



### Développement d'un analyseur pour l'étalonnage de mélanges gazeux de NO<sub>2</sub>



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

**DEVELOPPEMENT D'UN ANALYSEUR POUR L'ETALONNAGE DE  
MELANGES GAZEUX DE NO<sub>2</sub>**

---

**Claire Kaiser, Christophe Sutour, Tatiana Macé (LCSQA-LNE)  
Joffray Guillory, Jean-Pierre Wallerand (CNAM)**

**Octobre 2015**



## LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

---

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). Ils 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 au MEDDE et 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.

## TABLE DES MATIERES

---

<b>RESUME .....</b>	<b>7</b>
<b>REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS.....</b>	<b>9</b>
<b>1. CONTEXTE .....</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJECTIF DE L'ETUDE .....</b>	<b>11</b>
<b>3. CONDITIONS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>12</b>
3.1 Ancienne cellule .....	12
3.2 Nouvelle cellule et nouvelles brides .....	13
<b>4. ESSAIS D'OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES .....</b>	<b>13</b>
4.1 Rappel des résultats précédemment obtenus.....	13
4.2 Influence du temps d'acquisition du spectre et du moyennage du nombre de spectres .....	13
4.3 Influence du lissage des points du spectre .....	15
4.4 Influence du débit à travers la cellule .....	16
4.5 Influence de la pression dans la cellule.....	17
4.6 Influence de la température .....	18
4.7 Influence du système régulant le débit.....	19
4.8 Linéarité.....	19
4.9 Justesse au point échelle.....	23
<b>5. RESULTATS DES ESSAIS MENES DANS LA NOUVELLE CONFIGURATION .....</b>	<b>25</b>
5.1 Répétabilité .....	26
5.2 Influence de la température .....	27
5.3 Influence de la température après isolation du système .....	29
<b>6. CONCLUSION .....</b>	<b>30</b>
<b>7. PERSPECTIVES.....</b>	<b>31</b>



## RESUME

---

Pour garantir la justesse des mesures de pollution atmosphérique, le LCSQA-LNE raccorde les étalons des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui sont ensuite utilisés pour étalonner les analyseurs en station de mesure : ce raccordement est effectué par comparaisons analytiques des concentrations à un étalon de référence.

Dans le cas du NO et du NO<sub>2</sub>, la même technique analytique basée sur le principe de la chimiluminescence (norme NF EN 14211) est utilisée à chaque niveau de la chaîne nationale d'étalonnage. Par conséquent, l'utilisation de la même méthode de mesure tout au long de la chaîne nationale d'étalonnage peut être à l'origine de biais systématiques sur les mesures de NO et de NO<sub>2</sub> qui peuvent rester indétectés.

Cela est d'autant plus critique que l'analyse du NO<sub>2</sub> par chimiluminescence est une méthode de dosage indirecte : en effet, le composé NO<sub>2</sub> est d'abord converti en NO par l'intermédiaire d'un four de conversion contenant du molybdène, avant d'être analysé par chimiluminescence en présence d'ozone. Cette technique pose non seulement un problème de traçabilité du fait de son fonctionnement, mais peut également engendrer une erreur liée au rendement de conversion du four et à sa non-sélectivité, car d'autres oxydes d'azote peuvent être convertis et donc assimilés par erreur à du NO<sub>2</sub>.

En 2013, le LCSQA-LNE a mené une étude bibliographique sur les méthodes optiques (photo-acoustique, QC-Laser, Cavity-Ring Down System) pour l'analyse du NO<sub>2</sub> qui présentent les avantages suivants :

- Méthode d'analyse "directe",
- Bonne résolution (< 0,5 nmol/mol),
- Bonne sensibilité (proche de 1 nmol/mol),
- Temps de stabilisation et d'analyse relativement courts,
- Stabilité des mesures supérieure à celle des analyseurs basés sur le principe de la chimiluminescence,
- Coût modéré.

Le LCSQA-LNE s'est donc intéressé à ces différentes techniques optiques directes permettant de réaliser des mesures de concentrations en NO<sub>2</sub> en vue de remplacer les appareils basés sur la chimiluminescence utilisés actuellement par le LCSQA-LNE. A terme, cela permettra également une amélioration de la justesse des résultats et une diminution des incertitudes d'étalonnage.

En 2014, le choix du LCSQA-LNE s'est arrêté sur la méthode optique appelée IBBCEAS (Incoherent Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy). Le montage du système a été réalisé et une première caractérisation métrologique du système à 200 nmol/mol a été effectuée (stabilité, temps de réponse, répétabilité, limite de détection). Les premiers résultats ont été décevants, car la cellule en acier inoxydable utilisée présentait des volumes morts. Une cellule en téflon a alors été achetée ; les mêmes paramètres ont été évalués et les résultats ont été beaucoup plus encourageants.

En 2015, le LCSQA-LNE a poursuivi la phase d'optimisation et la caractérisation métrologique du système avec la cellule en téflon. De très bons résultats ont été obtenus ; cependant, une dépendance à la température a été constatée, sans qu'elle puisse être corrigée.

Par conséquent, il a été décidé de réaliser de nouveaux essais avec la cellule en acier inoxydable qui a été modifiée afin de limiter les volumes morts. Il est préférable d'utiliser une cellule en acier inoxydable, car elle est plus stable mécaniquement ; sa rigidité assure un alignement plus robuste et elle est moins sensible aux variations de température. Dans cette configuration, la répétabilité lors de l'analyse de mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> à 200 nmol/mol est du même ordre de grandeur qu'avec la cellule en téflon (0,1 % relatif).

Enfin, des étalonnages de mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> seront prochainement réalisés avec l'analyseur optique et l'analyseur par chimiluminescence afin de comparer les résultats obtenus et de valider la nouvelle méthode d'étalonnage du LCSQA-LNE pour le NO<sub>2</sub>.



## REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

---

Nous tenons à remercier Joffray Guillory et Jean-Pierre Wallerand, ingénieurs chercheurs au CNAM, pour leur collaboration, leur implication dans le projet et leur disponibilité. Leur aide en optique et en traitement de données a été précieuse et très enrichissante.



## 1. CONTEXTE

---

Les analyseurs de gaz utilisés par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) dans les stations de mesure sont étalonnés au point zéro et au point échelle, ce qui permet de garantir la justesse des mesures de pollution atmosphérique. Ces analyseurs sont basés sur des méthodes de référence décrites dans des normes européennes (NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626) et leurs étalonnages au point zéro et au point échelle sont effectués avec des gaz d'étalonnage.

Le LCSQA-LNE effectue l'étalonnage périodique des étalons de transfert des laboratoires d'étalonnage de niveaux 2 par comparaisons analytiques des concentrations à un étalon de référence.

Dans le cas du NO et du NO<sub>2</sub>, la même technique analytique basée sur le principe de la chimiluminescence (norme NF EN 14211) est utilisée à chaque niveau de la chaîne nationale d'étalonnage. Par conséquent, l'utilisation de la même méthode de mesure tout au long de la chaîne nationale d'étalonnage peut être à l'origine de biais systématiques sur les mesures de NO et de NO<sub>2</sub> qui peuvent rester indétectés.

Cela est d'autant plus critique que l'analyse du NO<sub>2</sub> par chimiluminescence est une méthode de dosage indirecte : en effet, le composé NO<sub>2</sub> est d'abord converti en NO par l'intermédiaire d'un four de conversion contenant du molybdène, avant d'être analysé par chimiluminescence en présence d'ozone. Cette technique pose non seulement un problème de traçabilité du fait de son fonctionnement, mais peut également engendrer une erreur liée au rendement de conversion du four et à sa non-sélectivité, car d'autres oxydes d'azote peuvent être convertis et donc assimilés par erreur à du NO<sub>2</sub>.

La littérature scientifique montre que les récentes évolutions des techniques analytiques basées sur des mesures optiques permettent de réaliser des mesures directes du NO<sub>2</sub> avec des sensibilités très intéressantes. Le LCSQA-LNE s'est donc intéressé à différentes techniques optiques directes permettant de réaliser des mesures de concentrations en NO<sub>2</sub> avec une bonne résolution (<0,5 nmol/mol), une bonne sensibilité (proche de 1 nmol/mol), un temps de réponse rapide et un coût modéré, en vue de remplacer les appareils basés sur la chimiluminescence utilisés actuellement par le LCSQA-LNE. A terme, cela permettra une amélioration de la justesse des résultats et une diminution des incertitudes des étalonnages.

## 2. OBJECTIF DE L'ETUDE

---

L'objectif final de cette étude est de disposer d'un nouvel analyseur de NO<sub>2</sub> pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux des AASQA qui soit basé sur un autre principe que celui de la chimiluminescence pour les raisons explicitées au paragraphe 1 et qui ait des performances métrologiques en adéquation avec le cahier des charges défini par le LCSQA-LNE notamment en termes de résolution, de sensibilité et de temps de réponse.

En 2013, suite à la bonne collaboration avec une équipe de chercheurs du CNAM lors d'un projet européen intitulé MacPoll, le LCSQA-LNE a proposé de réaliser le développement d'un nouvel analyseur pour le NO<sub>2</sub> basé sur une mesure optique, en s'appuyant sur leurs compétences et leur expérience (le NO pourrait être considéré dans une deuxième phase au vu des coûts d'investissement, l'appareil pouvant être évolutif puisque développé par le LCSQA-LNE). L'orientation vers la fabrication d'un analyseur maison plutôt que vers l'achat d'un analyseur commercial a été motivée par le fait de vouloir se différencier du matériel utilisé dans les AASQAs. Cela permettait également de pouvoir choisir les éléments constitutifs du système adaptés à notre cahier des charges, et être en mesure de maîtriser les différents paramètres.

Des échanges techniques ont également eu lieu avec l'Université de Grenoble (Laboratoire Interdisciplinaire de Physique).

Après discussion et la réalisation d'une étude bibliographique sur les méthodes optiques pour l'analyse du NO<sub>2</sub>, Le LCSQA-LNE a choisi la méthode optique appelée IBBCEAS (Incoherent Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy), car elle est relativement simple à mettre en œuvre et présente une grande compacité, robustesse et sensibilité à un coût relativement faible.

En 2014, le système a été monté et une première qualification métrologique a été effectuée (stabilité, temps de réponse, répétabilité, limite de détection). Les premiers essais étaient prometteurs ; cependant, l'influence de différents paramètres devait encore être testée pour déterminer les conditions optimales de mesure.

L'objectif de 2015 était donc de poursuivre la phase d'optimisation du système optique (influence du débit, de la température, de la pression, du temps d'acquisition du spectre...) et d'améliorer le traitement des données.

### 3. CONDITIONS EXPERIMENTALES

---

#### 3.1 Ancienne cellule

Les premiers essais ont été réalisés avec une cellule en acier inoxydable recouverte de quartz, d'une longueur d'un mètre et avec un diamètre interne de 35 mm, soit un volume total d'environ 1 L (Figure 1).



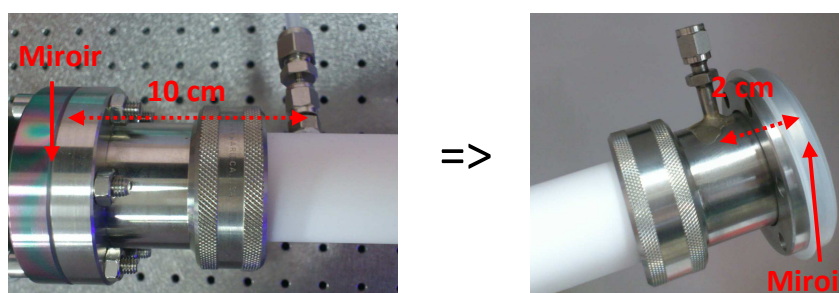
**Figure 1 : a) Cavité optique (cellule + support de miroir) commercialisée par CRD Optics (à gauche)  
b) Support de miroir seul (à droite)**

La stabilité du système étant longue à obtenir du fait des volumes morts, une cellule tout en téflon et de nouveaux supports de miroir ont été commandés.

### 3.2 Nouvelle cellule et nouvelles brides

Une cellule d'un mètre avec un diamètre externe de 38 mm et un diamètre interne de 17 mm, tout en téflon a été achetée.

De nouvelles brides de support de miroir en acier inoxydable ont également été commandées puis usinées de telle sorte que l'entrée et la sortie du gaz soient au plus près des miroirs, limitant ainsi les volumes morts aux deux extrémités de la cellule (Figure 2). La longueur de la cellule a alors été réduite à 82 cm.



**Figure 2 :** Brides de support de miroir a) anciennes (à gauche), b) nouvelles (à droite)

## 4. ESSAIS D'OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES

### 4.1 Rappel des résultats précédemment obtenus

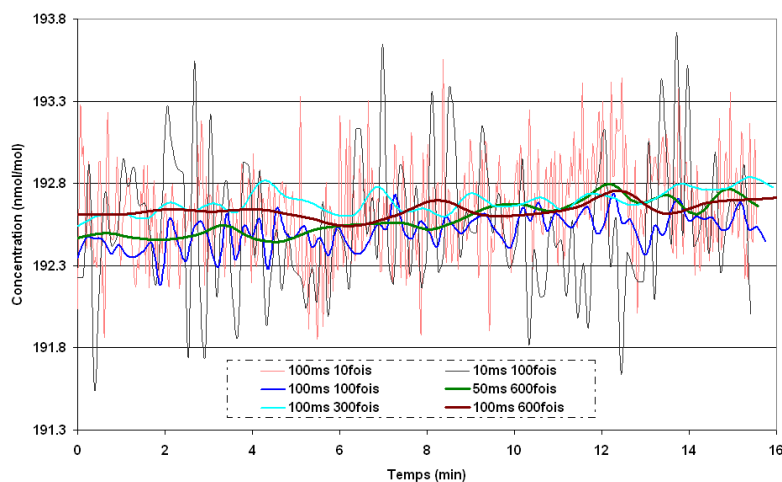
Les bénéfices du changement des brides ont été très nets. En effet, le temps de réponse de notre système, aussi bien pour atteindre le point échelle que le point zéro, a considérablement diminué, et l'état d'équilibre est atteint beaucoup plus rapidement. Ces brides nous permettent d'obtenir une concentration stable en 5 min contre environ 80 min auparavant. L'écart-type de mesure sur trente minutes d'analyse est de  $\pm 0,10$  nmol/mol, soit du même ordre de grandeur que ce que nous obtenions avec les anciennes brides. La répétabilité s'est également nettement améliorée ; elle a été estimée inférieure à 0,1 % relatif au point échelle (200 nmol/mol).

Enfin, une non-linéarité de l'analyseur a été observée entre 200 et 850 nmol/mol lorsque le fit est effectué sur le signal déjà prétraité c'est-à-dire corrigé du zéro et de la ligne de base.

### 4.2 Influence du temps d'acquisition du spectre et du moyennage du nombre de spectres

Notre spectromètre permet de capturer des spectres sur une durée de 8 ms à 15 min. Il est ensuite possible de les moyennner n fois. Ces deux paramètres ayant un impact direct sur le ratio signal sur bruit, nous avons cherché à l'optimiser.

Pour cela, l'analyse d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol a été réalisée en intégrant les spectres pendant différentes durées, de 10 à 100 ms, effectués de 10 à 600 fois, puis moyennés. Ainsi, nous avons obtenu selon les conditions choisies une valeur de concentration toutes les secondes (100 ms 10 fois, 10 ms 100 fois), toutes les 10 secondes (100 ms 100 fois), toutes les 30 secondes (100 ms 300 fois, 50 ms 600 fois) ou toutes les minutes (100 ms 600 fois). Aucun essai avec un temps d'acquisition supérieur à 100 ms n'a été réalisé car, dans ce cas, le signal sature. Les résultats sont présentés ci-dessous.



**Figure 3 :** Influence du temps d'acquisition et du moyennage des spectres sur l'analyse d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol

Les concentrations de NO<sub>2</sub> et les écarts-types associés ont été calculés pour chaque condition d'intégration. Les résultats figurent dans le tableau 1 ci-après.

<i>Temps d'acquisition</i>	<i>Nombre d'acquisitions</i>	<i>Durée totale d'intégration (s)</i>	<i>Concentration (nmol/mol)</i>
<b>100 ms</b>	<b>10 fois</b>	<b>1</b>	192,64 ± 0,29
<b>10 ms</b>	<b>100 fois</b>	<b>1</b>	192,54 ± 0,43
<b>100 ms</b>	<b>100 fois</b>	<b>10</b>	192,51 ± 0,11
<b>50 ms</b>	<b>600 fois</b>	<b>30</b>	192,58 ± 0,10
<b>100 ms</b>	<b>300 fois</b>	<b>30</b>	192,69 ± 0,07
<b>100 ms</b>	<b>600 fois</b>	<b>60</b>	192,64 ± 0,05

**Tableau 1 :** Concentrations et écarts-types obtenus lors de l'analyse d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol par variations des paramètres d'intégration des spectres

Les résultats montrent qu'à durée d'intégration constante, les meilleurs écarts-types de mesure sont obtenus lorsque le temps d'acquisition du spectre est le plus long : 100ms 10fois > 10ms 100fois et 100ms 300fois > 50ms 600fois. Ce résultat était plutôt attendu dans la mesure où plus le temps d'acquisition est long, plus le ratio signal sur bruit est faible.

De plus, à temps d'acquisition constant du spectre (100ms), plus le nombre de spectres est important, plus l'écart-type est faible : 100ms 10fois < 100ms 100fois < 100ms 300fois < 100ms 600fois. Ce résultat était également attendu.

Enfin, on constate que pour un nombre important de spectres (300 et 600 fois), les écarts-types de mesure obtenus ne sont pas différents.

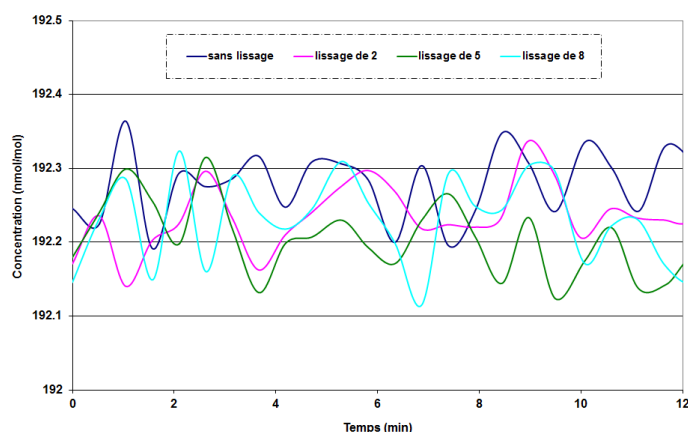
Ainsi, **il a été convenu que tous les essais seraient réalisés à partir de spectres capturés toutes les 100 ms et moyennés 300 fois**, car il est plus aisé de suivre des variations de concentration avec une valeur toutes les 30 secondes que toutes les minutes. En effet, le gain sur l'écart-type d'un spectre capturé toutes les 100 ms et moyenné 600 fois n'est pas notable.

### 4.3 Influence du lissage des points du spectre

La fonction lissage du spectromètre consiste en une moyenne glissante des points qui définissent le spectre. Le but recherché est une amélioration du ratio signal sur bruit.

A titre d'exemple, un lissage dit de 2 signifie qu'à une longueur d'onde donnée, le point du spectre est défini à partir du point à cette longueur d'onde et également des deux points précédents et des deux points suivants, soit au total cinq points.

Un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol a été utilisé pour réaliser ces essais. Les spectres ont été traités sans lissage puis avec un lissage des spectres de 2, 5 et 8. Les résultats sont disponibles en Figure 4.



**Figure 4** : Influence du lissage des points du spectre sur l'analyse d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol

Les concentrations de NO<sub>2</sub> avec leur écart-type ont été calculées pour chaque condition de lissage. Les résultats figurent dans le tableau 2 suivant.

<i>Lissage</i>	<i>Concentration (nmol/mol)</i>
aucun	192,28 ± 0,05
2	192,23 ± 0,04
5	192,20 ± 0,05
8	192,23 ± 0,06

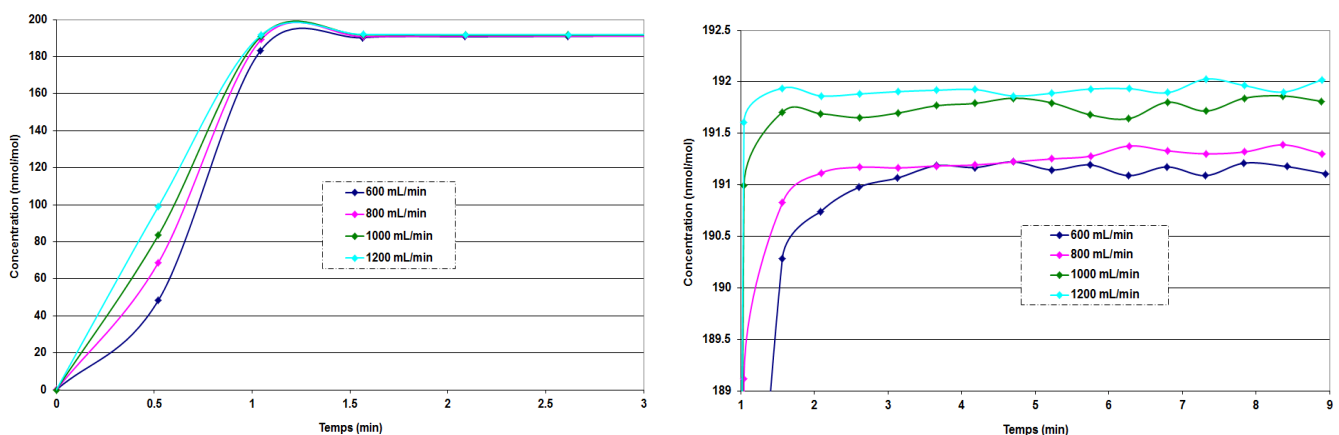
**Tableau 2** : Concentrations et écarts-types obtenus lors de l'analyse d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol par variations du lissage des spectres

Les quatre conditions de lissage expérimentées pour l'analyse d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol nous donnent des résultats non significativement différents. Dans les quatre cas, les écarts-types obtenus sont du même ordre de grandeur. Ce résultat est plutôt surprenant car nous nous serions attendus à une diminution de l'écart-type avec un lissage croissant. Finalement, bien que visuellement, les spectres soient moins bruités dès l'utilisation de la fonction lissage, cela n'améliore pas pour autant la dispersion des points.

**Ainsi, tous les futurs essais seront réalisés sans aucun lissage du spectre.**

#### 4.4 Influence du débit à travers la cellule

L'influence du débit à travers la cellule sur le temps de réponse et la stabilité du système a été évaluée. Pour cela, la cellule a été balayée à l'azote puis à une concentration de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol à quatre débits différents : 600 mL/min, 800 mL/min, 1000 mL/min et 1200 mL/min. La pression a été maintenue constante à 1100 mbar. Les résultats figurent ci-après.



**Figure 5** : a) Temps de réponse du système à 600 mL/min, 800 mL/min, 1000 mL/min et 1200 mL/min (à gauche) ; b) Stabilité du système à 600 mL/min, 800 mL/min, 1000 mL/min et 1200 mL/min (à droite)

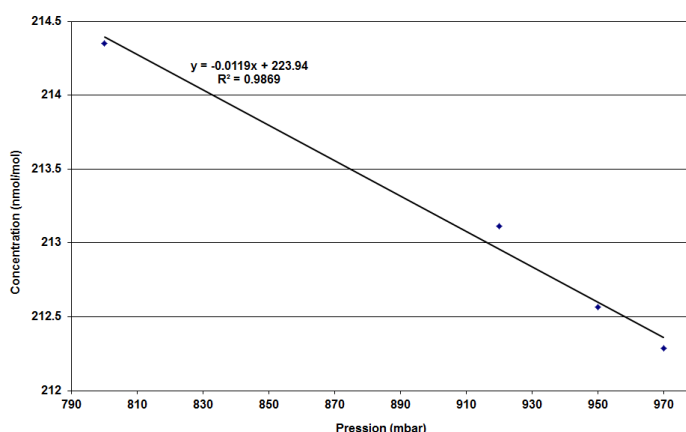


Quel que soit le débit à travers la cellule, 95 % de la concentration finale est atteinte en moins de 2 min, et la stabilité du système est obtenue dès la 4<sup>ème</sup> minute. Cependant, la figure 5b) montre que la valeur de la concentration de NO<sub>2</sub> est dépendante du débit traversant la cellule. En effet, la concentration de NO<sub>2</sub> est environ 0,5 nmol/mol plus faible à 600 mL/min et 800 mL/min qu'à 1000 mL/min et 1200 mL/min.

Afin d'obtenir une concentration stable rapidement, mais sans avoir une consommation de gaz trop importante, il a été décidé de **fixer le débit à travers la cellule entre 900 et 1000 mL/min**. A noter qu'à un débit trop important (1200 mL/min et plus), il existe un risque de perturber l'équilibre devant les miroirs et de dérégler le système.

#### 4.5 Influence de la pression dans la cellule

Les premiers essais ont été réalisés en surpression (1100 mbar). Cependant, cette pression est contraignante, car elle ne permet pas l'utilisation d'un tube à perméation pour la génération de mélange gazeux de NO<sub>2</sub>. Des essais en dépression ont alors été entrepris afin d'évaluer l'influence de la pression dans la cellule sur les mesures de concentration, et ce, à débit constant (environ 1000 mL/min). Pour cela, une concentration proche de 200 nmol/mol générée à partir d'un tube à perméation de NO<sub>2</sub> dilué dans l'air a été analysée à 4 pressions distinctes : 970, 950, 920 et 800 mbar. Les résultats sont disponibles ci-après.



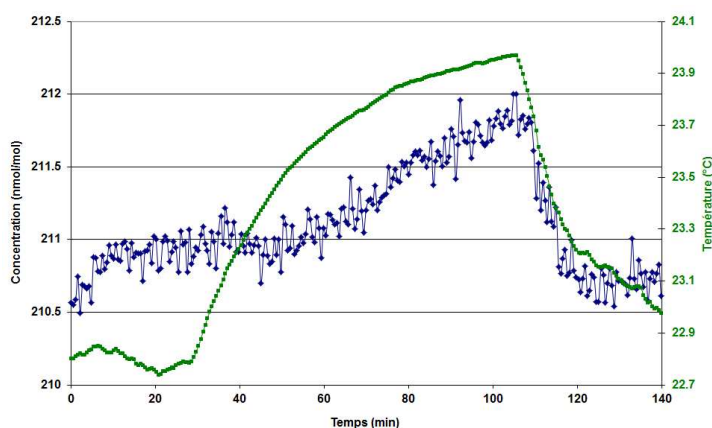
**Figure 6 : Mesure de la concentration de NO<sub>2</sub> en fonction de la pression dans la cellule**

Le graphique montre que la concentration de NO<sub>2</sub> est plus importante à forte dépression qu'à faible dépression, à débit constant (1000 mL/min). Ce résultat n'était pas attendu dans la mesure où cela est contraire aux lois physiques. L'explication la plus plausible proviendrait du traitement du signal. En effet, la base de données utilisée pour fitter les spectres a été établie à partir d'essais réalisés à la pression atmosphérique. Le spectre variant légèrement avec la pression, il est possible que le fit et le spectre brut ne coïncident pas parfaitement. Ainsi, une erreur est commise lors du calcul de la concentration de NO<sub>2</sub>. Cependant, ce biais reste négligeable, car une variation de 10 mbar entraîne une variation de 0,11 nmol/mol sur la concentration. Dans les faits, lors des essais, les variations de pression n'excèdent pas 1 mbar. Ainsi, en se fixant à une pression donnée, l'influence de la pression sur la mesure reste négligeable.

Au vu de ces résultats, il a été **décidé de fixer la pression dans la cellule à 970 mbar**. Cela permet d'être en dépression suffisante pour utiliser un tube à perméation et ainsi générer une concentration connue de NO<sub>2</sub>, sans être trop éloigné de la pression atmosphérique. En effet, nous avons pu constater que travailler à plus forte dépression (800 mbar) présentait un risque de dérèglement des miroirs, sans que le phénomène ne soit réversible lors d'un retour à la pression atmosphérique.

#### 4.6 Influence de la température

Un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol a été généré à partir d'un tube à perméation dilué dans l'air. L'analyse a tout d'abord été réalisée dans les conditions habituelles de température du laboratoire, puis l'enceinte a été fermée afin de simuler une augmentation de température. L'enceinte a ensuite été réouverte de manière à ce que la température redescende et atteigne à nouveau la température du laboratoire. Les résultats sont présentés ci-après. Il est à noter que la température présentée en vert sur la figure 7 correspond à la température du gaz, et non à la température à l'intérieur de l'enceinte.



**Figure 7 : Influence de la température sur l'analyse d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub>**

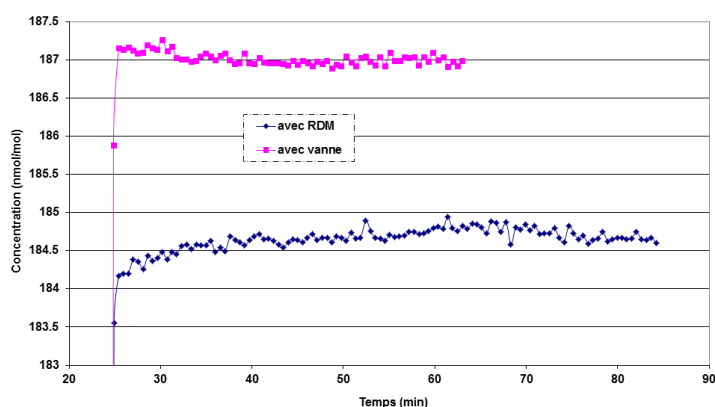
Il apparaît très nettement que la concentration de NO<sub>2</sub> mesurée est sensible aux fortes variations de température de l'enceinte. Lors du démarrage de l'essai, la concentration se stabilise autour de 211 nmol/mol malgré des variations de température de l'ordre de 0,1 °C. La température augmente ensuite de 1,2 °C entraînant une dérive de l'ordre de 1 nmol/mol sur la concentration. Il est à noter que cette dérive n'est pas immédiate, la concentration commence à évoluer environ 25 min après le début de la hausse de la température. Enfin, lorsque la température chute, la concentration de NO<sub>2</sub> diminue simultanément, puis se stabilise autour d'une concentration légèrement inférieure à 211 nmol/mol.

En réalisant plusieurs essais de ce type, nous nous sommes aperçus que ces variations de concentration étaient dues - au moins en partie - à un dérèglement de l'alignement des miroirs. Le système de vis utilisé pour régler les miroirs ne semble pas assez robuste et suffisamment bien fixé pour ne pas tourner lorsque la température augmente ou diminue.

**Les variations de température importantes ont une influence significative sur notre système.** Ces résultats démontrent que la thermostatisation de notre système pourrait, a priori, nous éviter de telles variations sur la concentration. De plus, de nouveaux supports de réglage de miroir plus robustes pourraient également nous aider à diminuer ces effets.

## 4.7 Influence du système régulant le débit

Tous les essais ont jusqu'à présent été réalisés en régulant à environ 1 L/min le débit en amont de la cellule avec une vanne pointeau. Cette dernière pouvant se dérégler légèrement au fil du temps, l'utilisation d'un régulateur de débit massique (RDM) semblait plus adaptée pour permettre la réalisation des essais dans des conditions identiques d'un jour à l'autre. La vanne pointeau a donc été remplacée par un RDM. Un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> à environ 200 nmol/mol a été utilisé pour tester les deux systèmes de régulation du débit.



**Figure 8 : Influence du système régulant le débit sur l'analyse d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub>**

La différence de concentration mesurée entre une régulation au moyen d'une vanne pointeau et d'un RDM est très nette. La concentration de NO<sub>2</sub> est non seulement stable plus rapidement avec une vanne pointeau mais aussi supérieure d'environ 2 nmol/mol à celle mesurée avec un RDM. Il semble donc exister un phénomène d'adsorption du NO<sub>2</sub> dans le RDM bien que le joint soit adapté (Kalrez®). De plus, la mesure semble plus bruitée avec un RDM qu'avec une vanne.

**L'utilisation d'une régulation du débit par vanne pointeau semble plus appropriée.**

## 4.8 Linéarité

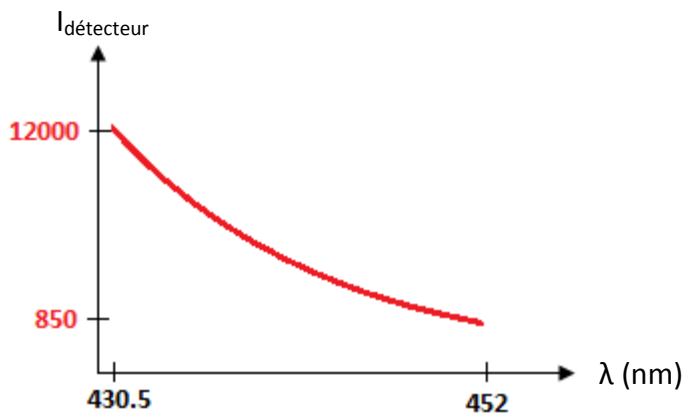
Lors des premiers essais, une non-linéarité de l'analyseur a été observée sur la gamme entre 200 et 850 nmol/mol. L'idée était de fournir une explication à ce résultat.

Une dégradation en intensité du spectre expérimental par rapport au spectre théorique issu de différentes bases de données était observée à partir de 444 nm (essais réalisés sur la fenêtre spectrale comprise entre 430,5 et 452 nm). L'étalonnage en intensité du spectromètre étant compliqué à réaliser et cette anomalie n'étant pas visible à faible concentration (< 50 nmol/mol), il a été émis l'hypothèse qu'elle provenait de l'intensité lumineuse reçue par le détecteur.

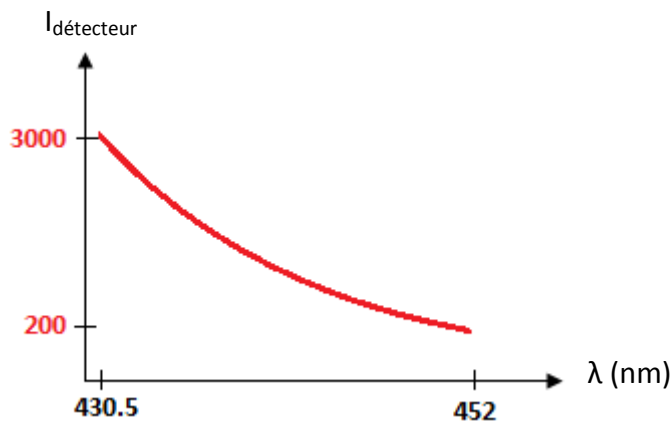
Pour cela, un diaphragme a été installé, tantôt en aval de cellule, tantôt en amont de cellule, afin de diminuer l'intensité reçue par le détecteur. L'idée était que ce diaphragme filtre les faisceaux potentiellement trop divergents (amont de cellule) ou ceux qui pourraient émaner de réflexions sur les parois de la cellule et non sur les miroirs (aval de cellule).

La puissance de la LED a également été diminuée afin de simuler la présence d'un diaphragme. Enfin, un décalage en longueur d'onde à cette nouvelle puissance a aussi été réalisé.

Essai 1 : Lorsque la LED est à pleine puissance (1 A), le signal reçu par le détecteur a le profil suivant (échelle non respectée).



Essai 2 : Un diaphragme est placé en amont de la cellule de telle sorte d'obtenir le profil suivant (échelle non respectée).

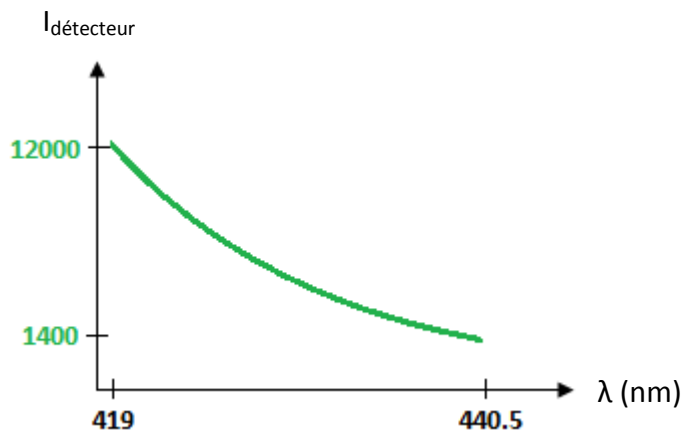


Essai 3 : Un diaphragme est placé en aval de la cellule de telle sorte d'obtenir le même profil que lors de l'essai 2.

Essai 4 : Un diaphragme est placé en amont de cellule, l'intensité reçue par le détecteur à 430,5 nm atteint 6000. Un second diaphragme est placé en aval de cellule afin d'obtenir un profil semblable à l'essai 2.

Essai 5 : Le courant de la LED est diminué à 241 mA ; la puissance lumineuse qui en résulte permet d'obtenir le profil équivalent à l'utilisation d'un diaphragme en amont ou en aval (essai 2).

Essai 6 : Le courant de la LED est maintenu à 241 mA et un décalage en longueur d'onde est effectué jusqu'à ce que le détecteur ait une réponse à 12000. La longueur d'onde obtenue est à 419 nm. Les précédents essais se réalisant sur une fenêtre de 430,5 à 452 nm, la nouvelle fenêtre spectrale se situe entre 419 et 440,5 nm (profil ci-dessous, échelle non respectée).



Essai 7 : Le courant de la LED est remis à 1A, un diaphragme est placé en amont de cellule (équivalent à l'essai 2) puis l'analyse est décalée sur la fenêtre spectrale 419-440,5 nm. Le profil qui en résulte est semblable à l'essai 6.

Essai 8 : Le courant de la LED est maintenu à 1A, un diaphragme est placé en aval de cellule (équivalent à l'essai 3) puis l'analyse est décalée sur la fenêtre spectrale 419-440,5 nm. Le profil qui en résulte est semblable à l'essai 6.

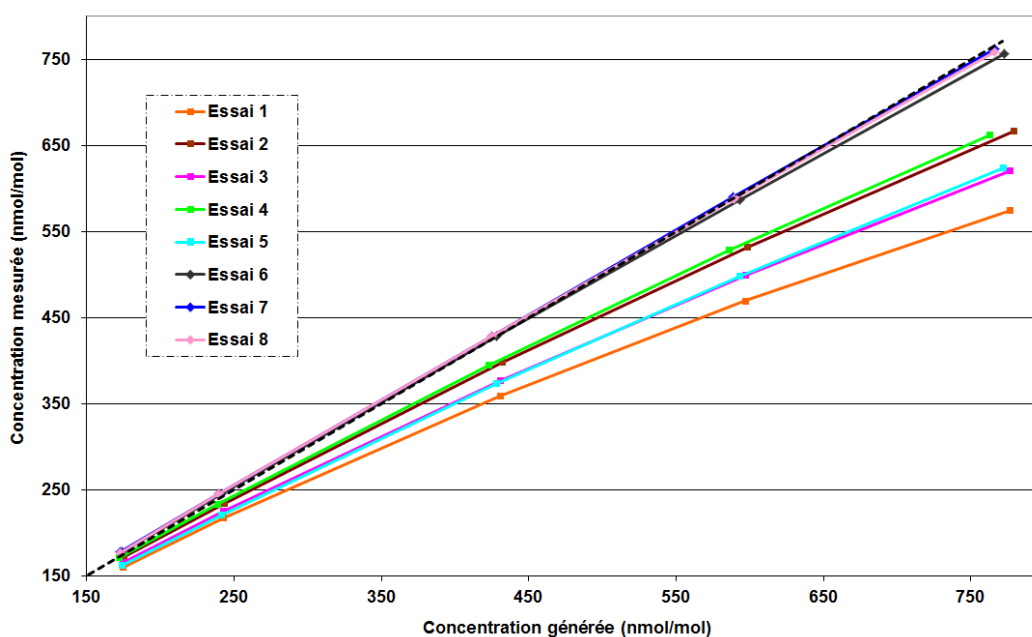
Il est à noter que :

- la puissance lumineuse reçue par le détecteur n'est pas la même selon le courant de la LED, les deux profils de spectre ne sont pas équivalents. En effet, le maximum se situe toujours à 12000 mais lorsque le courant de la LED est à 1 A, la puissance minimale se situe à 850, tandis qu'à 241 mA, elle est à 1400.
- les deux spectres se recoupent sur 10 nm, entre 430,5 et 440,5 nm.

L'idée du décalage en longueur d'onde était de voir si le biais du spectromètre se produisait chaque fois que l'intensité du signal reçu était faible (auquel cas un biais devait exister dès 432 nm pour un courant de LED à 241 mA) ou s'il était spécifique aux longueurs d'onde supérieures à 444 nm (courant de LED à 1 A). En effet, sur la fenêtre spectrale commune (430,5-440,5 nm), lorsque le courant de le LED est à 1 A, le spectre expérimental et le fit coïncident parfaitement. Si sur cette fenêtre du spectre, lorsque le courant de la LED est à 241 mA, un biais en intensité existe entre le spectre expérimental et le fit : cela signifie que le biais provient d'un mauvais étalonnage en intensité à faible signal reçu.

Lorsque le courant de la LED est à 241 mA, aucun biais en intensité n'est observé sur la fenêtre 419-440,5 nm, que la concentration de NO<sub>2</sub> dans la cellule soit de 200 ou 800 nmol/mol. De ce fait, nous pouvons conclure que le problème de non-linéarité observé pour les longueurs d'onde supérieures à 444 nm provient d'un mauvais étalonnage du spectromètre en intensité. Il n'est pas lié spécifiquement au fait que le signal reçu est faible.

Les résultats de linéarité entre 200 et 800 nmol/mol suite aux 8 essais décrits précédemment sont synthétisés sur le graphique suivant. La droite  $y=x$  figure en pointillés noirs.



**Figure 9 : Linéarité du spectromètre entre 200 et 800 nmol/mol selon différentes conditions**

Deux ensembles de « droites » se détachent de la figure, les essais de 1 à 5 et ceux de 6 à 8. Les derniers essais (6 à 8) conduisent à une linéarité très proche de la droite  $y=x$ . La nouvelle fenêtre spectrale (419-440,5 nm) où le spectromètre semblait ne plus présenter de biais entre le spectre expérimental et le fit, apporte donc un réel gain en termes de linéarité.

L'utilisation d'un diaphragme sur la fenêtre 430,5-452 nm améliore la linéarité du spectromètre (essais 2, 3 et 4), en comparaison à l'essai 1, mais sans pour autant atteindre celle obtenue dans la nouvelle fenêtre spectrale.

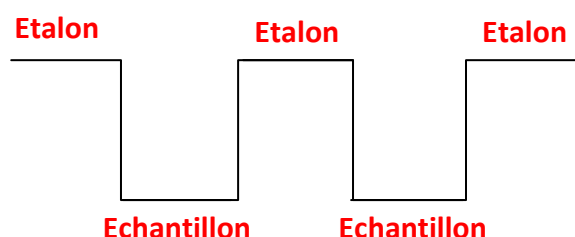
Diminuer la puissance d'émission de la LED (essai 5) revient à installer un diaphragme en aval de cellule (essai 3).

Sur la nouvelle fenêtre spectrale 419 et 430,5 nm, quelles que soient les conditions (LED à 1 A ou 241 mA, avec ou sans diaphragme), les résultats des essais 6 à 8 ne sont pas très différents, le gain en termes de linéarité est comparable.

**Au vu de ces résultats, il a été décidé de travailler dorénavant sur la fenêtre spectrale 419 - 430,5 nm.** En effet, dans ces conditions, la linéarité est très fortement améliorée et le courant de LED est beaucoup plus faible, ce qui permet d'augmenter sa durée de vie.

#### 4.9 Justesse au point échelle

Afin de confirmer les résultats obtenus, des essais de justesse à deux points échelle (200 et 800 nmol/mol) ont été réalisés aux deux courants de LED (241 et 1000 mA). Pour cela, une concentration connue de NO<sub>2</sub> a été générée par perméation (étalon), puis une concentration inconnue a été titrée (échantillon). Le schéma d'analyse est le suivant :



L'écart relatif entre la concentration échantillon réellement générée et la concentration échantillon calculée après étalonnage du système a été calculé. Les résultats sont synthétisés dans les tableaux 3 à 6 suivants.

LED 241 mA						
	Concentration étalon générée (nmol/mol)	Concentration étalon lue (nmol/mol)	Concentration échantillon lue (nmol/mol)	Concentration échantillon calculée (nmol/mol)	Concentration réelle générée (nmol/mol)	Ecart relatif (%)
	211,9	219,6	205,9		198,1	
	211,6	219,5	205,9		198,1	
	211,6	219,8				
<b>Moyenne</b>	211,7	219,6	205,9	198,5	198,1	0,18

**Tableau 3 : Justesse au point échelle de 200 nmol/mol avec un courant de LED de 241 mA**

LED 1 A						
Concentration étalon générée (nmol/mol)	Concentration étalon lue (nmol/mol)	Concentration échantillon lue (nmol/mol)	Concentration échantillon calculée (nmol/mol)	Concentration réelle générée (nmol/mol)	Ecart relatif (%)	
211,9	188,4	177,6		198,3		
211,9	188,4	177,7		198,3		
211,9	188,4					
<b>Moyenne</b>	211,9	188,4	177,65	199,8	198,3	0,76

**Tableau 4 : Justesse au point échelle de 200 nmol/mol avec un courant de LED de 1 A**

LED 241 mA						
Concentration étalon générée (nmol/mol)	Concentration étalon lue (nmol/mol)	Concentration échantillon lue (nmol/mol)	Concentration échantillon calculée (nmol/mol)	Concentration réelle générée (nmol/mol)	Ecart relatif (%)	
830,5	811,1	789,0		805,9		
830,5	811,2	789,1		806,6		
		790,3		805,9		
<b>Moyenne</b>	830,5	811,2	789,5	808,3	806,25	0,25

**Tableau 5 : Justesse au point échelle de 800 nmol/mol avec un courant de LED de 241 mA**

LED 1 A						
Concentration étalon générée (nmol/mol)	Concentration étalon lue (nmol/mol)	Concentration échantillon lue (nmol/mol)	Concentration échantillon calculée (nmol/mol)	Concentration réelle générée (nmol/mol)	Ecart relatif (%)	
829,7	548,3	538,1		805,1		
830,5	548,1	538,0		805,1		
830,5	548,1					
<b>Moyenne</b>	830,2	548,2	538,05	814,9	805,1	1,2

**Tableau 6 : Justesse au point échelle de 800 nmol/mol avec un courant de LED de 1 A**

Travailler à un courant de LED de 241 mA entraîne une surestimation de la concentration de NO<sub>2</sub> d'environ 0,2 %, que ce soit au point échelle de 200 ou 800 nmol/mol.

Avec un courant de LED de 1A, la surestimation de la concentration est de 0,8 % à 200 nmol/mol et de 1,2 % à 800 nmol/mol. De plus, la concentration étalon lue est très éloignée de la concentration réellement générée au point échelle de 800 nmol/mol.

Ces résultats confirment la non-linéarité du système lorsque la LED fonctionne avec un courant de 1 A dans la mesure où plus la concentration de NO<sub>2</sub> est élevée, plus l'écart de justesse est important, et ce, bien que l'analyseur soit étalonné proche du point échelle.

**Pour assurer une meilleure justesse des résultats quel que soit le point échelle, il est nécessaire de travailler à un courant de LED de 241 mA.**



## 5. RESULTATS DES ESSAIS MENES DANS LA NOUVELLE CONFIGURATION

Les résultats obtenus précédemment au cours de la phase d'optimisation et la caractérisation métrologique du système montrent que de très bons résultats ont été obtenus avec la cellule en téflon ; cependant, une dépendance à la température a été constatée, sans qu'elle puisse être corrigée.

Par conséquent, il a été décidé de réaliser de nouveaux essais avec la cellule en acier inoxydable. En effet, il est préférable d'utiliser une cellule en acier inoxydable, car elle est plus stable mécaniquement ; sa rigidité assure un alignement plus robuste et elle est moins sensible aux variations de température.

Les essais ayant montré que le temps de réponse du système était dépendant du positionnement de l'entrée et de la sortie du gaz de la cellule, et que des variations de température brutales occasionnaient une instabilité sur les mesures, deux actions ont été menées :

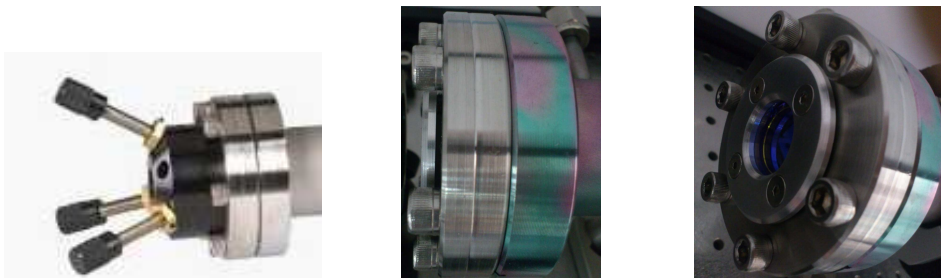
- L'entrée et la sortie du gaz de la cellule en acier inoxydable ont été déplacées afin d'être au plus près des miroirs et ainsi limiter les volumes morts.



**Figure 10** : a) Cellule telle que vendue par le fabricant (à gauche) ; b) Cellule après le déplacement de l'entrée et de la sortie du gaz (à droite)

Les essais sur la stabilité et le temps de réponse ayant été concluants avec la cellule en téflon dès lors que l'entrée et la sortie du gaz ont été rapprochées des miroirs ( $\sim 2$ cm), l'idée était de vérifier que les mêmes résultats étaient obtenus avec la cellule en acier inoxydable.

- De nouveaux supports de miroir moins encombrants et sans système de réglage des miroirs par vis grossières ont été achetés et ont été montés sur la cellule en acier inoxydable.



**Figure 11** : a) Support de miroir vendu par le fabricant avec un système de vis (à gauche) ; b) Nouveau support de miroir de profil (au centre) ; c) Nouveau support de miroir de côté (à droite)

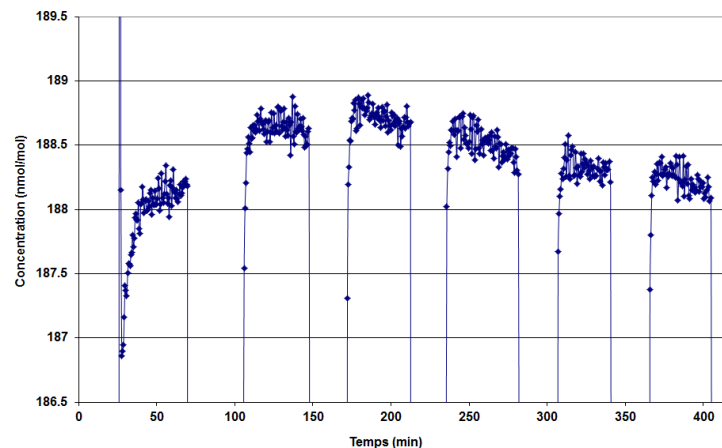
L'intérêt de ces nouveaux supports était double : pouvoir rapprocher de la cellule la lentille en entrée et la lentille en sortie afin d'augmenter la puissance lumineuse reçue par le spectromètre ; limiter le dérèglement des miroirs dû aux variations de température.

Il faut noter que le réglage des miroirs avec ces nouveaux supports est plus complexe qu'avec le système à 3 vis grossières. En effet, les 4 petites vis ont pour fonction originale de maintenir le miroir sur le support ; cependant, dans notre cas, elles sont également utilisées pour aligner les deux miroirs entre eux. Le fait de serrer plus ou moins fort une vis permet de modifier très légèrement l'orientation du miroir, ce qui rend le réglage plus difficile car très sensible.

Une fois l'alignement réalisé, le signal reçu par le spectromètre a atteint un niveau jamais obtenu jusqu'à présent, et ce quelle que soit la cellule utilisée (acier inoxydable ou téflon). Ce résultat n'est pas étonnant dans la mesure où les lentilles sont plus près de la cellule donc cela permet de collecter plus de lumière.

## 5.1 Répétabilité

La répétabilité a de nouveau été évaluée suite à l'évolution de la configuration de la cellule en acier inoxydable. Pour cela, un mélange gazeux de  $\text{NO}_2$  a été généré par perméation pendant presque 7h. Six analyses successives de  $\text{NO}_2$  ont été enregistrées. De l'air zéro a été analysé entre chacune d'elles, et un nouveau background a été enregistré avant chaque nouvelle analyse de  $\text{NO}_2$  afin de corriger les éventuelles dérives du système. Les résultats sont présentés sur la figure suivante.



**Figure 12** : Répétabilité du système à environ 200 nmol/mol après modifications sur la cellule

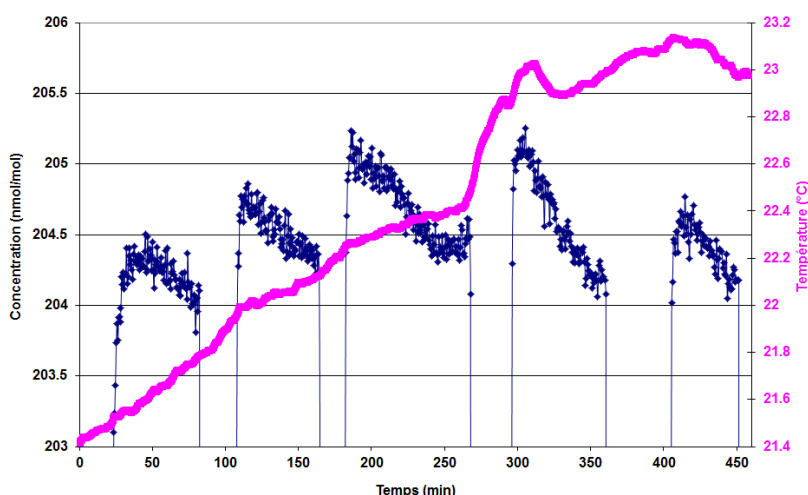
Lors de la première analyse de  $\text{NO}_2$ , un temps de montée de 10 minutes est nécessaire avant que la concentration ne se stabilise autour d'une valeur. Ce phénomène n'étant plus observé lors des cinq autres injections, cela laisse penser à une passivation de la cellule vraisemblablement due aux modifications apportées.

L'écart-type de mesure maximum obtenu lors d'une analyse est de 0,11 nmol/mol et l'écart-type sur la moyenne des six analyses est de 0,23 nmol/mol. Le calcul de la somme quadratique de ces deux écarts-types permet d'estimer la répétabilité de l'analyseur à 0,13 % relatif ( $188,43 \pm 0,26$  nmol/mol ( $k=1$ )).

Ce résultat est quasi équivalent à la répétabilité obtenue lors des essais avec la cellule en téflon montée avec les nouvelles brides de support de miroir (0,1 %). Ainsi, l'amélioration des résultats de stabilité et de temps de réponse est directement liée à la modification de l'entrée et de la sortie du gaz dans la cellule. Cela confirme que la non-stabilité obtenue lors des premiers essais provenait bien de la présence de volumes morts aux deux extrémités de la cellule.

## 5.2 Influence de la température

Bien que les résultats précédents soient très satisfaisants, une dépendance aux variations de température semble avoir été constatée. De nouveaux essais ont alors été réalisés en suivant la température du gaz dans l'enceinte tout au long de l'essai. Un mélange gazeux de  $\text{NO}_2$  a été généré et analysé à plusieurs reprises. De l'azote zéro a été analysé entre chaque injection, et un nouveau background a été enregistré avant chaque nouvelle analyse de  $\text{NO}_2$  afin de corriger les éventuelles dérives du système dues aux variations de la température. Les résultats figurent ci-dessous.



**Figure 13** : Influence de la température sur l'analyse d'un mélange gazeux de  $\text{NO}_2$  à environ 200 nmol/mol

Pendant la durée de l'essai, la température a augmenté d'environ 1,8 °C, de façon relativement linéaire jusqu'à la 250<sup>ème</sup> minute, puis un peu plus brusquement, avant de se stabiliser autour de 23 °C. Lors de chaque analyse, la figure montre que la concentration a tendance à chuter. Les backgrounds réalisés entre chaque analyse permettent de corriger la dérive de la concentration, liée très probablement à la température. L'amplitude de variations de la concentration est plus importante qu'en conditions optimales (environ 1 nmol/mol contre 0,5 nmol/mol normalement) et donc l'écart type de répétabilité est plus important, cependant il reste acceptable grâce aux nouveaux backgrounds effectués. La concentration moyenne et l'écart-type de cet essai sont de  $204,51 \pm 0,37$  nmol/mol ( $k=1$ ) (0,18 % relatif).

Ces essais ont donc permis de mettre en évidence le fait que le système est sensible aux variations de température rapides et que refaire un background lorsque la température a varié corrige en partie les dérives du système. De ce fait, contrairement aux précédents supports de miroir, ceux-là semblent moins sensibles aux variations de température. De plus, il s'avère que le système ne se dérègle pas complètement avec la température et que le phénomène apparait plutôt réversible, ce qui n'était pas le cas avec les anciens supports.

Le déplacement de l'entrée et de la sortie du gaz de la cellule couplé aux nouveaux supports de miroir apporte donc un réel gain en matière de stabilité du système.

Pour s'affranchir des variabilités du signal dues aux variations de température dans l'enceinte, la solution la plus évidente serait de s'orienter vers la thermostatisation du système (système Peltier ou résistance chauffante). Cependant, ceci présentant un coût non négligeable, il a d'abord été choisi de réaliser une meilleure isolation thermique du système. Pour cela, une « cage » renfermant les lentilles, la cellule et la sortie de la fibre vers le détecteur a été fabriquée. Des panneaux isolants de polystyrène expansé de 6 mm ont été glissés dans une structure métallique de telle sorte que l'enceinte soit fermée (Figure 14). Une sonde de température a été positionnée à l'intérieur de l'enceinte afin de permettre une comparaison avec la température du laboratoire.

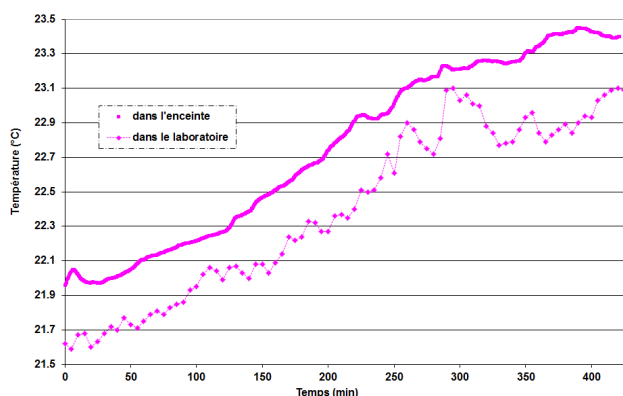


**Figure 14** : Système d'isolation thermique en polystyrène fabriqué autour du système

Ne pas intégrer la LED et le spectromètre dans la « cage » a été un choix délibéré. En effet, ces deux éléments chauffent et le renouvellement d'air frais pour leur permettre un fonctionnement optimal n'aurait pas été possible en étant enfermés dans la « cage ».

### 5.3 Influence de la température après isolation du système

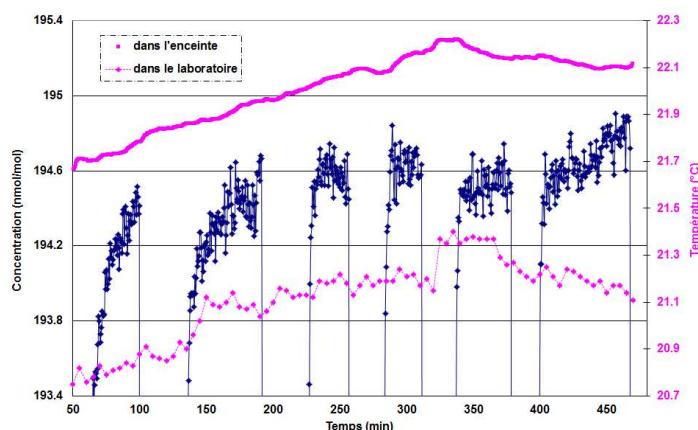
La température à l'intérieur de l'enceinte a été mesurée pendant une journée et comparée à celle relevée dans le laboratoire. Les résultats sont disponibles sur la figure 15 suivante.



**Figure 15** : Comparaison entre la température dans l'enceinte et dans le laboratoire

La température dans l'enceinte (carré fuchsia) est supérieure d'environ 0,4 °C à celle dans le laboratoire (losange pointillés fuchsia) pendant toute la durée de l'essai. De plus, les variations de température dans le laboratoire sont plus marquées que celles dans l'enceinte ; l'isolation thermique permet donc de lisser ces variations. Cependant, l'amplitude de variations de température sur la journée est du même ordre de grandeur que la sonde soit dans l'enceinte ou le laboratoire (environ 1,5 °C). Ce dispositif serait donc efficace dans le cas d'une régulation en sinusoïde dans le laboratoire.

Des essais ont également été réalisés en générant une concentration de NO<sub>2</sub> proche de 200 nmol/mol. Les températures dans l'enceinte et le laboratoire ont été relevées. Les résultats figurent ci-dessous.



**Figure 16** : Répétabilité du système à environ 200 nmol/mol en suivant la température dans l'enceinte et dans le laboratoire

Comme précédemment (figure 15), l'isolation thermique permet un lissage des fluctuations de température du laboratoire et occasionne une température supérieure dans l'enceinte de l'ordre de 1 °C. L'amplitude des variations a atteint environ 0,6 °C, et la hausse de la température a été relativement régulière au cours de la journée. Ces conditions ne sont donc pas critiques pour la mesure du NO<sub>2</sub>. La concentration de NO<sub>2</sub> a été stable sur la journée, environ  $194,5 \pm 0,2$  nmol/mol ( $k=1$ ) soit une répétabilité de 0,1 %. La première analyse et le début de la seconde n'ont pas été prises en compte dans le calcul car l'état d'équilibre n'était pas atteint. Une répétabilité similaire aux essais sans « cage » est donc obtenue. De plus, il semblerait que le système soit sujet à dériver à partir de 40 minutes (dernière analyse). Il convient donc de réaliser un background au maximum toutes les 40 minutes afin de pouvoir également compenser les éventuelles variations de température.

Ces résultats montrent qu'une bonne régulation de la température semble être la clé à une bonne stabilité du système.

## 6. CONCLUSION

---

Les premiers essais réalisés sur la cellule en acier inoxydable présentaient un problème de temps de réponse et de stabilité dû aux volumes morts aux extrémités de la cellule. Ce souci a été corrigé en utilisant une cellule en téflon avec une entrée et une sortie de gaz proches des miroirs.

A partir de cette configuration de cellule, un certain nombre de paramètres ont été estimés afin de caractériser le système et de déterminer les conditions optimales d'analyse. Il a ainsi été établi que :

- Le spectre sera capturé pendant une durée de 100 ms et moyenné 300 fois, soit une durée totale d'intégration de 30 s ;
- Aucun lissage des spectres ne sera réalisé ;
- La cellule sera balayée à un débit compris entre 900 et 1000 mL/min ;
- La pression dans la cellule sera réglée à 970 mbar ;
- Des variations brusques de température perturbent la mesure du NO<sub>2</sub> ;
- Il est préférable d'utiliser pour la régulation du débit du gaz à l'intérieur de la cellule une vanne pointeau et non un régulateur de débit massique ;
- L'analyseur n'est pas linéaire lorsque le courant de la LED est de 1 A ;
- La justesse au point échelle (200 et 800 nmol/mol) est assurée pour un courant de LED de 241 mA.

Néanmoins, il a été décidé de réaliser de nouveaux essais avec la cellule en acier inoxydable. En effet, il est préférable d'utiliser une cellule en acier inoxydable, car elle est plus stable mécaniquement ; sa rigidité assure un alignement plus robuste et elle est moins sensible aux variations de température. La cellule en acier inoxydable a donc été réutilisée en prenant soin de déplacer l'entrée et la sortie du gaz au plus près des miroirs, ainsi qu'en achetant des supports de miroir moins sensibles à la température.

Des essais de répétabilité ont alors été réalisés. La répétabilité ( $k=1$ ) à 200 nmol/mol a été estimée à 0,13 % relatif sur une journée, ce qui est du même ordre de grandeur que ce qui était obtenu avec la cellule en téflon. Les deux cellules (acier inoxydable et téflon) sont donc équivalentes en termes de réponse.

Cependant, la sensibilité à la température est toujours marquée, et ce, malgré la réalisation d'une « cage » à partir de polystyrène expansé de 6 mm renfermant le système (lentille + cellule + sortie de fibre vers détecteur).

## 7. PERSPECTIVES

---

Le système est à présent quasi opérationnel. Le dernier point critique concerne la sensibilité à la température. Il est envisagé de réguler la cellule en température à partir d'un bain thermostaté. Si cela ne s'avère pas suffisant, l'enceinte sera thermostatée.

Des étalonnages de mélanges gazeux de  $\text{NO}_2$  seront réalisés avec l'analyseur optique et l'analyseur par chimiluminescence afin de comparer les résultats obtenus et de valider la nouvelle méthode d'étalonnage du LCSQA-LNE pour le  $\text{NO}_2$ .

Enfin, la méthode d'étalonnage pour la détermination de la concentration d'un mélange gazeux de  $\text{NO}_2$  sera caractérisée en termes d'incertitudes.



---

**direction et secrétariat du LCSQA**

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte  
tél. 03 44 55 64 04 - [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)