



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Maintien des étalons de référence

NOVEMBRE 2013
Convention : 2200784778

*Jérôme Couette, Julien Grenouillet,
Thomas Venault, Fabien Mary,
Fabrice Marioni, Claire Kaiser,
Christophe Sutour, Tatiana Macé*



PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (MEDDE) sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

RESUME

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) utilisés pour titrer les étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

La première partie de l'étude a consisté à faire une ***synthèse des actions menées pour maintenir l'ensemble des étalons de référence*** afin de pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2013.

La deuxième partie a porté sur ***l'amélioration de la méthode de génération des mélanges gazeux de référence de SO₂ par perméation***.

De récents exercices d'intercomparaisons menés au niveau international montrent des différences significatives entre des étalons préparés par méthode gravimétrique (norme ISO 6142) et des étalons préparés par perméation pour le SO₂ (ceci est également valable pour le NO₂) : les raisons des écarts observés n'ont pour l'instant pas pu être expliqués.

Le but de cette étude est donc de réexaminer la méthode de génération des étalons de référence par perméation en reprenant la procédure de pesée des tubes à perméation, en reconsidérant le calcul des débits de perméation et en y associant un nouveau calcul d'incertitude dans l'objectif d'améliorer la justesse des mesures et l'estimation des incertitudes associées.

L'étude menée en 2011 a permis d'établir un bilan critique sur la mise en œuvre actuelle des tubes à perméation comme moyen de génération de mélange gazeux étalon.

Elle montrait que l'amélioration de la détermination du volume des tubes et de la régulation de la température des tubes était indispensable pour réduire les incertitudes sur les concentrations des mélanges gazeux étalons générés. Même si leurs impacts sont moindres, d'autres facteurs d'influence tels que la sortie des tubes pour leur pesée ont été identifiés ; ils devront également être pris en compte dans le calcul d'incertitudes final.

L'étude effectuée en 2012 a porté sur la réalisation d'une bibliographie sur les différents systèmes existants et a conduit à identifier un bain à débordement dont la régulation de température se fait au centième de degré. La mise en œuvre de ce bain à débordement a permis de s'affranchir des variations de température et donc d'utiliser un tube dont la température de fonctionnement nominale est de 21°C : ceci permet de négliger l'impact lié à la sortie du tube nécessaire pour le peser afin de déterminer son taux de perméation. Par conséquent, la justesse du taux de perméation s'en trouve améliorée et les incertitudes associées diminuées.

En parallèle, le LCSQA-LNE a commencé à développer de nouveaux fonds Excel pour optimiser les calculs. Actuellement, le débit de perméation et les incertitudes associées sont calculés dans des fonds de calcul séparés : ceci implique plusieurs saisies de mêmes valeurs et peut donc induire des erreurs. Par conséquent, les nouveaux fonds ont pour but de simplifier le traitement des données pour l'opérateur : en effet, les calculs du taux de perméation et des incertitudes associées seront réalisés automatiquement dans Excel et de façon simultanée, contrairement à ce qui est effectué actuellement.

L'année 2013 a été marquée par la remise en service de la balance à suspension électromagnétique suite aux dysfonctionnements observés en 2012 et au choix d'un tube à perméation ayant un débit stable dans le temps pour pouvoir réaliser en 2014 les essais d'influence de la pression, du débit de balayage et de la température.

La troisième partie a porté sur **le développement d'étalons de référence gravimétriques pour SO₂**

Pour le composé SO₂, le LCSQA-LNE a commencé à développer des étalons de référence dans le cadre de la qualité de l'air dès 1991. A l'époque, le traitement des bouteilles de gaz n'était pas optimisé comme à l'heure actuelle, ce qui dans le cas du composé SO₂ qui est très réactif, avait pour conséquence un manque de stabilité des concentrations au cours du temps (diminution des concentrations en fonction du temps pouvant s'expliquer par exemple par une adsorption du SO₂ sur les parois) : de ce fait, le développement de mélanges gazeux de référence en bouteille par la méthode gravimétrique ne semblait pas adapté au composé SO₂. Pour ces raisons, le LCSQA-LNE s'est basé sur la méthode de la perméation pour générer des mélanges gazeux de référence de SO₂. Toutefois, d'autres laboratoires comme le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre génèrent actuellement ces mélanges gazeux de référence par dilution de mélanges gazeux gravimétriques de SO₂ en bouteille.

Le but de cette étude est donc de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol. Ceci permettra au LCSQA-LNE de disposer d'une seconde méthode de référence qui devrait conduire à des incertitudes plus faibles. De plus, l'avantage de disposer de 2 méthodes de référence est qu'en cas de dysfonctionnements avérés sur l'une des méthodes, il est possible de mettre tout de suite en œuvre la seconde, évitant ainsi les arrêts des étalonnages.

L'étude menée en 2011 avait pour objectif de réaliser des essais en amont de la préparation des mélanges gazeux de gravimétriques de SO₂ dans l'azote. L'élément clé de la fabrication de ces mélanges gazeux gravimétriques est le traitement de la surface interne de la bouteille de gaz avant la fabrication, car il va conditionner la stabilité de la concentration du mélange gazeux fabriqué au cours du temps. Par conséquent, l'étude menée en 2011 a porté sur la mise au point d'une procédure de traitement des bouteilles basée sur la passivation à chaud des bouteilles avec des mélanges gazeux ayant une concentration en SO₂ proche de celle du mélange gazeux gravimétrique que l'on souhaite préparer dans cette bouteille : ce traitement permet une passivation correcte de la bouteille avec peu de relargage du SO₂ et qui semble être stable dans le temps.

Les essais effectués en 2012 ont porté sur la fabrication et la validation des mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol. La première étape a porté sur la préparation de quatre mélanges gazeux de référence de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol par gravimétrie : lors de la fabrication, il a été mis en œuvre la procédure de passivation développée en 2011. La fabrication de ces mélanges gazeux a nécessité la fabrication de 2 mélanges gazeux intermédiaires (à 12000 et 375 µmol/mol). La seconde étape a consisté à valider la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ à 10 µmol/mol dans l'azote en les comparant soit un mélange gazeux de référence du NPL, soit à des mélanges gazeux de référence générés par perméation.

Les résultats montraient un bon accord entre le mélange gazeux du NPL et les quatre mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE ; néanmoins, les écarts observés étaient plus importants pour deux des quatre mélanges gazeux. Par contre, les essais de validation effectués par rapport à des mélanges gazeux de référence générés par perméation conduisaient à des résultats beaucoup plus dispersés, ce qui s'expliquait par une variation du débit de perméation du tube entre 2 pesées mensuelles, par un important facteur de dilution du mélange gazeux de référence entre le débit du mélange gazeux de référence et le débit d'air (ordre de grandeur de 45) et la résolution de l'analyseur.

En 2013, la procédure de fabrication a été de nouveau mise en œuvre pour préparer deux mélanges gazeux de référence de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol par gravimétrie afin de tester la reproductibilité de la méthode de fabrication.

Les six mélanges gazeux (les 4 mélanges gazeux fabriqués en 2012 et les 2 mélanges gazeux préparés en 2013) ont été ensuite analysés pour valider leur fabrication par comparaison à un mélange gazeux de référence à 10 µmol/mol du Laboratoire National de Métrologie anglais (NPL).

Les résultats montrent un bon accord entre le mélange gazeux du NPL et les six mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE, ce qui permet de valider la justesse des mélanges gazeux fabriqués ; néanmoins, les écarts observés sont plus importants pour deux des six mélanges gazeux, ce qui pourrait s'expliquer par le traitement de la bouteille, à savoir la passivation à chaud. En effet, la paroi de la bouteille est susceptible de relarguer une faible quantité de SO₂ après la mise sous vide et juste avant l'introduction du premier constituant pendant la fabrication du mélange gazeux de référence.

Concernant la détermination de la stabilité dans le temps des six mélanges gazeux gravimétriques, les résultats montrent que la dérive globale des concentrations en SO₂ en fonction du temps est après 1,5 an de l'ordre de -0,12% par an.

Ces résultats montrent une faible dérive de la concentration de SO₂ au cours du temps, mais il est probable qu'une incertitude liée à la stabilité dans le temps des mélanges gazeux soit ajoutée à l'incertitude sur la concentration gravimétrique.

En conclusion, l'étude menée de 2011 à 2013 a permis de développer une méthode de préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques robuste et fiable et de confirmer l'efficacité de la méthode de passivation développée en 2011 qui est un élément clé dans la fabrication des mélanges gazeux par gravimétrie.

Les mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ à 10 µmol/mol sont globalement en accord avec un mélange gazeux du NPL et présentent des concentrations qui sont stables sur 1,5 an.

Ces mélanges gazeux pourront donc être utilisés pour réaliser l'étalonnage des mélanges gazeux de SO₂ des AASQA.

La quatrième partie a porté sur ***la détermination de la quantité d'azote dans le monoxyde d'azote (NO) pur utilisé pour fabriquer les mélanges gazeux gravimétriques.***

Pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux NO dans l'azote des AASQA, le LCSQA-LNE fabrique des mélanges gazeux de référence gravimétriques. La concentration molaire de ces mélanges gazeux est déterminée à partir des masses de NO et d'azote injectées dans la bouteille et de la composition des composés purs. Le monoxyde d'azote pur est un composé relativement instable (évolution dans le temps des concentrations des impuretés) et de pureté médiocre (99,9 % annoncée par le producteur) pour une utilisation métrologique. Il est donc nécessaire de réaliser une analyse du NO pur au moment de la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique pour déterminer la quantité des principales impuretés et en connaître la pureté globale.

L'analyse de l'azote dans le composé NO pur gazeux est actuellement réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur TCD, acheté il y a une vingtaine d'années. Ce système étant vieillissant et présentant des dysfonctionnements, il convenait de le remplacer afin d'assurer la continuité de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote.

En 2012, le LCSQA-LNE a réalisé le cahier des charges de l'appareil nécessaire pour effectuer l'analyse de l'azote dans le composé NO pur gazeux et ensuite, s'est équipé d'un chromatographe en phase gazeuse distribué par la société SRA.

En 2013, le LCSQA-LNE a optimisé les conditions opératoires du système analytique, ce qui lui permet à présent de disposer d'un système analytique (chromatographe en phase gazeuse) récent et performant pour l'analyse de l'azote contenu dans le NO pur utilisé ensuite pour fabriquer des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Après avoir amélioré le système initialement livré, la méthode d'analyse chromatographique a été développée et est en cours de validation.

Les travaux vont donc se poursuivre jusqu'en avril 2014 pour :

- ✓ Estimer la linéarité du système analytique. Pour cela des mélanges gazeux étalons d'azote dans l'hélium de concentrations comprises entre 10 µmol/mol et 500 µmol/mol vont être fabriqués,
- ✓ Evaluer la reproductibilité en quantifiant plusieurs fois la concentration d'azote d'une même bouteille de NO pur,

- ✓ Finaliser la procédure et l'estimation de l'incertitude de mesure de la concentration d'azote dans le NO pur.

La cinquième partie a porté sur ***la réalisation d'une étude comparative de débitmètres gazeux en vue du renouvellement des étalons de débit du laboratoire.***

Pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux des AASQA, le LCSQA-LNE dispose de débitmètres gazeux Molbloc/Molbox qui sont des appareils très précis et reproductibles dans le temps. Néanmoins, ce sont des matériels très onéreux, puisque le coût de la centrale d'acquisition et du capteur de débit est d'environ 30 k€. Depuis 10 ans, le LCSQA-LNE s'est équipé d'une vingtaine de ces systèmes, ce qui va impliquer leur renouvellement dans un prochain avenir.

Or, de nouvelles techniques de mesure de débit telles que celle des régulateurs de débit massique équipés de capteurs de type Cmos (Complementary Metal Oxide Semiconductor) pourraient être utilisées, car la bibliographie et des essais réalisés au Laboratoire National de Métrologie suisse (METAS) montrent que ces techniques sont répétables et reproductibles ; de plus, elles sont peu onéreuses (3 k€).

L'objectif de cette étude était donc d'identifier les différents types de débitmètres et régulateurs de débits massiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre des travaux du LCSQA-LNE et de comparer leurs performances métrologiques (répétabilité, justesse, dérive...).

Cette étude a permis de faire le point sur différents modèles de débitmètres disponibles sur le marché et d'en sélectionner deux susceptibles de remplacer les débitmètres gazeux Molbloc/Molbox dans certains cas et d'être utilisés dans le cadre de futures études du LCSQA-LNE :

- ✓ Les débitmètres laminaires Alicat semblent adaptés pour la mesure de débits à pression atmosphérique. Bien que peu d'essais aient été réalisés sur ces débitmètres, leurs performances métrologiques sont satisfaisantes.
- ✓ Les régulateurs de débit massiques de type CMOS : l'évaluation réalisée sur des modèles commercialisés par deux fabricants différents a permis de démontrer que leurs spécifications étaient respectées.

Ces modèles de débitmètres permettent de réaliser des mesures de débit avec une incertitude relative inférieure à 1%. Ce sont des appareils justes et très répétables pour un prix inférieur à 1500 euros.

L'étude de leur dérive au cours du temps sera poursuivie pour disposer d'une meilleure évaluation de cette performance métrologique.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	8
2. OBJECTIF	9
3. MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX	9
3.1. OBJECTIF.....	9
3.2. MAINTIEN DES ETALONS GAZEUX DE REFERENCE GENERES PAR PERMEATION (SO ₂ ET NO ₂).....	9
3.3. MAINTIEN DES ETALONS GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES (NO, CO ET BTEX)	10
3.4. OPERATIONS DE MAINTENANCE COMMUNES A L'ENSEMBLE DES ETALONS DE REFERENCE	11
4. AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE SO₂ PAR PERMEATION	12
4.1. CONTEXTE.....	12
4.2. OBJECTIF.....	12
4.3. RAPPELS GENERAUX SUR LA PERMEATION EN PHASE GAZEUSE	13
4.4. DESCRIPTION DE LA PROCEDURE ACTUELLE DE DETERMINATION DU TAUX DE PERMEATION DU TUBE ...	13
4.5. RAPPELS DES TRAVAUX ANTERIEURS	16
4.6. RESULTATS DES TRAVAUX MENES EN 2013	20
4.7. CONCLUSION	23
4.8. PERSPECTIVES	23
5. DEVELOPPEMENT D'ETALONS GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR SO₂	23
5.1. CONTEXTE.....	23
5.2. OBJECTIF.....	23
5.3. FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO ₂ A 10 µMOL/MOL DANS L'AZOTE	24
5.4. VALIDATION DE LA FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO ₂ A 10 µMOL/MOL DANS L'AZOTE	27
5.5. DETERMINATION DE LA STABILITE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO ₂ DANS LE TEMPS.....	31
5.6. CONCLUSION	32
6. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION D'AZOTE DANS LE COMPOSE NO PUR GAZEUX UTILISE POUR FABRIQUER LES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES	34
6.1. CONTEXTE.....	34
6.2. OBJECTIF.....	34
6.3. DESCRIPTION DU CHROMATOGRAPHE AGILENT 7890A.....	34
6.4. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ANALYSE DE L'AZOTE DANS LE NO PUR	38
6.5. ESSAI DE REPETABILITE A COURT TERME DE L'ANALYSE D'AZOTE DANS LE NO PUR.....	40
6.6. CONCLUSION	41
7. ETUDE COMPARATIVE DE DEBITMETRES GAZEUX EN VUE DU RENOUVELLEMENT DES ETALONS DE DEBIT DU LABORATOIRE	42
7.1. CONTEXTE.....	42
7.2. OBJECTIF.....	42
7.3. MOYENS ACTUELS.....	42
7.4. INVENTAIRE ET SELECTION DES DEBITMETRES DISPONIBLES SUR LE MARCHE	43
7.5. RESULTATS DES ESSAIS EFFECTUES AVEC LES REGULATEURS DE DEBIT MASSIQUE THERMIQUES	45
7.6. RESULTATS DES ESSAIS EFFECTUES AVEC UN DEBITMETRE LAMINAIRE ALICAT.....	53
7.7. CONCLUSION	55

1. CONTEXTE

De par leur nature et du fait de leur émission à proximité du sol, les polluants présents dans l'air ambiant que nous respirons peuvent constituer un risque potentiel pour la santé humaine à l'échelon local mais plus largement à l'échelon régional et global.

L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme est donc devenu une des préoccupations de la population.

Localement, la surveillance de la qualité de l'air est confiée aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui effectuent des mesures dans l'air ambiant : ces résultats de mesure sont ensuite utilisés pour calculer des indicateurs de la qualité de l'air diffusés quotidiennement dans les médias.

Ce dispositif est un outil d'évaluation objective et pertinente de la qualité de l'air qui permet d'informer des situations critiques de pollution, de révéler les mécanismes qui les gouvernent, d'orienter et d'accompagner les actions de réduction.

Toutefois, la pertinence et les performances d'un tel dispositif de surveillance de l'air reposent sur la qualité des informations obtenues qui peut être garantie de façon pérenne en mettant en œuvre les principes de base explicités dans les référentiels d'assurance qualité et en développant des méthodes de mesure impliquant un raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence.

Le principe du raccordement des mesures de qualité de l'air est alors le suivant :

- ✓ Le laboratoire de référence titre les étalons des AASQA en mettant en œuvre ses étalons de référence et délivre une concentration certifiée,
- ✓ Les AASQA étalonnent leurs systèmes d'analyse avec cette concentration certifiée,
- ✓ Les systèmes d'analyse ainsi étalonnés peuvent être ensuite utilisés pour effectuer des mesures dans l'air ambiant.

Cette procédure conduit à un dispositif de mesure étalonné de façon homogène et raccordé à un même étalon de référence sur l'ensemble du territoire français, ce qui garantit la traçabilité des mesures et permet de comparer les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et d'une région à l'autre.

Le LCSQA-LNE étant Laboratoire National de Métrologie, il a été mandaté dès 1991 pour développer les étalons de référence dans le domaine de la qualité de l'air.

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques qui sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

Par contre, pour des composés tels que le NO₂ et le SO₂, le LCSQA-LNE a développé des étalons de référence qui sont des mélanges gazeux de référence générés par perméation et utilisés ensuite pour raccorder les mélanges gazeux des AASQA.

Enfin, le LCSQA-LNE a mis en place des étalons de référence pour l'ozone qui sont des photomètres de référence provenant du laboratoire national de métrologie américain NIST (National Institute of Standards and Technology), utilisés pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

2. OBJECTIF

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) utilisés pour titrer les étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

3. MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

3.1. OBJECTIF

Dans le cadre du maintien et de l'amélioration des étalons de référence, cette étude a pour objectif de faire un point sur les actions mises en œuvre pour maintenir un bon niveau de qualité des étalons de référence.

3.2. MAINTIEN DES ETALONS GAZEUX DE REFERENCE GENERES PAR PERMEATION (SO₂ ET NO₂)

3.2.1. Description des étalons de référence

Les étalons de référence nationaux développés par le LCSQA-LNE pour le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont des tubes à perméation de SO₂ et de NO₂ stockés dans une enceinte thermostatée : leur principe de fonctionnement est basé sur la méthode de perméation en phase gazeuse.

Les tubes à perméation de SO₂ et de NO₂ sont sortis de l'enceinte thermostatée chaque mois et sont pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs débits de perméation.

Le LCSQA-LNE dispose également de 2 tubes à perméation de NO₂ placés chacun dans un système appelé « Balance à suspension électromagnétique », permettant de peser les tubes à perméation en continu.

Des mélanges gazeux de référence de SO₂ et de NO₂ sont générés de façon dynamique en balayant les tubes à perméation avec un gaz de dilution (air ou azote) dont le débit est mesuré de façon très précise avec un débitmètre Molbox/Molbloc : ils sont utilisés pour étalonner les mélanges gazeux "basse concentration" en bouteille des niveaux 2.

3.2.2. Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO₂

En 2004, de nombreux problèmes sont survenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1-2 de SO₂ des niveaux 2 (Cf. Etude intitulée « Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2004).

Après analyse des problèmes rencontrés, il a été décidé de mettre en place une procédure de vérification hebdomadaire du débit des tubes à perméation SO₂ avant leur utilisation pour le raccordement des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2.

Cette procédure consiste à comparer un mélange gazeux généré avec un tube à perméation avec un autre mélange gazeux de référence, qui pour l'instant, est un mélange gazeux généré avec un autre tube à perméation.

3.3. MAINTIEN DES ETALONS GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES (NO, CO ET BTEX)

Chaque année, le LCSQA-LNE prépare des mélanges gazeux de référence "haute concentration" de NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p-xylène) en mettant en œuvre la méthode gravimétrique. Ces mélanges gazeux ont des concentrations allant de quelques $\mu\text{mol/mol}$ à quelques centaines de $\mu\text{mol/mol}$ et sont stables dans le temps.

La préparation de ces mélanges gazeux est ensuite validée en les comparant à d'autres mélanges gazeux de référence gravimétriques (LCSQA-LNE ou autres laboratoires nationaux de métrologie) par voie analytique.

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques "haute concentration" sont utilisés pour réaliser les étalonnages de NO, CO et BTEX prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2013).

Ils sont dilués de façon dynamique avec un gaz de dilution (air ou azote) dont le débit est mesuré de façon très précise avec un débitmètre de précision Molbox/Molbloc pour générer des mélanges gazeux de référence "basse concentration" de NO, de CO et de BTEX qui sont ensuite utilisés pour titrer les mélanges gazeux "basse concentration" en bouteille des niveaux 2.

En 2013, le LCSQA-LNE a préparé 12 mélanges gazeux de référence par gravimétrie (cf. tableau ci-après).

Date	Référence	Concentration gravimétrique	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
28/01/2013	NO/N2 0067	20987 $\mu\text{mol/mol}$	86 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
30/01/2013	NO/N2 0068	490,6 $\mu\text{mol/mol}$	2,1 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
31/01/2013	NO/N2 0069	10,717 $\mu\text{mol/mol}$	0,045 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
30/05/2013	ben/N2 0033	1,9991 $\mu\text{mol/mol}$	0,0084 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
30/05/2013	Tol/N2 0024	2,0580 $\mu\text{mol/mol}$	0,0084 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
24/04/2013	OMP-X/N2 0006	o-xylène : 2,020 $\mu\text{mol/mol}$ m-xylène : 1,975 $\mu\text{mol/mol}$ p-xylène : 1,941 $\mu\text{mol/mol}$	o-xylène : 0,013 $\mu\text{mol/mol}$ m-xylène : 0,012 $\mu\text{mol/mol}$ p-xylène : 0,012 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
24/04/2013	Eben/N2 012	2,016 $\mu\text{mol/mol}$	0,025 $\mu\text{mol/mol}$	Réformé
24/05/2013	BTEX/N2 0017	benzène : 369,7 nmol/mol toluène : 366,5 nmol/mol éthyl-benzène : 355,3 nmol/mol o-xylène : 364,5 nmol/mol m-xylène : 360,5 nmol/mol	benzène : 1,5 nmol/mol toluène : 1,5 nmol/mol o-xylène : 4,3 nmol/mol m-xylène : 2,2 nmol/mol p-xylène : 2,2 nmol/mol	Validé
04/06/2013	OMP-X/N2 0007	o-xylène : 2,061 $\mu\text{mol/mol}$ m-xylène : 2,015 $\mu\text{mol/mol}$ p-xylène : 1,980 $\mu\text{mol/mol}$	o-xylène : 0,013 $\mu\text{mol/mol}$ m-xylène : 0,013 $\mu\text{mol/mol}$ p-xylène : 0,012 $\mu\text{mol/mol}$	Validé

Tableau 1 : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude LCSQA-LNE « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2013

Date	Référence	Concentration gravimétrique	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
05/06/2013	Eben/N2 013	2,041 $\mu\text{mol/mol}$	0,025 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
06/06/2013	Eben/N2 014	2,018 $\mu\text{mol/mol}$	0,025 $\mu\text{mol/mol}$	Validé
03/12/2013	Tol/N2 0025	2,0529 $\mu\text{mol/mol}$	0,0084 $\mu\text{mol/mol}$	Validé

Tableau 1 (suite) : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude LCSQA-LNE « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2013

3.4. OPERATIONS DE MAINTENANCE COMMUNES A L'ENSEMBLE DES ETALONS DE REFERENCE

3.4.1. Etalonnage des matériels mis en œuvre

Dans le cadre du maintien des étalons de référence et conformément à notre accréditation COFRAC, les procédures techniques prévoient l'étalonnage de certains matériels selon une périodicité déterminée.

Quelques exemples sont donnés ci-après :

- ✓ Etalonnage annuel des débitmètres Molbox/Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA,
- ✓ Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- ✓ Etalonnage annuel des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- ✓ Etalonnage annuel du capteur mesurant la pression, la température et l'humidité environnante,
- ✓ Détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NOx tous les 6 mois...

3.4.2. Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés

3.4.2.1. Vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro

Le LCSQA-LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

Comme les spécifications fournies par le fabricant de gaz Air Liquide notamment en CO sont relativement importantes (de l'ordre de 100 nmol/mol), il a été décidé de déterminer précisément les concentrations des impuretés majeures de l'air zéro N57 POL, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau tous les mois.

Les essais consistent à réaliser un spectre infrarouge de l'air zéro à analyser dans un domaine de nombres d'onde compris entre 500 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier.

Ce spectre est ensuite comparé à des spectres de référence des composés CO, CO₂ et H₂O afin de quantifier les concentrations de ces composés dans l'air zéro à analyser.

3.4.2.2. Vérification mensuelle de la qualité de l'azote en bouteille

Le LCSQA-LNE utilise de l'azote en bouteille de pureté 99,9999 % (N60) provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

De même que pour l'air zéro N57 POL en bouteille, la qualité de l'azote N60 en bouteille est vérifiée périodiquement, en mesurant les impuretés majeures, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau.

Le principe est identique à celui décrit au paragraphe 3.4.2.1.

3.4.2.3. Vérification mensuelle de la qualité de l'air comprimé épuré

Le LCSQA-LNE utilise de l'air zéro comprimé épuré pour alimenter les générateurs d'ozone des niveaux 2 lors des étalonnages.

Par conséquent, le LCSQA-LNE a mis en place une procédure de vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro comprimé épuré.

Cette procédure consiste à comparer l'air zéro comprimé épuré à de l'air zéro N57 POL (Air Liquide) en utilisant le photomètre de référence NIST de la façon suivante :

- ✓ Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et dans la voie « Air Zéro »,
- ✓ Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et de l'air N57 POL dans la voie « Air Zéro »,
- ✓ Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air N57 POL dans la voie « Ozone » et de l'air comprimé épuré dans la voie « Air Zéro ».

Dans le cas où un écart entre les différentes concentrations, aux incertitudes près, est constaté, le filtre à particules du photomètre NIST et la cartouche de charbon actif sont mis en cause et changés, si nécessaire.

4. AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE SO₂ PAR PERMEATION

4.1. CONTEXTE

De récents exercices d'intercomparaisons menés au niveau international montrent des différences significatives entre des étalons préparés par méthode gravimétrique (norme ISO 6142) et des étalons préparés par perméation pour le SO₂ (ceci est également valable pour le NO₂) : les raisons des écarts observés n'ont pour l'instant pas pu être expliqués. Par conséquent, il était intéressant d'examiner de nouveau la méthode de génération des étalons de référence par perméation en reprenant la procédure de pesée des tubes à perméation, en évaluant les facteurs d'influence (utilisation d'une balance plus précise, détermination de la pureté du SO₂ pur des tubes à perméation...), en reconsidérant le calcul des débits de perméation et en y associant un nouveau calcul d'incertitude.

4.2. OBJECTIF

Le but de cette étude est la révision de la procédure de pesée des tubes à perméation et de détermination du taux de perméation dans l'objectif d'améliorer la justesse des mesures et l'estimation des incertitudes associées.

4.3. RAPPELS GENERAUX SUR LA PERMEATION EN PHASE GAZEUSE

4.3.1. Schéma

Un tube à perméation est un moyen de générer un mélange gazeux étalon. Le LCSQA-LNE utilise ce moyen pour la génération de gaz de référence pour le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂).

Il est composé d'un réservoir contenant le composé pur en phase liquide et d'une membrane perméable. La membrane a le rôle le plus important, car c'est en fonction de celle-ci que se fait la perméation. En effet, le composé va traverser cette membrane en fonction de la perméabilité du matériau composant la membrane et la température du tube.

Il est placé dans une enceinte (four ou bain) régulée en température et balayée par un flux de gaz pur et sec.

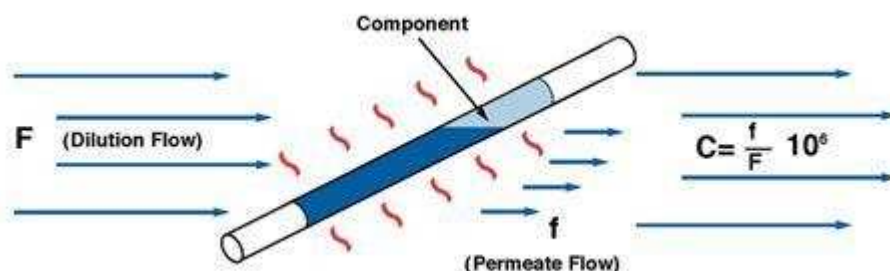


Figure 1 : Schéma d'un tube à perméation

4.3.2. Principe

Actuellement, ces tubes sont placés dans des bancs à perméation régulés en température, et balayés par un gaz pur et sec. Pour déterminer leurs taux de perméation, les tubes SO₂ et NO₂ sont sortis chaque mois du banc et pesés à l'aide d'une balance de précision. Le taux de perméation (ng/min) est déterminé en calculant la perte de masse du tube en fonction du temps. Il est ainsi raccordé aux grandeurs fondamentales masse et temps, ce qui conduit à la formule générale :

$$\text{Taux de perméation} = \frac{\Delta \text{Masse}}{\Delta \text{Temps}}$$

Le taux de perméation est fortement lié à la température, comme le montre la formule suivante :

$$\text{Log}_{\text{Taux1}} = \text{Log}_{\text{Taux0}} + 0,034 * (T1 - T0)$$

Avec :

Taux0 le taux de perméation déterminé par pesée à la température T0
Taux1 le taux de perméation calculé à une température T1

4.4. DESCRIPTION DE LA PROCEDURE ACTUELLE DE DETERMINATION DU TAUX DE PERMEATION DU TUBE

4.4.1. Description du four de perméation

Les fours ou bains à perméation sont schématisés comme ci-après.

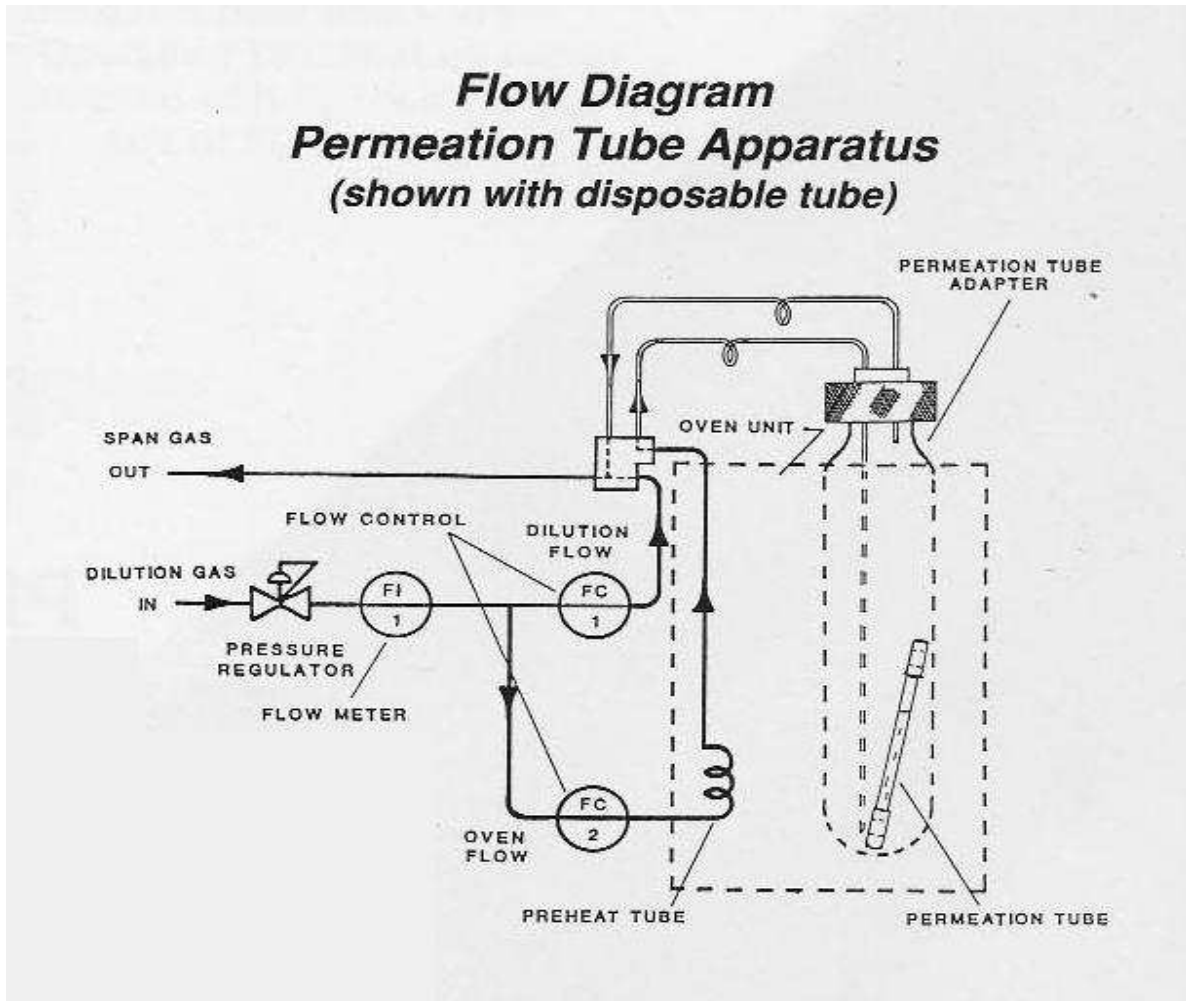


Figure 2 : Exemple d'un système de perméation basé sur l'utilisation d'un four à perméation

Le tube est placé dans une enceinte régulée à une température de 30,0°C dans laquelle circule un flux de gaz de balayage permanent. Un débit de dilution est appliqué lorsque l'on veut générer un mélange gazeux étalon. La concentration générée par le système de perméation et exprimée en nmol/mol est calculée à partir du taux de perméation du tube et du débit d'air de dilution :

$$C_{\text{générée}} = \frac{\text{Taux de perméation}/M}{\text{Débit}/V_n}$$

Avec :

Taux de perméation	le taux de perméation exprimé en ng/min
M	la masse molaire du composé exprimée en g/mol
Débit	le débit de dilution exprimé en NL/min
V _n	le volume aux conditions normales exprimé en mol/l

4.4.2. Description de la procédure de pesée des tubes

Avant la mise en service d'un tube servant aux étalonnages de mélanges gazeux, le volume du tube à perméation est calculé et l'évolution de son débit massique est surveillée pendant deux à quatre mois.

La détermination du débit massique est ensuite réalisée de façon systématique tous les mois ou plus si nécessaire selon la valeur du débit.

A chaque tube est associée une masse étalon définie lors de la mise en service du tube. Elle est choisie de façon à ce que sa masse soit voisine de la masse initiale du tube.

L'opérateur devra utiliser des gants ainsi que des pinces lors des manipulations suivantes :

- Sortir le tube du puits régulé à 30 °C,
- Ouvrir les fenêtres de la balance afin que l'air présent à l'intérieur de la balance soit homogène avec l'air ambiant,
- Laisser le tube à l'air ambiant pendant 30 minutes afin qu'il se stabilise dans les conditions de température et d'humidité ambiantes (21 ± 2 °C et 50 ± 15 % d'humidité relative),
- Fermer les fenêtres de la balance,
- Réaliser un ajustage interne de la balance,
- Tarer la balance,
- Poser la masse étalon sur le plateau de la balance,
- Après stabilisation de l'afficheur, relever la valeur de la masse étalon : M_{E1} ,
- Retirer la masse étalon du plateau de la balance,
- Vérifier que la lecture sur l'affichage de la balance revienne à zéro,
- Poser le tube à perméation sur le plateau de la balance,
- Après stabilisation de l'afficheur, relever sa valeur M_{T1} ,
- Enlever le tube du plateau de la balance,
- Saisir la date et l'heure,
- Relever les valeurs de la pression P (mbar), de la température T (°C) et de l'humidité relative de l'air H (%),
- Vérifier que la lecture sur l'affichage de la balance revienne à zéro,
- Poser le tube à perméation sur le plateau de la balance,
- Après stabilisation de l'afficheur, relever sa valeur M_{T2} ,
- Enlever le tube du plateau de la balance,
- Vérifier que la lecture sur l'affichage de la balance revienne à zéro,
- Poser la masse étalon sur le plateau de la balance,
- Après stabilisation de l'afficheur, relever la valeur de la masse étalon : M_{E2} ,
- Retirer la masse étalon du plateau de la balance,
- Remettre le tube dans le puits régulé à 30°C.

4.4.3. Détermination du taux de perméation

4.4.3.1 Volume du tube

La détermination du volume du tube se fait par mesure des longueurs et diamètres du tube ; ces mesures sont réalisées avec un pied à coulisse.

Il est nécessaire de connaître le volume du tube, car il intervient dans la correction de la masse du tube, liée à la poussée de l'air exercée sur celui-ci.

4.4.3.2 Masse volumique de l'air

Pour déterminer la masse corrigée du tube, il est nécessaire de calculer la masse volumique de l'air pour faire une correction due à la poussée de l'air exercée sur le volume du tube.

Pour cela, le LCSQA-LNE utilise un thermo-hygromètre et un capteur de pression de référence étalonnés et avec les données, calcule la masse volumique de l'air selon la formule issue de la recommandation internationale OIML R 111-1 de 2004.

4.4.3.3 Pesée du tube et correction de masse

La pesée des tubes (de type ABBA) est présentée dans le paragraphe 4.4.2. La correction de la masse est effectuée d'après la formule :

$$M_T = \left[\left(M_E + \frac{(M_{T1} + M_{T2}) - (M_{E1} + M_{E2})}{2} \right) \times \left(1 - \frac{\rho_{air}}{8000} \right) \right] + V \times \rho_{air}$$

Avec : M_T	Masse corrigée du tube (kg)
M_E	Masse de la masse étalon (cf. certificat d'étalonnage) (kg)
M_{T1}	Masse mesurée du tube, lors du 1 ^{er} essai (kg)
M_{T2}	Masse mesurée du tube, lors du 2 ^{ème} essai (kg)
M_{E1}	Masse mesurée de la masse étalon, lors du 1 ^{er} essai (kg)
M_{E2}	Masse mesurée de la masse étalon, lors du 2 ^{ème} essai (kg)
ρ_{air}	Masse volumique de l'air (kg/m ³)
V	Volume du tube (m ³)

4.4.3.4 Taux de perméation du tube

Le taux de perméation pour les tubes placés dans des fours ou des bains est déterminé à partir de trois pesées consécutives (trois mois). Le calcul de ce taux de perméation est présenté ci-après.

$$D_T = a = \frac{3 \times (M_{T1}J_1 + M_{T2}J_2 + M_{T3}J_3) - (J_1 + J_2 + J_3)(M_{T1} + M_{T2} + M_{T3})}{3 \times (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2) - (J_1 + J_2 + J_3)^2}$$

Avec : M_{T1}	Masse corrigée à la date J_1
M_{T2}	Masse corrigée à la date J_2
M_{T3}	Masse corrigée à la date J_3
J_1	Date 1 (jour/mois/année heure d'hiver:minutes)
J_2	Date 2
J_3	Date 3

4.5. RAPPELS DES TRAVAUX ANTERIEURS

Le bilan des incertitudes sur la détermination actuelle du taux de perméation est décrit dans le rapport « Maintien des étalons de référence » de 2011 et a permis d'évaluer les poids des incertitudes de chaque variable qui sont indiqués dans le tableau ci-après.

Nom	Variable	Type de loi	Poids de chaque incertitude
Taux de perméation	Masse corrigée 1	Personnalisé	50,68 %
	Masse corrigée 2	Personnalisé	0,00 %
	Masse corrigée 3	Personnalisé	49,32 %
	Temps 1	Personnalisé	0,00 %
	Temps 2	Personnalisé	0,00 %
	Temps 3	Personnalisé	0,00 %
Masse corrigée du tube	Masse étalon	Personnalisé	29,21 %
	Pesée 1 du tube	Personnalisé	11,41 %
	Pesée 2 du tube	Personnalisé	11,41 %
	Pesée 1 de l'étalon	Personnalisé	11,41 %
	Pesée 2 de l'étalon	Personnalisé	11,41 %
	Masse volumique de l'air	Personnalisé	0,95 %
	Volume du tube	Personnalisé	24,21 %
Masse volumique de l'air	Température	Personnalisé	91,58 %
	Pression	Personnalisé	6,77 %
	Hygrométrie	Personnalisé	1,65 %
Volume du tube	Diamètre	Uniforme	99,85 %
	Longueur	Uniforme	0,15 %

Tableau 2 : Récapitulatif du poids de chaque incertitude avant modification des calculs

Des essais menés sur la stabilité de la température des enceintes dans lesquelles sont placés les tubes ont montré que pour maîtriser des température de 21 ou 30°C, l'utilisation de bains à débordement cryothermostatés était le meilleur moyen quelque soit la température ambiante du laboratoire (cf. figure ci-après).

Température dans le puits du bain à débordement comparée à la température du laboratoire sur la période du 01 aout au 5 aout

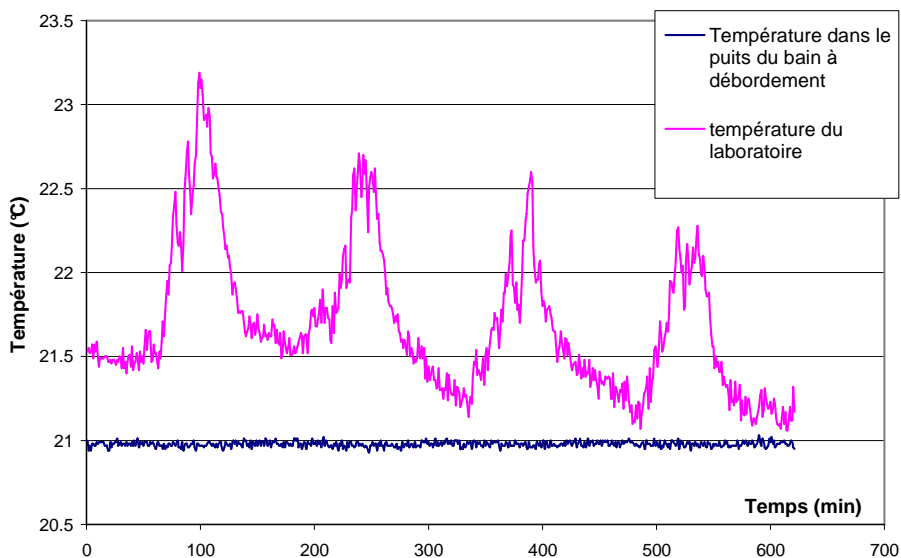


Figure 3 : Stabilité de la température du bain à débordement

Au vu des résultats obtenus, le bain à débordement a été retenu pour disposer d'une meilleure régulation de la température quelque soit les conditions ambiantes du laboratoire.

Les caractéristiques de ce bain à débordement sont les suivantes.

Données techniques JULABO FK31-SL Thermostat de calibration	
Domaines de température	-30 à 200 °C
Régulation de température	ICC
Constance de la température	±0.005 °C
Affichage	VFD + LCD
Précision de l'affichage	0.01 °C
Régulateur programmable	vorhanden
Puissance calorifique	2000 W
Fluide réfrigérant	R134a
Caractéristiques de la pompe	Foulante: 0,7 bar Aspirante: 0,4 bar Débit: 22-26 l/min
Prise digitale	RS232, optional Profibus
Prise pour connexion de sonde Pt100 externe	disponible
Ouverture du bain /Profondeur du bain (L x l x P)	Ø = 12 / 31 cm
Volume de remplissage	24 Litres
Dimensions (L x P x H)	32 x 45 x 91 cm
Poids	51 kg
Température environnante	5 à 40 °C
Classe de sécurité selon DIN 12876-1	3 (FL)

Des essais sur l'environnement des tubes à perméation ont également été effectués, à savoir l'influence de la pression régulée au niveau du puits dans lequel se situe le tube à perméation ainsi que l'influence du débit de balayage dans ces puits.

Un essai à court terme réalisé en 2011 n'avait pas montré de variation significative du taux de perméation en fonction de la pression appliquée comme le montre le tableau ci-après.

Pression dans le puits (mbars)	Débit (ml/min)	Moyenne (nmol/mol)	Ecart-type (nmol/mol)	Taux de perméation calculés (ng/min)	Taux de perméation moyen calculé
1100	1460	201,65	0,21	841,5	840,5 ng/min
1070	1461	201,40	0,15	841	
1040	1463	201,59	0,21	843	
1014	1463	201,41	0,18	842,2	
1013	1464	200,96	0,20	841	
1040	1464	200,65	0,37	839,6	
1070	1464	200,37	0,20	838,5	
1100	1464	200,14	0,19	837,5	

Tableau 3 : Influence de la pression appliquée au niveau du puits du four

Ce tableau montre une variation des taux de perméation de 0,65% autour du taux de perméation moyen calculé sur du court terme, ce qui n'est pas significatif au vu des incertitudes de mesure.

De même, les essais menés pour déterminer l'influence du débit de balayage sur la concentration générée par perméation n'ont pas permis de mettre en évidence une corrélation entre le débit de balayage du tube et la concentration générée (cf. tableau ci-après).

Débit de balayage du puits (mbars)	Débit (ml/min)	Moyenne (nmol/mol)	Ecart-type (nmol/mol)	Taux de perméation calculés (ng/min)	Taux de perméation moyen calculé
30	1460	202,58	0,18	845,4	844,8ng/min
50	1460	202,25	0,30	844	
75	1460	203,25	0,19	848,2	
100	1460	202,44	0,17	844,8	
100	1460	202,93	0,33	846,8	
75	1460	202,24	0,17	844	
50	1460	202,00	0,20	843	
30	1460	201,29	0,57	842,5	

Tableau 4 : Influence du débit de balayage dans le puits du four

Des essais devaient être également réalisés avec une balance à suspension magnétique utilisée pour peser les tubes à perméation sans les sortir de leur milieu (cf. figure ci-après).

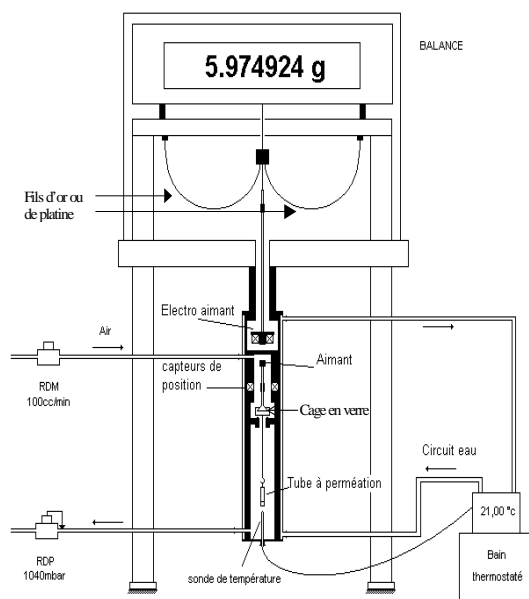


Figure 4 : Schéma descriptif d'une balance à suspension électromagnétique

En juillet 2012, un problème électrique est survenu au laboratoire entraînant des dysfonctionnements de cette balance :

- ✓ Le moteur permettant le déplacement des masses étalons et de compensation est resté bloqué ;
- ✓ Le bloc d'affichage de la balance a été endommagé ; en effet, il était impossible d'éteindre et de rallumer la balance, l'accès aux différents menus étant indisponible.

La balance à suspension électromagnétique a donc été réexpédiée en août 2012 au fabricant Rubotherm pour réparation et solutionner les différents dysfonctionnements constatés. La société Rubotherm étant en plein déménagement, la réparation a été reportée au mois d'octobre 2012.

En octobre 2012, l'ensemble du système a été testé et il a été conclu que le problème provenait de la balance elle-même. Cette balance a été renvoyée par la société Rubotherm à la société Sartorius pour réparation du boîtier électronique.

L'indisponibilité de cette balance a eu pour conséquence de retarder cette étude, car des essais auraient dû être effectués au moyen de cette balance à suspension électromagnétique pour évaluer l'impact des facteurs d'influence.

4.6. RESULTATS DES TRAVAUX MENES EN 2013

4.6.1. Caractérisation de la balance à suspension magnétique après réparation

Le 4 mars 2013, nous avons réceptionné la balance à suspension magnétique après son renvoi par la société Rubotherm. Les 5 et 6 mars ont été consacrés au montage de la balance.

Puis, des essais sur une masse fixe ont été réalisés afin de vérifier le bon fonctionnement de la balance.

Les résultats des pesées de cette masse fixe sont résumés dans le tableau ci-après avec une détermination faite sur 3 jours différents. Le balayage de la cellule était de 100 ml/min avec une consigne de régulation de pression de 1100 mbars à 21 °C.

Date	Perte de masse (ng/min)	Incertitude (ng/min)
28/03/2013	-0,96	0,05
03/04/2013	-0,12	0,04
08/04/2013	0,09	0,05
17/04/2013	-0,3	0,04

Tableau 5 : Résultats des pesées d'une masse fixe avec la balance à suspension électromagnétique

Le premier essai conduisait à un écart un peu élevé (de l'ordre de 1 ng/min) pouvant s'expliquer par un mauvais positionnement de la masse fixe sur la balance à suspension électromagnétique.

Après optimisation de la position de la masse fixe, les 3 pesées successives réalisées ensuite conduisaient à des écarts inférieurs à 0,5 ng/min, ce qui était satisfaisant pour notre application.

4.6.2. Mise en œuvre de la balance à suspension magnétique avec le tube à perméation de SO₂ référencé TUB 0079

Grâce aux résultats satisfaisants obtenus précédemment, la balance à suspension électromagnétique a été mise en œuvre avec un tube à perméation de SO₂ référencé TUB 0079 afin de le caractériser et d'évaluer la stabilité de son taux de perméation au cours du temps.

Le suivi des taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0079) de mai à juillet 2013 est représenté sur le graphique ci-après.

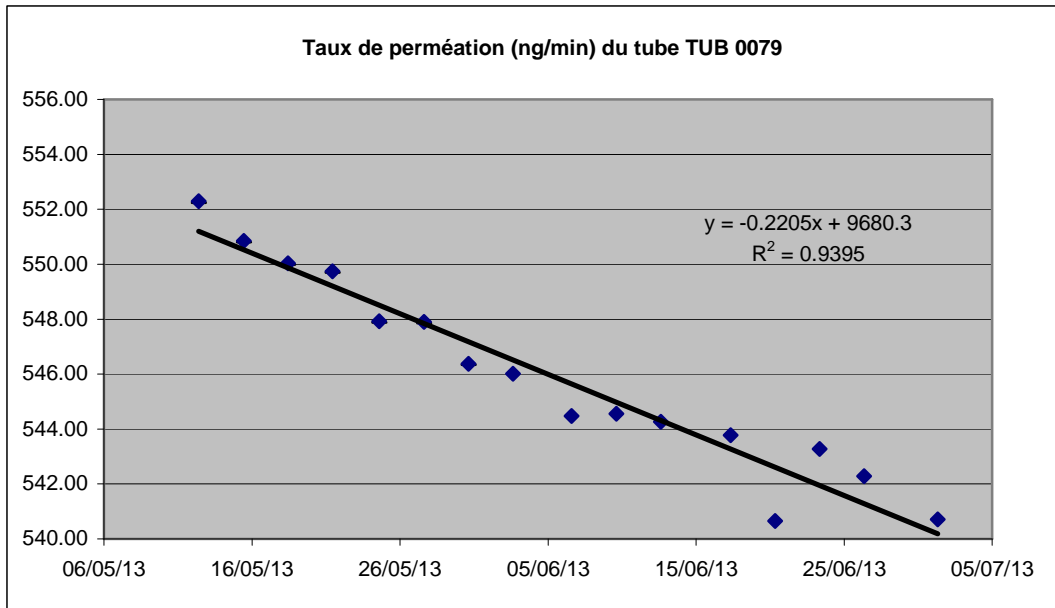


Figure 5 : Evolution du taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0079) sur 2 mois de mai à juillet 2013

La stabilité du taux de perméation de ce tube n'était pas suffisamment satisfaisante pour pouvoir débiter les essais sur les différents facteurs d'influence, puisque l'on constatait une décroissance du taux de perméation d'environ 12 ng/min sur 2 mois.

Par conséquent, il a été décidé de soumettre le tube de SO₂ (TUB 0079) à une température de 40°C pendant 9 jours afin d'améliorer sa stabilité. Après cette exposition à 40°C pendant 9 jours, la stabilité au cours du temps du taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0079) a été de nouveau évaluée pendant 2,5 mois de juillet à fin septembre 2013. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure ci-après.

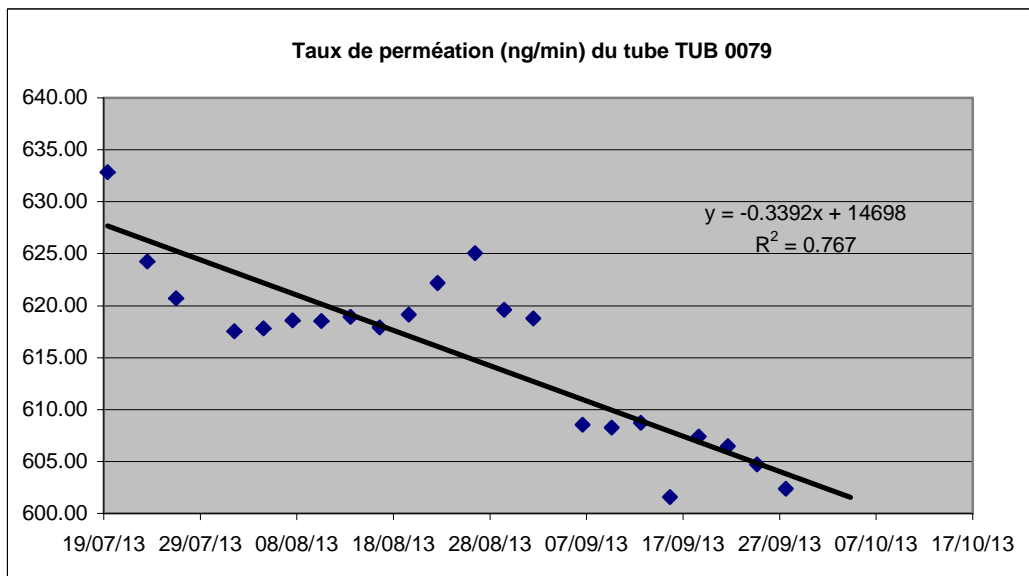


Figure 6 : Evolution du taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0079) après exposition à 40°C pendant 9 jours

Les résultats montraient qu'après exposition à 40°C pendant 9 jours, le taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0079) était plus important (environ 625 ng/min après exposition à 40 °C contre environ 540 ng/min avant exposition à 40°C), ceci pouvant s'expliquer par une modification de la membrane de perméation.

De plus, le taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0079) était resté relativement stable de mi-juillet 2013 à fin août 2013, puis il s'est mis à diminuer au cours du temps jusque fin septembre 2013.

Par conséquent, compte-tenu des résultats obtenus montrant globalement une décroissance du taux de perméation au cours du temps d'environ 30 ng/min sur 2,5 mois, il a été décidé que ce tube à perméation référencé TUB 0029 ne pouvait pas être utilisé pour réaliser les différents essais programmés.

4.6.3. Mise en œuvre de la balance à suspension magnétique avec le tube à perméation de SO₂ référencé TUB 0100

Il a donc été décidé d'utiliser un nouveau tube à perméation TUB 0100 et de suivre l'évolution de son taux de perméation au cours du temps.

Les résultats sont représentés sur la figure ci-après.

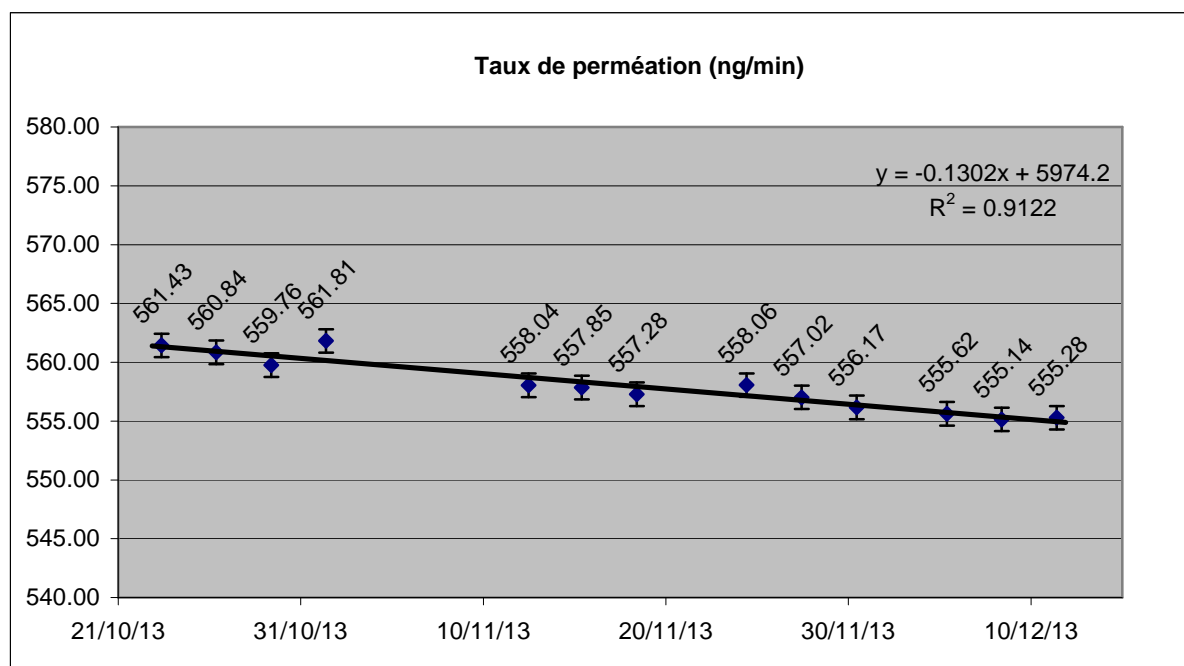


Figure 7 : Evolution du taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0100)

Les résultats montrent qu'avec le tube à perméation référencé TUB 0100, la décroissance du taux de perméation est d'environ 6 ng/min sur 1,5 mois, ce qui est bien inférieur à la décroissance du taux de perméation du tube référencé TUB 0079 (environ 12 ng/min sur 2 mois avant exposition à 40°C pendant 9 jours et 30 ng/min sur 2,5 mois après exposition).

Ces performances métrologiques correspondant à notre cahier des charges, il pourra donc être utilisé pour réaliser les essais d'influence.

4.7. CONCLUSION

L'année 2013 a été marquée par la remise en service de la balance à suspension électromagnétique suite aux dysfonctionnements observés en 2012 et au choix d'un tube à perméation ayant un débit stable dans le temps pour réaliser les essais d'influence de la pression, du débit de balayage et de la température sur le débit à perméation.

4.8. PERSPECTIVES

En 2014, les essais d'influence de la pression, du débit de balayage et de la température seront effectués avec le tube à perméation TUB 0100 sélectionné en 2013.

Une feuille Excel servant à calculer les taux de perméation sera également validée : celle-ci inclura dans le calcul, le temps de sortie du tube et la différence de masse entre celle perdue pendant la sortie du tube et celle que celui-ci aurait perdue s'il était resté dans son environnement. Ceci est valable pour les tubes dont la température nominale de fonctionnement est différente de la température du laboratoire ($21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$). Par conséquent, il faudra estimer la perte de masse due à la sortie du tube lors de chaque mise en service d'un de ces tubes dont la température de fonctionnement est supérieure à celle du laboratoire.

5. DEVELOPPEMENT D'ETALONS GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR SO₂

5.1. CONTEXTE

Pour générer les mélanges gazeux de référence, plusieurs méthodes peuvent être utilisées : la dilution dynamique de mélanges gazeux de référence préparés par gravimétrie, la méthode de perméation... Le LCSQA-LNE a commencé à développer des étalons de référence dans le cadre de la qualité de l'air dès 1991. A l'époque, le traitement des bouteilles de gaz n'était pas optimisé comme à l'heure actuelle, ce qui dans le cas du composé SO₂ qui est très réactif, avait pour conséquence un manque de stabilité des concentrations au cours du temps (diminution des concentrations en fonction du temps pouvant s'expliquer par exemple par une adsorption du SO₂ sur les parois) : de ce fait, le développement de mélanges gazeux de référence en bouteille par la méthode gravimétrique ne semblait pas adapté au composé SO₂. Pour ces raisons, le LCSQA-LNE s'est basé sur la méthode de la perméation pour générer des mélanges gazeux de référence de SO₂.

Toutefois, d'autres laboratoires comme le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre génèrent actuellement ces mélanges gazeux de référence par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ en bouteille.

5.2. OBJECTIF

Le but de cette étude est donc de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ de l'ordre de 10 $\mu\text{mol/mol}$ destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol .

Ceci permettra au LCSQA-LNE de disposer d'une seconde méthode de référence qui devrait conduire à des incertitudes plus faibles.

De plus, l'avantage de disposer de 2 méthodes de référence est qu'en cas de dysfonctionnements avérés sur l'une des méthodes, il est possible de mettre tout de suite en œuvre la seconde, évitant ainsi les arrêts des étalonnages.

5.3 FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO₂ A 10 µMOL/MOL DANS L'AZOTE

5.3.1 Principe

La fabrication des mélanges gazeux de référence par gravimétrie est un compromis entre les éléments suivants :

- La masse minimale du premier constituant à introduire dans la bouteille de gaz pour respecter la gamme de pesée du comparateur ;
- La masse maximale du premier constituant à mettre dans la bouteille de gaz pour ne pas être limité par la pression maximum d'introduction du second constituant (140 bars environ) ;
- Le nombre de mélanges gazeux intermédiaires qu'il convient de limiter pour réduire l'incertitude de fabrication sur la concentration en SO₂ du mélange gazeux de référence final.

Dans le cas présent, les mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol ne peuvent pas être fabriqués directement à partir du SO₂ pur, car la masse en SO₂ pur serait trop faible pour pouvoir être pesée avec le comparateur de masse Mettler.

Par conséquent, leur fabrication nécessite 3 étapes :

- Fabrication d'un mélange gazeux intermédiaire en SO₂ dans l'azote à environ 12000 µmol/mol ;
- Fabrication d'un mélange gazeux intermédiaire en SO₂ dans l'azote à environ 375 µmol/mol ;
- Fabrication du mélange gazeux de référence à environ 10 µmol/mol en SO₂ dans l'azote.

Les mélanges gazeux intermédiaires en SO₂ dans l'azote doivent être utilisés rapidement pour la fabrication du mélange gazeux de référence à 10 µmol/mol, car leur stabilité dans le temps n'a pas été évaluée.

Ce processus est schématisé sur la figure ci-après.

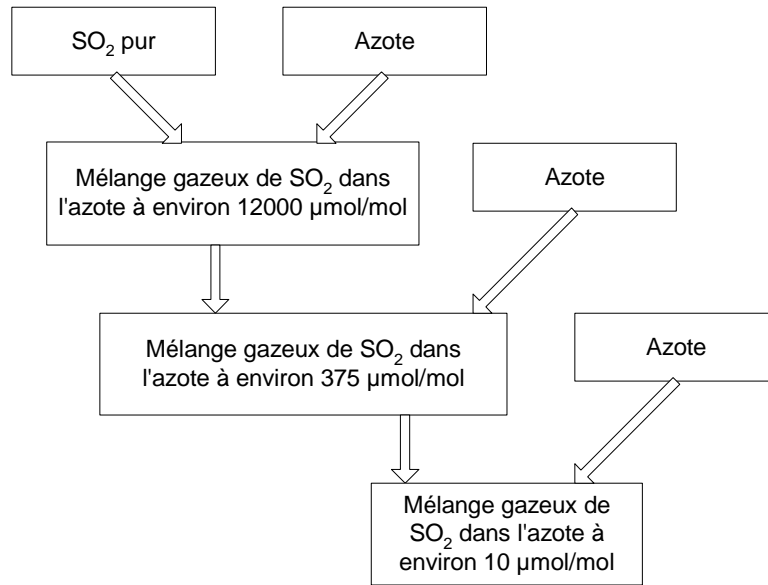


Figure 8 : Schéma de principe de fabrication des mélanges gazeux de référence de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol par gravimétrie

5.3.2 Résumé des mélanges gazeux de SO₂ préparés en 2012

Après optimisation de la méthode de fabrication, il a été préparé des mélanges gazeux intermédiaires et quatre mélanges gazeux finaux à 10 µmol/mol de SO₂ dans l'azote en 2012 (cf. figure ci-après).

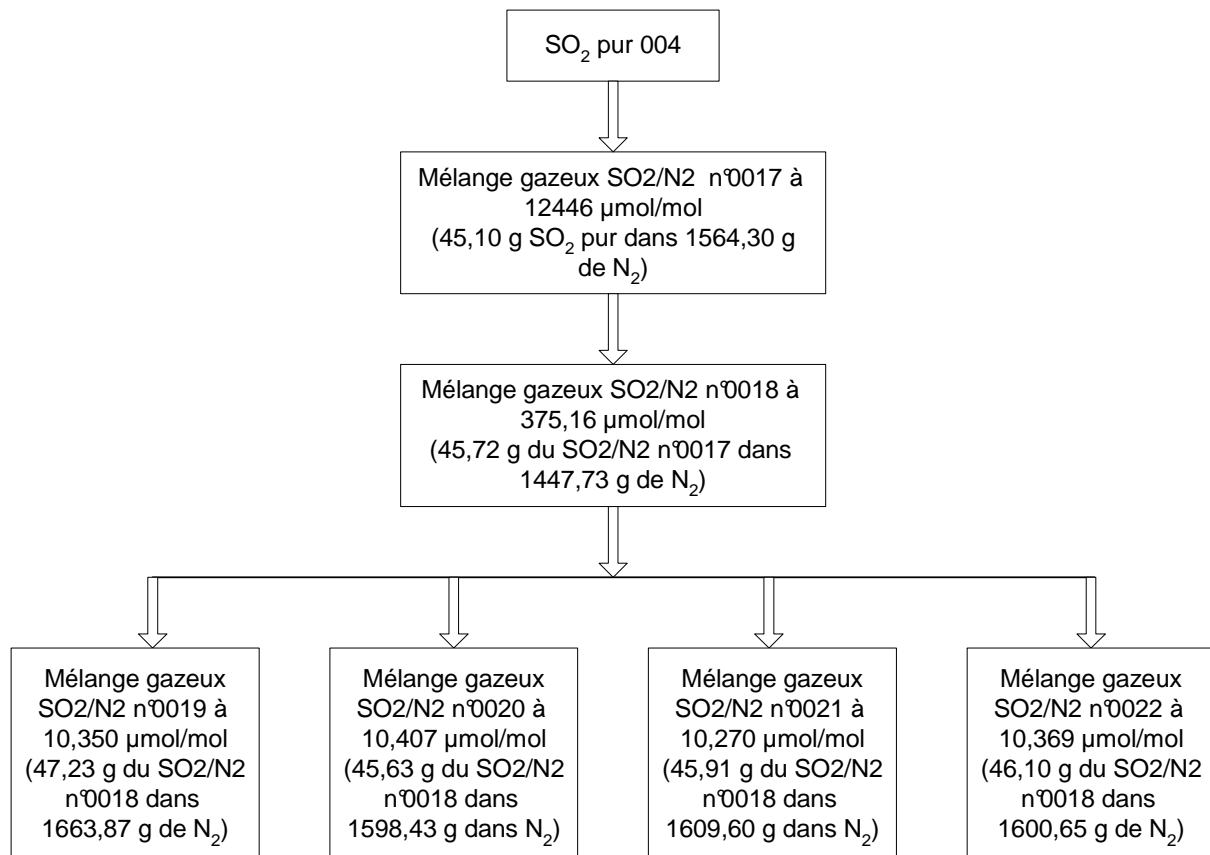


Figure 9 : Résumé des mélanges gazeux fabriqués par gravimétrie par le LCSQA-LNE en 2012

5.3.3 Résumé des mélanges gazeux préparés en 2013

Pour confirmer le mode opératoire, il a été décidé de fabriquer de nouveaux mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol.

Le mélange gazeux à 375,16 µmol/mol de SO₂ (SO₂/N₂ n°0018) préparé en 2012 a été de nouveau analysé, un an après sa fabrication, par dilution dynamique du mélange gazeux et comparaison avec un mélange gazeux du NPL à 10 µmol/mol. Pour ce mélange gazeux, il a été déterminé une concentration analytique de 375,3 ± 4,1 µmol/mol.

Ces résultats ont permis de montrer que les concentrations gravimétrique et analytique du mélange gazeux à 375,16 µmol/mol de SO₂ (SO₂/N₂ n°0018) n'étaient pas significativement différentes, un an après sa fabrication.

Par conséquent, ce mélange gazeux à 375 µmol/mol de SO₂ est stable au cours du temps (12 mois).

Ce mélange gazeux a donc été utilisé en 2013 pour fabriquer deux nouveaux mélanges gazeux de SO₂ (SO₂/N₂ 0023 et SO₂/N₂ 0024) (cf. figure ci-après).

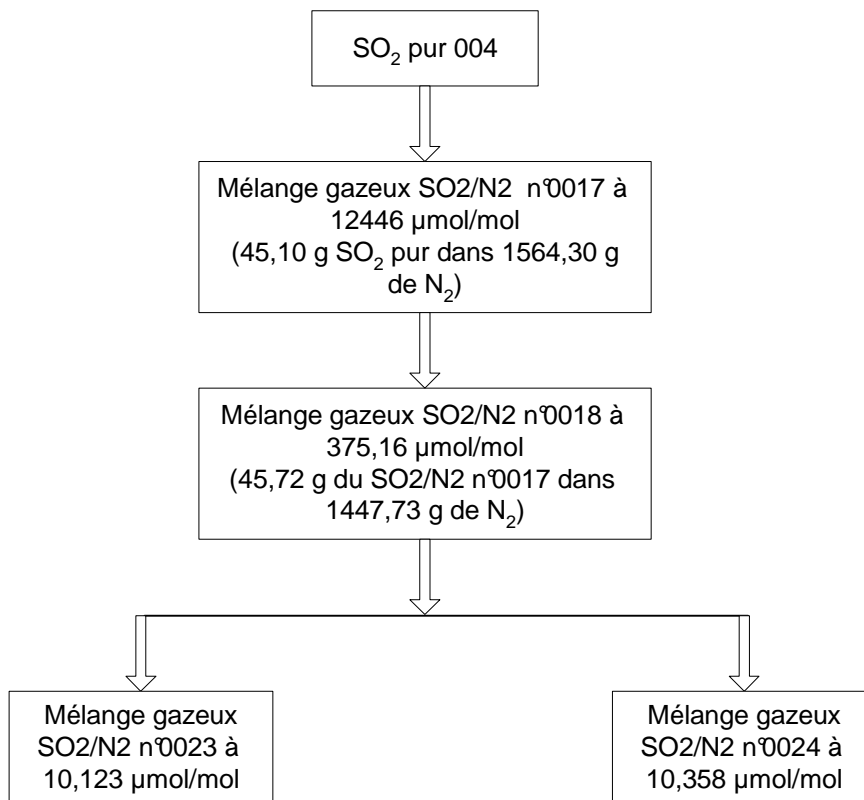


Figure 10 : Résumé des mélanges gazeux fabriqués par gravimétrie par le LCSQA-LNE en 2013

5.4 VALIDATION DE LA FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO₂ A 10 µMOL/MOL DANS L'AZOTE

5.4.1 Principe

La fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ à 10 µmol/mol dans l'azote doit être ensuite validée en déterminant la concentration en SO₂ par analyse physico-chimique des mélanges gazeux et en la comparant aux concentrations gravimétriques.

5.4.2 Etalonnage des mélanges gazeux préparés par comparaison à un mélange gazeux de référence à 10 µmol/mol du NPL

La méthode consiste à comparer directement les mélanges gazeux à 10 µmol/mol préparés par gravimétrie à un mélange gazeux de référence à 10 µmol/mol du Laboratoire National de Métrologie anglais (NPL).

Matériel utilisé :

- L'analyseur 43C de SO₂ (TEI) pour comparer la concentration molaire des mélanges gazeux ;
- Un mélange gazeux de référence du NPL à 10,00 µmol/mol de SO₂ dans l'azote.

5.4.3 Résultats d'analyse des mélanges gazeux de référence préparés par gravimétrie

5.4.3.1 Résultats d'analyse des mélanges gazeux de SO₂ préparés en 2012

Les résultats analytiques obtenus pour les 4 mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol préparés en 2012 sont reportés sur les figures ci-après.

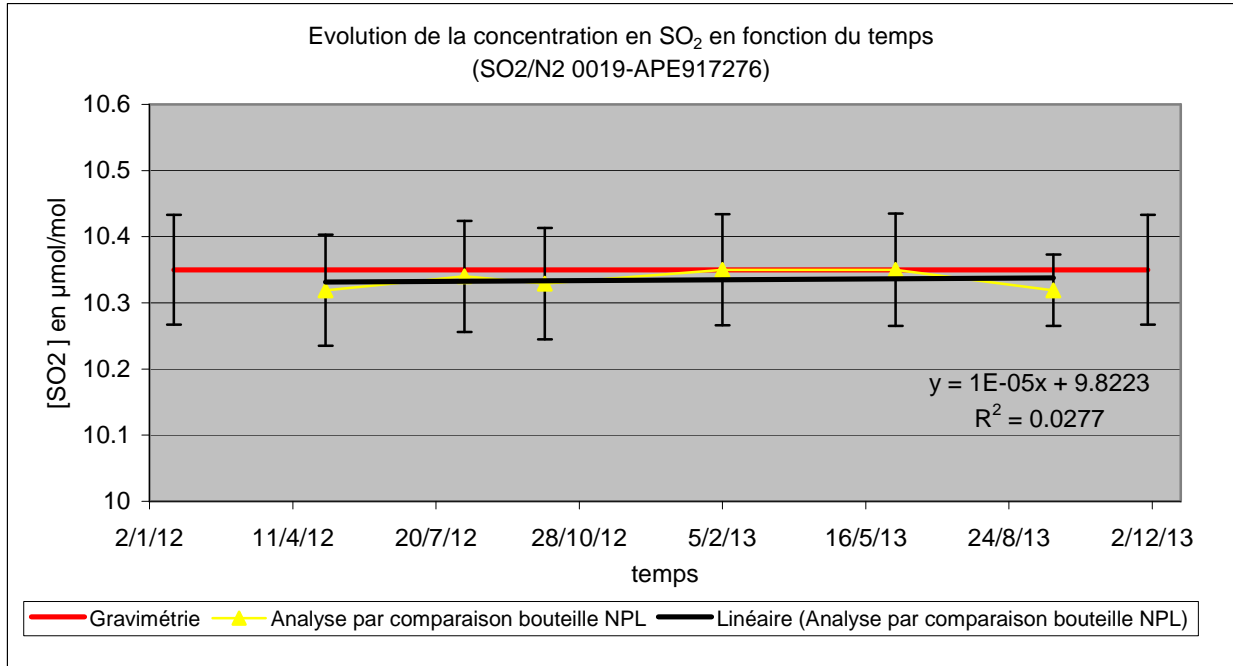


Figure 11 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps (SO₂/N₂ n°0019-APE917276)

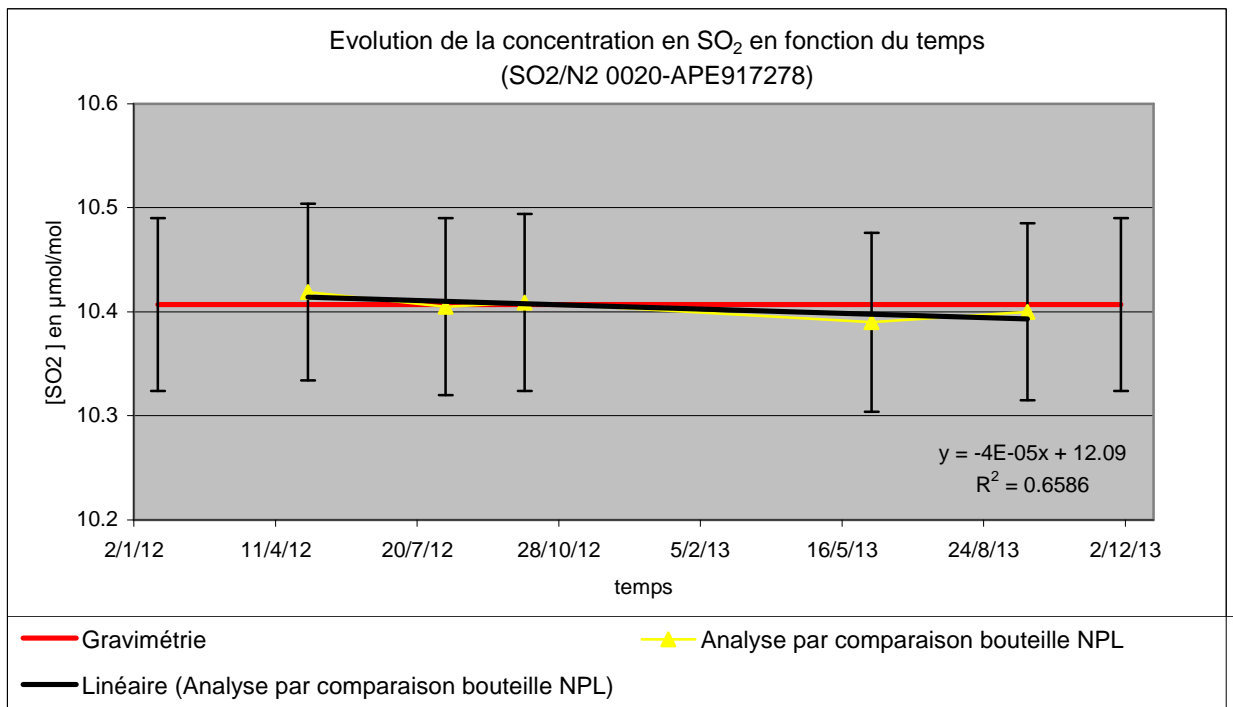


Figure 12 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps (SO₂/N₂ n°0020-APE917278)

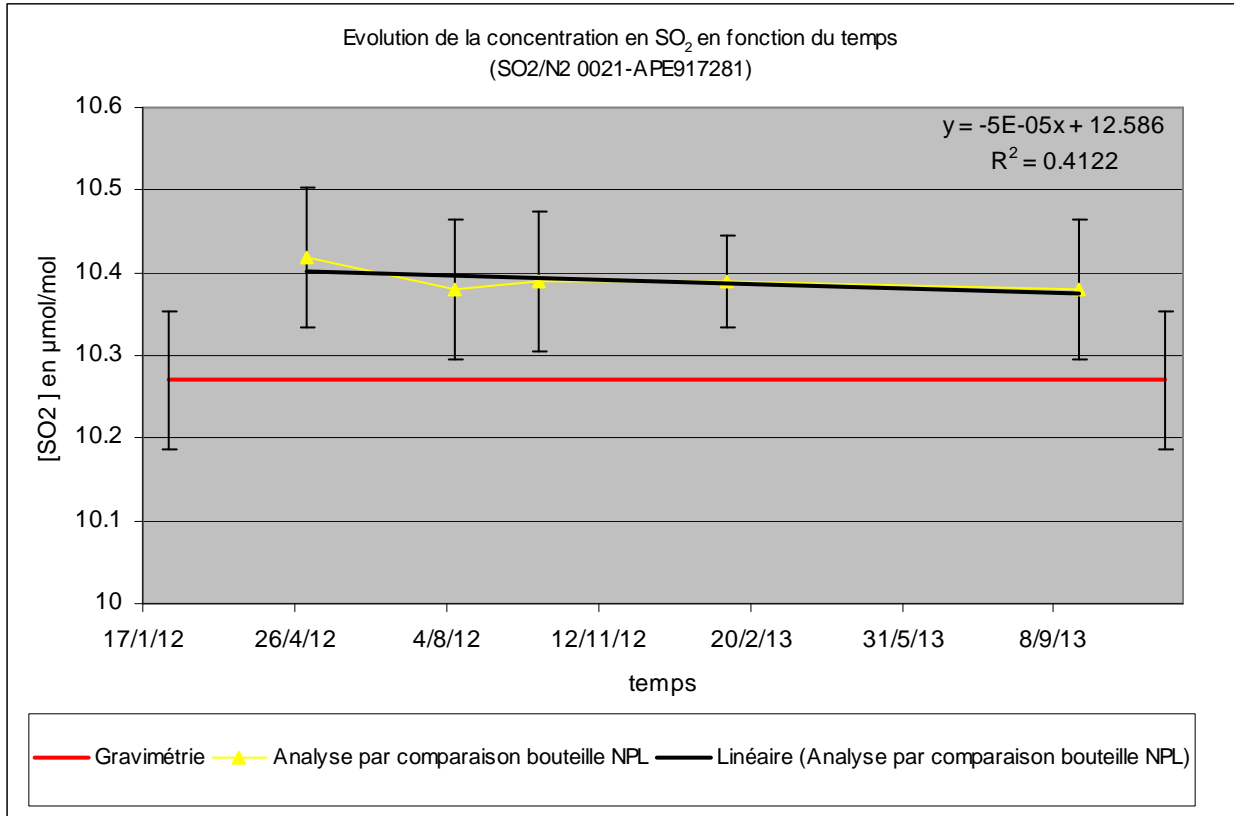


Figure 13 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps
(SO₂/N₂ n°0021-APE917281)

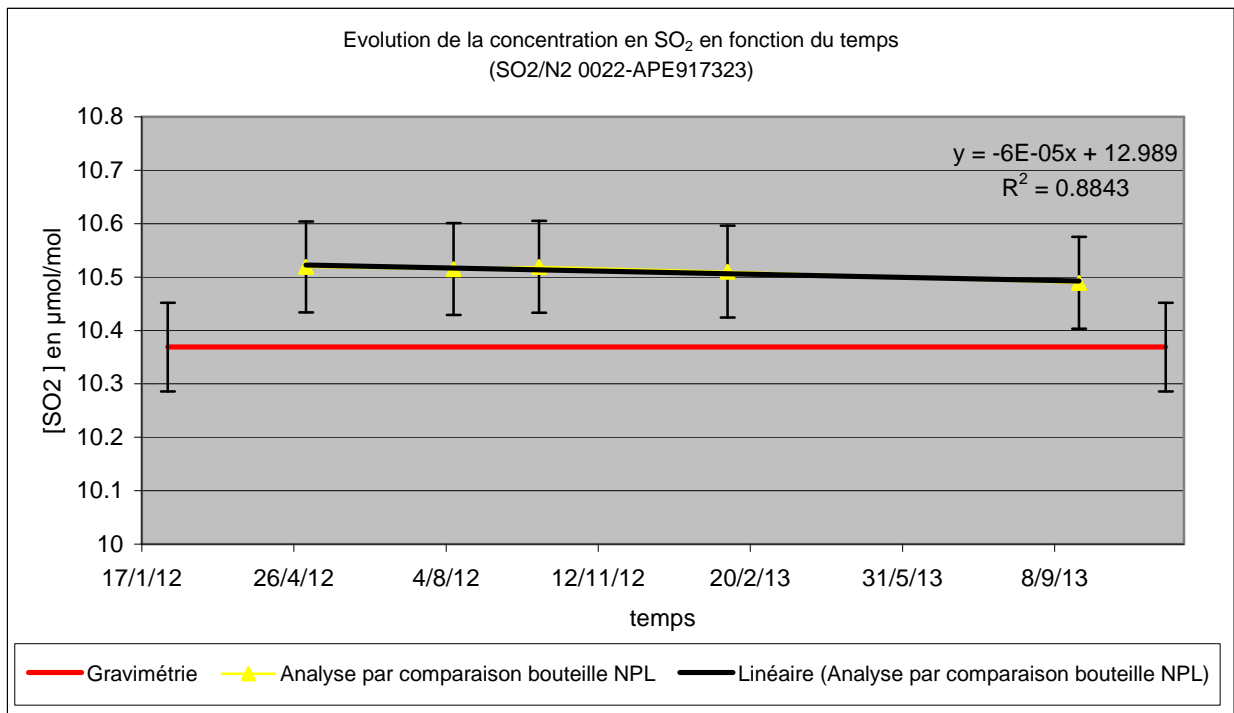


Figure 14 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps
(SO₂/N₂ n°0022-APE917323)

Globalement, les résultats montrent un bon accord entre le mélange gazeux du NPL et les quatre mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE en 2012 ainsi qu'une faible dispersion des mesures au cours du temps (24 mois).

La comparaison entre les valeurs analytiques obtenues par comparaison à un mélange gazeux de référence du NPL et les valeurs gravimétriques montre :

- Pour les mélanges gazeux SO₂/N₂ 0019 et SO₂/N₂ 0020, que les valeurs analytiques sont comparables aux valeurs gravimétriques ;
- Pour les mélanges gazeux SO₂/N₂ 0021 et SO₂/N₂ 0022, les valeurs analytiques sont supérieures aux valeurs gravimétriques.

Cet écart observé entre les valeurs gravimétriques et les valeurs analytiques peut s'expliquer par le traitement de la bouteille, à savoir la passivation à chaud. En effet, la paroi de la bouteille est susceptible de relarguer une faible quantité de SO₂ après la mise sous vide et juste avant l'introduction du premier constituant pendant la fabrication du mélange gazeux de référence.

5.4.3.2 Résultats d'analyse des mélanges gazeux de SO₂ préparés en 2013

Une nouvelle bouteille contenant un mélange gazeux de référence de SO₂ dans l'azote à 10 µmol/mol a été commandée au NPL, l'ancienne étant vide.

Néanmoins, ce nouveau mélange gazeux n'a pas pu être réceptionné pour réaliser la première validation analytique des nouveaux mélanges gazeux fabriqués par le LCSQA-LNE.

Pour cette raison, il a été décidé de réaliser les premières mesures analytiques par comparaison avec le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0019 préparé en 2012 par le LCSQA-LNE, qui d'après le paragraphe 5.4.3.1, est stable au cours du temps.

Par contre, la seconde analyse des mélanges gazeux de référence SO₂/N₂ 0023 et SO₂/N₂ 0024 a pu être effectuée par comparaison avec le nouveau mélange gazeux de référence du NPL (Mélange gazeux S239 : 9,989 ± 0,050 µmol/mol).

Les résultats analytiques obtenus pour les 2 mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol préparés en 2013 (SO₂/N₂ 0023 et SO₂/N₂ 0024) sont reportés sur les figures ci-après.

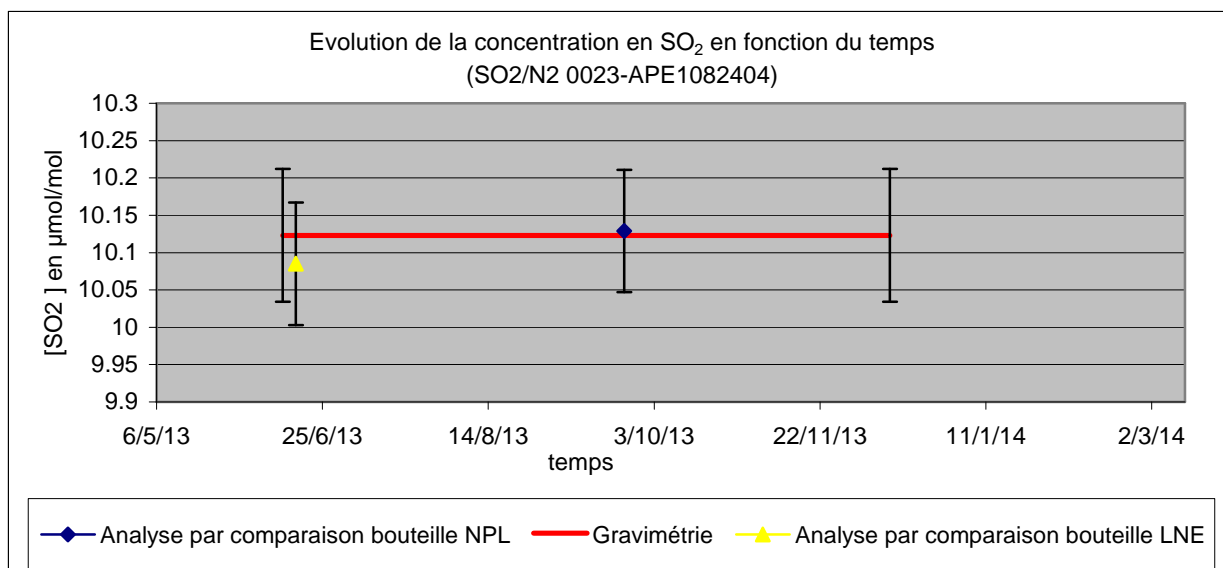


Figure 15 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps

(SO₂/N₂ n°0023-APE1082404)

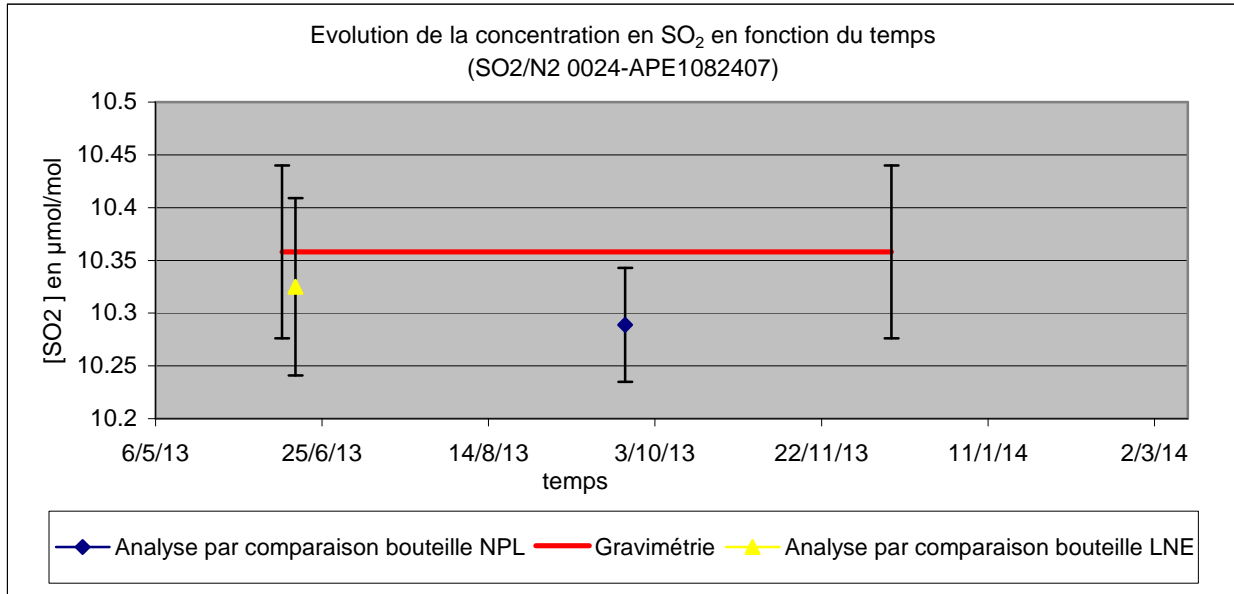


Figure 16 : Evolution de la concentration en SO₂ en fonction du temps
(SO₂/N₂ n°0024-APE1082407)

Cette comparaison montre que quels que soient les mélanges gazeux de référence utilisés (LCSQA-LNE ou NPL), les valeurs gravimétrique et analytique ne sont pas significativement différentes, ce qui permet de valider la fabrication des 2 mélanges gazeux de SO₂ et sa concentration gravimétrique.

De plus, ces premiers résultats semblent montrer que les 2 mélanges gazeux sont stables sur une durée de 4 mois. Néanmoins, il conviendra de poursuivre cette étude de stabilité en 2014.

Cette nouvelle préparation de mélange gazeux de référence de SO₂ montre que la technique de la passivation à chaud de la bouteille de gaz semble maîtrisée par le LCSQA-LNE et pourra être appliquée à d'autres types de molécules pour la fabrication des mélanges gazeux de référence.

5.5 DETERMINATION DE LA STABILITE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO₂ DANS LE TEMPS

Les laboratoires nationaux de métrologie producteurs de matériaux de référence doivent se conformer au guide ISO 34 de novembre 2009 (« General requirements for the competence of reference material producers ») qui décrit les compétences que doivent remplir les producteurs de matériaux de référence sur le plan technique et sur le plan qualité : le respect des préconisations données dans ce guide conditionne le maintien des CMC déposés au BIPM par le LCSQA-LNE.

Une des exigences du guide ISO 34 porte sur l'étude de la stabilité dans le temps des mélanges gazeux préparés.

Par conséquent, pour répondre à cette exigence, le LCSQA-LNE a entrepris de démontrer la stabilité temporelle des 6 mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol.

Cette étude qui sera réalisée sur plusieurs années consiste à suivre dans le temps les concentrations des mélanges gazeux en mesurant leurs concentrations analytiques par rapport au mélange gazeux du NPL afin de déterminer l'évolution et la stabilité de la concentration en SO₂ des mélanges gazeux au cours du temps.

Une approche est décrite dans le projet de révision de la norme internationale ISO 6142 (norme spécifique sur la préparation des mélanges gazeux par gravimétrie) pour calculer l'incertitude u_{stab} liée à la stabilité qui est directement tirée du coefficient directeur de la droite :

$$u_{stab} = b \times t$$

Avec :

- b le coefficient directeur de la droite
- t le temps

Les résultats obtenus sur 1,5 an pour l'ensemble des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ sont représentés sur la figure ci-après.

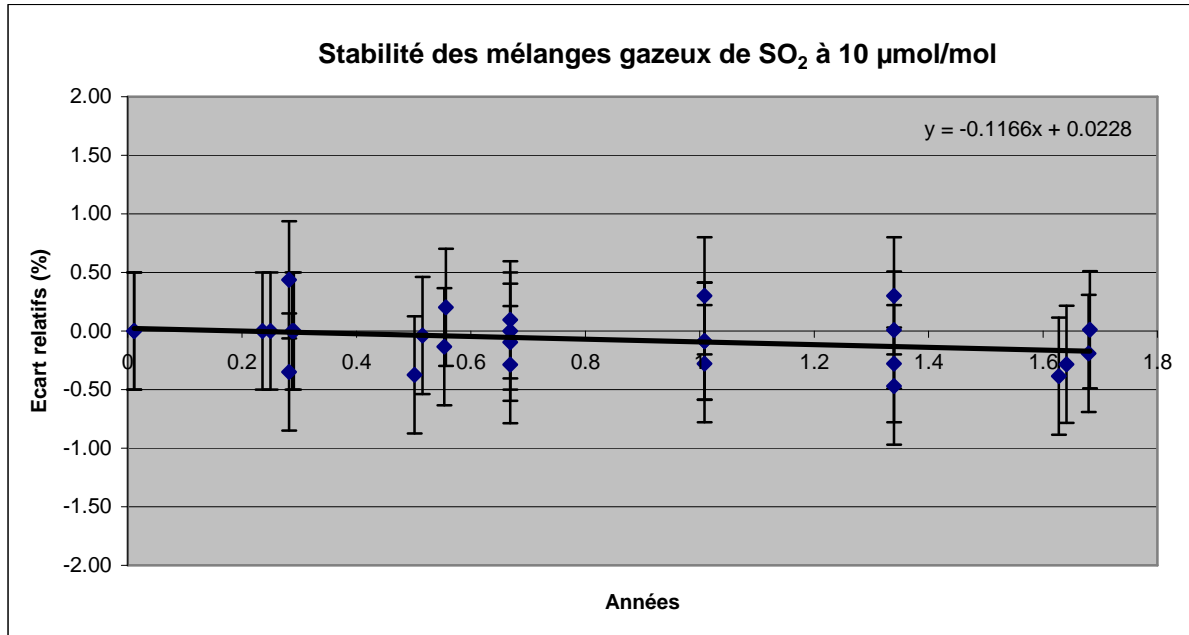


Figure 17 : Suivi de la stabilité des concentrations des mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol dans le temps

Les résultats montrent que la dérive globale des concentrations en SO₂ en fonction du temps est après 1,5 an de l'ordre de -0,12% par an pour des mélanges gazeux de SO₂ à 10 µmol/mol.

Ces résultats sont très encourageants, mais il est probable qu'une incertitude liée à la stabilité dans le temps des mélanges gazeux devra être considérée et ajoutée à l'incertitude sur la concentration gravimétrique.

Ce point sera confirmé par les analyses qui seront réalisées au cours de l'année 2014.

5.6 CONCLUSION

Cette étude avait pour objectif le développement des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol.

L'étude menée en 2011 avait permis de mettre au point une procédure de traitement de la surface interne de la bouteille de gaz avant la fabrication des mélanges gazeux, car cet élément clé de la fabrication des mélanges gazeux gravimétriques conditionne la stabilité de la concentration du mélange gazeux fabriqué au cours du temps. Cette procédure est basée sur la passivation à chaud des bouteilles avec des mélanges gazeux ayant une concentration en SO_2 proche de celle du mélange gazeux gravimétrique que l'on souhaite préparer dans cette bouteille : ce traitement permet une passivation correcte de la bouteille avec peu de relargage du SO_2 et qui semble être stable dans le temps.

Cette procédure a été mise en œuvre en 2012 et en 2013 pour préparer respectivement quatre et deux mélanges gazeux de référence de SO_2 dans l'azote à $10 \mu\text{mol/mol}$ par gravimétrie. La fabrication de ces mélanges gazeux a nécessité la fabrication de 2 mélanges gazeux intermédiaires (à 12000 et $375 \mu\text{mol/mol}$).

Les six mélanges gazeux ont été ensuite analysés pour valider leur fabrication par comparaison à un mélange gazeux de référence à $10 \mu\text{mol/mol}$ du Laboratoire National de Métrologie anglais (NPL).

Les résultats montrent un bon accord entre le mélange gazeux du NPL et les six mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE, ce qui permet de valider la justesse des mélanges gazeux fabriqués ; néanmoins, les écarts observés sont plus importants pour deux des six mélanges gazeux, ce qui pourrait s'expliquer par le traitement de la bouteille, à savoir la passivation à chaud. En effet, la paroi de la bouteille est susceptible de relarguer une faible quantité de SO_2 après la mise sous vide et juste avant l'introduction du premier constituant pendant la fabrication du mélange gazeux de référence.

Concernant la détermination de la stabilité dans le temps des six mélanges gazeux gravimétriques, les résultats montrent que la dérive globale des concentrations en SO_2 en fonction du temps est après 1,5 an de l'ordre de $-0,12\%$ par an.

Ces résultats montrent une faible dérive de la concentration de SO_2 au cours du temps, mais il est probable qu'une incertitude liée à la stabilité dans le temps des mélanges gazeux soit ajoutée à l'incertitude sur la concentration gravimétrique.

En conclusion, l'étude menée en 2013 a permis de confirmer l'efficacité de la méthode de passivation développée en 2011 qui est un élément clé dans la fabrication des mélanges gazeux par gravimétrie.

Les mélanges gazeux gravimétriques de SO_2 à $10 \mu\text{mol/mol}$ sont globalement en accord avec un mélange gazeux du NPL et présentent des concentrations qui sont stables sur 1,5 an.

Ces mélanges gazeux pourront donc être utilisés pour réaliser l'étalonnage des mélanges gazeux de SO_2 des AASQA.

6. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION D'AZOTE DANS LE COMPOSE NO PUR GAZEUX UTILISE POUR FABRIQUER LES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

6.1 CONTEXTE

Pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux de monoxyde d'azote (NO) dans l'azote des AASQA, le LCSQA-LNE fabrique des mélanges gazeux de référence gravimétriques. La concentration molaire de ces mélanges gazeux est déterminée à partir des masses de NO et d'azote injectées dans la bouteille et de la composition des composés purs.

Le monoxyde d'azote pur est un composé relativement instable (évolution dans le temps des concentrations des impuretés) et de pureté médiocre (99,9 % annoncée par le producteur) pour une utilisation métrologique. Il est donc nécessaire de réaliser une analyse du NO pur au moment de la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique pour déterminer la quantité des principales impuretés afin d'en connaître la pureté globale.

L'analyse de l'azote dans le composé NO pur gazeux est actuellement réalisée avec un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur TCD, acheté il y a une vingtaine d'années. Ce système étant vieillissant et présentant des dysfonctionnements, il convenait de le remplacer afin d'assurer la continuité de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote.

En 2012, le LNE a réalisé le cahier des charges de l'appareil dont le LNE devait s'équiper pour analyser l'azote dans le composé NO pur gazeux. Les principales contraintes techniques identifiées étaient les suivantes :

- ✓ La concentration d'azote dans le NO pur est comprise entre 10 et 1000 $\mu\text{mol/mol}$.
- ✓ La quantité de gaz dans les bouteilles de NO pur n'est que de 20 bars. La consommation de gaz nécessaire à l'analyse de l'azote doit donc être la plus faible possible.
- ✓ Des matériaux adaptés et compatibles avec le NO pur devront être utilisés.

Par conséquent, compte-tenu de ces contraintes techniques, le LCSQA-LNE a décidé de s'orienter vers un système d'analyse par chromatographie en phase gazeuse ayant comme principales caractéristiques:

- ✓ Injection par boucle régulée en débit et en pression,
- ✓ Colonne de type tamis moléculaire pour assurer la séparation de l'azote et du NO,
- ✓ Montage fluidique avec 2 colonnes permettant d'assurer une pré-séparation de l'azote et du NO et un back flush,
- ✓ Détecteur à émission plasma pour une limite de détection plus faible.

Ce chromatographe a été commandé fin 2012 à la société SRA instruments, distributeur de matériel Agilent et livré en juin 2013.

6.2 OBJECTIF

L'objectif de l'année 2013 a consisté à transposer la méthode d'analyse de l'azote dans le composé NO pur gazeux déjà existante sur le nouveau chromatographe.

6.3 DESCRIPTION DU CHROMATOGRAPHE AGILENT 7890A

6.3.1 Schéma Fluidique

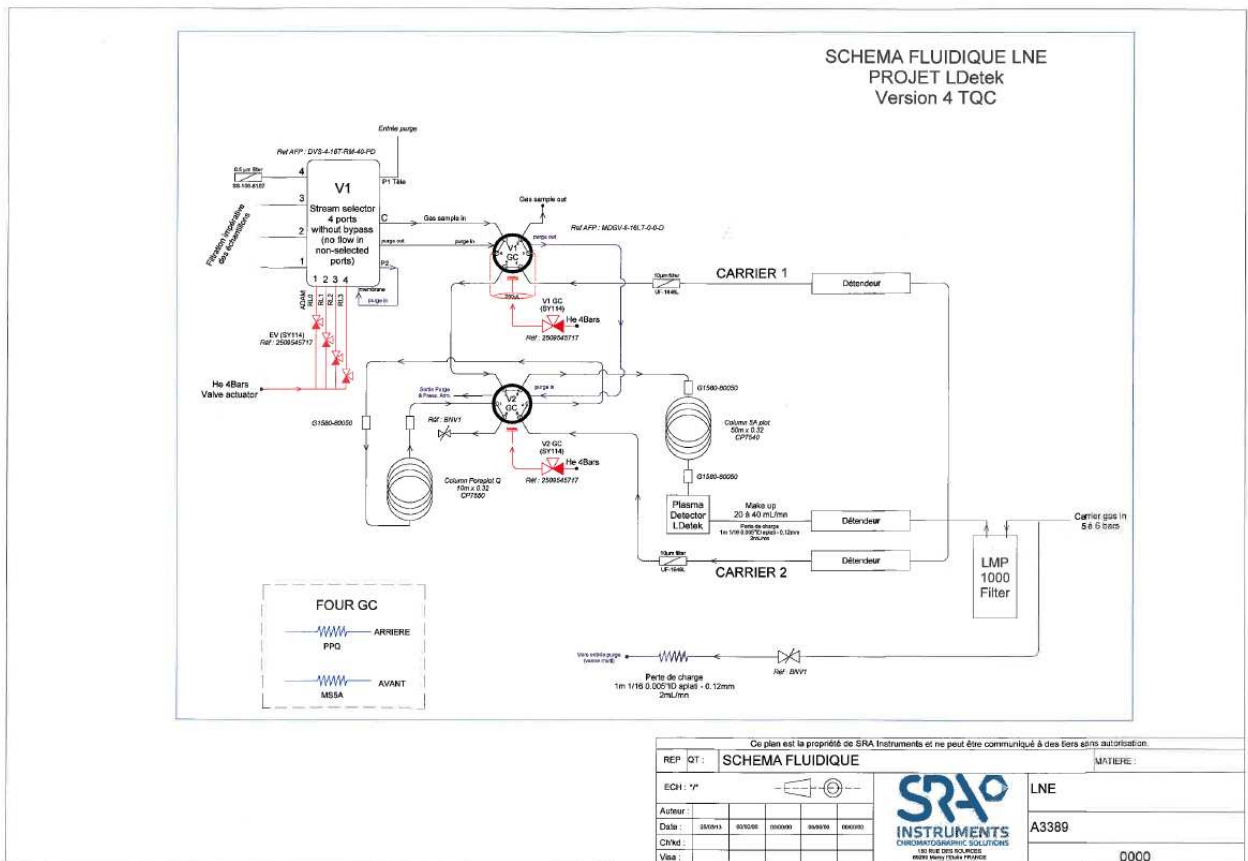


Figure 18 : Schéma fluidique du nouveau chromatographe en phase gazeuse SRA

Le GC livré par le fournisseur est équipé de :

- Une vanne d'injection avec une boucle d'échantillonnage de 250 µl,
- Une vanne de commutation pour orienter l'injection vers une ou deux colonnes et gérer le back flush afin d'éliminer le NO pur,
- Trois régulateurs de pression mécaniques pour réguler les débits d'hélium pour les colonnes, le back flush et le détecteur,
- Un système de purification de l'hélium alimentant le chromatographe,
- Une 1^{ère} colonne de type plot Q de 15m pour assurer une pré-séparation de l'azote et du NO,
- Une deuxième colonne de type tamis moléculaire de 30m pour finaliser la séparation des éléments,
- Un sélecteur de voie d'entrée de l'échantillon à analyser,
- Un détecteur à émission Plasma équipé de trois voies d'analyses spécifiques de marque LDETEK.

Le LNE a ajouté un régulateur de pression électronique et un régulateur de débit massique traités spécifiquement pour le NO afin d'assurer la régulation du gaz dans la boucle d'injection.

Les raccords d'origine utilisés pour la connexion des colonnes dans le four ont été remplacés pour assurer une meilleure étanchéité du circuit.

6.3.2 Principe et particularités du détecteur Plasma

6.3.2.1 Théorie du détecteur

Le détecteur Plasma à Emission est un nouveau détecteur de Chromatographie en phase gazeuse destiné à l'analyse de traces.

Une cellule en quartz est soumise à un signal de haute intensité et haute fréquence. Lorsque le gaz vecteur et l'échantillon sont ionisés, des bandes spectrales sont émises et détectées par un système optique comprenant un filtre et une photodiode. L'émission varie pour chaque substance traversant la cellule avec le gaz vecteur.

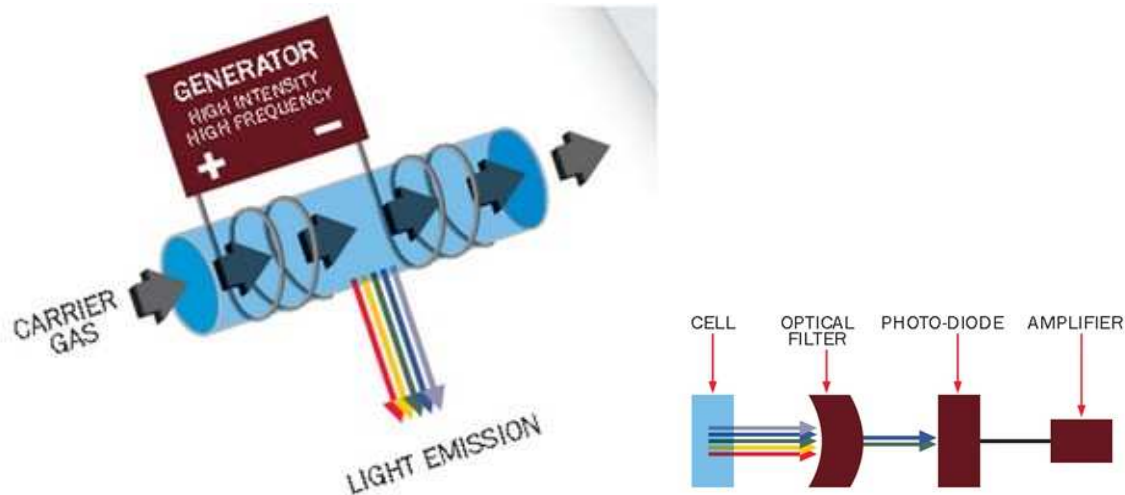


Figure 19 : Principe de fonctionnement du détecteur plasma

Les principales caractéristiques générales de ce détecteur sont les suivantes :

- ✓ Utilisation avec hélium ou argon comme gaz vecteur,
- ✓ Conception sans volume mort,
- ✓ Compatible avec les colonnes capillaires et remplies,
- ✓ Configuration en mode sélectif,
- ✓ Détection de la nmol/mol aux %,
- ✓ Sans entretien,
- ✓ Large gamme d'applications,
- ✓ Détection des composés organiques et inorganiques, des composés soufrés, des gaz permanents et des gaz rares,
- ✓ Mise au point rapide grâce à son logiciel de configuration,
- ✓ Possibilité d'avoir jusqu'à 8 voies sélectives de détection selon les applications.

6.3.2.2. Particularités du détecteur livré au LNE

Le détecteur équipant le nouveau chromatographe est équipé de trois voies et configuré de la façon suivante :

- ✓ Alimentation en Hélium ; un débit compris entre 20 ml/min et 30 ml/min est recommandé pour obtenir un bon rapport signal/bruit,
- ✓ Voie 1 : configurée pour l'analyse des composés : H_2 , CH_4 , HCs,

- ✓ Voie 2 : configurée pour l'analyse des composés : O₂, N₂, CO, CO₂,
- ✓ Voie 3 : configurée pour l'analyse du composé N₂.

Deux des trois voies sont utilisables simultanément pour la détection, C'est à dire que pour une injection, deux chromatogrammes peuvent être obtenus. Pour chaque voie, il est possible de modifier le signal de sortie en utilisant les différents filtres et en modifiant le gain.

Le chromatogramme obtenu lors d'une injection peut également être issu d'une combinaison de deux voies en utilisant la fonction « Table Peak » du détecteur. Ainsi, certains pics peuvent être amplifiés et d'autres non.

Le détecteur est paramétré au moyen d'un logiciel spécifique. Un exemple de configuration est donné ci-après.

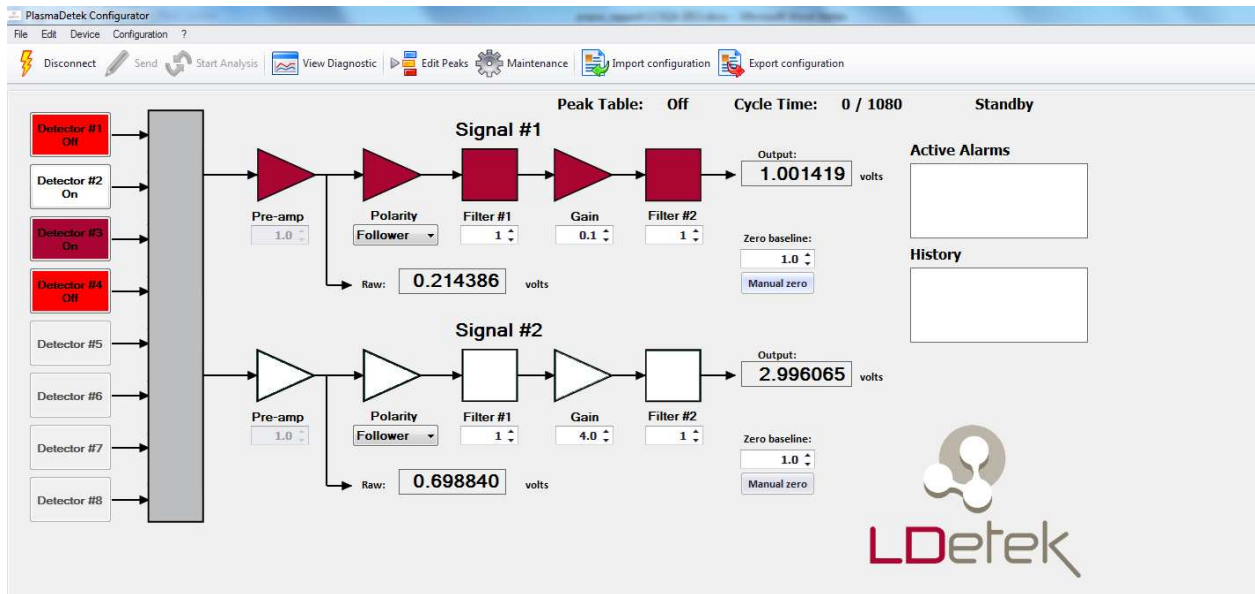


Figure 20 : Fenêtre de configuration des paramètres du détecteur plasma

- ✓ La fonction « Polarity » permet d'inverser le signal, notamment dans le cas de pics chromatographiques négatifs,
- ✓ Le gain peut être modifié, les valeurs pouvant être fixées de 0,1 à 999,
- ✓ Les filtres 1 et 2 peuvent être utilisés pour réduire le bruit de fond.

Dans cet exemple :

- ✓ Le signal 1 correspond au détecteur 3 avec un gain de 0,1,
- ✓ Le signal 2 correspond au détecteur 2 avec un gain de 4.

La fonction « Edit peak » permet de créer un chromatogramme en jouant sur la configuration du détecteur.

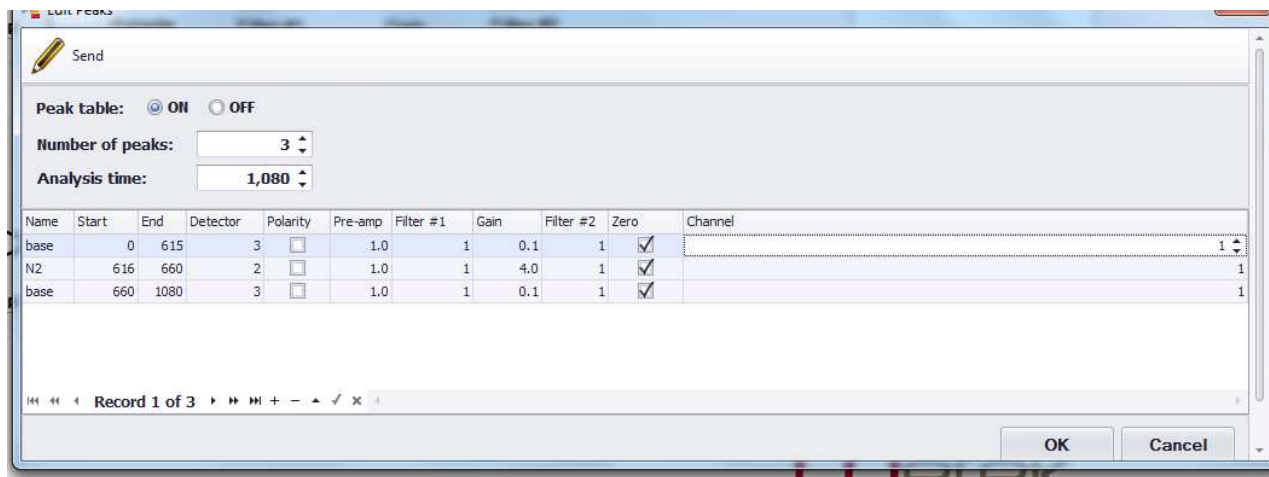


Figure 21 : Fenêtre de configuration de la « Peak table »

Dans cet exemple, le chromatogramme résultant est construit de la façon suivante :

- ✓ De 0 à 615 s, le signal est issu de la voie 3 du détecteur avec un gain de 0,1,
- ✓ De 616 s à 660 s, le signal est issu de la voie 2 du détecteur avec un gain de 4,
- ✓ De 660 s à 1080 s, le signal est issu de la voie 3 du détecteur avec un gain de 0,1.

Pour mettre au point la méthode d'analyse de l'azote dans le NO pur, il est donc nécessaire de configurer les paramètres du détecteur plasma en plus des paramètres classiques d'une méthode chromatographique (Température du four, débit de colonne, programmation des vannes d'injection et de back flush...).

6.4 DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ANALYSE DE L'AZOTE DANS LE NO PUR

Le NO est un composé très difficile à gérer en chromatographie en phase gazeuse. Il ne forme pas des pics correctement résolus et peut perturber un chromatogramme complet. Selon la nature de la colonne, le NO peut ne pas être retenu ou l'être très fortement. Il est d'ailleurs souvent nécessaire de chauffer fortement les colonnes pour l'évacuer.

Les conditions opératoires de la méthode chromatographique doivent donc être fixées de telle sorte que le NO ne perturbe pas les chromatogrammes. Pour cela, une première colonne doit être utilisée pour obtenir une pré-séparation de l'azote et du NO. L'azote doit ensuite traverser la deuxième colonne pendant qu'un back flush de la première colonne est effectué pour évacuer le NO pur. Ainsi, ces éléments permettent d'obtenir des chromatogrammes sans NO.

Les premiers essais réalisés ont rapidement montré que la configuration du nouveau chromatographe ne permettait pas d'obtenir des chromatogrammes satisfaisants. En effet, la première colonne était de type « PLOT Q », ce qui ne permettait pas de séparer l'azote et le NO. En conséquence, tout l'échantillon était envoyé sur la deuxième colonne de type tamis moléculaire. La séparation s'effectuait, mais le NO s'accumulait dans la colonne et le détecteur saturait, comme le montre la figure ci-après.

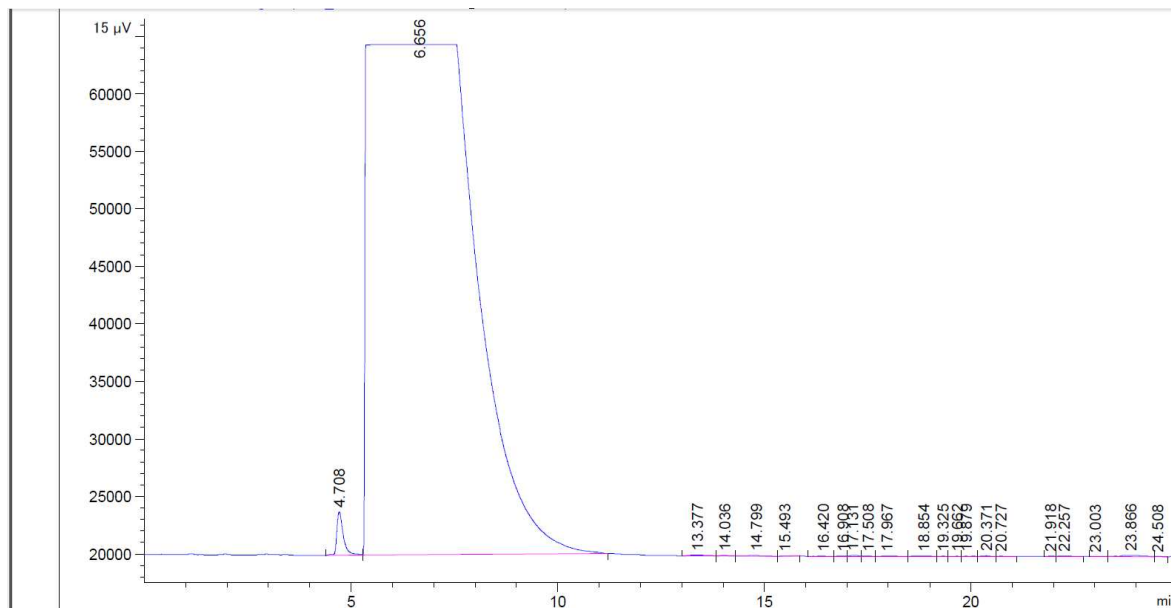


Figure 22 : Séparation de l'azote et du NO dans la configuration d'origine du chromatographe

Il a donc été décidé de remplacer la première colonne de type plot Q par une colonne de type tamis moléculaire afin de d'optimiser la méthode chromatographique d'analyse de l'azote dans le NO pur.

Les principaux paramètres de la méthode sont indiqués dans le tableau ci-après.

Injection	Boucle de 250µl sous une pression régulée à 1500 mbar absolue à un débit de 50 ml/min
Programmation du four	70 °C pendant 12 min, puis 200°C avec une rampe de 80°C/min. Le four est chauffé pour permettre l'évacuation totale du NO de la première colonne par le back flush.
Programmation de la vanne n°2	Vanne n°2 ouverte jusqu'à 6,5 min. L'azote passe sur la deuxième colonne alors que le NO est retenu sur la première. La vanne est ensuite fermée pour activer le back flush jusqu'à la fin de l'analyse.
Programmation du détecteur	Débit du make-up : 25 ml/min Voie 2 : gain à 0,1 Voie 3 : gain à 0,3 Le détecteur étant très sensible, il ne semble pas nécessaire de travailler avec des gains plus élevés.

Tableau 6 : Principaux paramètres de la méthode d'analyse de l'azote dans le NO pur.

Deux chromatogrammes sont obtenus pour chaque injection, correspondant aux voies 2 et 3 du détecteur. La fonction « Peak table » du détecteur n'est pas utilisée, car il y n'a qu'un seul composé d'intérêt, l'azote.

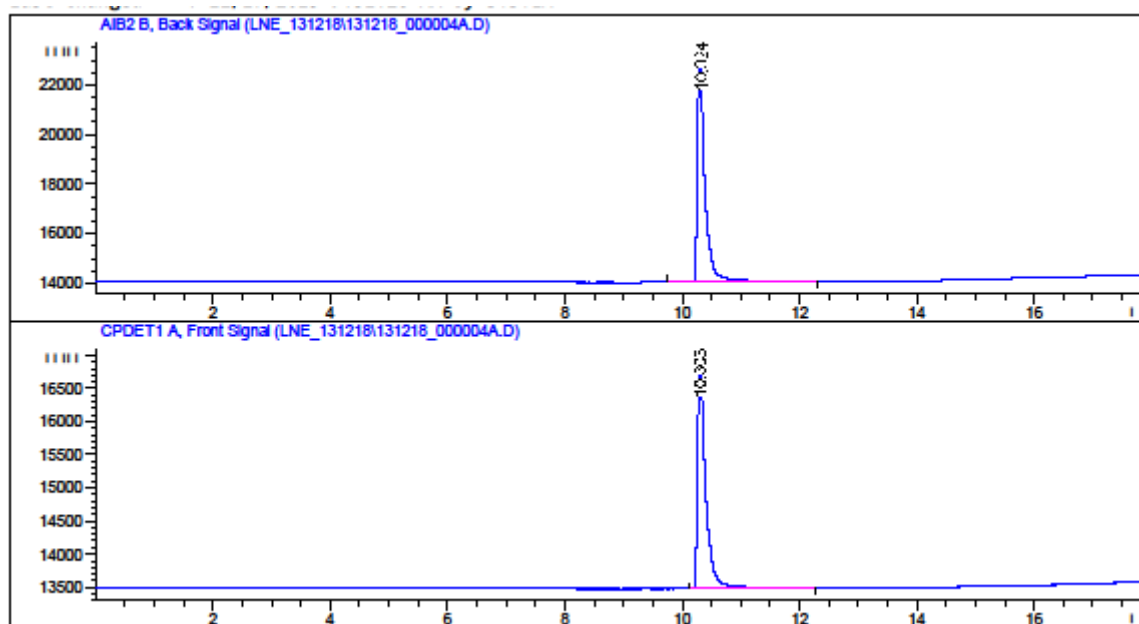


Figure 23 : Chromatogrammes obtenus sur les voies 2 et 3

Un beau pic d'azote est observé pour chacune des voies. A noter que la voie 2 du détecteur est plus sensible, alors que le bruit de fond est meilleur sur la voie 3.

La méthode analytique est satisfaisante, des essais de répétabilité ont donc été ensuite réalisés.

6.5 ESSAI DE REPETABILITE A COURT TERME DE L'ANALYSE D'AZOTE DANS LE NO PUR

20 analyses consécutives du même NO pur ont été réalisées lors de trois journées différentes. Pour chaque série, les cinq premières analyses sont retirées, la purge du système n'étant pas encore complète.

Le graphique ci-après représente les surfaces chromatographiques obtenues sur les voies 2 et 3 du détecteur.

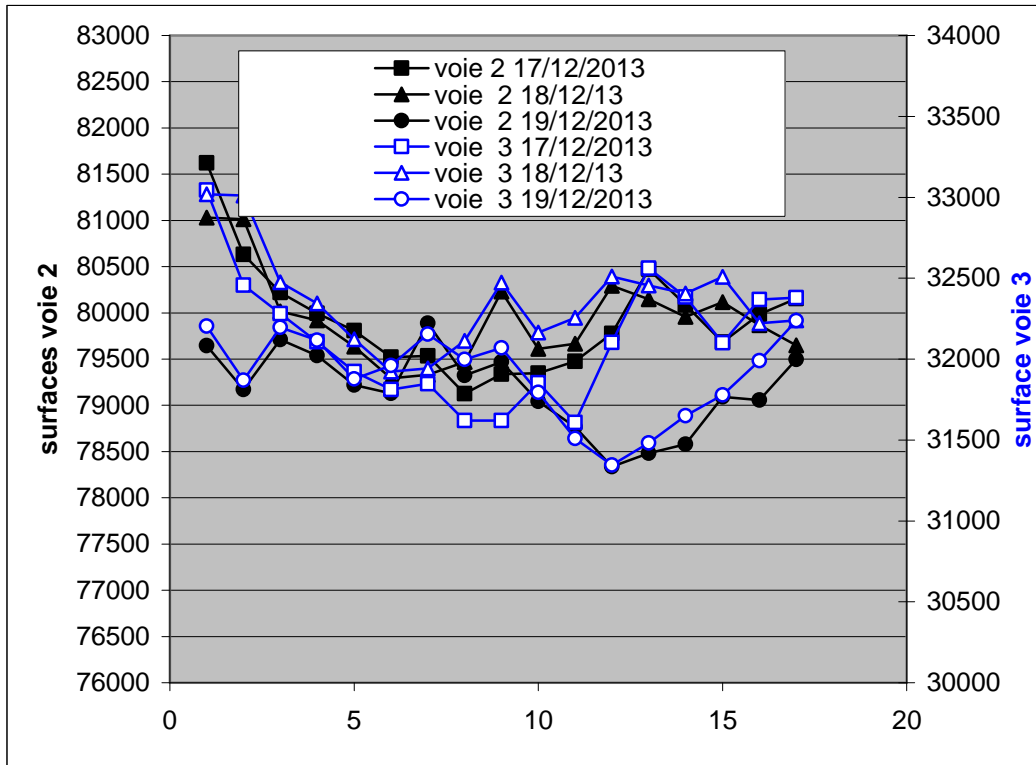


Figure 24 : Stabilité des analyses d'azote sur les voies 2 et 3 du détecteur

Le tableau ci-après indique l'écart-type de répétabilité, lors de chaque journée.

	Voie 2 du détecteur		Voie 3 du détecteur	
	Surface moyenne	Ecart-type relatif	Surface moyenne	Ecart-type relatif
17/12/2013	79800	0,48%	32038	0,97%
18/12/2013	79904	0,40%	32277	0,61%
19/12/2013	79173	0,56%	31896	0,86%

Tableau 7 : Résultats des essais de répétabilité des analyses d'azote dans le NO pur

La sensibilité est meilleure sur la voie 2 du détecteur. Les écarts-types relatifs sont de l'ordre de 0,5%, ce qui est satisfaisant au vu des caractéristiques du NO pur, et au vu de l'incertitude recherchée. Par conséquent, la voie n°2 du détecteur sera celle utilisée pour la quantification de l'azote.

6.6 CONCLUSION

Le LCSQA-LNE dispose maintenant d'un système analytique (chromatographe en phase gazeuse) récent et performant pour l'analyse de l'azote contenu dans le NO pur utilisé ensuite pour fabriquer des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Après avoir amélioré le système initialement livré, la méthode d'analyse chromatographique a été développée et est en cours de validation.

Les travaux vont donc se poursuivre jusqu'en avril 2014 pour :

- ✓ Estimer la linéarité du système analytique. Pour cela des mélanges gazeux étalons d'azote dans l'hélium de concentrations comprises entre 10 $\mu\text{mol/mol}$ et 500 $\mu\text{mol/mol}$ vont être fabriqués,
- ✓ Evaluer la reproductibilité en quantifiant plusieurs fois la concentration d'azote d'une même bouteille de NO pur,
- ✓ Finaliser la procédure et l'estimation de l'incertitude de mesure de la concentration d'azote dans le NO pur.

7. ETUDE COMPARATIVE DE DEBITMETRES GAZEUX EN VUE DU RENOUELEMENT DES ETALONS DE DEBIT DU LABORATOIRE

7.1 CONTEXTE

Pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux des AASQA, le LCSQA-LNE dispose de débitmètres gazeux Molbloc/Molbox qui sont des appareils très précis et reproductibles dans le temps. Néanmoins, ce sont des matériels très onéreux, puisque le coût de la centrale d'acquisition et du capteur de débit est d'environ 30 k€. Depuis 10 ans, le LCSQA-LNE s'est équipé d'une vingtaine de ces systèmes, ce qui va impliquer leur renouvellement dans un prochain avenir.

Or, de nouvelles techniques de mesure de débit telles que celle des régulateurs de débit massique équipés de capteurs de type Cmos (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) pourraient être utilisées, car la bibliographie et des essais réalisés au Laboratoire National de Métrologie suisse (METAS) montrent que ces techniques sont répétables et reproductibles ; de plus, elles sont peu onéreuses (3 k€).

7.2 OBJECTIF

En 2013, le LCSQA-LNE a réalisé une étude dans le but :

- ✓ D'identifier les différents types de débitmètres et régulateurs de débits massiques susceptibles d'être utilisés dans le cadre des travaux du LCSQA-LNE.
- ✓ De comparer les performances métrologiques de ces débitmètres : répétabilité, justesse, dérive...
- ✓ D'éviter dans le futur, l'achat de nouveaux systèmes Molbloc/Molbox et pouvoir s'orienter vers des débitmètres performants, adaptés aux besoins, mais moins onéreux.

7.3 MOYENS ACTUELS

De nombreuses mesures de débit comprises entre 10 ml/min et 10 l/min sont effectuées dans le cadre des travaux du LCSQA-LNE. Ces mesures de débit sont effectuées au moyen de débitmètres laminaires Molbloc/Molbox. Ce matériel a démontré ses performances métrologiques depuis de nombreuses années :

- ✓ Fiabilité, reproductibilité,
- ✓ Justesse (incertitude élargie de 0,5% sur les mesures).

La figure ci-après présente l'historique des résultats d'étalonnage d'un Molbloc utilisé pour les raccordements des mélanges gazeux de NO dans l'azote des AASQA.

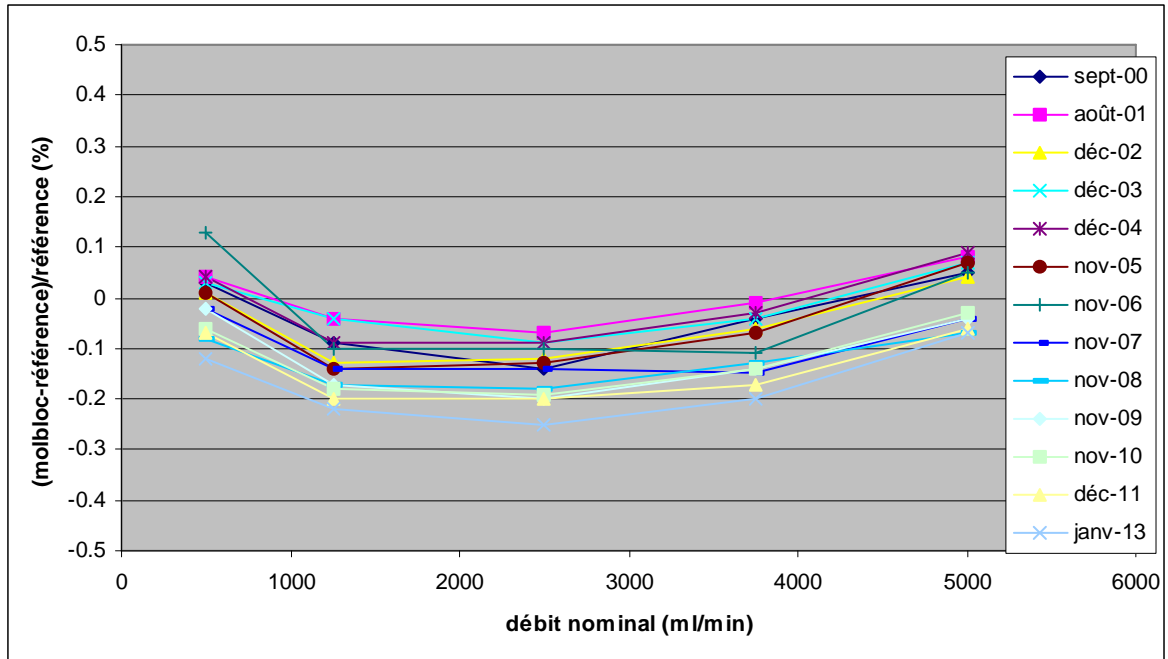


Figure 25 : Historique des résultats d'étalonnage du Molbloc n° DEB009

Bien que les performances métrologiques des Molbloc/Molbox soient excellentes, ces appareils présentent quelques inconvénients pour leur utilisation :

- ✓ Leur coût d'achat reste élevé (6 k€ pour 1 élément laminaire, 25 k€ pour une électronique de commande).
- ✓ Il est nécessaire d'avoir une bonne régulation de pression en amont et de débit en aval, ce qui implique des investissements supplémentaires.
- ✓ Ils ne sont pas conçus pour mesurer des débits de mélanges de gaz.
- ✓ Pour mesurer un débit d'air, il est essentiel de bien connaître sa composition.
- ✓ Ils sont constitués d'un passage laminaire au sein d'un bloc en acier inoxydable, ce qui peut entraîner des temps de purges supplémentaires pour certains gaz.

7.4. INVENTAIRE ET SELECTION DES DEBITMETRES DISPONIBLES SUR LE MARCHÉ

Le LCSQA-LNE a, dans un premier temps, effectuer un inventaire et une sélection des débitmètres disponibles sur le marché susceptibles de répondre aux besoins avant de les évaluer.

7.4.1. Débitmètres à effet Coriolis

La mesure du débit massique est directement proportionnelle aux fluctuations d'oscillations émises par un tube.

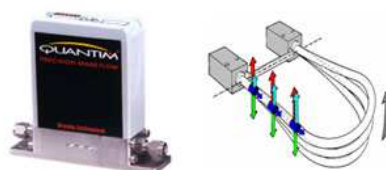


Figure 26 : Débitmètre à effet Coriolis

Ce type de débitmètre a pour avantage de mesurer un débit massique totalement indépendant de la nature du gaz, de la pression et de la température ambiante. La justesse indiquée par les fabricants est de 0,5% de la lecture. Le prix d'un débitmètre Coriolis est d'environ 5 k€.

Cependant, l'utilisation de ce type de débitmètres nécessite une perte de charge importante, ce qui n'est pas forcément adapté pour les applications du LCSQA-LNE. Ce type de débitmètres est plus adapté pour des débits supérieurs à 10 l/min. Pour des débits inférieurs, des instabilités peuvent être constatées et augmenter de façon significative les incertitudes de mesure.

Cependant, les fabricants ont annoncé la sortie en 2014 d'une nouvelle génération de débitmètres Coriolis plus adaptés aux gammes de débit utilisées par le LCSQA-LNE.

Il a été décidé de ne pas tester les performances de ces débitmètres en 2013 et d'attendre les futures évolutions annoncées par les fabricants.

7.4.2. Débitmètres massiques thermiques de type CMOS

Le débit massique est proportionnel à la quantité de chaleur absorbée par un fluide s'écoulant au travers d'une zone chauffée.

Ce principe est illustré par la figure ci-après.

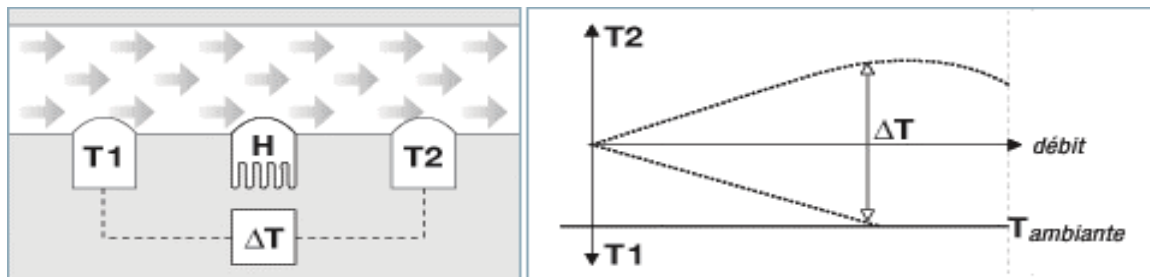


Figure 27 : Principe de mesure d'un débitmètre massique thermique

En l'absence de débit, la chaleur se répartit uniformément sur les deux capteurs, ainsi la différence de température est nulle.

En présence d'un débit :

- ✓ La sonde T1 en amont relève une température plus basse due au refroidissement du gaz.
- ✓ Le gaz passant par le chauffage H véhicule la chaleur à la sonde T2 qui relève une température plus élevée.
- ✓ La différence de température entre T1 et T2 mesurée par les capteurs en amont et en aval dépend de la quantité de chaleur absorbée. Elle est donc en rapport direct avec le débit massique.

Depuis quelques années, une nouvelle génération de débitmètres massiques thermiques équipés de capteurs basés sur la nouvelle technologie CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) est apparue. Cette technologie donne lieu à une conception « à puce unique », c'est à dire que le capteur, le convertisseur analogique/digital et l'amplificateur sont réunis sur la même puce. Ces appareils sont selon les fabricants, plus précis, plus rapides et possèdent une plus grande dynamique. De plus, cette technologie permet l'émission d'un signal de sortie calibré avec une compensation de température et d'éviter la dérive de la mesure du débit liée aux fluctuations de température ambiante.

Il a donc été décidé de procéder à une évaluation métrologique de ce type de débitmètre massique thermique.

7.4.3. Débitmètres laminaires Alicat

Les débitmètres de marque Alicat peuvent être utilisés pour mesurer des débits à pression atmosphérique. Un écoulement laminaire est établi au moyen d'une restriction interne au débitmètre. En régime laminaire, le débit est directement proportionnel à la différence de pression entre l'entrée et la sortie de la restriction et la viscosité du fluide, ce que traduit la loi de Poiseuille :

$$Q = (P1-P2).\pi r^4/8.h.L \quad (\text{équation 1})$$

Avec : Q le débit volumique
P1 la pression statique à l'entrée
P2 la pression statique à la sortie
r le rayon de la restriction
h la viscosité absolue du fluide
L la longueur de la restriction

Puisque P, r et L sont constants, l'équation 1 peut être écrite comme suit :

$$Q = K (DP/h)$$

Où K est un facteur constant déterminé par la géométrie de la restriction. La relation est donc linéaire entre le débit volumique (Q), la pression différentielle (DP) et la viscosité absolue (h).

Une fonction tare est utilisée pour faire le « zéro » de ces débitmètres et la différence de pression mesurée doit être nulle en l'absence d'écoulement.

Ces débitmètres sont disponibles pour une large plage de débits de 0,5 ml/min à 500 l/min. Les spécifications du constructeur sont de : 0,8 % de la mesure + 0,2 % pleine échelle. Le fabricant a prévu leur utilisation pour de nombreux gaz, les viscosités de chacun étant présentes dans le soft du débitmètre.

Un débitmètre 5 l/min pleine échelle a été prêté au LCSQA-LNE afin de pouvoir réaliser quelques essais.

7.5. RESULTATS DES ESSAIS EFFECTUES AVEC LES REGULATEURS DE DEBIT MASSIQUE THERMIQUES

7.5.1. Matériel évalué

Des régulateurs de débit massiques thermiques (RDM) de type CMOS ont été achetés auprès de deux fabricants :

- ✓ Sensirion distribué par HDI electronics (34)
 - 1 RDM 100 ml/min pleine échelle
 - 1 RDM 5 l/min pleine échelle
 - Spécifications du constructeur (précision) : 0,8% de la mesure
- ✓ Vogtlin distribué par Alto instruments (94)
 - 1 RDM 100 ml/min pleine échelle
 - 1 RDM 10 l/min pleine échelle

- Spécifications du constructeur (précision) : 0,5% de la mesure + 0,3 % de la pleine échelle

A ces deux débitmètres massiques thermiques ont été ajoutés pour une partie de l'évaluation deux débitmètres Bronkhorst déjà utilisés au laboratoire du LCSQA-LNE.

7.5.2. Evaluation de la répétabilité à court terme

Chaque RDM en évaluation est utilisé pour générer le débit. La mesure du débit de référence est effectuée au moyen de débitmètres laminaires de type Molbloc/Molbox préalablement étalonné par le laboratoire de débitmétrie gazeuse du LCSQA-LNE.

Pour évaluer la répétabilité a court terme de chaque appareil, 5 cycles de mesures ont été réalisés sur une semaine aux points suivants :

- ✓ 10, 25, 50, 75, 100, 0, 100, 75, 50, 25 et 10 ml/min pour les RDM d'étendue de mesure 100 ml/min,
- ✓ 500, 1250, 2500, 3750, 5000, 0, 5000, 3750, 2500, 1250 et 500 l/min pour les RDM d'étendue de mesure 5 l/min et 10 l/min.

L'écart-type relatif est calculé pour chaque point de mesure et pour chaque appareil et représenté sur les figures ci-après.

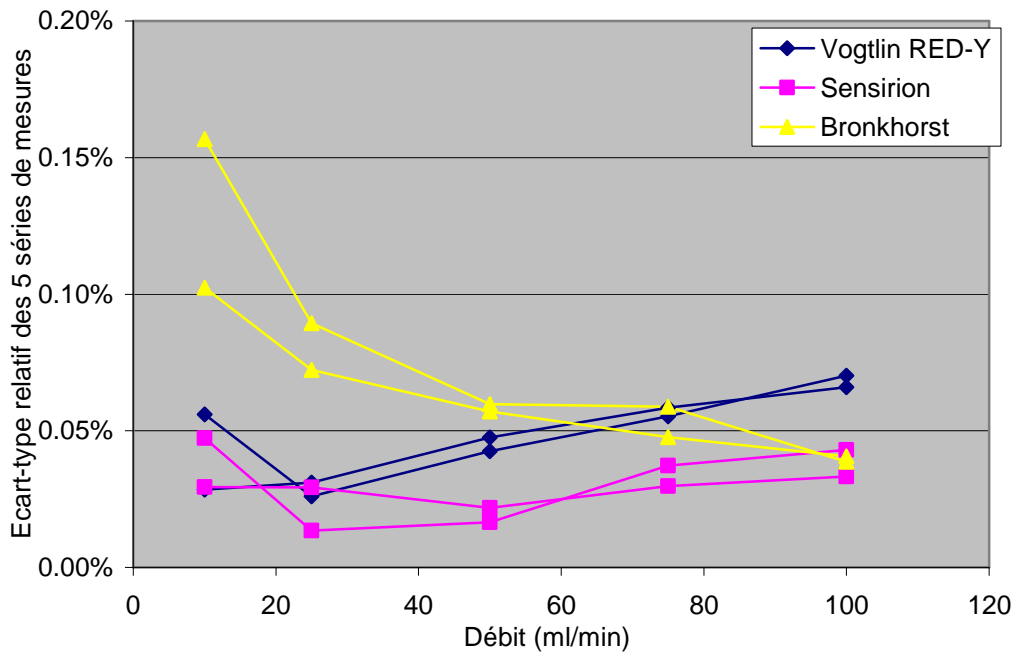


Figure 28 : Répétabilité des RDM sur 1 semaine entre 10 et 100 ml/min

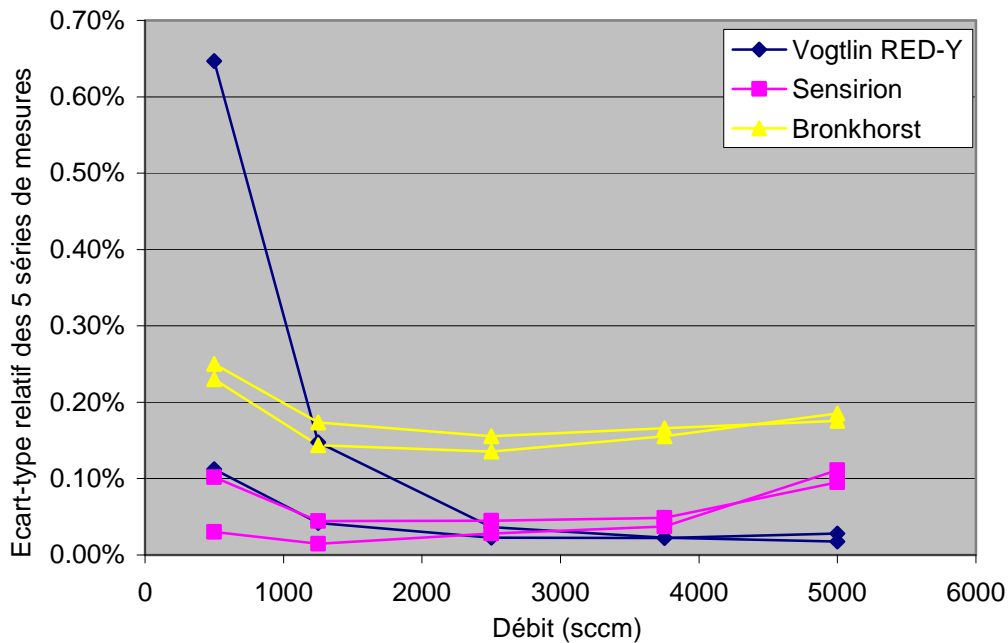


Figure 29 : Répétabilité des RDM sur 1 semaine entre 0,5 et 5 l/min

Pour l'étendue de mesure 0-100 ml/min, la répétabilité sur une semaine est nettement inférieure à 0,2% pour les 3 types de débitmètres. Les résultats semblent meilleurs pour les deux RDM de type CMOS que pour les RDM de type Bronkhorst.

Pour l'étendue de mesure 0-5 l/min, la répétabilité est également inférieure à 0,2% sur presque tous les points pour les 3 marques de RDM. La répétabilité du premier point à 0,5 l/min du RDM Vogtlin n'est pas satisfaisante (0,65%). Mais la gamme de mesure de ce RDM allant jusqu'à 10 l/min, ce point n'est situé qu'à 5% de la pleine échelle. Il est souvent conseillé par les fabricants de ne pas utiliser les RDM en dessous de 10 % de leur gamme de mesure.

La répétabilité évaluée sur une semaine est très satisfaisante dans la gamme 10-100% de l'échelle des RDM. A noter que les résultats obtenus pour les 2 fabricants de RDM de type CMOS sont légèrement meilleurs que pour les RDM « classiques » de type Bronkhorst. Cette répétabilité est de l'ordre de celle des débitmètres laminaires Molbloc/Molbox qui ont servi à les évaluer.

7.5.3. Evaluation de la justesse des RDM

La justesse de chaque RDM a été évaluée de deux façons complémentaires :

- ✓ A partir des résultats des essais d'évaluation de la répétabilité de la façon suivante :
Erreur de justesse = moyenne des valeurs affichées – moyenne des valeurs de référence du LCSQA-LNE
- ✓ A partir d'un étalonnage COFRAC effectué par le service de débitmétrie gazeuse du LCSQA-LNE

L'erreur de justesse relative obtenue dans chacun des cas est représentée sur les graphiques ci-après.

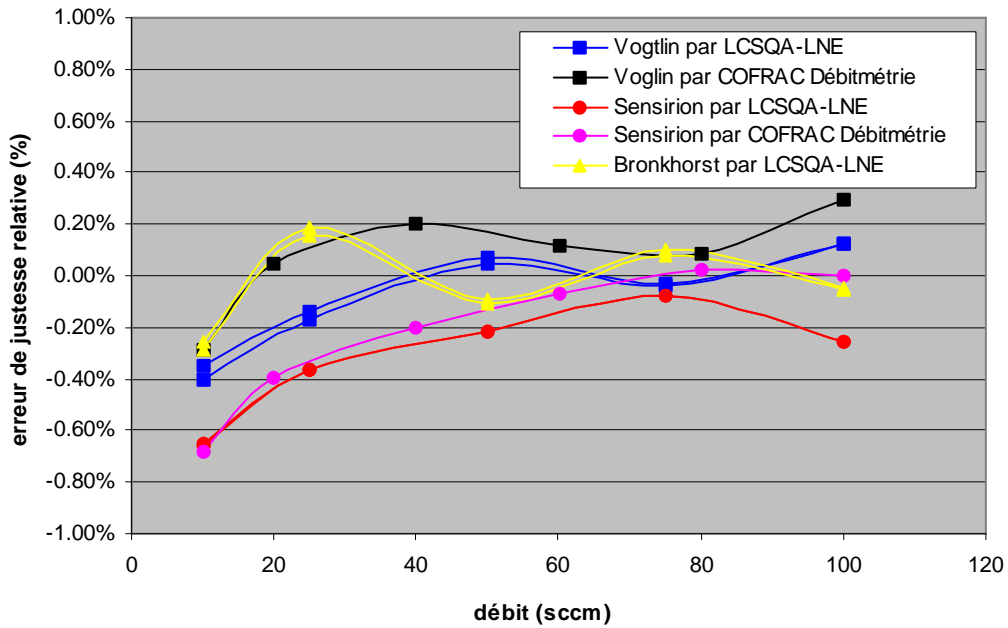


Figure 30 : Erreur relative de justesse entre 10 et 100 ml/min

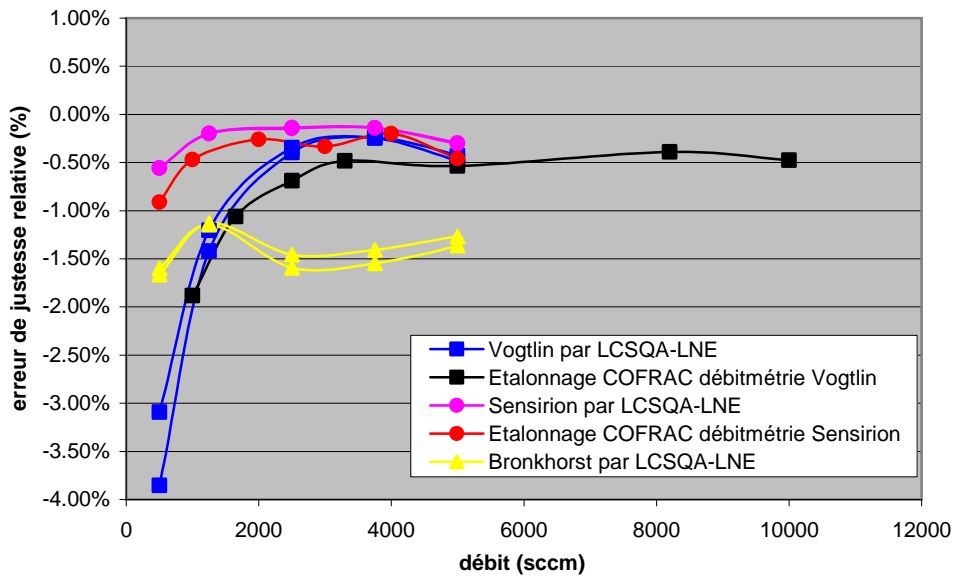


Figure 31 : Erreur relative de justesse entre 0,5 et 10 l/min

Pour l'étendue de mesure 0-100 ml/min, l'erreur de justesse est comprise entre -0,7% et 0,3%. Les trois marques de RDM respectent les spécifications des constructeurs, ce qui est très satisfaisant.

Pour l'étendue de mesure 0-10 l/min :

- ✓ L'erreur de justesse du RDM Bronkhorst est supérieure à 1% sur toute son étendue de mesure. Cet appareil ne respecte pas les spécifications du constructeur.
- ✓ L'erreur de justesse du RDM Sensirion est comprise entre 0 et -1%. Les spécifications du constructeur sont respectées.

- ✓ Pour le RDM de marque Vogtlin, l'erreur de justesse est inférieure à 1% entre 2 et 10 l/min, mais augmente très vite pour les débits inférieurs à 20% de l'étendue de mesure. Cependant, les spécifications du constructeur de 0,5% de la mesure + 0,3 % de la pleine échelle sont respectées. Comme pour la répétabilité, le RDM Vogtlin 0-10 l/min est moins performant en bas d'échelle.

7.5.4. Stabilité dans le temps des RDM de type CMOS

Il est nécessaire de suivre l'évolution de l'erreur de justesse de chaque RDM afin d'évaluer leur dérive. Un étalonnage des RDM a été réalisé tous les deux mois.

Les graphiques ci-après représentent l'historique des déterminations de l'erreur de justesse.

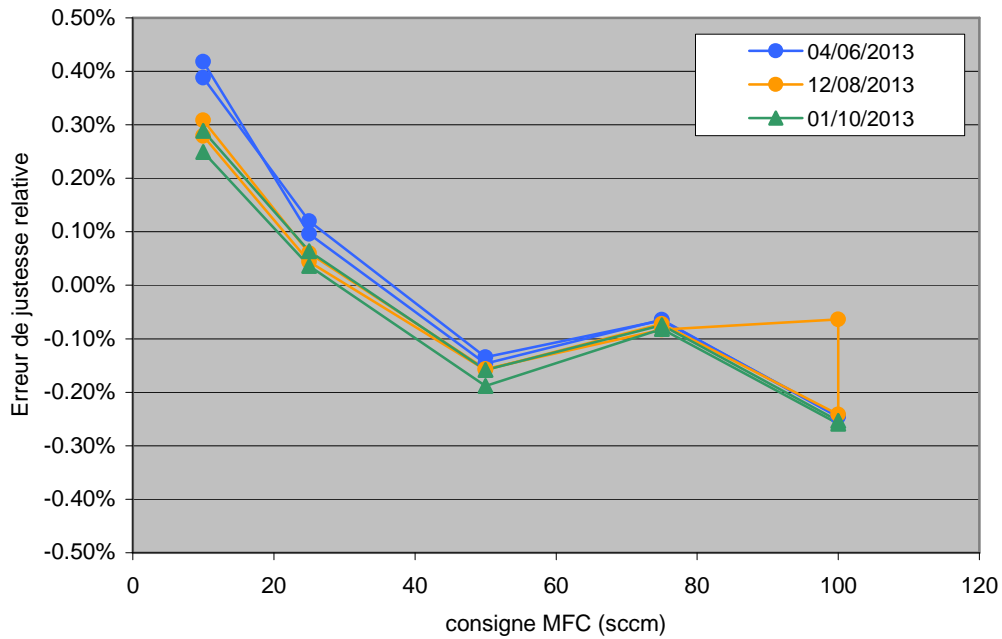


Figure 32 : Suivi de la dérive du RDM Vogtlin 0-100 ml/min

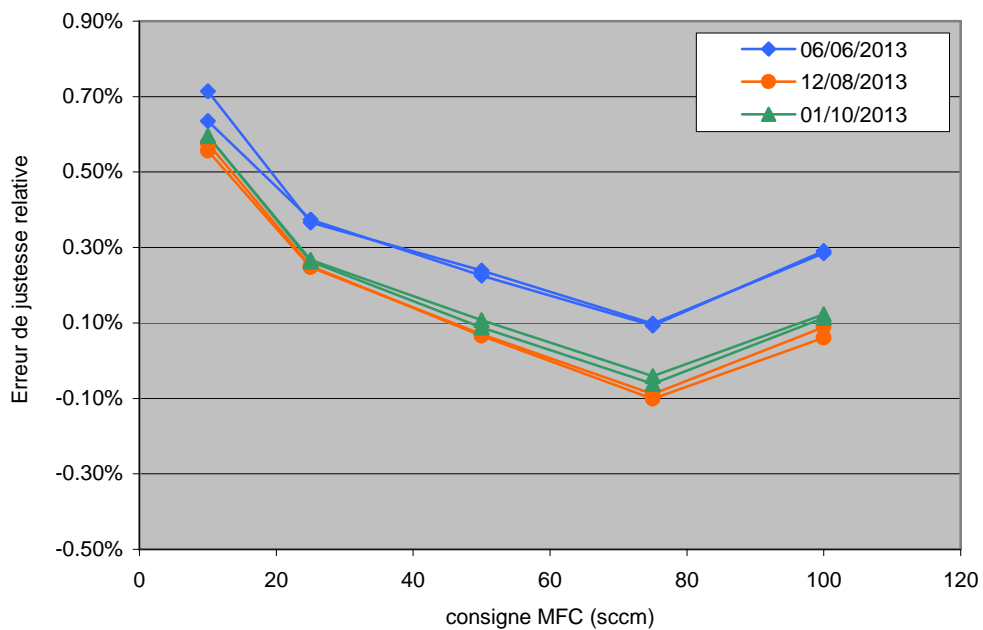


Figure 33 : Suivi de la dérive du RDM Sensirion 0-100 ml/min

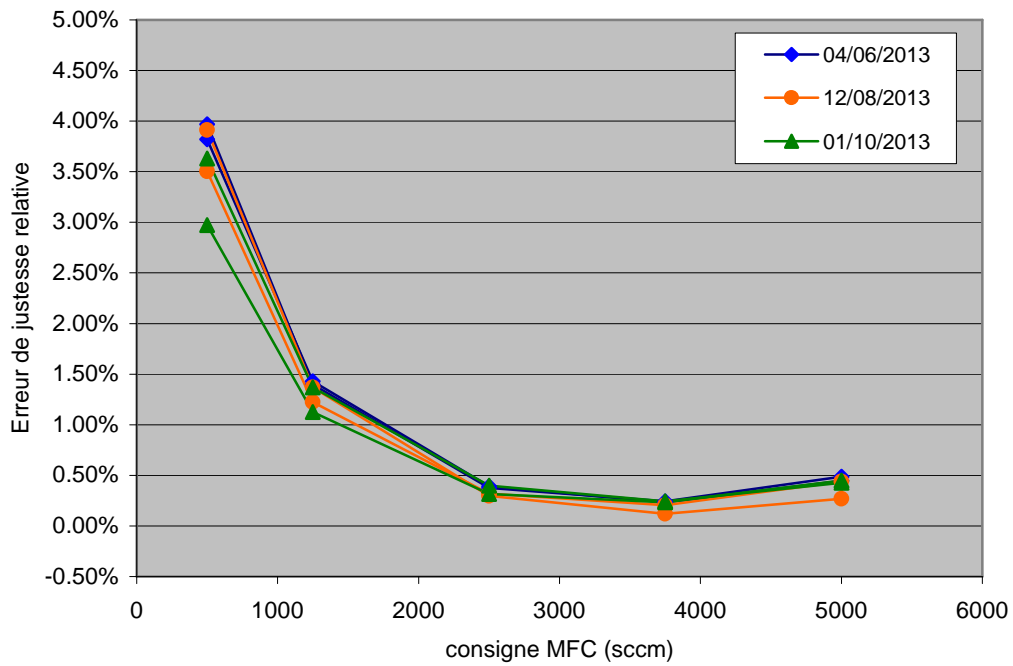


Figure 34 : Suivi de la dérive du RDM Vogtlin 0-10 l/min entre 0,5 et 5 l/min

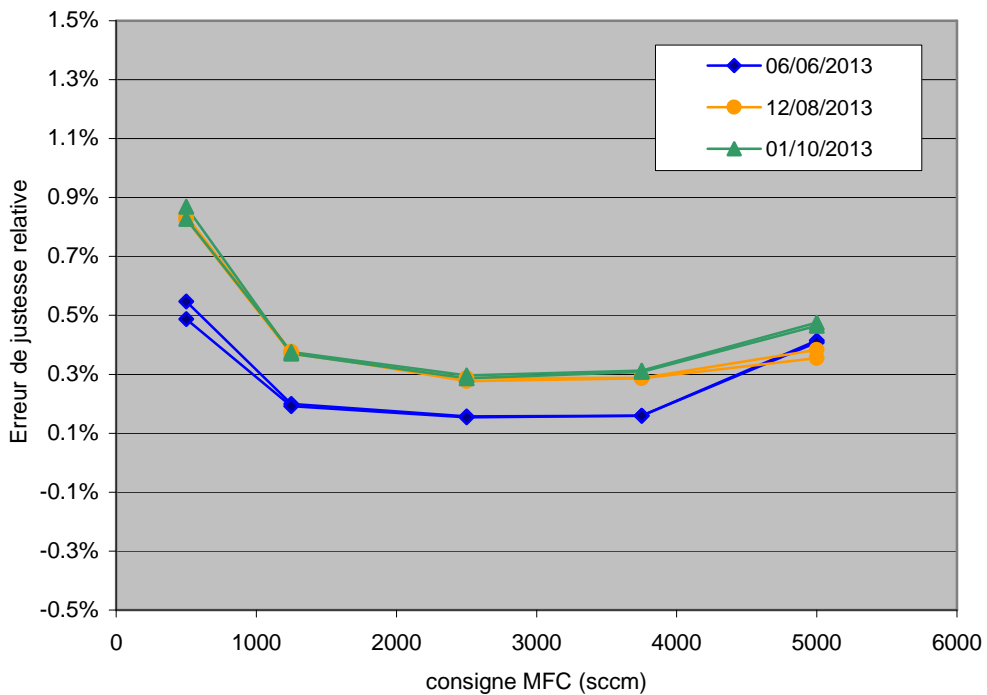


Figure 35 : Suivi de la dérive du RDM Sensirion 0-5 l/min

Il n'a pas été constaté de dérive significative au cours des 4 mois. Néanmoins, l'étude de cette dérive sera poursuivie en 2014 pour disposer d'un historique plus important dans le temps.

7.5.5. Génération de mélanges gazeux au moyen de RDM de type CMOS

Les essais de caractérisation des RDM de type CMOS ont été réalisés avec de l'azote. Dans le cadre des activités du LCSQA-LNE, il est souvent nécessaire de générer des mélanges de gaz par méthode dynamique. Des débitmètres doivent être utilisés pour mesurer les débits des gaz qui sont dilués. Ce sont souvent des mélanges de gaz assimilables à de l'air ou de l'azote pour le débitmètre mais qui contiennent des traces du composé que l'on souhaite diluer.

L'objectif était de s'assurer qu'il était possible de générer des mélanges gazeux dynamiques stables et homogènes.

Il a été généré au moyen de chaque marque de débitmètres CMOS :

- ✓ Un mélange gazeux de NO dans l'azote de concentration de l'ordre de 100 nmol/mol à partir d'un mélange gazeux de NO dans l'azote à 5 $\mu\text{mol/mol}$.
- ✓ Un mélange gazeux de SO₂ dans l'azote de concentration de l'ordre de 100 nmol/mol à partir d'un mélange gazeux de NO dans l'azote à 5 $\mu\text{mol/mol}$.

Des analyseurs de gaz sont utilisés pour mesurer les concentrations en NO et SO₂ des mélanges gazeux générés afin de s'assurer de leur homogénéité et de leur stabilité. Les enregistrements effectués sont donnés sur les graphiques ci-après.

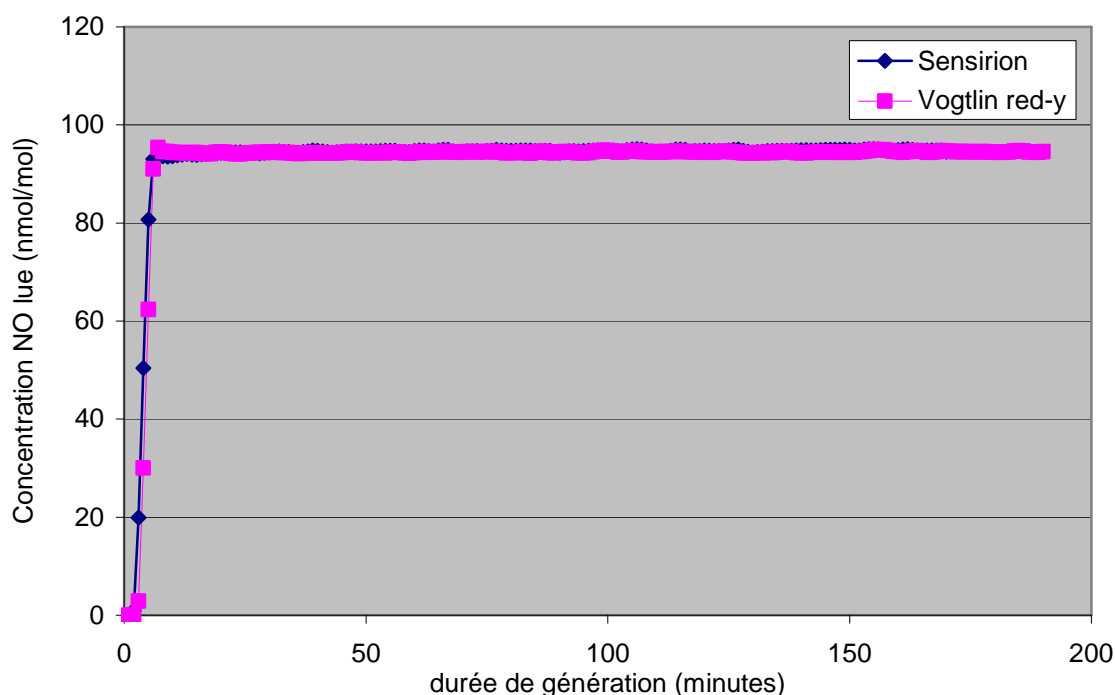


Figure 36 : Stabilisation de la concentration des mélanges gazeux dynamiques de NO dans l'azote générés au moyen des RDM de type CMOS

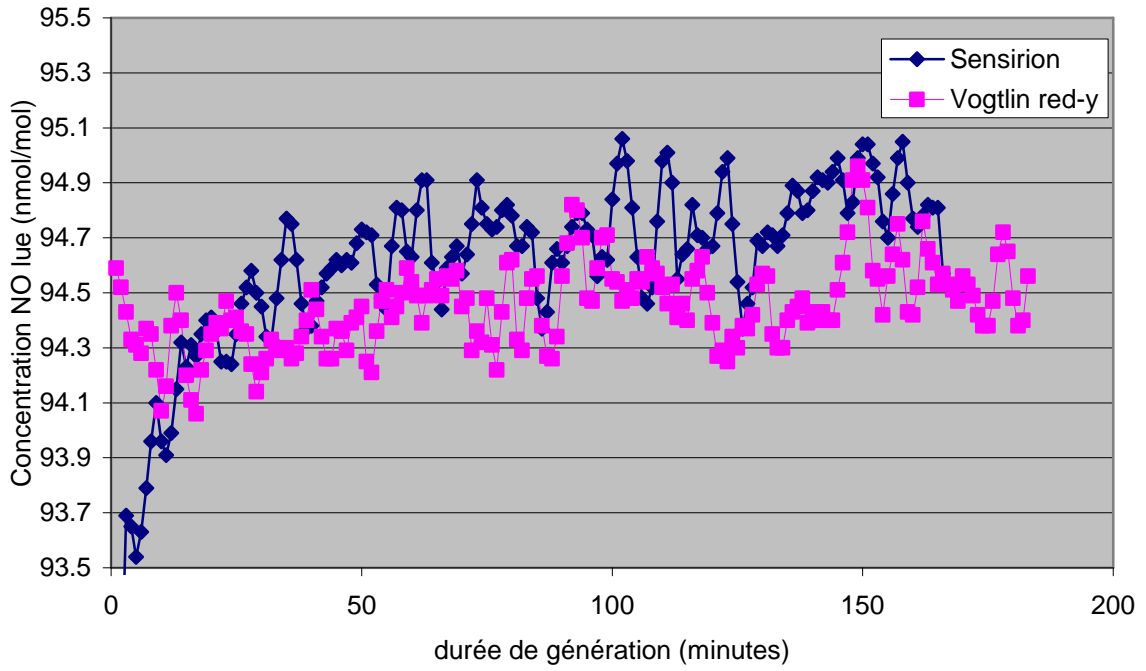


Figure 37 : Zoom sur la stabilité de la concentration des mélanges gazeux dynamiques de NO dans l'azote généré au moyen des RDM de type CMOS

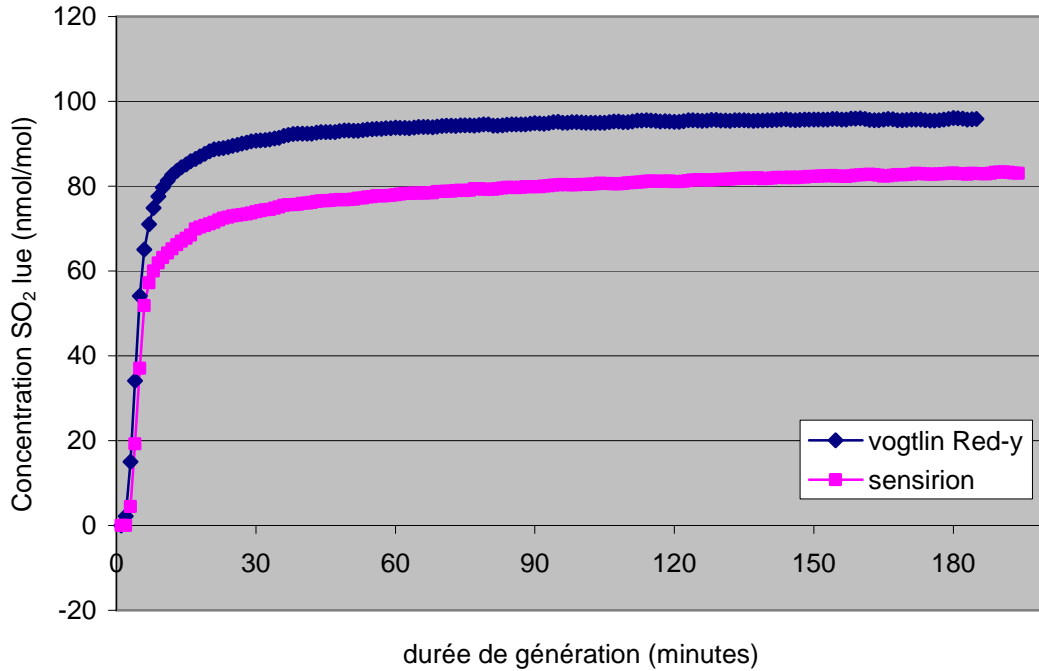


Figure 38 : Stabilisation de la concentration des mélanges gazeux dynamiques de SO₂ dans l'azote générés au moyen des RDM de type CMOS

Pour le composé NO, le palier de stabilité est atteint rapidement et de façon identique pour les deux marques de RDM de type CMOS. La stabilité et l'homogénéité du mélange gazeux sont satisfaisantes.

En revanche, pour le composé SO₂, le palier de stabilité n'est jamais atteint avec les RDM Sensirion. Le SO₂ étant un composé très réactif même à faible concentration, une rétention du SO₂ est susceptible de se produire au contact d'un matériau constituant du RDM. Il est probable que la source du problème provienne des joints Viton (chlorofluorocarbones) présents sur le RDM, qui ne sont pas conseillés pour les gaz réactifs tels que SO₂.

Par contre, le RDM 0-100 ml/min CMOS de marque Red-y est lui équipé de joints EPDM (Ethylène propylène) qui offrent une bonne compatibilité avec le SO₂.

En conséquence, les RDM CMOS de marque Sensirion ne permettent pas de mesurer et de générer des débits de mélanges gazeux contenant des composés réactifs type (SO₂/Air, NO₂/AIR) de façon satisfaisante. Le problème étant probablement dû à la nature des joints utilisés, il est probable que le fabricant puisse utiliser d'autres types de joints s'il reçoit une demande spécifique pour ces gaz.

7.6. RESULTATS DES ESSAIS EFFECTUES AVEC UN DEBITMETRE LAMINAIRE ALICAT

7.6.1. Matériel évalué

- ✓ Débitmètre laminaire Alicat prêté par Air Rhône-Alpes
 - Etendue de mesure : 5 l/min, fonctionnement sur pile 9 V
 - Spécifications du constructeur : 0,8 % de la mesure + 0,2 % pleine échelle.

7.6.2. Evaluation de la répétabilité et de la justesse du débitmètre Alicat

La mesure du débit de référence est effectuée au moyen de débitmètres laminaires de type Molbloc/Molbox préalablement étalonné par le laboratoire de débitmétrie gazeuse du LNE.

Pour évaluer la répétabilité à court terme du débitmètre, 5 cycles de mesures ont été réalisés, aux points suivants : 500, 1250, 2500, 3750, 5000, 0, 5000, 3750, 2500, 1250 et 500 l/min.

Le débit est réglé au moyen d'un RDM placé en amont du débitmètre Alicat et en aval du système étalon Molbloc/Molbox. La sortie du débitmètre évalué est placée à la pression atmosphérique. Les débits affichés par le débitmètre Alicat et par le système Molbloc/Molbox de référence sont relevés après 5 minutes de stabilisation. L'erreur de justesse est donnée par la différence des deux lectures. Cinq séries de mesures ont été réalisées afin de calculer l'erreur de justesse moyenne et un écart-type relatif pour caractériser la répétabilité du débitmètre Alicat. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures ci-après.

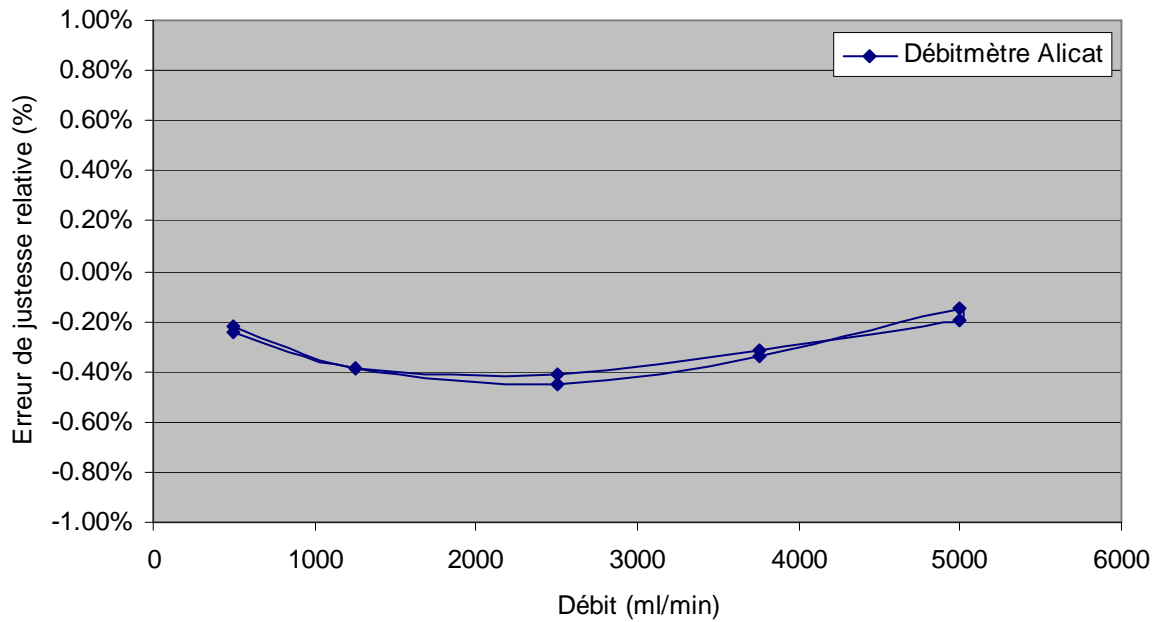


Figure 39 : Erreur relative de justesse du débitmètre Alicat entre 500 ml/min et 5000 ml/min

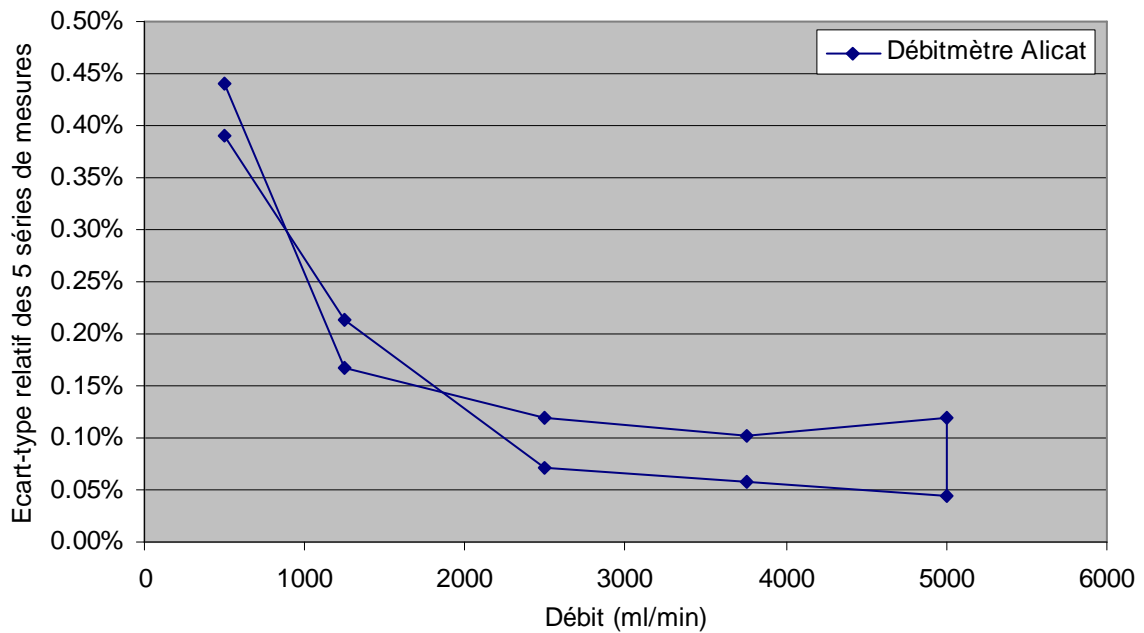


Figure 40 : Répétabilité du débitmètre Alicat entre 500 ml/min et 5000 ml/min

L'erreur de justesse est comprise entre $-0,2\%$ et $-0,5\%$ entre 10 et 100% de l'étendue de mesure du débitmètre. Les spécifications du constructeur sont donc respectées.

La répétabilité du débitmètre est inférieure à $0,2\%$ relatif entre 1000 ml/min et 5000 ml/min. Par contre, elle se dégrade pour les débits inférieurs à 20% de la pleine échelle tout en restant satisfaisante.

7.7. CONCLUSION

Cette étude a permis de faire le point sur différents modèles de débitmètres disponibles sur le marché et d'en sélectionner deux susceptibles de remplacer les débitmètres gazeux Molbloc/Molbox dans certains cas et d'être utilisés dans le cadre de futures études du LCSQA-LNE :

- ✓ Les débitmètres laminaires Alicat semblent adaptés pour la mesure de débits à pression atmosphérique. Bien que peu d'essais aient été réalisés sur ces débitmètres, leurs performances métrologiques sont satisfaisantes.
- ✓ Les régulateurs de débit massiques de type CMOS : l'évaluation réalisée sur des modèles commercialisés par deux fabricants différents a permis de démontrer que leurs spécifications étaient respectées.

Ces modèles de débitmètres permettent de réaliser des mesures de débit avec une incertitude relative inférieure à 1%. Ce sont des appareils justes et très répétables pour un prix inférieur à 1500 euros.

L'étude de leur dérive au cours du temps sera poursuivie pour disposer d'une meilleure évaluation de cette performance métrologique.