analyser les impuretés de manière simultanée. Cette configuration est proche de celle adoptée par un de leurs clients à savoir le **NIST**¹⁷ aux Etats-Unis.

La configuration recommandée est la première option.

Deux choix de cellules sont possibles : soit une cellule de 76 m, soit une cellule de 200 m. Cette dernière permettrait encore de descendre la limite de sensibilité.

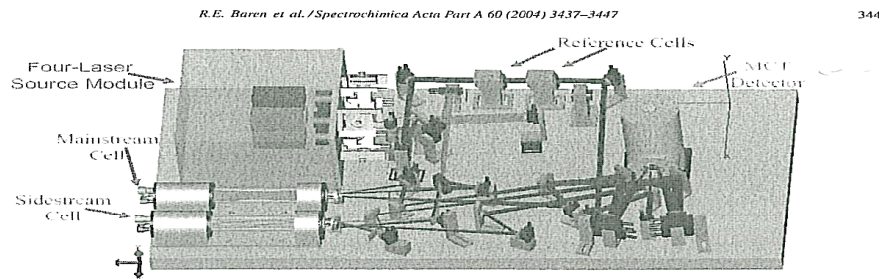


Figure 16 : Représentation de l'appareil distribué par la société Aerodyne Research

Avantages	Inconvénients
Seul appareil pour lequel il semble assuré de la faisabilité réelle d'atteindre les limites de détection de 1 nmol/mol	Zéro avec de l'air purifié
Analyse simultanée possible	Service après vente aux USA
Grande sensibilité	Coût élevé

Tableau 8 : Avantages et inconvénients de l'appareil proposé par la société Aerodyne Research

La société AERODYNE Research nous a conseillé de purifier l'air à l'azote liquide pour réaliser le zéro du NO, NO₂, SO₂ et un purificateur de CO tel que SOFNOCAT pour réaliser le zéro du CO.

Cette société nous a également proposé de contacter l'**Université de Lille** qui vient d'acquérir ce type d'appareil pour la détermination de traces de NO₂.

M. Hanoune, de l'**Université de Lille**, nous a accueillis pendant une journée et nous a présenté l'appareil dont il est satisfait.

Il ressort de cet entretien les points suivants :

- Û L'appareil est très sensible et rapide (mesure pratiquement instantanée) : analyse de 3 à 4 nmol/mol de NO₂, avec une précision de 0,1 nmol/mol.
- Û La consommation de gaz est non négligeable, car l'appareil travaille en cellule ouverte avec un débit de 5 à 10 l/min sous une pression de 50 Torr (capteur de pression donnant une mesure erronée).
- Û Le zéro est un gaz purifié (justesse de l'étalonnage non établie à cette période).
- Û Le QC continu est préconisé pour éviter une déformation des raies spectrales.
- Û La société Aerodyne est très sérieuse et réactive pour répondre aux différents problèmes rencontrés.
- Û Le logiciel ne semble pas convivial : il traite les spectres, mais semble compliqué pour les calculs. Les données sont transférées sous excel. Toutefois, le logiciel a peut-être évolué depuis l'achat de l'appareil par l'Université de Lille.

D'autre part, lors d'un récent entretien avec M. Hanoune, la justesse de la réponse de l'appareil a été mise en doute par rapport à la concentration donnée d'une bouteille neuve Air Liquide. L'analyse de cette bouteille sur notre FTIR montre un faible écart de concentration avec la valeur certifiée. Par conséquent, cet écart n'explique pas l'erreur observée avec le QC.

Ceci est contradictoire avec les données enregistrées sur l'appareil du NIST pour lequel la justesse a été validée avec des étalons de teneurs gravimétriques certifiées en NO, NO₂ et O₃ ¹⁵.

La société Aérodyne Research nous a fourni quelques articles faisant référence à leur appareil, à savoir :

- Ü **Philips Morris**¹⁶ quantifie NH_3 , C_2H_4 , **NO**, CO_2 , N_2O dans les bouffées et fumées de cigarettes. Les QC laser sont utilisés en mode pulsé et refroidis par effet Peltier. Les teneurs sont de l'ordre de 100 $\mu\text{mol/mol}$.
- Ü **Harvard university**¹⁷ en partenariat avec la société Aérodyne Research, quantifie entre autres, le **NO** dans l'atmosphère avec une limite de détection de 1 nmol/mol .
Le QC est utilisé en mode pulsé, couplé à **une cellule de 210 m**. Chaque spectre est normalisé par rapport à un spectre de référence. **NO** est apparemment le composé le plus difficile à doser à une si basse limite de détection.

7.6. CONCLUSION

En conclusion, un seul système analytique semble présenter les performances techniques requises pour notre application, à savoir le **spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption »** de la société Aerodyne Research.

Par ailleurs, les essais effectués sur les spectromètres FTIR de la société VARIAN ont montré que les performances techniques du **spectromètre FTIR 7000 (VARIAN)** étaient équivalentes à celles de notre spectromètre FTIR BIORAD actuellement utilisé. Or, ce dernier étant âgé d'une dizaine d'années et ne bénéficiant plus de service après-vente, il pourrait donc être remplacé par le spectromètre FTIR 7000 (VARIAN) dont les performances techniques sont équivalentes.

8. CONCLUSION GENERALE

La recherche d'un appareil capable d'analyser des impuretés de l'ordre de 10 nmol/mol et ayant des limite de détection de l'ordre de 1 nmol/mol dans l'air synthétique s'est avérée être une tâche difficile.

De plus, le fait de vouloir analyser quatre impuretés en simultanément en ayant des performances identiques pour NO , CO , SO_2 et NO_2 a encore compliqué la démarche.

La recherche s'est donc orientée vers des appareils à détection non spécifique, ce qui offrait l'avantage de ne pas limiter la possibilité d'analyser d'autres impuretés.

Concernant la spectrométrie de masse, les systèmes rencontrés sont tous performants pour l'analyse de faibles traces, mais pour certains, l'air se comporte comme un interférent (comme par exemple, le spectromètre de masse THERMO). De plus, ils présentent l'inconvénient d'observer des interférences des composés entre eux (spectromètre de masse AMETEK). Enfin, les limites de détection sont en général supérieures à 1 nmol/mol .

Par conséquent, pour l'instant, cette technique ne présente pas les performances requises pour notre application.

De ce fait, l'acquisition d'un spectromètre de masse ne semblait pas pertinente.

Par contre, la spectrométrie dans le moyen infra rouge paraissait plus adaptée à notre problématique. Les quatre composés répondent en infra rouge à des longueurs d'onde distinctes et la matrice air ne peut pas être un interférent, car elle ne répond pas dans ce domaine.

Depuis quelques années, l'amélioration des différents modules composant un spectromètre infra rouge s'est traduit par la conception d'une multitude d'appareils.

- ü La technique basée sur la **photo-acoustique** offre l'avantage de pouvoir effectuer un zéro de l'appareil indépendant, à priori, d'un air purifié.
De plus, le volume de la cellule est beaucoup plus petit en comparaison de celui utilisé dans le cadre d'une technique Tunable Diode Laser (TDL) classique, ce qui entraîne une plus faible consommation de gaz et une réponse rapide de l'appareil.
Par contre, les limites de détection actuellement obtenues ne sont pas suffisantes pour notre application.
- ü La **spectrométrie de type « Cavity Ring-Down »** possède deux atouts majeurs.
En effet, la détection est basée sur une mesure de temps, mesure métrologiquement reconnue.
De plus, le laser parcourt jusqu'à plusieurs kilomètres dans la cavité, d'où une grande sensibilité de l'appareil.
Cependant, les appareils répertoriés ne quantifient pas aujourd'hui les quatre impuretés listées.
- ü La **spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier** offre l'avantage de pouvoir effectuer un zéro avec le vide, donc de s'affranchir de l'utilisation d'un air purifié.
Son domaine d'utilisation permettrait de compléter la liste des impuretés considérées. L'expérience du LNE en FTIR est un autre atout non négligeable pour une prise en main rapide de l'appareil.
Toutefois, les tests réalisés sur les 2 spectromètres FTIR prêtés gracieusement par la société VARIAN n'ont pas permis d'atteindre la limite de détection de 1 nmol/mol de NO, le NO étant le composé le plus critique dans notre demande.
- ü Les performances techniques du **spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption »** de la société Aerodyne Research semblent être en adéquation avec notre cahier des charges.
Cet appareil est le seul appareil pour lequel les limites de détection inférieures soient certifiées à 1 nmol/mol dans l'air et ce, pour les quatre impuretés considérées. Les performances techniques au niveau des limites de détection ont été démontrées par l'université américaine de HARVARD et le raccordement avec des étalons gravimétriques a été réalisé par le NIST.
Les inconvénients sont, dans notre cas, l'obligation d'incorporer dans le système, un QC laser pour chacune des impuretés analysées, sachant que le prix d'un QC laser est conséquent, ainsi que la nécessité de réaliser un zéro avec un air purifié.

En conclusion, la bibliographie, les différents contacts avec les fabricants et les essais 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 du spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de la société Aerodyne Research qui a été commandé début octobre 2007.**

Par ailleurs, le LNE dispose actuellement d'un spectromètre FTIR BIORAD pour :

- Û Déterminer la pureté des composés purs utilisés ensuite pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques ;
- Û Valider la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques ;
- Û Réaliser l'étalonnage de mélanges gazeux ;
- Û Trouver des explications à des variations soudaines de concentrations des mélanges gazeux de référence gravimétriques...

Tous ces éléments montrent donc que ce type de système analytique est indispensable au bon fonctionnement de nos activités dans le cadre du LCSQA.

Cependant, notre spectromètre FTIR BIORAD est âgé d'une dizaine d'années et ne bénéficie plus de service après-vente.

Or, les essais effectués sur les spectromètres FTIR de la société VARIAN ont montré que les performances techniques du spectromètre FTIR 7000 (VARIAN) étaient équivalentes à celles de notre spectromètre FTIR BIORAD.

Par conséquent, le LNE a décidé de s'équiper du spectromètre FTIR 7000 (VARIAN) pour remplacer le spectromètre FTIR BIORAD actuellement utilisé : cet appareil a été commandé en novembre 2007.

9. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Alan R. Bandy, Identification and determination of contamination in industrial gases using negative ion APIMS and isotope dilution
- [2] IUPAC 2006, Standard atomic weights
- [3] W.X. Peng, Urban air pollution: laser-based procedure for NO_x gases, The Analyst
- [4] Johannes Kunsch, Laser Components
- [5] K.Brenner, B. Reimann, Laser Components
- [6] Chad Roller, Nitric Oxide breath testing by tunable-diode laser absorption spectroscopy: application in monitoring respiratory inflammation, Applied Optics- Oct 2002
- [7] David G.Lancaster, Difference-frequency-based tunable absorption spectrometer for detection of atmospheric formaldehyde, applied Optics-august 2000
- [8] Manfred Mütz, Ultra-sensitive trace gas monitoring with CW Ring-Down spectrometer, ESPR-2002
- [9] Andràs Milklos, Photoacoustic measurement of methane concentrations with a compact pulsed optical parametric oscillator, Applied Optic-may 2002
- [10] Steven Brown, Cavity Ring-Down spectroscopy : A new Approach for difficult -to-measure atmospheric trace gases, NOAA science review-2002
- [11] Anatoliy A. Kosterev, Cavity Ring-Down Spectroscopic detection of nitric oxide with a continuous- wave quantum-cascade laser, Applied Optics – Oct 2001
- [12] Tigeroptics, principle of operation cavity Ring-Down spectroscopy

- [13] Mark D. Weiss, Online applications for Photoacoustic Analysis, Putman Media 2002
- [14] Daniel Courtois, université de Reims, Spectrométrie laser infra rouge
- [15] D.D Nelson, Aerodyne Research to the NIST, Quantum Cascade Laser Monitor for NO, NO₂ and O₃
- [16] Randall E. Baren, Philips Morris, Quad quantum laser spectrometer with dual gas cells for the simultaneous analysis of mainstream and side stream cigarette smoke, Spectrochimica Acta- nov.2003
- [17] D.D Nelson, Aerodyne Research, Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer, Appl. Phys August 2002

10. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2007

Assurance qualité Programme pluriannuel

ANALYSE DES IMPURETÉS DANS LES « GAZ DE ZÉRO »

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) 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 de ces 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 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 dans les gaz 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 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 montré :

- Û que la banque spectrale livrée avec le spectrophotomètre FTIR était inutilisable pour faire de la quantification dans nos conditions opératoires, *d'où la constitution de notre propre base de données de spectres de référence,*
- Û qu'il y avait un problème d'adsorption de l'eau sur les parois internes de la cellule, *d'où la nécessité d'effectuer des balayages avec des gaz secs, des mises sous vide ainsi qu'un chauffage de la cellule jusqu'à 60°C afin d'éliminer les traces d'eau,*
- Û qu'il était nécessaire de *choisir et d'acheter des cellules ayant des trajets optiques différents pour pouvoir analyser des concentrations plus importantes (concentrations des mélanges gazeux de référence gravimétriques), ceci n'étant pas possible avec la cellule à long trajet optique,*
- Û que les limites de détection étaient les suivantes : CO_2 : 1.10^{-9} mol/mol ; CO : 5.10^{-9} mol/mol ; NO : 8.10^{-9} mol/mol ; NO_2 : 1.10^{-9} mol/mol ; H_2O : 8.10^{-9} mol/mol ; SO_2 : 1.10^{-9} mol/mol ; CH_4 : 4.10^{-9} mol/mol ; O_3 : 4.10^{-9} mol/mol

Des améliorations ont été entreprises pour diminuer la limite de détection du NO : ces améliorations ont consisté à remplacer le détecteur MCT d'origine du spectrophotomètre FTIR par un détecteur InSb. La limite de détection pour NO passait alors de 8.10^{-9} mol/mol avec le détecteur MCT à 4.10^{-9} mol/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 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.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2007

En 2007, au vu des exigences des normes européennes et pour répondre à la demande des AASQA, le LNE propose de reprendre cette étude :

- ü en réalisant une **étude bibliographique pour faire une synthèse des systèmes analytiques** les plus appropriés à nos besoins techniques et des fabricants les distribuant ;
- ü en réalisant des **essais sur des matériels disponibles chez ces fabricants** afin de déterminer les caractéristiques métrologiques des différents systèmes analytiques ;
- ü en **comparant les caractéristiques métrologiques obtenus sur les différents systèmes analytiques** testés chez les fabricants ;
- ü en **s'équipant de ce système analytique.**

4. COLLABORATION

- Ø Constructeurs
- Ø MEDAD, ADEME

5. DUREE DES TRAVAUX

L'étude de développement sera effectuée sur 2 ans (2007-2008).

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Ø Christophe Sutour (coordinateur)
- Ø Christelle Stumpf