



Développement et maintien des étalons de référence

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

DEVELOPPEMENT ET MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE

**Jérôme Couette, Fabrice Marioni, Fabien Mary, Laurent Saragoza,
Christophe Sutour, Tatiana Macé**

Novembre 2014



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

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

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	9
1. CONTEXTE	14
2. OBJECTIF.....	15
3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX.....	15
3.1 Objectif.....	15
3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (SO ₂ et NO ₂). 15	15
3.2.1 Description des étalons de référence	15
3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO ₂	16
3.3 Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX).....	16
3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence ...	17
3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre	17
3.4.2 Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés	17
3.4.2.1 Traitement des résultats bruts obtenus.....	17
3.4.2.2 Vérification mensuelle de la qualité de l'azote en bouteille.....	18
3.4.2.3 Vérification mensuelle de la qualité de l'air comprimé épuré.....	18
4. AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE SO₂ PAR PERMEATION	19
4.1 Contexte	19
4.2 Objectifs	19
4.3 Rappels généraux sur la perméation en phase gazeuse.....	20
4.3.1 Schéma	20
4.3.2 Principe.....	20
4.3.3 Moyens utilisés.....	21
4.3.3.1 Schéma de principe de la balance à suspension électromagnétique	21
4.3.3.2 Détermination du taux de perméation	22
4.3.3.3 Exemple de détermination du taux de perméation	22
4.4 Caractérisation du tube « TUB 0100 »	23
4.4.1 Mise en service.....	23
4.4.2 Reproductibilité.....	24
4.5 Facteurs d'influence	25
4.5.1 Influence du débit de balayage du tube	25
4.5.2 Influence de la pression	26

4.5.3	Influence de la température du tube à perméation.....	27
4.6	Bilan des incertitudes.....	29
4.7	Conclusion.....	29
5.	DETERMINATION DE LA CONCENTRATION D'AZOTE DANS LE COMPOSE NO PUR GAZEUX UTILISE POUR FABRIQUER LES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES.....	30
5.1	Contexte.....	30
5.2	Rappel des travaux antérieurs.....	30
5.3	Objectif.....	32
5.4	Description de la méthode analytique développée en 2013.....	32
5.5	Essai de reproductibilité : détermination de la concentration d'azote dans du NO pur en bouteille.....	33
5.5.1	Fabrication de mélanges gazeux de référence d'azote dans l'hélium.....	34
5.5.2	Essais de reproductibilité de la détermination de la concentration d'azote dans une bouteille de NO pur.....	34
5.6	Protocole retenu pour le calcul de la concentration d'azote.....	37
5.7	Estimation de l'incertitude.....	37
5.8	Validation de la méthode.....	38
5.9	Conclusion.....	39
6.	DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LE DIOXYDE DE CARBONE (CO₂).....	40
6.1	Contexte.....	40
6.2	Objectif.....	40
6.3	Méthode de fabrication des mélanges gazeux par gravimétrie.....	41
6.3.1	Logigramme des mélanges gazeux préparés par le LCSQA-LNE.....	41
6.3.2	Méthode et moyen mis en œuvre pour la fabrication.....	43
6.3.3	Composés purs.....	43
6.3.3.1	Choix du CO ₂ pur.....	43
6.3.3.2	Choix de l'azote pur.....	43
6.3.4	Calcul de la concentration molaire et de son incertitude associée selon la norme ISO 6142.....	44
6.3.4.1	Exploitation des données issues des certificats des fabricants de composés purs.....	44
6.3.4.2	Calcul de la pureté du CO ₂ et de l'azote pur.....	44
6.3.4.3	Détermination de la concentration molaire gravimétrique.....	44
6.3.4.4	Estimation de l'incertitude sur la concentration molaire gravimétrique.....	44
6.4	Méthode de vérification analytique des mélanges gazeux préparés par gravimétrie.....	45
6.4.1	Matériels utilisés pour l'analyse des mélanges gazeux.....	45
6.4.1.1	Chromatographe utilisé.....	45
6.4.1.2	Régulateur de pression.....	45

6.4.1.3	Restricteur en sortie de bouteille.....	45
6.4.2	Schéma de montage.....	46
6.4.3	Paramètres de la méthode d'analyse	46
6.4.4	Mode opératoire retenu	48
6.4.5	Estimation de l'incertitude élargie $U(C_{\text{analysée}})$ sur la concentration analytique ...	48
6.5	Méthode de suivi de l'évolution de la stabilité des concentrations au cours du temps.....	50
6.5.1	Principe.....	50
6.5.2	Méthode de traitement des données.....	50
6.6	Résultats obtenus.....	51
6.6.1	Résumé des caractéristiques des mélanges gazeux gravimétriques fabriqués par le LCSQA-LNE	51
6.6.2	Résultats de la vérification analytique des mélanges gazeux préparés par gravimétrie	52
6.6.3	Résultats du suivi de la stabilité des concentrations au cours du temps	56
6.7	Conclusion	57
7.	DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ETALONNAGE DES MELANGES GAZEUX DE SO₂ DES AASQA EN UTILISANT LES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO₂ DU LCSQA-LNE.....	58
7.1	Contexte	58
7.2	Objectifs	58
7.3	Description des matériels utilisés	59
7.3.1	Banc de dilution.....	59
7.3.2	Mélange gazeux de référence gravimétrique de SO ₂	59
7.3.3	Régulateurs de débit massique (RDM).....	60
7.3.3.1	Caractéristiques.....	60
7.3.3.2	Vérification préalable et étalonnage.....	61
7.4	Caractérisation de la méthode.....	65
7.5	Résultats des essais.....	66
7.5.1	Détermination de la justesse et de la linéarité de la méthode.....	66
7.5.2	Vérification de la justesse d'un étalonnage avec un mélange gazeux généré par perméation	68
7.5.3	Etalonnage de deux mélanges gazeux en bouteille avec le banc de dilution dynamique – Comparaison avec les mesures sur le banc par perméation	69
7.6	Evaluation de l'incertitude de mesure.....	72
7.6.1	Estimation des variances sur la concentration de référence et la concentration d'étalonnage de l'échantillon.....	72
7.6.2	Exemple de calcul	73
7.7	Conclusion générale	75

8. ETUDE DE FAISABILITE POUR LA FABRICATION DE TUBES A PERMEATION	75
8.1 Contexte.....	75
8.2 Objectif.....	76
8.3 Principe	76
8.4 Etat de l'art.....	76
8.4.1 Composés d'intérêt.....	76
8.4.2 Description des différents types de tubes à perméation ou à diffusion	76
8.4.3 Aspect sécurité en fonction des composés	79
8.4.4 Analyse des composés purs	81
8.5 Description du dispositif envisagé pour la fabrication des tubes à perméation.....	81
8.6 Equipement et coût du dispositif de fabrication des tubes à perméation.....	83
8.7 Conclusion.....	84

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 2014.

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

De récentes comparaisons interlaboratoires menées 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 expliquées.

Le but final de cette étude initiée en 2011 était 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 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.

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.

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.

L'étude réalisée en 2014 a permis de compléter le travail fourni en 2012-2013 sur l'amélioration de la détermination du taux de perméation des tubes de SO₂.

La remise en route de la balance à suspension électromagnétique après réparation a permis de mettre en évidence la nécessité de stabiliser les tubes en température après leur mise en service au moins pendant trois mois afin d'obtenir un taux de perméation stable dans le temps.

Une fois le système optimisé, la première étape a consisté à évaluer la reproductibilité du taux de perméation sur une période de 3 mois, ce qui conduit à une reproductibilité de 0,2 %.

Le deuxième volet de cette étude était d'évaluer les facteurs pouvant influencer sur le taux de perméation des tubes afin d'en déduire des incertitudes. L'étude de l'influence des variations de pression et du débit de balayage des tubes a montré que ces grandeurs n'influencent pas sur le taux de perméation, d'autant plus qu'elles sont régulées avec une bonne précision. Aucune incertitude ne sera donc prise en compte sur ces facteurs dans l'évaluation de l'incertitude sur le taux de perméation.

Par contre, les résultats des essais mettent en évidence une influence de la variation de la température du tube sur son taux de perméation qui a été évaluée à 0,8% pour une variation de température de 0,1°C. Ces résultats montrent donc l'importance de bien réguler les tubes à perméation en température si l'on souhaite avoir un taux de perméation stable dans le temps. La valeur de l'incertitude-type sur le taux de perméation liée aux variations de température (0,5%) est égale à 0,23%.

Les incertitudes-types ont été ensuite combinées pour estimer l'incertitude élargie sur le taux de perméation des tubes. Cette évaluation conduit à une incertitude élargie relative de 0,8% (k=2) pour un taux de perméation de l'ordre de 550 ng/min.

Au terme de cette étude, le calcul d'incertitudes associé à la détermination du taux de perméation a été modifié dans les procédures qualité du LNE afin de prendre en compte les sources d'incertitudes évaluées lors de cette étude.

La troisième 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 NO 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.

Le système de mesure utilisé pour l'analyse de l'azote dans le NO pur gazeux (chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur TCD) 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 NO pur gazeux et ensuite, s'est équipé d'un chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur à émission Plasma distribué par la société SRA.

En 2013, le LCSQA-LNE a optimisé les conditions opératoires du système analytique et commencé à développer la méthode d'analyse.

L'année 2014 a permis de finaliser le développement de la méthode d'analyse de l'azote dans le NO pur avec le chromatographe en phase gazeuse. Les travaux menés en 2014 ont permis :

- De déterminer la reproductibilité du processus de mesure,
- D'estimer les incertitudes de mesure sur la concentration de l'azote dans le NO pur,
- De valider la méthode d'analyse sur un mélange gazeux du LCSQA-LNE datant de 2011 conformément aux exigences du système qualité.

A partir des résultats obtenus, le protocole d'analyse de l'azote dans le NO pur a pu être finalisé et fait l'objet d'une procédure technique dans le système qualité du LNE.

Au terme de cette étude, le LCSQA-LNE dispose d'une procédure validée pour l'analyse de l'azote contenu dans le NO pur basé sur la mise en œuvre d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à émission Plasma, le NO pur étant ensuite utilisé pour fabriquer des mélanges gazeux de référence gravimétriques destinés au raccordement des étalons des AASQA.

La quatrième partie a porté sur le développement d'étalons de référence gravimétriques pour le dioxyde de carbone.

Le dioxyde de carbone (CO₂) n'a pas d'effet sur la pollution atmosphérique locale, ni sur la santé, contrairement au dioxyde d'azote (NO₂). C'est par contre un gaz à effet de serre : de ce fait, les quantités importantes de ce gaz rejetées dans l'atmosphère par les activités humaines (transports, habitat, industrie, agriculture) sont responsables du réchauffement climatique. De même, ce composé fait partie des polluants mesurés en air intérieur. Certaines AASQA réalisent déjà des mesures de CO₂ pour déterminer l'évolution des concentrations de ce polluant dans le temps et dans l'espace. Néanmoins, il a été mis en évidence un manque de traçabilité des mesures, ce qui influe directement sur la qualité et la justesse des mesures effectuées.

Pour assurer la qualité des mesures de CO₂, l'objectif de l'étude était de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de CO₂ adaptés à la mesure du CO₂ dans l'air ambiant et l'air intérieur. Par conséquent, pour couvrir les 2 domaines de mesure, il a été décidé de développer des étalons de référence sur une large gamme de concentrations à savoir de 350 à 6000 µmol/mol.

Compte tenu des propriétés physiques du CO₂, les mélanges gazeux gravimétriques à des concentrations comprises entre 350 à 6000 µmol/mol sont réalisés avec des incertitudes très faibles. En effet, l'incertitude élargie sur la concentration est de l'ordre de 0,1 % voir inférieure. Cela s'explique par la pureté du CO₂ (par rapport à la concentration du mélange gazeux), la stabilité du composé, l'absence d'absorption à l'intérieur des bouteilles et la très faible reproductibilité du comparateur de masse.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur de type TCD donne également de bons résultats à ces concentrations, puisque l'incertitude élargie sur la concentration est de l'ordre de 0,2 % (en prenant en compte l'incertitude du mélange gazeux de référence). Cette incertitude est de 0,4 % lorsqu'un mélange gazeux du NPL est utilisé, puisque l'incertitude sur le mélange gazeux gravimétrique est plus élevée.

En tenant compte de ces incertitudes gravimétrique et analytique très faibles, il peut être conclu que les différents mélanges gazeux fabriqués par le LCSQA-LNE sont en accord entre eux et sont en accord avec des mélanges gazeux du NPL. Un écart maximum de 0,03 % est observé entre la concentration gravimétrique et la concentration analytique même en prenant les mélanges gazeux du NPL, fabriqués avec des composés purs différents de ceux du LCSQA-LNE.

Au terme de cette étude, le LCSQA-LNE dispose de mélanges gazeux gravimétriques de CO₂ à des concentrations comprises entre 350 à 6000 µmol/mol avec des incertitudes très faibles (de l'ordre de 0,1 %) qui pourront être utilisés pour assurer la traçabilité des mesures de CO₂ effectuées par les AASQA.

La cinquième partie a porté sur le développement de la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de SO₂ des AASQA en utilisant les mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ du LCSQA-LNE.

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.

L'objectif global de cette étude était donc d'une part, de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ et d'autre part, d'utiliser ces mélanges gazeux pour étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol. L'avantage de disposer de 2 méthodes de référence (perméation et dilution de mélanges gazeux 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 de 2011 à 2013 a permis de développer des étalons de référence gravimétriques pour SO₂ ayant une concentration de l'ordre de 10 µmol/mol.

En 2014, le LCSQA-LNE a développé la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de SO₂ des AASQA basée sur la dilution dynamique des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ de l'ordre de 10 µmol/mol.

Après optimisation de la méthode, les essais ont montré que pour un même mélange gazeux, les concentrations obtenues d'une part, en utilisant le banc de dilution et d'autre part, en utilisant la méthode d'étalonnage classique par perméation n'étaient pas significativement différentes.

Par conséquent, l'étude menée a permis de développer une nouvelle méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de SO₂ en bouteille basée sur la dilution dynamique de mélanges gazeux de référence fabriqués par le LCSQA-LNE par gravimétrie.

La sixième partie a porté sur une étude de faisabilité pour la fabrication de tubes à perméation.

Pour les 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 à partir de tubes à perméation du commerce. L'expérience acquise depuis 20 ans dans cette technique montre que les tubes à perméation n'ont pas les mêmes performances d'un fabricant à l'autre ou d'une fabrication à l'autre pour un même fournisseur, notamment en ce qui concerne la pureté du NO₂ ou du SO₂ et de la stabilité du taux de perméation.

L'objectif de cette étude était donc de réaliser une étude de faisabilité pour identifier un protocole de fabrication des tubes à perméation et estimer les coûts inhérents à ce développement.

Cette étude montre que le développement du dispositif de fabrication des tubes à perméation est complexe et nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre de matériels, soit usinés à façon soit très pointus en termes de conception. Par conséquent, la réalisation de ce dispositif sera coûteuse en termes de fonctionnement et d'investissements.

Cette étude met également en évidence que le développement d'un tel système impliquera des conditions de sécurité strictes, l'idéal étant de pouvoir dédier un laboratoire uniquement à cette activité.

Enfin, la valeur ajoutée du LCSQA-LNE par rapport aux fournisseurs actuels serait d'analyser le composé pur présent dans le tube à perméation. Néanmoins, la détermination de la pureté nécessite de disposer de moyens analytiques permettant de quantifier les impuretés dans les composés d'intérêt mesurés dans le domaine de la qualité de l'air. Cependant, à l'heure actuelle, le LCSQA-LNE ne dispose pas de l'ensemble des techniques permettant de déterminer la pureté de ces composés purs.

Ces différents éléments montrent donc d'une part, la complexité de la fabrication des tubes à perméation et d'autre part, des coûts d'investissement et de fonctionnement élevés au regard du faible nombre de tubes à perméation utilisés annuellement par le LCSQA-LNE ou qui pourraient être mis à disposition des AASQA. Par conséquent, le LCSQA-LNE considère qu'il n'est pas souhaitable de poursuivre cette étude en développant une structure appropriée pour la fabrication des tubes à perméation.

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 :

- d'assurer 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 effectuer le raccordement des étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité ;
- de développer de nouveaux étalons pour les polluants émergents.

3. MAINTIEN 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 étalons gazeux de référence générés par perméation (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 et de SO₂ 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 étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et TEX)

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 µmol/mol à quelques centaines de µmol/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 2014).

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 2014, le LCSQA-LNE a préparé 4 mélanges gazeux de référence par gravimétrie (cf. tableau ci-après).

Date	Référence	Concentration gravimétrique	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
14/01/2014	NO/N2 0070	NO : 10,320 $\mu\text{mol/mol}$ NO ₂ : 0,0016 $\mu\text{mol/mol}$ NO _x : 10,321 $\mu\text{mol/mol}$	0,044 $\mu\text{mol/mol}$ 0,0003 $\mu\text{mol/mol}$ 0,044 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme
03/10/2014	CO/N2 0064	505,6 $\mu\text{mol/mol}$	1,1 $\mu\text{mol/mol}$	Non conforme
06/11/2014	CO/N2 0065	500,5 $\mu\text{mol/mol}$	1,0 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme
14/11/2014	Benzène	2,0134 $\mu\text{mol/mol}$	0,0085 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme

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 2014

3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence

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/NO_x tous les 6 mois...

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

3.4.2.1 Traitement des résultats bruts obtenus

Le LCSQA-LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) filtré 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) filtré 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 récentes comparaisons interlaboratoires menées 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 Objectifs

Le but final de cette étude initiée en 2011 était 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 mélanges gazeux étalon. Elle montrait que l'amélioration de la régulation de la température des tubes était indispensable pour réduire les incertitudes sur les concentrations des mélanges gazeux étalons générés.

En 2012, une bibliographie sur les différents systèmes régulant la température a été effectuée : elle a permis d'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.

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.

L'étude réalisée en 2014 avait pour objectifs de :

- Terminer l'évaluation des facteurs d'influence afin de quantifier les incertitudes associées à ces paramètres en utilisant la balance à suspension électromagnétique ;
- Réviser la procédure de pesée des tubes à perméation et de détermination du taux de perméation dans le but d'améliorer la justesse des mesures et l'estimation des incertitudes associées.

4.3 Rappels généraux sur la perméation 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 de 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.

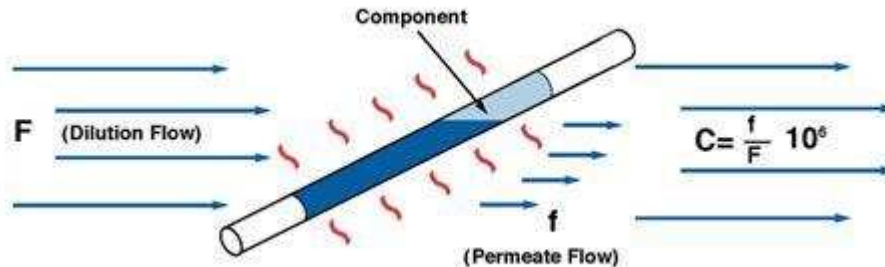


Figure 1 : Schéma d'un tube à perméation

4.3.2 Principe

Actuellement, les tubes à perméation 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 :

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

4.3.3 Moyens utilisés

Les tubes à perméation utilisés pour générer des gaz étalons ont des taux de perméation de l'ordre de 500 ng/min. Ce taux étant déterminé par pesées successives, le temps nécessaire à une évaluation correcte de celui-ci est donc très long et d'autant plus si on fait varier des paramètres influant comme la température.

Il a donc été choisi de déterminer le taux de perméation du tube dans différentes configurations (débit, pression, température) avec une balance à suspension électromagnétique. Celle-ci permet de déterminer un taux de perméation à une fréquence de 3 jours au lieu d'un mois avec les systèmes de bain thermostatés classiques.

4.3.3.1 Schéma de principe de la balance à suspension électromagnétique

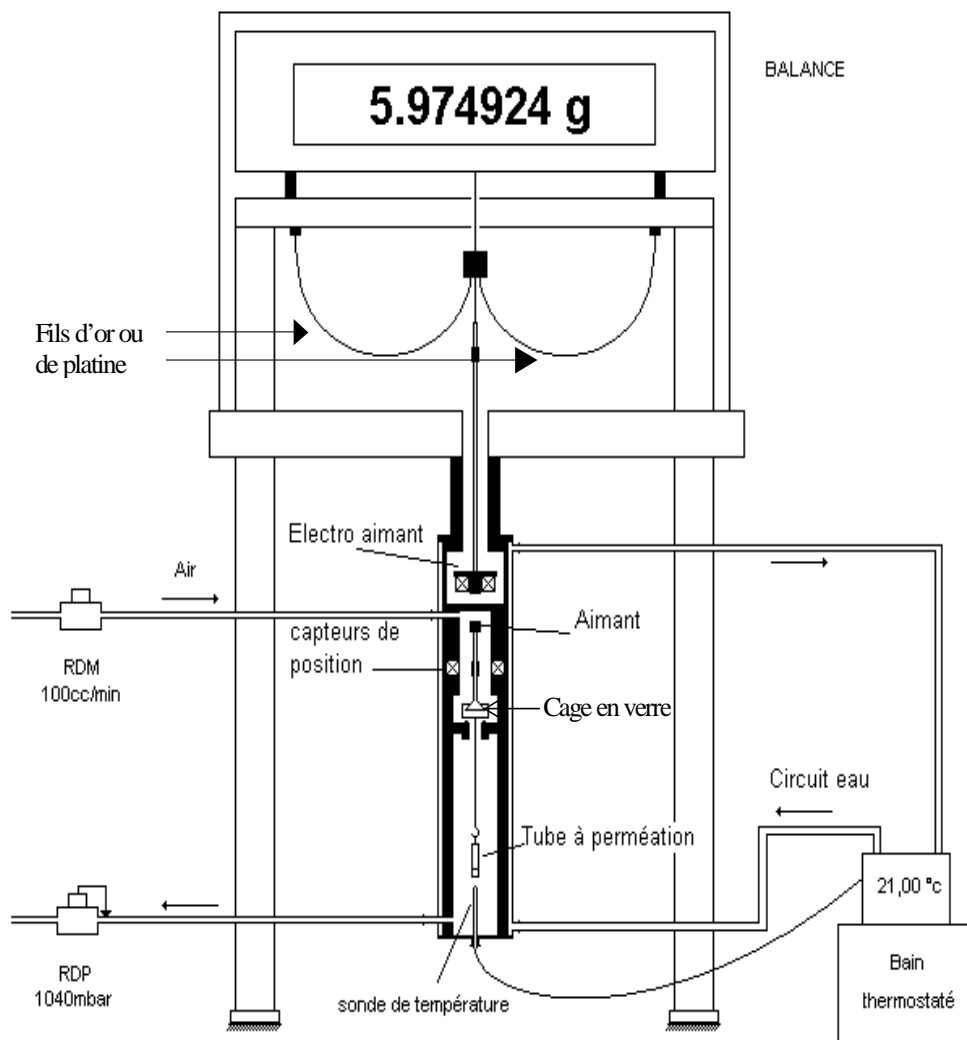


Figure 2 : Schéma de principe de la balance à suspension électromagnétique

Le système est constitué d'une balance ayant une résolution au micro gramme, reliée à un électro-aimant par le dessous de son plateau. Un aimant permanent situé à l'intérieur d'une cellule en verre est relié au tube à perméation. Grâce à la force électromagnétique, la pesée du tube peut être réalisée in situ sans sortir le tube de son environnement.

Un système automatique externe de masses étalons situé sur le plateau de la balance permet de calibrer périodiquement la balance afin de compenser les fluctuations des conditions ambiantes.

La cellule en verre et le tube à perméation sont régulés en température par la circulation d'un fluide caloporteur à 21°C (sonde PT100).

Un débit d'air réglé par un régulateur de débit massique balaie le tube à perméation en continu, maintenu à une pression de 1040 mbar par un déverseur électronique.

Ce système permet de maintenir le tube à perméation dans un milieu constant en température, débit, pression et d'effectuer des pesées en continu.

4.3.3.2 Détermination du taux de perméation

Le taux de perméation du tube est déterminé par mesure de la perte de masse du tube en fonction du temps sur une période de trois jours.

La balance est initialement calibrée à l'aide des masses étalons motorisées disposées sur le plateau de la balance.

Une lecture de la masse du tube est effectuée toutes les 5 secondes après une stabilisation de 100 secondes.

Le zéro de la balance est effectué toutes les dix minutes et calibré toutes les heures afin de corriger les dérives liées aux fluctuations des paramètres extérieurs.

4.3.3.3 Exemple de détermination du taux de perméation

Le taux de perméation est déterminé en calculant le coefficient directeur de la droite reliant la perte de masse du tube et le temps.

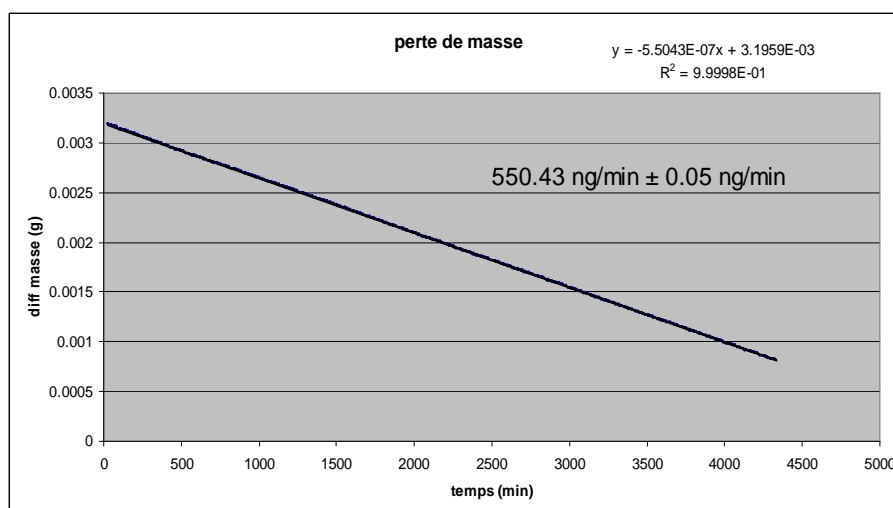


Figure 3 : Détermination du taux de perméation

Ce système très performant permet de déterminer le taux de perméation du tube avec une incertitude (erreur sur le coefficient de la droite) de l'ordre de 0,05 ng/min.

4.4 Caractérisation du tube « TUB 0100 »

En 2013, les premiers essais avaient été réalisés avec le tube référencé TUB 0079. Celui-ci n'étant pas stable dans le temps, il avait été retiré du système et remplacé par le tube référencé TUB 0100 afin de réaliser la suite de l'étude.

4.4.1 Mise en service

Le tube référencé TUB 0100 a été mis en service le 24 novembre 2013 aux conditions de référence de 21°C, 1040 mbar et à un débit de balayage de 100 ml/min.

Les tubes étant stockés avant utilisation dans un réfrigérateur à 5°C, il est donc nécessaire de les conditionner un certain temps dans les conditions d'utilisation avant de s'en servir de référence pour la génération de gaz étalon.

Le tube a donc été suivi plusieurs mois afin d'être certain de sa stabilité dans le temps.

La figure 4 résume les différentes déterminations du taux de perméation réalisées sur une période de plusieurs mois.

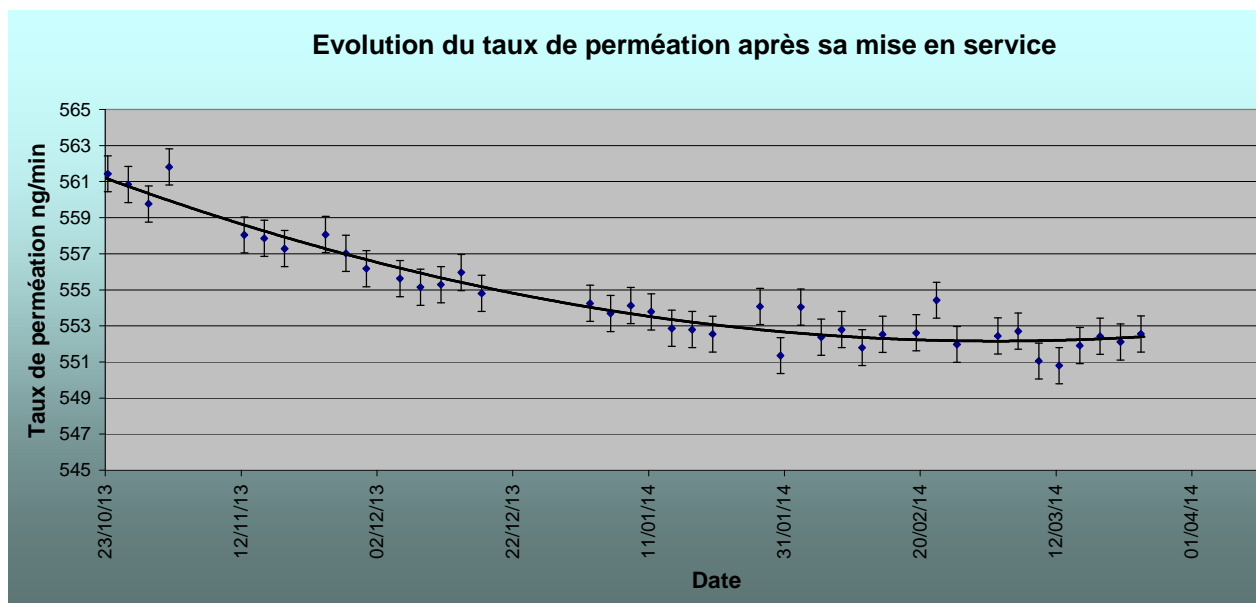


Figure 4 : Evolution du taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0100)

Le suivi du taux de perméation du tube réalisée sur une période de six mois montre une décroissance de son taux de perméation sur les trois premiers mois avant une stabilisation de celui-ci. Ces résultats confirment le fait qu'une mise en conditionnement du tube avant son utilisation est donc indispensable avant de pouvoir l'utiliser.

4.4.2 Reproductibilité

La reproductibilité de la détermination du taux de perméation est calculée sur la « période stable » du tube hors période de stabilisation.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-après.

Date	Taux de perméation en ng/min	Incertitude-type sur le taux de perméation en ng/min
20/01/14	552,54	0,04
27/01/14	554,07	0,04
30/01/14	551,35	0,04
02/02/14	554,04	0,04
05/02/14	552,37	0,04
08/02/14	552,79	0,04
11/02/14	551,79	0,04
14/02/14	552,53	0,04
19/02/14	552,61	0,04
22/02/14	554,42	0,04
25/02/14	551,97	0,04
03/03/14	552,44	0,04
06/03/14	552,70	0,06
09/03/14	551,05	0,05
12/03/14	550,79	0,05
15/03/14	551,91	0,05
18/03/14	552,42	0,05
21/03/14	552,11	0,04
24/03/14	552,55	0,05

Moyenne en ng/min	552,4
Ecart-type en ng/min	1,0

Tableau 2 : Reproductibilité du taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0100)

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5 ci-après.

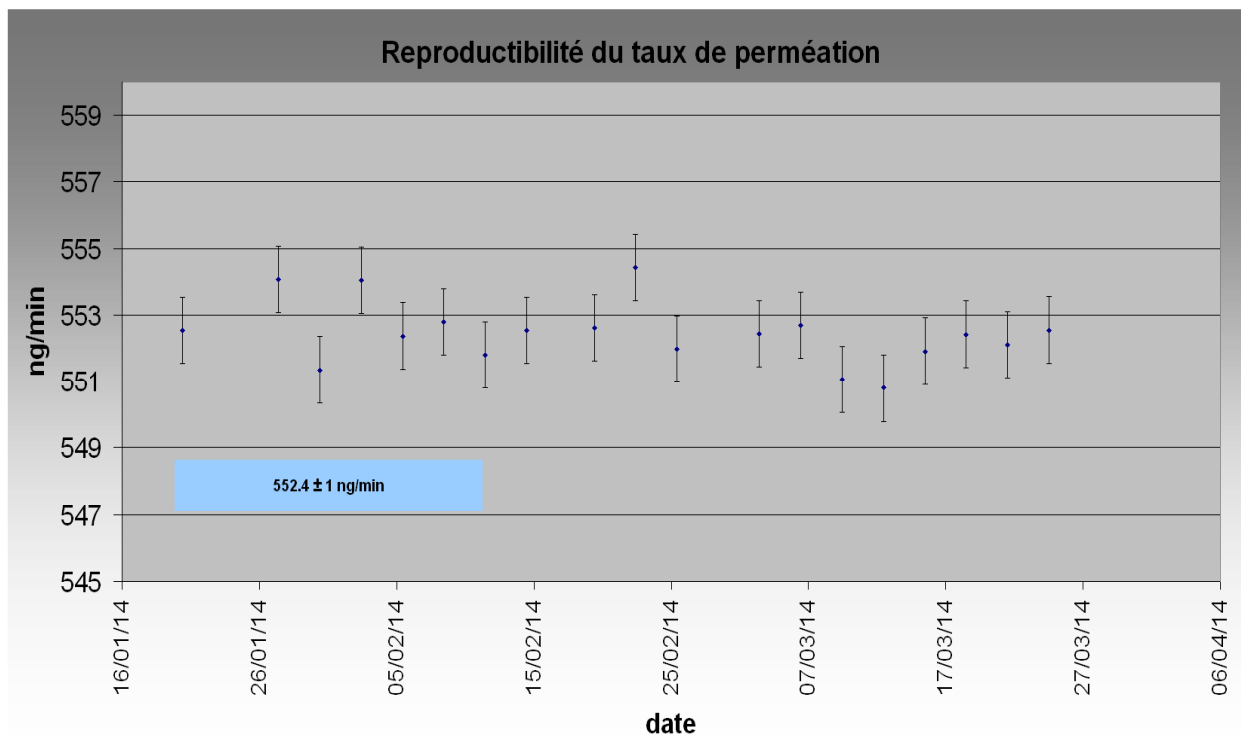


Figure 5 : Représentation de la reproductibilité du taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0100)

Les résultats montrent une très bonne reproductibilité du taux de perméation du tube de SO₂ (TUB 0100), puisque l'écart-type des mesures est de 1 ng/min pour un taux de perméation de 552,4 ng/min, ce qui représente un écart-type relatif de 0,2%.

L'incertitude liée à la reproductibilité du taux de perméation sera donc considérée comme étant égale à : $u(R)\% = 0,2\%$

4.5 Facteurs d'influence

Différents facteurs pouvant modifier le taux de perméation ont été évalués afin d'ajouter des composantes d'incertitude liées aux régulations de ces paramètres (débit, pression, températures).

4.5.1 Influence du débit de balayage du tube

Un débit constant réglé à l'aide d'un régulateur de débit massique (RDM) balaie en continu le puits contenant le tube à perméation. Ce débit a été fixé à 100 ml/min.

L'influence de ce débit sur la détermination du taux de perméation a été évaluée entre 80 ml/min et 120 ml/min afin d'encadrer le débit nominal.

Le tube à perméation est maintenu pendant un mois à chaque débit, et 5 déterminations du taux de perméation sont réalisées.

Les moyennes des déterminations, ainsi que les écarts-types associés sont représentés pour les 3 débits testés sur la figure 6 ci-après.

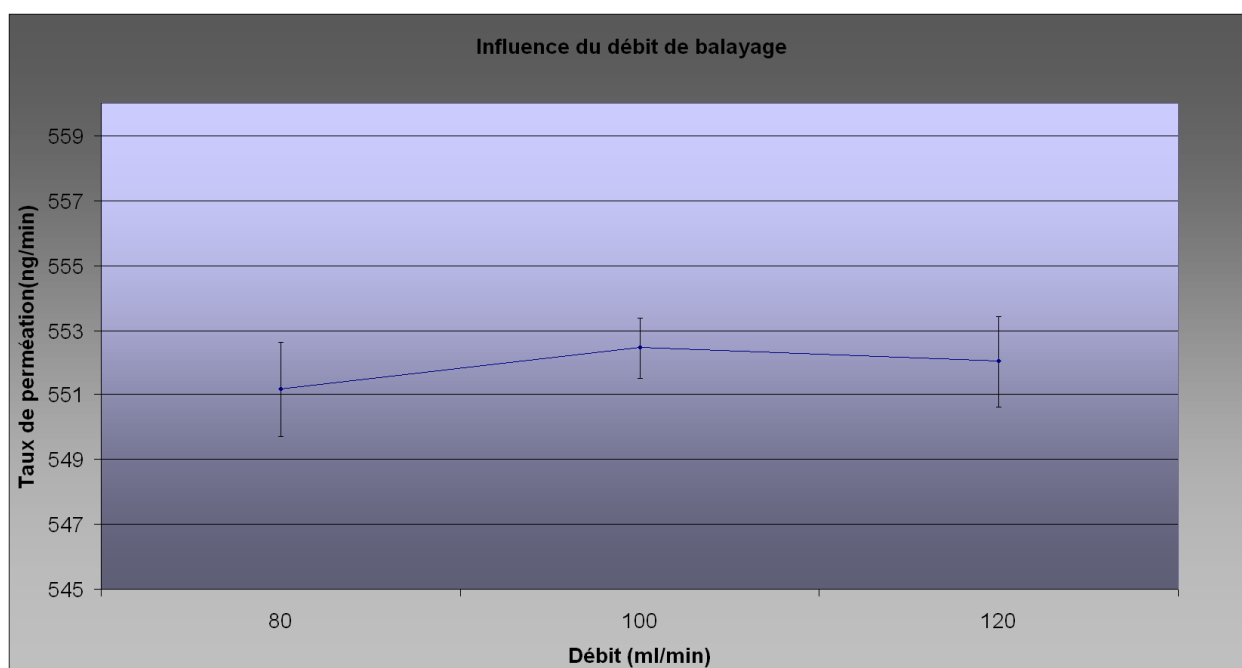


Figure 6 : Influence du débit de balayage

Les résultats ne montrent pas d'influence significative du débit de balayage sur le taux de perméation. En effet, celui-ci reste dans l'écart-type de ± 1 ng déterminé lors de la reproductibilité (cf. paragraphe 4.4.2). De plus, dans les conditions normales, le débit de balayage est régulé à 100 ml/min par un RDM dont les fluctuations de régulation sont de l'ordre de 0,5 ml/min.

Il peut donc être conclu que ces variations n'impactent pas la valeur du taux de perméation du tube.

Cette composante d'incertitude sera donc considérée comme nulle pour le débit de balayage, soit $u(d)\% = 0$.

4.5.2 Influence de la pression

De la même manière que pour le débit, le système à perméation est régulé en pression afin de maintenir celle-ci constante. La régulation est effectuée à 1100 mbar à l'aide d'un régulateur de pression électronique.

Le taux de perméation est déterminé en faisant varier la pression à 1040, 1070 et 1100 mbar afin de quantifier son influence. Le tube est laissé pendant une durée d'un mois à chacune des pressions. Pour chaque pression, le taux de perméation est déterminé sur trois jours.

Les moyennes des déterminations, ainsi que les écarts-types associés sont représentés pour les 3 pressions testées sur la figure 7 ci-après.

Influence de la pression

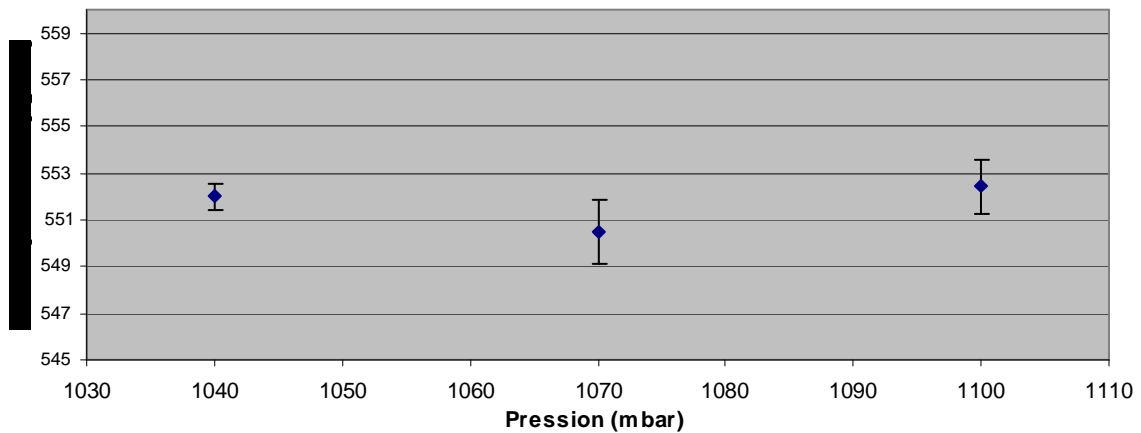


Figure 7 : Influence de la pression

Le taux de perméation du tube n'est pas significativement modifié par des conditions de pression différentes.

En temps normal, le tube est maintenu à une pression de 1100 mbar avec des variations de ± 1 mbar.

Il est donc assez évident que dans ces conditions, les variations liées à la régulation de pression n'affectent pas le taux de perméation du tube.

Cette composante d'incertitude sera donc considérée comme nulle pour la pression, soit $u(P)\% = 0$.

4.5.3 Influence de la température du tube à perméation

Le taux de perméation d'un tube est fortement dépendant de la température; en effet, le taux de perméation suit une loi exponentielle en fonction de la température.

La température d'utilisation du tube étant de $21 \pm 0,02^\circ\text{C}$, il a été décidé de quantifier l'influence de la température entre 19°C et 22°C .

Le tube à perméation est régulé à chacune des températures pendant une durée d'un mois. Pour chaque température, le taux de perméation est déterminé sur trois jours.

Les moyennes des déterminations, ainsi que les écarts-types associés sont représentés pour les différentes températures testées sur la figure 8 ci-après.

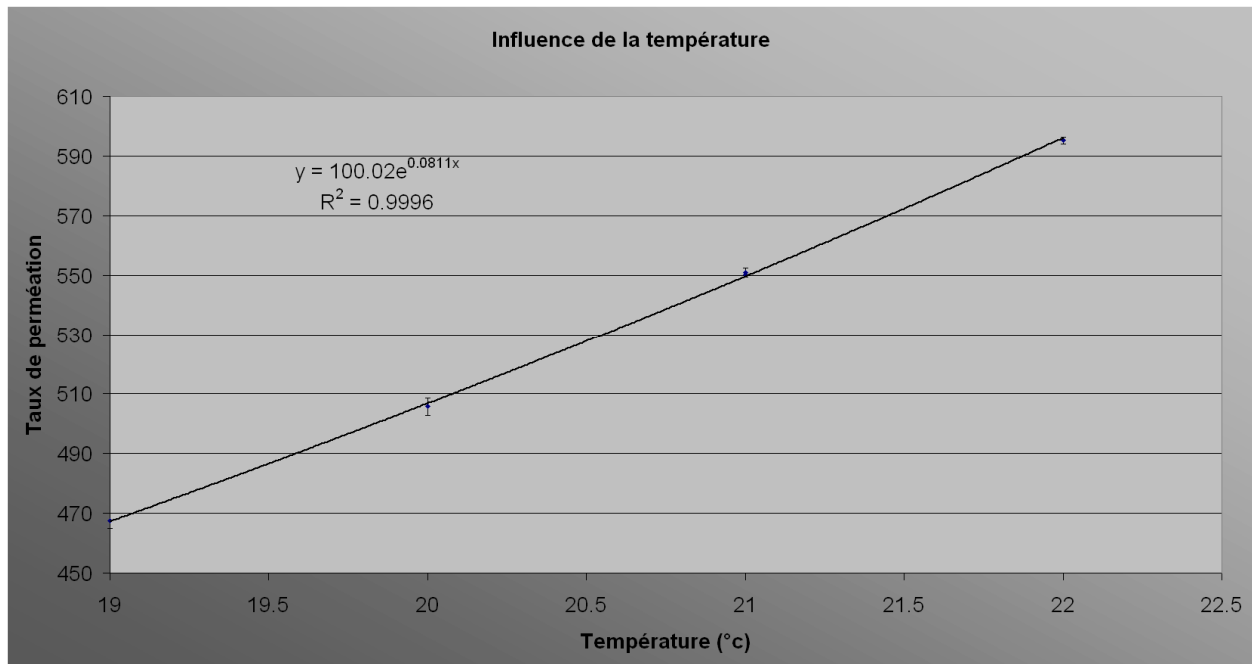


Figure 8 : Influence de la température

Les résultats montrent que l'influence de la température sur le taux de perméation suit une loi exponentielle.

Les tubes à perméation sont régulés en température à l'aide de bains thermostatés dont les fluctuations en température sont de $\pm 0,05^\circ\text{C}$. L'impact de ces variations de température sur le taux de perméation du tube est résumé dans le tableau ci-après.

Température en $^\circ\text{C}$	Taux de perméation en ng/min	Erreur relative en %
20,95	547,2	-0,41
21,00	549,4	0,00
21,05	551,7	0,41

Tableau 3 : Erreur relative sur le taux de perméation pour des fluctuations de température de $\pm 0,05^\circ\text{C}$

Dans ces conditions, les variations possibles du taux de perméation lors de l'utilisation du tube sont de 0,40%.

L'incertitude associée à ces variations est donc de :

$$u(T)\% = \frac{0,40}{\sqrt{3}} = 0,23\%$$

4.6 Bilan des incertitudes

Le récapitulatif des incertitudes tient compte de l'évaluation des incertitudes réalisée en 2013 combinée à l'évaluation réalisée en 2014 (reproductibilité et grandeurs d'influence).

Composantes d'incertitude	Origine	Valeur	Incertitude-type relative %
Taux de perméation	Détermination du taux (2013)	1 ng/min	$\frac{100 * 1}{Tx} = 0,2\%$
	Reproductibilité sur la détermination du taux de perméation (2014)	0,2%	$u(R)\% = 0,2\%$
Grandeurs d'influence	Influence du débit de balayage (2014)	0	0%
	Influence de la pression (2014)	0	0%
	Influence de la température (2014)	0,8%/0,1°C	$u(T)\% = \frac{0,40}{\sqrt{3}} = 0,23\%$
Incertitude-type combinée (k=1) sur le taux de perméation		$\sqrt{0,2^2 + 0,2^2 + 0,23^2} = 0,37\%$	

Tableau 4 : Evaluation de l'incertitude-type combinée (k=1) sur un taux de perméation de l'ordre de 550 ng/min

L'incertitude-type combinée (k=1) sur le taux de perméation est donc de 0,37 % pour un taux de perméation de l'ordre de 550 ng/min.

4.7 Conclusion

L'étude réalisée en 2014 a permis de compléter le travail fourni en 2012-2013 sur l'amélioration de la détermination du taux de perméation des tubes de SO₂.

La remise en route de la balance à suspension électromagnétique après réparation a permis de mettre en évidence la nécessité de stabiliser les tubes en température après leur mise en service au moins pendant trois mois afin d'obtenir un taux de perméation stable dans le temps.

Une fois le système optimisé, la première étape a consisté à évaluer la reproductibilité du taux de perméation sur une période de 3 mois, ce qui conduit à une reproductibilité de 0,2 %.

Le deuxième volet de cette étude était d'évaluer les facteurs pouvant influencer sur le taux de perméation des tubes afin d'en déduire des incertitudes. L'étude de l'influence des variations de pression et du débit de balayage des tubes a montré que ces grandeurs ne sont pas influentes sur le taux de perméation, d'autant plus qu'elles sont régulées avec une bonne précision. Aucune incertitude ne sera donc prise en compte sur ces facteurs dans l'évaluation de l'incertitude sur le taux de perméation.

Par contre, les résultats des essais mettent en évidence une influence de la variation de la température du tube sur son taux de perméation qui a été évaluée à 0,8% pour une variation de température de 0,1°C. Ces résultats montrent donc l'importance de bien réguler les tubes à perméation en température si l'on souhaite avoir un taux de perméation stable dans le temps. La valeur de l'incertitude-type sur le taux de perméation liée aux variations de température (0,5%) est égale à 0,23%.

Les incertitudes-types ont été ensuite combinées pour estimer l'incertitude élargie sur le taux de perméation des tubes. Cette évaluation conduit à une incertitude élargie relative de 0,8% (k=2) pour un taux de perméation de l'ordre de 550 ng/min.

Le calcul d'incertitudes associé à la détermination du taux de perméation sera modifié dans les procédures qualité du LNE afin de prendre en compte les sources d'incertitudes évaluées lors de cette étude.

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

5.1 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.

Le système de mesure utilisé pour l'analyse de l'azote dans le NO pur gazeux (chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur TCD) 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.

5.2 Rappel des travaux antérieurs

En 2012, le LCSQA-LNE a réalisé le cahier des charges de l'appareil dont le LCSQA-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 devait être 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 devait donc être la plus faible possible.
- Des matériaux adaptés et compatibles avec le NO pur devaient être utilisés.

En 2013, le LCSQA-LNE a commandé et réceptionné le système d'analyse par chromatographie en phase gazeuse décrit ci-dessous.

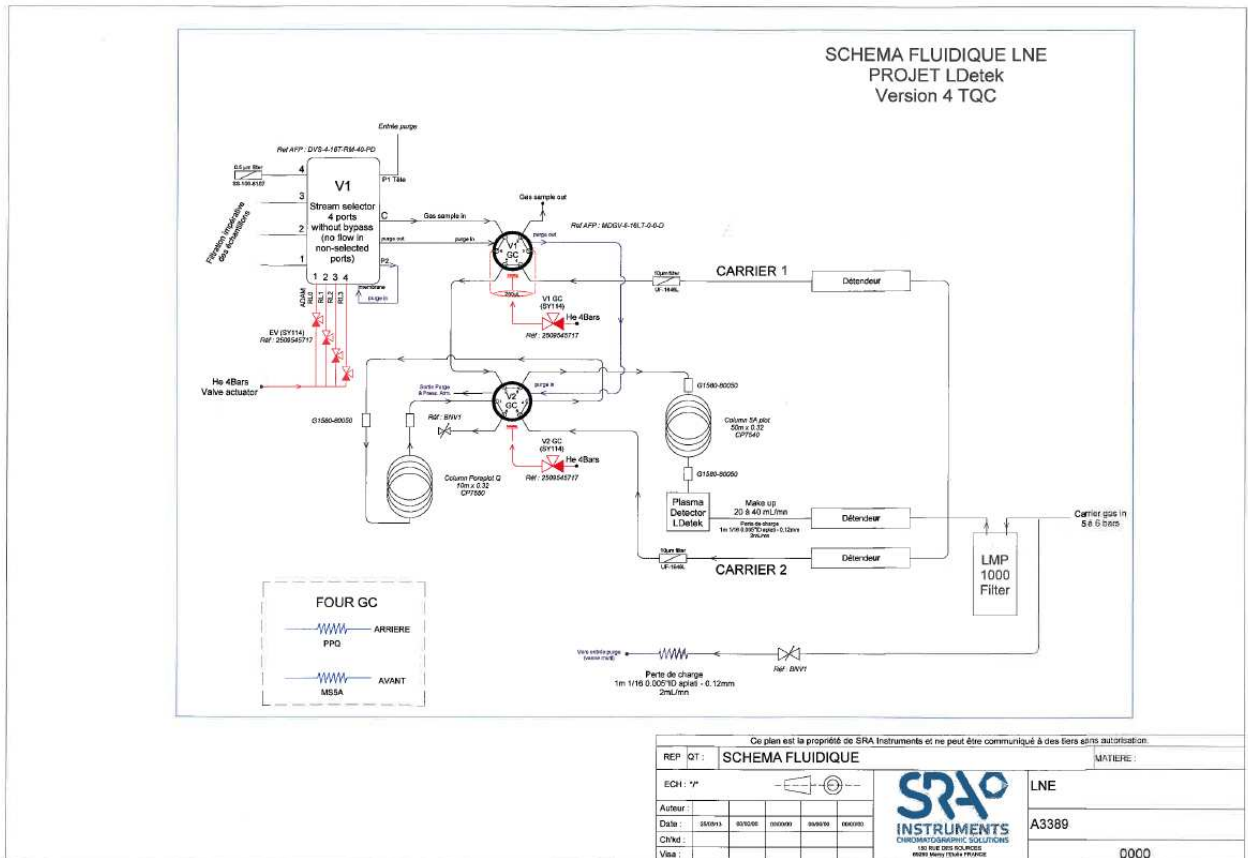


Figure 9 : Schéma fluidique du nouveau chromatographe en phase gazeuse de la société SRA

Le GC livré est équipé, après modification en 2013, des éléments suivants :

- Une vanne d'injection avec une boucle de prélèvement 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 première colonne de type tamis moléculaire 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'analyse spécifiques de marque LDETEK.
- 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.

5.3 Objectif

L'objectif de l'année 2014 était de valider la méthode d'analyse développée en 2013. Les travaux ont donc consisté à :

- Evaluer la reproductibilité en quantifiant plusieurs fois la concentration d'azote d'une même bouteille de NO pur,
- Estimer une incertitude de mesure sur la concentration d'azote dans le NO pur (si possible inférieure à 5% relatif),
- Finaliser la procédure technique.

5.4 Description de la méthode analytique développée en 2013

Le NO est un composé difficile à gérer en chromatographie phase gazeuse. Les pics obtenus sont asymétriques et trainants et peuvent perturber un chromatogramme complet. Selon la nature de la colonne, le NO peut ne pas être retenu ou l'être très fortement. Il est souvent nécessaire de chauffer fortement les colonnes pour l'évacuer.

La méthode chromatographique doit donc faire en sorte que le NO ne perturbe pas les chromatogrammes. Dans cet optique, 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 backflush de la première colonne est effectué pour évacuer le NO pur. Ces conditions opératoires doivent permettre d'obtenir des chromatogrammes sans NO.

La méthode développée pour l'analyse d'azote dont les principaux paramètres sont donnés dans le tableau ci-après est nommée : lne_N2_NO.M.

Injection	Boucle de 250µl sous une pression régulée à 1150 mbar absolue à un débit de 25 ml/min
Programmation du four	70°C pendant 12 minutes 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 « backflush ».
Programmation de la vanne n°2	Vanne ouverte jusqu'à 7 min. L'azote passe sur la deuxième colonne alors que le NO est retenu sur la première. La vanne est ensuite fermée, le backflush activé jusqu'à la fin de l'analyse (durée totale de 18 min).
Programmation du détecteur	Débit total (make-up+colonne) : entre 30 et 32 ml/min Voie 2 Gain à 0,1 Pré-amp à 1 Filtre 1 à 0 Filtre 2 à 0

Tableau 5 : Principaux paramètres de la méthode d'analyse de l'azote dans le NO pur

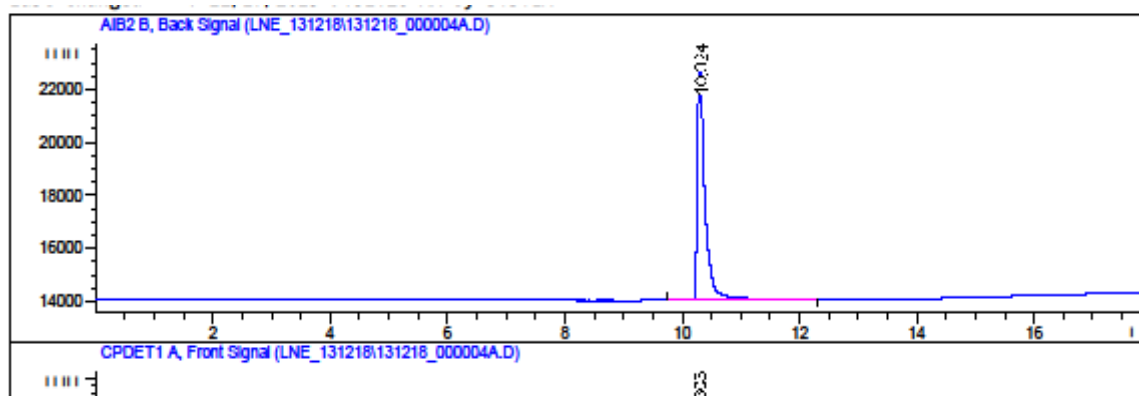


Figure 10 : Chromatogramme obtenu

5.5 Essai de reproductibilité : détermination de la concentration d'azote dans du NO pur en bouteille

La méthode consiste à comparer les réponses du chromatographe obtenues pour le NO pur en bouteille et les mélanges gazeux de référence de NO.

La concentration d'azote contenu dans le NO pur est le plus souvent comprise entre 10 et 500 µmol/mol. Pour cela, quatre mélanges gazeux de référence gravimétriques d'azote dans l'hélium ayant des concentrations comprises entre 25 et 550 µmol/mol ont été fabriqués pour étalonner le chromatographe.

5.5.1 Fabrication de mélanges gazeux de référence d'azote dans l'hélium

En 2014, il a été préparé deux mélanges gazeux intermédiaires et quatre mélanges gazeux finaux d'azote dans l'hélium (cf. figure 11 ci-après).

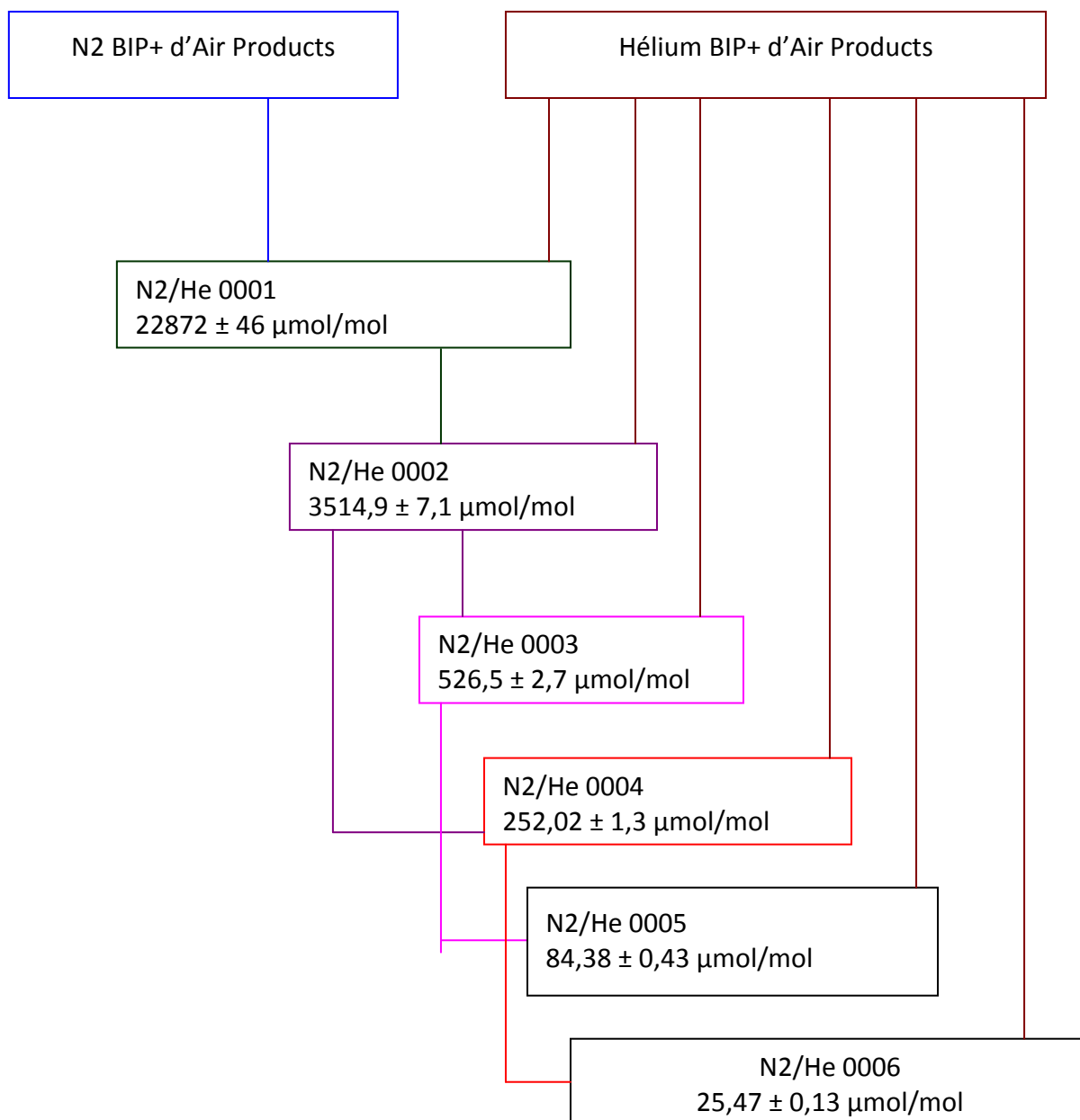


Figure 11 : Résumé des différentes étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence d'azote dans l'hélium préparés par gravimétrie par le LCSQA-LNE en février 2014

5.5.2 Essais de reproductibilité de la détermination de la concentration d'azote dans une bouteille de NO pur

L'objectif est de déterminer 5 valeurs de concentration d'azote dans du NO pur en bouteille afin de calculer un écart-type de reproductibilité.

Ces essais vont également permettre de définir le protocole qui sera retenu dans la procédure. En effet, il convient de définir comment vont être utilisées les surfaces obtenues pour les mélanges gazeux de référence. Doit-on définir un modèle linéaire ou polynomial à partir des surfaces obtenues pour les 4 mélanges gazeux de référence ? Doit-on utiliser uniquement le mélange gazeux de référence ayant la concentration la plus proche de l'échantillon ?

Ces essais ont donc consisté en :

- Une première série d'analyses des 4 mélanges gazeux de référence d'azote dans l'hélium pour déterminer les 4 surfaces moyennes correspondantes,
- 5 séries d'analyse du NO pur en bouteille afin d'en déterminer une surface moyenne,
- Une deuxième série d'analyses des 4 mélanges gazeux de référence d'azote dans l'hélium pour déterminer les 4 surfaces moyennes correspondantes.

Ainsi, 5 valeurs de concentration d'azote contenu dans le NO pur sont calculées de 6 manières différentes, soit :

- à partir d'un modèle polynomial d'ordre 2 issu de la première série d'analyse des 4 mélanges gazeux de référence,
- à partir des surfaces de la première série d'analyse des 2 mélanges gazeux de référence encadrant la surface obtenue pour le NO pur,
- à partir de la surface de la première série d'analyse du mélange gazeux de référence la plus proche de la surface obtenue pour le NO pur.
- à partir d'un modèle polynomial d'ordre 2 issu de la deuxième série d'analyse des 4 mélanges gazeux de référence,
- à partir des surfaces de la deuxième série d'analyse des 2 mélanges gazeux de référence encadrant la surface obtenue pour le NO pur,
- à partir de la surface de la deuxième série d'analyse du mélange gazeux de référence la plus proche de la surface obtenue pour le NO pur.

Les tableaux ci-après résument les résultats obtenus avec la première et la deuxième série d'analyses des mélanges gazeux de référence.

Bouteille NO n°2444167	02/04/2014	07/04/2014	08/04/2014	10/04/2014	11/04/2014	Résultat	
Surfaces	46704	46436	46329	45557	45499	Moyenne	Ecart-type relatif
Ecart-type relatif des analyses	0,33%	0,69%	0,35%	0,54%	0,55%		
Concentration estimée avec courbe ordre 2 (xgenline)	238,3	236,8	236,2	232,0	231,6	235,0	1,3%
u	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	1,8	
Concentration estimée avec pt étalon le plus proche	239,1	237,7	237,2	233,2	232,9	236,0	1,2%
Concentration estimée avec droite des 2 pts étalons les plus proches (xgenline)	238,8	237,3	236,8	232,7	232,4	235,6	1,2%
u	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	

Tableau 6 : Concentrations d'azote en $\mu\text{mol/mol}$ dans le NO pur en bouteille n°2444167 calculée de trois façons différentes à partir de la première série de résultats obtenus avec les mélanges gazeux de référence

Bouteille NO n°2444167	02/04/2014	07/04/2014	08/04/2014	10/04/2014	11/04/2014	Résultats	
Surfaces	46704	46436	46329	45557	45499	Moyenne	Ecart-type relatif
Ecart-type relatif des analyses	0,33%	0,69%	0,35%	0,54%	0,55%		
Concentration estimée avec courbe ordre 2 (xgenline)	239,9	238,5	237,9	233,8	233,5	236,7	1,2%
u	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	2,0	
Concentration estimée avec pt étalon le plus proche	240,2	238,8	238,3	234,3	234,0	237,1	1,2%
Concentration estimée avec droite des 2 pts étalons le plus proche (xgenline)	239,9	238,5	237,9	233,8	233,5	236,7	1,2%
u	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	2,0	

Tableau 7 : Concentrations d'azote en $\mu\text{mol/mol}$ dans la bouteille de NO pur n°2444167 calculée de trois façons différentes à partir de la deuxième série de résultats obtenus avec les mélanges gazeux de référence

Les concentrations moyennes d'azote obtenues ne sont pas significativement différentes, quel que soit la façon de les calculer ou la série d'analyse des mélanges gazeux de référence utilisée.

L'écart-type de reproductibilité obtenu est de l'ordre de 1,2%, ce qui est cohérent avec l'objectif final d'incertitude de 5% relatif.

5.6 Protocole retenu pour le calcul de la concentration d'azote

La valeur calculée à partir de deux mélanges gazeux de référence semble être la plus adaptée pour la procédure finale et doit permettre de respecter l'objectif d'une incertitude relative de 5%. Un étalonnage en 4 points du chromatographe nécessite plus de temps et n'utiliser qu'un seul mélange gazeux de référence risque d'entraîner une erreur de justesse trop importante.

Suite à ces essais, il est donc décidé que :

- La concentration d'azote contenu dans du NO pur en bouteille sera calculée à partir de deux mélanges gazeux de référence d'azote dans l'hélium selon la méthode décrite dans le projet de norme ISO 12963.

L'équation utilisée pour calculer la concentration d'azote C_{N2} est donnée ci-après :

$$C_{N2} = S_{NO} \times \frac{C_2 - C_1}{S_2 - S_1} - \frac{S_1 \times C_2 - S_2 \times C_1}{S_2 - S_1} \quad (1)$$

Avec s_{NO} : Moyenne des trois surfaces du pic d'azote obtenues pour le NO pur dans la bouteille à analyser

C_1 : Concentration du mélange gazeux de référence d'azote dans l'hélium n°1

C_2 : Concentration du mélange gazeux de référence d'azote dans l'hélium n°2

s_1 : Moyenne des trois surfaces du pic d'azote obtenues lors de l'analyse du mélange gazeux de référence d'azote n°1

s_2 : Moyenne des trois surfaces du pic d'azote obtenues lors de l'analyse du mélange gazeux de référence d'azote n°2

- Le résultat de l'analyse de chaque échantillon sera la moyenne de 3 surfaces à condition que l'écart-type relatif de ces surfaces soit inférieur à 1%.

5.7 Estimation de l'incertitude

La variance $u^2(C_{N2})$ est donc fonction de :

$$u^2(C_{N2}) = f(C_1, C_2, S_1, S_2, S_{NO}, \text{reproductibilité, linéarité})$$

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

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

Appliquée au cas de la concentration moyenne en azote du NO pur à titrer, la loi de propagation des variances prend la forme suivante :

$$u^2(C_{N2}) = \left(\frac{\partial C_{N2}}{\partial C_1} \right)^2 \times u^2(C_1) + \left(\frac{\partial C_{N2}}{\partial C_2} \right)^2 \times u^2(C_2) + \left(\frac{\partial C_{N2}}{\partial S_1} \right)^2 \times u^2(S_1) + \left(\frac{\partial C_{N2}}{\partial S_2} \right)^2 \times u^2(S_2) + \left(\frac{\partial C_{N2}}{\partial S_{NO}} \right)^2 \times u^2(S_{NO}) + u(\text{Repro}) + u(\text{linéarité})$$

Estimation des incertitudes-types :

- $u(C_1)$ et $u(C_2)$ sont les incertitudes associées aux deux mélanges gazeux gravimétriques utilisés. Cette incertitude est égale à 0,25% de la concentration.
D'où $u(C_1)$ et $u(C_2) = 0,25\%$ de la concentration
- L'écart-type des trois valeurs de surfaces du pic d'azote retenues pour le NO pur et pour les mélanges gazeux de référence doit être inférieur à 1%. Cette valeur de 1% relatif est retenue comme incertitude.
D'où $u(S_1) = u(S_2) = u(S_{NO}) = 1\%$ de la surface du pic d'azote
- Des simulations ont été effectuées en considérant $S_1 < S_{NO} < S_2$ et en faisant varier S_{NO} entre les surfaces des deux mélanges gazeux de référence. L'incertitude maximale relative sur la concentration d'azote calculée est donc :
 $u(C_{N_2}) = 1,5\%$ de la concentration d'azote calculée
- La reproductibilité de la méthode a été évaluée.
 $u(\text{Repro}) = 1,2\%$ de la concentration
- L'erreur provenant de l'utilisation d'un modèle linéaire estimé à partir de l'analyse de deux mélanges gazeux de référence a été évaluée :
 $u(\text{linéarité}) = 1,4\%$ de la concentration d'azote

L'incertitude-type combinée est la somme quadratique de ces composantes.

$$\text{D'où } u(C_{N_2}) = 2,44\%$$

Soit une incertitude élargie relative de : $U (k=2) = 4,9\%$

Par commodité d'usage, l'incertitude élargie relative est majorée à 5% de la concentration d'azote obtenue.

5.8 Validation de la méthode

Pour valider la méthode d'analyse d'azote dans le NO pur, le protocole retenu a été mis en œuvre afin de déterminer la concentration d'azote contenu dans un mélange gazeux de référence gravimétrique d'azote dans l'argon fabriqué en 2011 et de concentration $95,32 \mu\text{mol/mol}$.

Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

date	15/04/2014
opérateur	J.Couette
Identification de la bouteille NO	N2/Ar 0008

	N° SPLIT	concentration gravimétrique (µmol/mol)	Incertitude gravimétrique (µmol/mol)
Etalon n°1	N2/He 0005	84.380	
Etalon n°2	N2/He 0004	252.02	

	Surfaces obtenues		
	Bouteille	Etalon 1	Etalon2
Run 1	20487.5	17737.2	48249.4
Run 2	20191.6	17610.7	48535.8
Run 3	20265.2	17511.7	48624.8
moyenne	20314.7	17619.9	48470.0
Ecart-type relatif	0.76%	0.64%	0.40%

analyses conformes

Concentration d'azote (µmol/mol)	99.0
incertitude (µmol/mol)	5.0

concentration gravimétrique de la bouteille N2/AR 0008	95.320
incertitude	0.400

	N2
Ecart normalisé	1.49
	mélange gazeux validé

Tableau 8 : Détermination de la concentration d'azote contenu dans le mélange gazeux N2/Ar 0008 pour valider le protocole retenu

Au vu des incertitudes de mesure, la concentration d'azote obtenue n'est pas significativement différente de la concentration gravimétrique.

Cet essai valide à la fois :

- La méthode d'analyse de l'azote au moyen du nouveau chromatographe équipé d'un détecteur à émission plasma ;
- L'utilisation de mélange gazeux de référence dans une matrice autre que le gaz analysé. Il est effectivement impossible de fabriquer des mélanges gazeux gravimétriques dans une matrice NO pur, car on est limité à 20 bars et que la matrice sera instable.

5.9 Conclusion

Pour l'analyse de l'azote dans le NO pur, le LCSQA-LNE s'est équipé d'un nouveau système de mesure, à savoir un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à émission Plasma.

Après optimisation de ce système de mesure en 2013, la méthode d'analyse chromatographique de l'azote dans le NO pur a été développée.

L'année 2014 a permis de finaliser le développement de la méthode d'analyse de l'azote dans le NO pur avec ce nouveau chromatographe en phase gazeuse.

Les travaux menés en 2014 ont permis :

- De déterminer la reproductibilité du processus de mesure,
- D'estimer les incertitudes de mesure sur la concentration de l'azote dans le NO pur,
- De valider la méthode d'analyse sur un mélange gazeux du LCSQA-LNE datant de 2011 conformément aux exigences du système qualité.

A partir des résultats obtenus, le protocole d'analyse de l'azote dans le NO pur a pu être finalisé et fait l'objet d'une procédure technique dans le système qualité du LCSQA-LNE.

Au terme de cette étude, le LCSQA-LNE dispose d'une procédure validée pour l'analyse de l'azote contenu dans le NO pur basé sur la mise en œuvre d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à émission Plasma, le NO pur étant ensuite utilisé pour fabriquer des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

6. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LE DIOXYDE DE CARBONE (CO₂)

6.1 Contexte

Le dioxyde de carbone (CO₂) n'a pas d'effet sur la pollution atmosphérique locale, ni sur la santé, contrairement au dioxyde d'azote (NO₂). C'est par contre un gaz à effet de serre : de ce fait, les quantités importantes de ce gaz rejetées dans l'atmosphère par les activités humaines (transports, habitat, industrie, agriculture) sont responsables du réchauffement climatique. De même, ce composé fait partie des polluants mesurés en air intérieur.

Certaines AASQA réalisent déjà des mesures de CO₂ pour déterminer l'évolution des concentrations de ce polluant dans le temps et dans l'espace. Néanmoins, il a été mis en évidence un manque de traçabilité des mesures, ce qui influe directement sur la qualité et la justesse des mesures effectuées.

6.2 Objectif

Pour assurer la qualité des mesures de CO₂, l'objectif de l'étude est de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de CO₂ adaptés à la mesure du CO₂ dans l'air ambiant et l'air intérieur. Par conséquent, pour couvrir les 2 domaines de mesure, il a été décidé de développer des étalons de référence sur une large gamme de concentrations à savoir de 350 à 6000 µmol/mol. Ces étalons de référence pourront être ensuite mis en œuvre pour raccorder les mélanges gazeux de CO₂ utilisés par les AASQA pour étalonner leurs appareils.

Les différentes étapes de cette étude sont les suivantes :

- Fabrication de mélanges gazeux à des concentrations de 350, 1700, 4500 et 6000 µmol/mol par la méthode gravimétrique.

- Validation analytique de la fabrication d'une part, par comparaison de ces mélanges gazeux entre eux en effectuant des analyses par chromatographie en phase gazeuse et d'autre part, par comparaison à deux mélanges gazeux de référence du National Physical Laboratory (NPL) à 350 et 6000 $\mu\text{mol/mol}$.
- Détermination de la stabilité dans le temps de ces mélanges gazeux pour être conforme à l'accréditation du LNE selon le guide ISO 34 « Producteur de Matériaux de Référence ».

6.3 Méthode de fabrication des mélanges gazeux par gravimétrie

6.3.1 Logigramme des mélanges gazeux préparés par le LCSQA-LNE

Les mélanges gazeux ont été fabriqués selon la figure 12. Cette procédure a permis de réaliser trois mélanges gazeux pour chaque niveau de concentration en utilisant trois sources de CO_2 pur différentes.

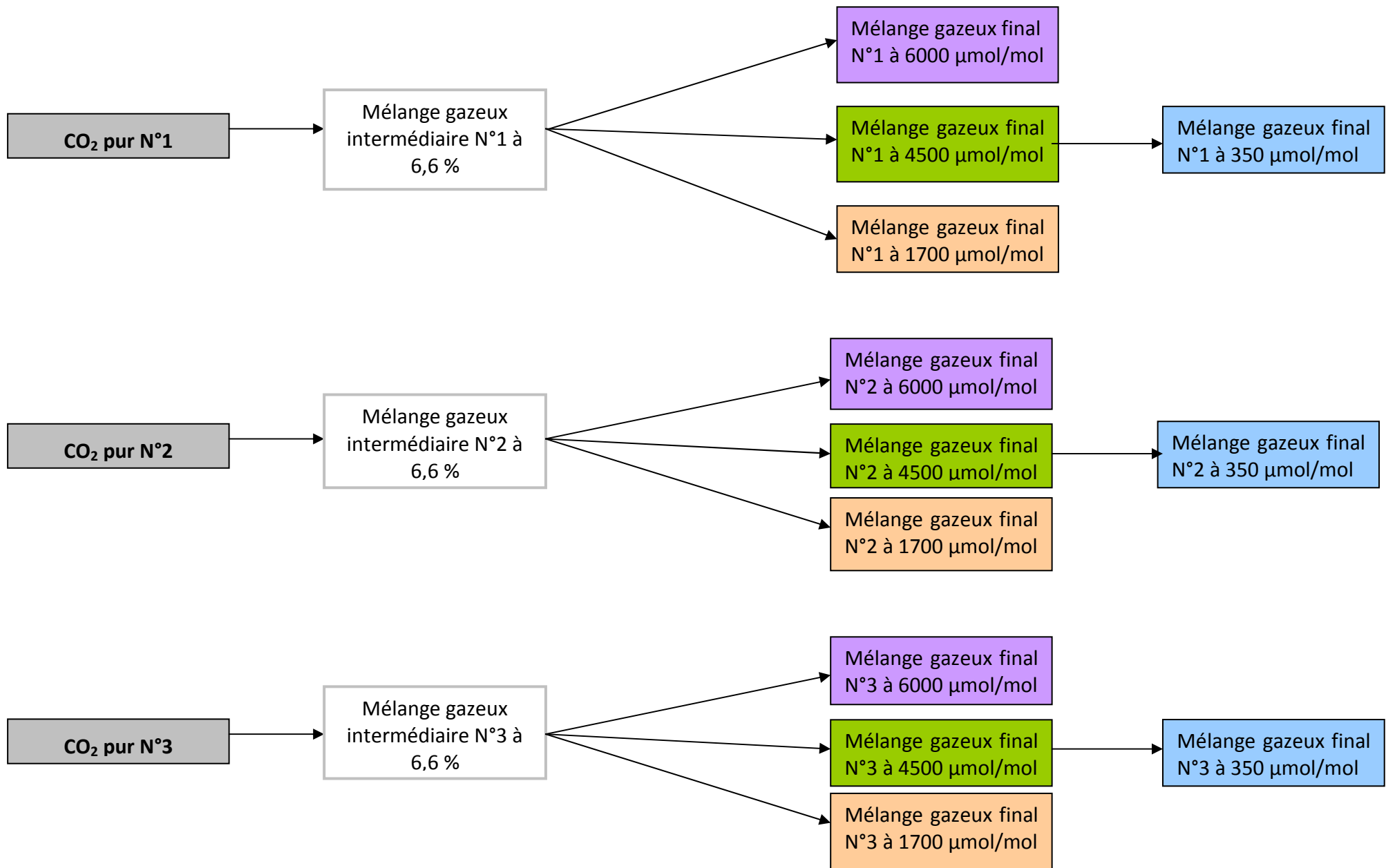


Figure 12 : Logigramme des mélanges gazeux de CO₂ préparés par le LCSQA-LNE

6.3.2 Méthode et moyen mis en œuvre pour la fabrication

La fabrication des mélanges gazeux gravimétriques est effectuée selon la norme ISO 6142. Les bouteilles de gaz sont pesées selon le protocole de la double pesée de Borda : l'ordre de pesée est ABBA ou A représente une bouteille de gaz de référence et B la bouteille à remplir. Pour cela, le LCSQA-LNE utilise un comparateur de masse automatisé, modèle AX32004 de la marque METTLER. Celui-ci a une résolution de 0,1 mg. Les essais sont réalisés dans un laboratoire climatisé en température et hygrométrie dont les exigences sont les suivantes :

- Température : $21 \pm 2^\circ\text{C}$
- Hygrométrie : $50 \pm 15\% \text{HR}$

Le calcul de la concentration d'un mélange gazeux est réalisé avec le logiciel « gravcalc2 » du NPL (National Physical Laboratory). Le calcul effectué est conforme à la norme ISO 6142 et prend en compte les impuretés présentes dans les composés purs utilisés.

Les bouteilles vides utilisées pour la réalisation des mélanges gazeux proviennent de la société Air Products. Elles sont en aluminium sans traitement de surface interne spécifique. Avant de remplir la bouteille, un vide inférieur à 10^{-6} mbar est réalisé en utilisant une pompe turbomoléculaire.

6.3.3 Composés purs

6.3.3.1 Choix du CO₂ pur

La référence du CO₂ pur utilisé est « CO2 Alphagaz N48 » d'Air Liquide de pureté supérieure ou égale à 99,998%. Cette référence est actuellement la plus pure sur le marché. Les impuretés sont indiquées dans le tableau ci-après.

Impureté	Teneur ($\mu\text{mol/mol}$)
H ₂ O	< 3
O ₂	< 2
C _n H _m	< 2
H ₂	< 0,5
N ₂	< 8

Tableau 9 : Impuretés présentes dans le CO₂ pur

6.3.3.2 Choix de l'azote pur

Le choix de l'azote comme gaz de fond dépend des impuretés présentes en CO₂. De l'azote Alphagaz 2 d'Air Liquide a été utilisé.

Dans le cas de ce type d'azote, l'impureté en CO₂ est donnée comme étant inférieure à 100 nmol/mol. Cette impureté est dite non critique si elle est inférieure à 0,1 % de la concentration du mélange à réaliser. La concentration la plus faible étant de 350 µmol/mol, l'impureté est dite non critique si elle est inférieure à 0,35 µmol/mol, ce qui est le cas. Cette qualité d'azote convient donc parfaitement.

6.3.4 Calcul de la concentration molaire et de son incertitude associée selon la norme ISO 6142

6.3.4.1 Exploitation des données issues des certificats des fabricants de composés purs

Lorsque l'indication sur le certificat est une spécification du type « Cx < a » : la concentration retenue est : $C_x = \frac{a}{2}$ et $u(C_x) = \frac{a}{2\sqrt{3}}$

6.3.4.2 Calcul de la pureté du CO₂ et de l'azote pur

A partir de la liste des impuretés, la pureté p du composé et son incertitude-type (u) peuvent être calculées à partir de :

$$p = 1 - \sum_i^n imp_i$$

$$u^2(p) = \sum_i^n u_{imp_i}^2$$

6.3.4.3 Détermination de la concentration molaire gravimétrique

La concentration molaire gravimétrique C_A du composé A dans le mélange gazeux de référence est calculée à partir de la formule suivante :

$$C_A = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}}$$

Avec :

- m_A : la masse de composé A introduite
- M_A : la masse molaire du composé A
- m_i : la masse de chaque composé $i, i=1, \dots, n$ introduite
- M_i : la masse molaire de chaque composé $i, i=1, \dots, n$

6.3.4.4 Estimation de l'incertitude sur la concentration molaire gravimétrique

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

$$u^2(C_A) = f(m_A, M_A, m_i, M_i)$$

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

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

L'incertitude élargie (k=2) sur la concentration molaire gravimétrique du composé A dans le mélange gazeux de référence $U(C_A)$ est calculée à partir de la formule :

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

Dans la pratique, les masses molaires de chaque composé et leurs incertitudes issues des tables de l'IUPAC sont listées dans un fichier nommé Molmass.dat. Ce fichier est utilisé par le logiciel « Gravcalc » pour calculer les concentrations.

6.4 Méthode de vérification analytique des mélanges gazeux préparés par gravimétrie

6.4.1 Matériels utilisés pour l'analyse des mélanges gazeux

6.4.1.1 Chromatographe utilisé

Le chromatographe utilisé pour l'analyse des mélanges gazeux est un micro-GC modèle CP-2003 Quad de la société Varian. Celui-ci comporte 4 modules d'analyse indépendants. Chaque module comprend une colonne chromatographique spécifique ainsi qu'un détecteur de type TCD. Deux des quatre modules sont équipés d'une colonne HayeSep A de 0,4 m permettant l'analyse du CO₂. L'un des modules (B) présente une dispersion des mesures plus faible que l'autre. Il est donc sélectionné pour effectuer l'ensemble des essais durant cette étude. Le gaz vecteur est de l'hydrogène.

6.4.1.2 Régulateur de pression

Afin de réguler la pression du gaz à analyser dans la boucle d'échantillonnage, un régulateur de pression est installé en amont de l'appareil et sert de déverseur (voir figure 13). La pression dans la boucle d'échantillonnage est ainsi de 1500 mbars absolu.

6.4.1.3 Restricteur en sortie de bouteille

Il a été utilisé un système qui permet de limiter le débit en pinçant directement un tuyau en acier inoxydable de diamètre 1/16 pouces. Le fait de ne pas utiliser de détendeur de gaz en sortie de bouteille permet de limiter les volumes morts et donc de purger rapidement l'ensemble de la tuyauterie en amont de l'appareil. Il est réglé de manière à avoir un débit d'excès de 100 ml/min en sortie de déverseur (voir figure 13).

6.4.2 Schéma de montage

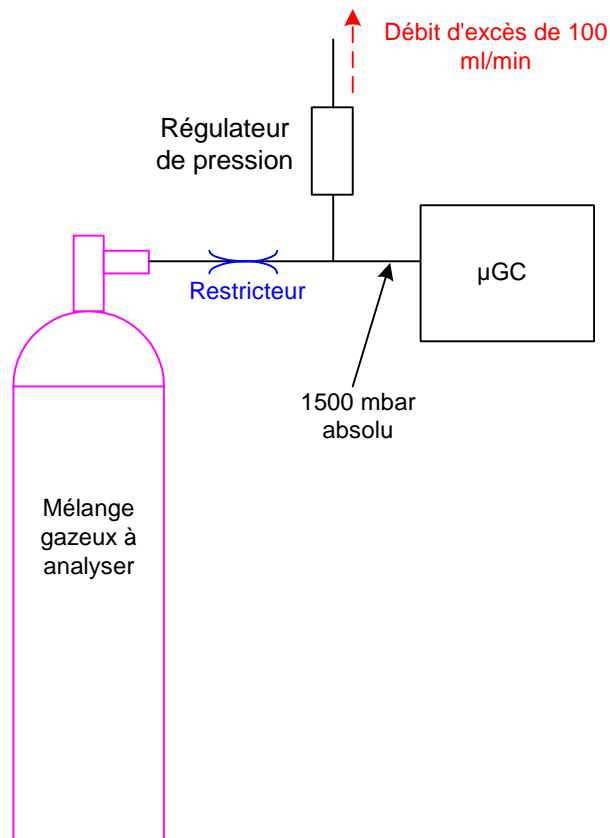


Figure 13 : Schéma du système d'analyse

6.4.3 Paramètres de la méthode d'analyse

Les paramètres de la méthode d'analyse du chromatographe sont représentés dans le tableau ci-après.

Module	B
Type de colonne	HayeSep A (longueur de 0,4 m)
Température de colonne	70 °C
Temps d'injection	100 msec
Sensibilité du détecteur	High
Pression en tête de colonne	200 kPa
Durée d'un run	30 s

Tableau 10 : Paramètres de la méthode d'analyse

Les figures 14 et 15 représentent les pics de CO₂ obtenus avec cette méthode d'analyse.

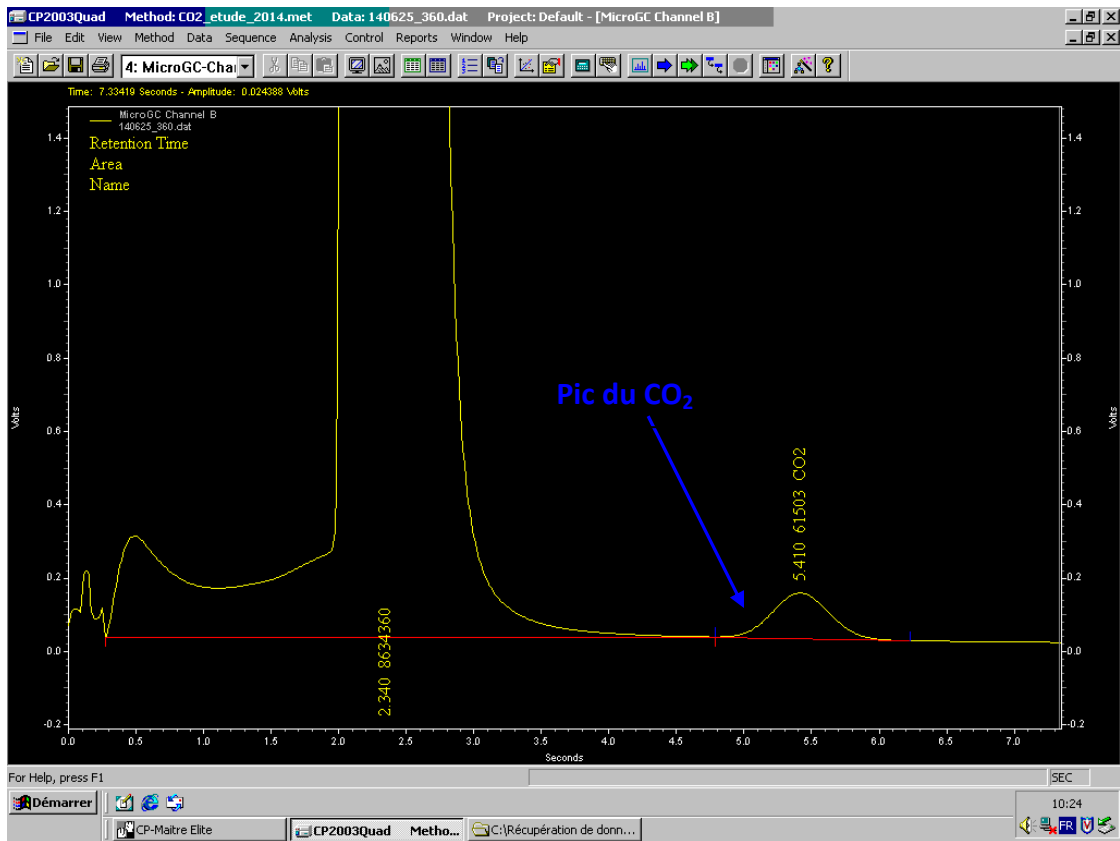


Figure 14 : Pic du CO₂ pour une concentration de 350 µmol/mol

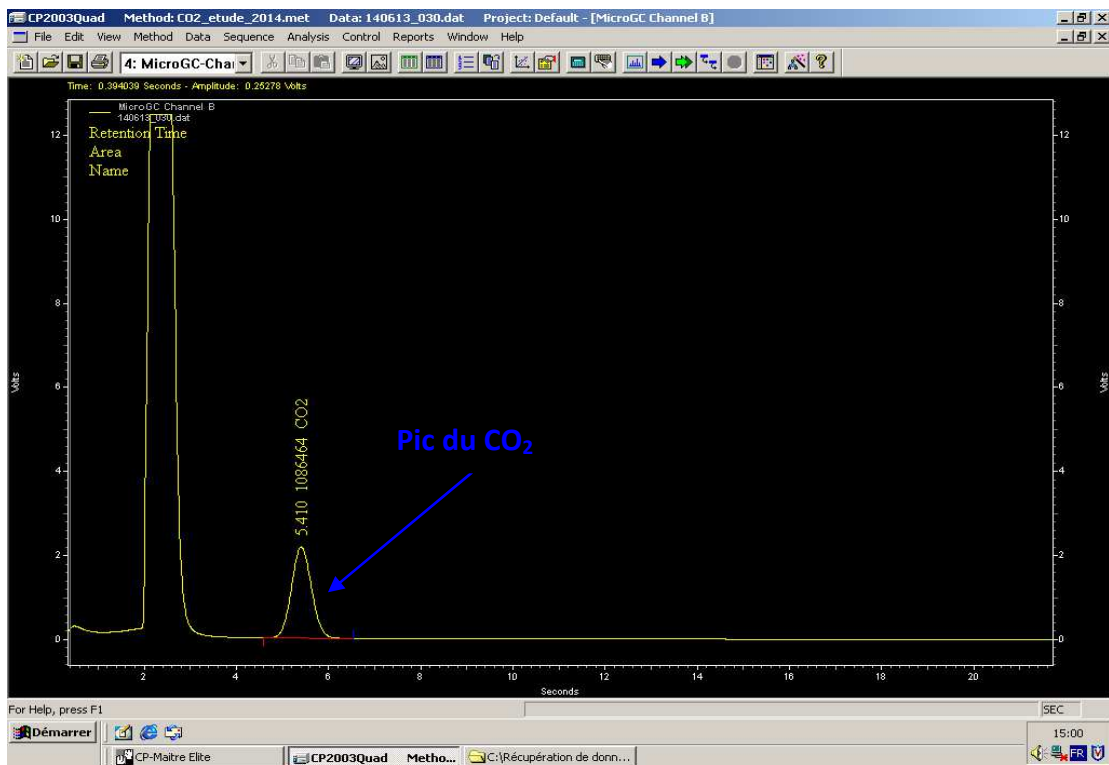


Figure 15 : Pic du CO₂ pour une concentration de 6000 µmol/mol

6.4.4 Mode opératoire retenu

Pour chaque concentration, les mélanges gazeux ont été comparés entre eux afin d'éviter les problèmes de linéarité causés par le détecteur de type TCD.

Pour comparer plusieurs mélanges gazeux gravimétriques, par exemple A1, A2 et A3, l'un de ces mélanges gazeux est analysé par comparaison aux deux autres. Dans notre exemple, A1 est titré par rapport à A2 et à A3. Dans ce cas, A1 est le mélange gazeux à titrer et A2, A3 sont les mélanges gazeux de référence. Afin de s'affranchir de la dérive de l'appareil, le mélange gazeux à titrer (A1) est encadré par deux analyses du même mélange gazeux de référence (A2 ou A3). Ainsi, les analyses sont effectuées de la manière suivante : A2, A1 puis A2 et A3, A1 puis A3.

30 injections sont effectuées pour chaque mélange gazeux analysé. Seules les 10 dernières sont prises en compte pour le calcul de la concentration analysée qui est effectué selon la formule (1).

$$C_{\text{analysée}} = \frac{S_{\text{éch}} \times C_{\text{réf}}}{\left(\frac{S_{\text{réf1}} + S_{\text{réf2}}}{2} \right)} \quad (1)$$

Avec :

$C_{\text{analysée}}$ La concentration analysée par comparaison à un mélange gazeux de référence.

$S_{\text{éch}}$ La moyenne des surfaces obtenues pour le mélange gazeux à titrer.

$C_{\text{réf}}$ La concentration gravimétrique du mélange gazeux de référence.

$S_{\text{réf1}}$ La moyenne des surfaces obtenues pour le mélange gazeux de référence avant l'injection du mélange gazeux à titrer.

$S_{\text{réf2}}$ La moyenne des surfaces obtenues pour le mélange de référence après l'injection du mélange gazeux à titrer.

6.4.5 Estimation de l'incertitude élargie $U(C_{\text{analysée}})$ sur la concentration analytique

La variance sur la concentration analysée est fonction de :

$$u^2(C_{\text{analysée}}) = f(S_{\text{éch}}, C_{\text{réf}}, S_{\text{réf1}}, S_{\text{réf2}}, S_L)$$

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

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

Les incertitudes-types utilisées pour le calcul de s_r^2 sont déterminées de la manière suivante :

- $u(S_{\text{éch}})$: Ecart-type des 10 dernières surfaces obtenues par analyse du mélange gazeux à titrer
- $u(C_{\text{réf}})$: Incertitude-type sur la concentration gravimétrique du mélange gazeux de référence
- $u(S_{\text{réf1}})$: Ecart-type des 10 dernières surfaces obtenues par analyse du mélange gazeux de référence avant l'injection du mélange gazeux à titrer
- $u(S_{\text{réf2}})$: Ecart-type des 10 dernières surfaces obtenues par analyse du mélange gazeux de référence après l'injection du mélange gazeux à titrer
- s_L : Reproductibilité du processus de mesure

Estimation de la variance interlaboratoire s_L^2

La variance interlaboratoire est estimée selon la norme ISO 5725-2 pour chaque niveau de concentration. Les essais sont effectués sur 5 jours. Chaque jour, le même mélange gazeux est analysé par rapport à un même mélange gazeux de référence. L'ordre dans lequel sont effectués les essais change chaque jour. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après avec, entre parenthèses, les écarts-types obtenus. Tous les résultats sont exprimés en $\mu\text{mol}/\text{mol}$.

Niveau de concentration ($\mu\text{mol}/\text{mol}$)	350	1700	4500	6000
Jour 1	349,12 (0,30)	1708,78 (0,80)	4504,1 (2,4)	5991,0 (3,5)
Jour 2	349,15 (0,33)	1709,51 (0,68)	4504,9 (2,4)	5990,5 (3,0)
Jour 3	349,42 (0,42)	1707,8 (1,3)	4505,3 (2,4)	5989,9 (3,0)
Jour 4	348,92 (0,36)	1709,4 (1,1)	4502,0 (3,1)	5991,1 (3,9)
Jour 5	349,08 (0,35)	1709,2 (1,0)	4501,1 (3,3)	5990,3 (3,0)
s_L^2 ($\mu\text{mol}^2/\text{mol}^2$)	0,02	0,38	2,64	0

Tableau 11 : Détermination de la variance interlaboratoire s_L^2

6.5 Méthode de suivi de l'évolution de la stabilité des concentrations au cours du temps

6.5.1 Principe

Les six mélanges gazeux fabriqués par le LCSQA-LNE à 350 et 6000 $\mu\text{mol/mol}$ seront suivis dans le temps pendant plusieurs années. Pour chaque mélange gazeux, une concentration initiale analytique C_{initiale} est obtenue peu après la fabrication du mélange gazeux. Pour cela, nous avons utilisé, comme matériau de référence, des mélanges gazeux du LCSQA-LNE ou du NPL (National Physical Laboratory). Ensuite, les mélanges gazeux seront analysés tous les 3 mois par comparaison avec deux mélanges gazeux du NPL à 350 et 6000 $\mu\text{mol/mol}$. Ces nouvelles analyses seront comparées avec C_{initiale} . Cette différence sera suivie au cours du temps et une droite sera déterminée. Le coefficient directeur de cette droite détermine si la concentration du mélange gazeux est stable ou non dans le temps. Si tel n'est pas le cas, une incertitude supplémentaire est ajoutée à l'incertitude sur la concentration gravimétrique.

6.5.2 Méthode de traitement des données

L'évaluation de la stabilité des mélanges gazeux préparés permet, conformément au guide ISO 35 de novembre 2006 (« Reference materials - General and statistical principles for certification »), d'estimer une incertitude liée à la stabilité.

En effet, la stabilité des mélanges gazeux est évaluée à partir de la modélisation de l'évolution des concentrations en fonction du temps.

Les mélanges gazeux sont considérés comme étant stables dans le temps si :
 $b < t_{0,95,n-2} \times S(b)$

Avec	b	le coefficient directeur de la droite
	$t_{0,95,n-2}$	le coefficient de Student pour n-2 degré de liberté
	S(b)	l'incertitude associée au coefficient directeur de la droite

Si cette condition n'est pas remplie, une incertitude liée à la stabilité u_{stab} peut être estimée d'après le guide ISO 35 de la manière suivante :

$$u_{\text{stab}} = s(b) \times t$$

Avec :

s(b)	l'incertitude associée au coefficient directeur de la droite
t	le temps

Cependant, ce calcul est susceptible de minimiser l'incertitude sur la stabilité, car il tient compte de l'incertitude sur le coefficient directeur de la droite : en effet, si celle-ci est faible, l'incertitude de stabilité sera faible alors qu'il peut être observé visuellement une réelle évolution des concentrations dans le temps (ex : diminution de la concentration au cours du temps).

Une autre approche est décrite dans le projet de révision de la norme ISO 6142 (norme spécifique sur la préparation des mélanges gazeux) où l'incertitude liée à la stabilité est directement liée au coefficient directeur de la droite :

$$U_{\text{stab}} = b \times t$$

Ce mode de calcul plus conforme aux observations sera utilisé tant qu'il n'y aura pas de cohérence entre le guide ISO 35 et la norme ISO 6142.

6.6 Résultats obtenus

6.6.1 Résumé des caractéristiques des mélanges gazeux gravimétriques fabriqués par le LCSQA-LNE

Les concentrations gravimétriques des mélanges gazeux fabriqués par le LCSQA-LNE, ainsi que leurs incertitudes élargies sont données dans le tableau ci-après.

$U(k=2)$ représente l'incertitude élargie sur la concentration gravimétrique du mélange gazeux et $U(\%)$ cette même incertitude en relatif exprimée en %.

Référence du CO ₂ pur	N° Identification du mélange gazeux gravimétrique	Concentration gravimétrique en CO ₂ (μmol/mol)	Incertitude élargie absolue (μmol/mol)	Incertitude élargie relative (%)
CO2pur 0006	CO2/N2 0050	5985,8	1,9	0,03
CO2pur 0006	CO2/N2 0051	4478,9	1,7	0,04
CO2pur 0006	CO2/N2 0052	1692,9	1,5	0,09
CO2pur 0006	CO2/N2 0053	347,86	0,18	0,05
CO2pur 0007	CO2/N2 0055	5960,4	1,9	0,03
CO2pur 0007	CO2/N2 0056	4514,3	1,9	0,04
CO2pur 0007	CO2/N2 0057	1695,0	2,0	0,12
CO2pur 0007	CO2/N2 0058	350,46	0,21	0,06
CO2pur 0008	CO2/N2 0060	5989,9	2,2	0,04
CO2pur 0008	CO2/N2 0061	4503,5	1,9	0,04
CO2pur 0008	CO2/N2 0062	1708,9	1,6	0,09
CO2pur 0008	CO2/N2 0063	349,22	0,19	0,05

Tableau 12 : Concentrations et incertitudes élargies associées des mélanges gazeux de CO₂ fabriqués par le LCSQA-LNE suivant la norme ISO 6142

6.6.2 Résultats de la vérification analytique des mélanges gazeux préparés par gravimétrie

Pour vérifier la justesse des mélanges gazeux du LCSQA-LNE, deux mélanges gazeux de référence à 350 µmol/mol et 6000 µmol/mol du National Physical Laboratory (NPL) ont été utilisés. Le tableau ci-après montre les spécifications de ces mélanges gazeux.

N° Identification du mélange gazeux	Concentration gravimétrique en CO ₂ (µmol/mol)	Incertitude élargie absolue (µmol/mol)	Incertitude élargie relative (%)
161980SG	350,1	1,5	0,43
138682SG	6000	24	0,40

Tableau 13 : Concentrations et incertitudes élargies associées des mélanges gazeux du NPL

Pour chaque niveau de concentration, un mélange gazeux du LCSQA-LNE est sélectionné. La sélection est la suivante : CO₂/N₂ 0060 (6000 µmol/mol), CO₂/N₂ 0061 (4500 µmol/mol), CO₂/N₂ 0062 (1700 µmol/mol) et CO₂/N₂ 0063 (350 µmol/mol). Ces mélanges gazeux sont analysés successivement par comparaison avec les autres mélanges gazeux de même teneur (ceux du LCSQA-LNE et ceux du NPL).

Le tableau ci-après montre les résultats obtenus.

Concentration gravimétrique C_{gravi} du mélange gazeux analysé (µmol/mol)	N° Identification du mélange gazeux de référence	$C_{analysée}$ (µmol/mol)	$U(C_{analysée})$ (µmol/mol)	Ecart relatif (%) $\frac{C_{gravi} - C_{analysée}}{C_{gravi}} \times 100$
349,22	CO ₂ /N ₂ 0058	349,12	0,70	-0,03
	CO ₂ /N ₂ 0053	349,17	0,57	-0,01
	NPL 161980SG	349,11	1,72	-0,03
1708,9	CO ₂ /N ₂ 0057	1708,8	2,9	-0,01
	CO ₂ /N ₂ 0052	1708,8	2,7	-0,01
4503,5	CO ₂ /N ₂ 0056	4504,1	6,1	0,01
	CO ₂ /N ₂ 0051	4502,9	8,1	-0,01
5989,9	CO ₂ /N ₂ 0055	5991	7,2	0,02
	CO ₂ /N ₂ 0050	5990,3	8,8	0,01
	NPL 138682SG	5988	24	-0,03

Tableau 14 : Comparaison des différents mélanges gazeux du LCSQA-LNE entre eux

Les résultats sont également représentés sur les figures 16, 17, 18 et 19. Les chiffres en rouge, exprimés en % représentent les écarts relatifs entre les concentrations gravimétrique et analytique.

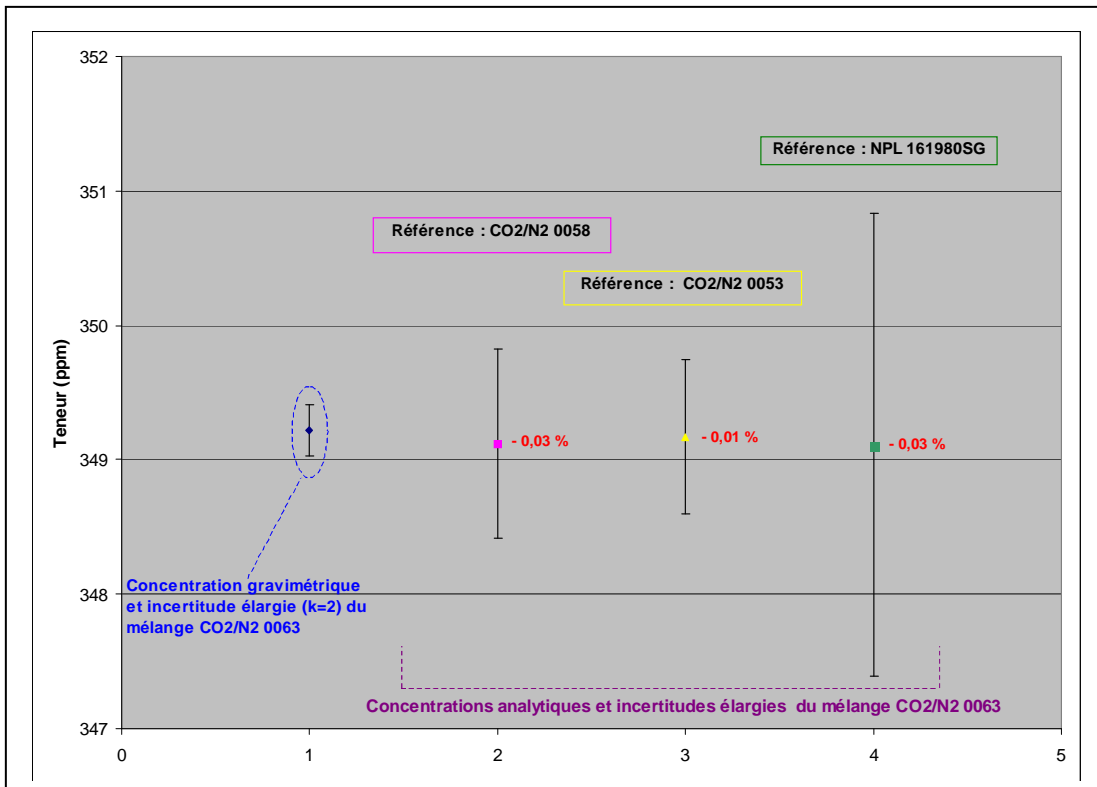


Figure 16 : Analyse du mélange gazeux CO₂/N₂ 0063 à 350 μ mol/mol avec différents mélanges gazeux de référence

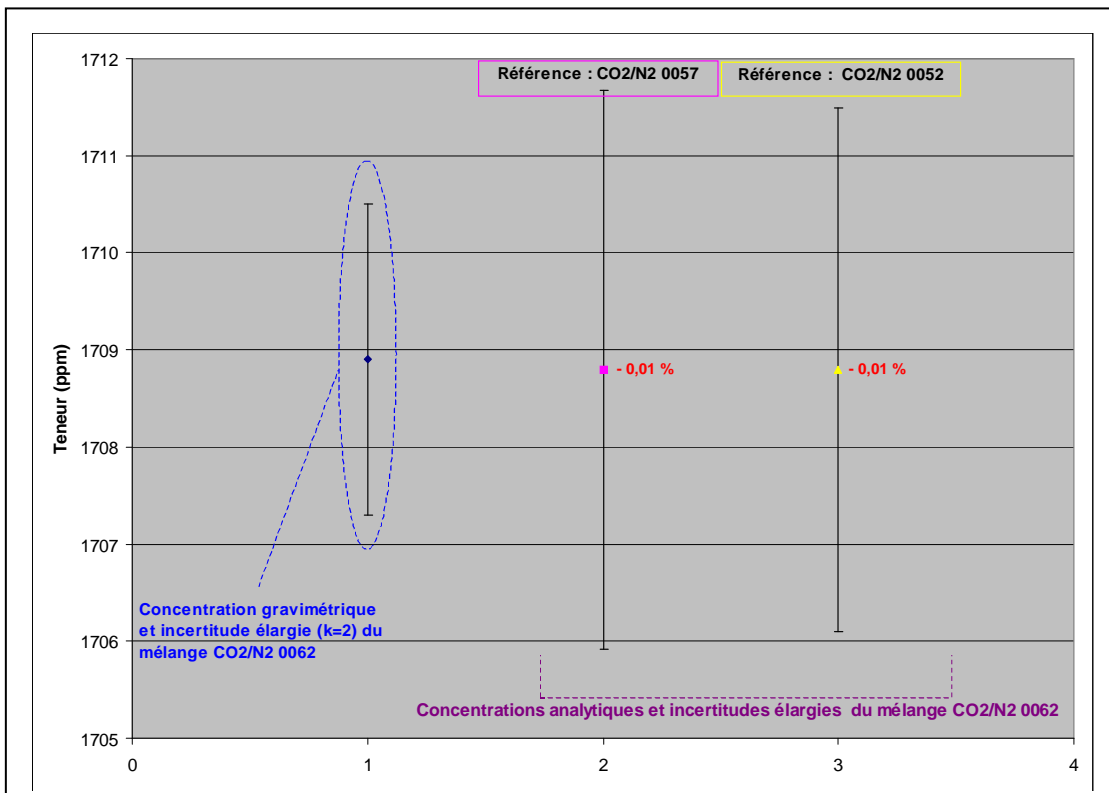


Figure 17 : Analyse du mélange gazeux CO₂/N₂ 0062 à 1700 μ mol/mol avec différents mélanges gazeux de référence

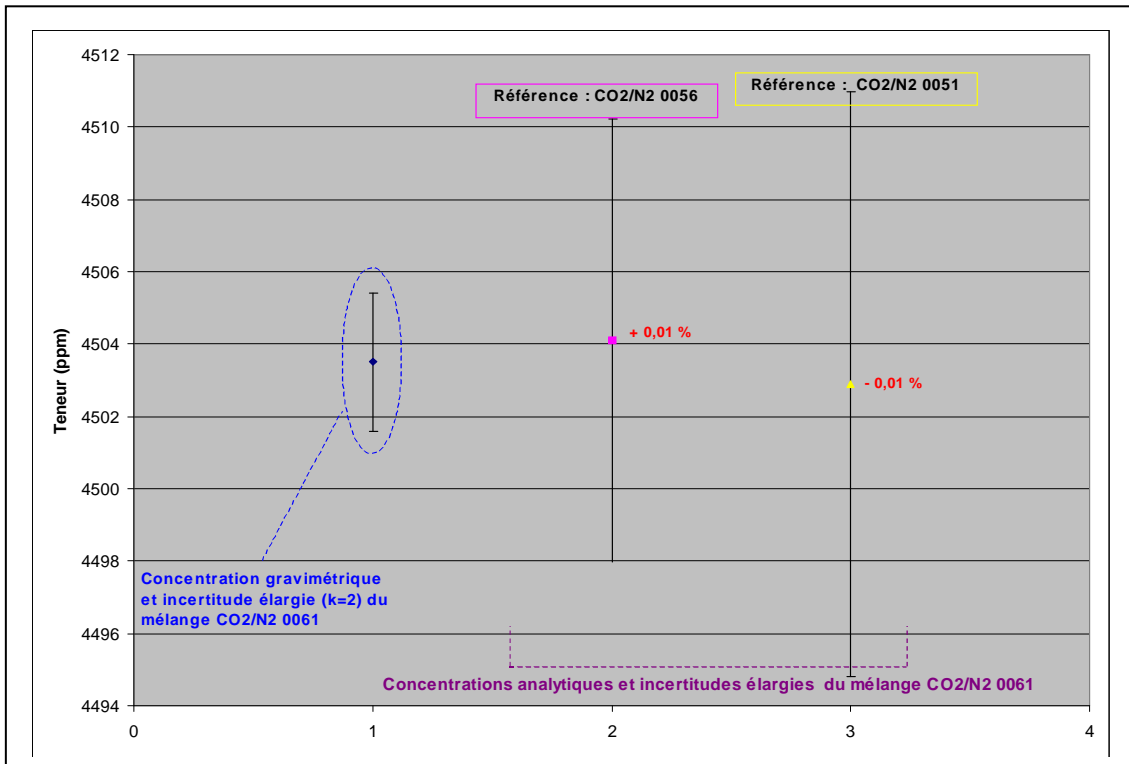


Figure 18 : Analyse du mélange gazeux CO₂/N₂ 0061 à 4500 µmol/mol avec différents mélanges gazeux de référence

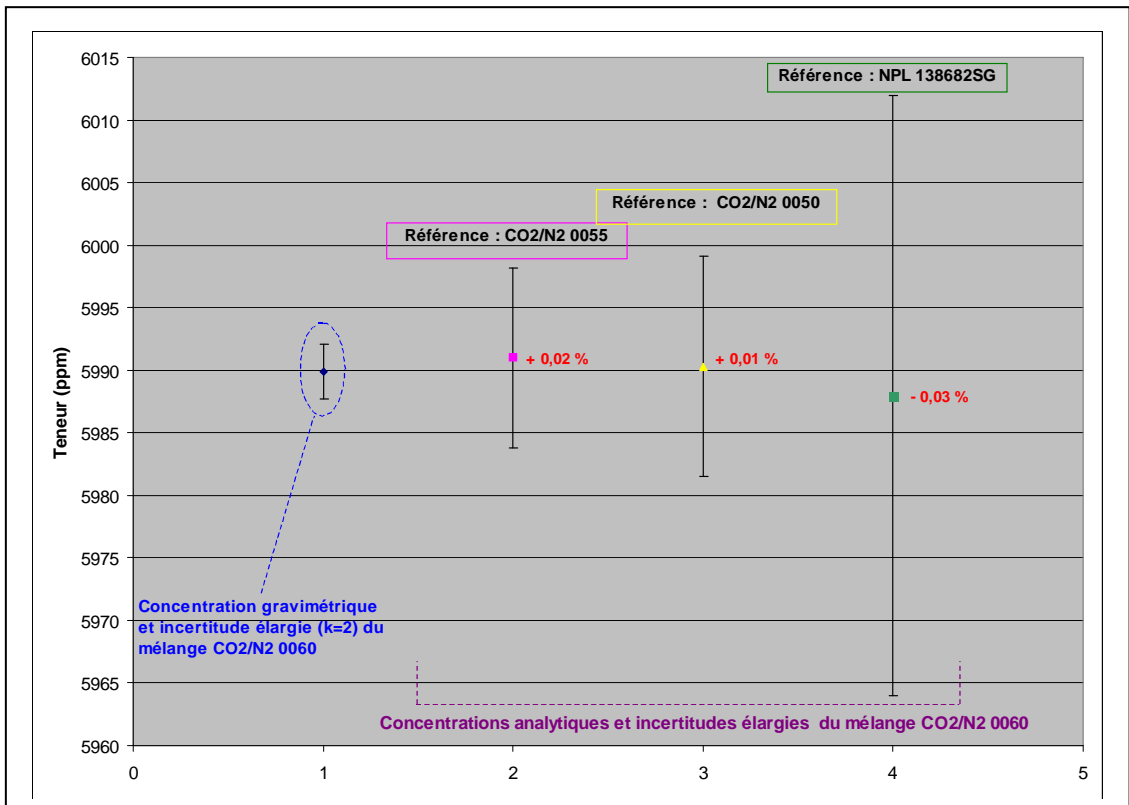


Figure 19 : Analyse du mélange gazeux CO₂/N₂ 0060 à 6000 µmol/mol avec différents mélanges gazeux de référence

Les figures ci-dessus montrent clairement que, pour une même concentration, les mélanges gazeux sont en accord entre eux.

L'écart normalisé entre la concentration gravimétrique et analytique a été calculé pour confirmer statistiquement cet accord. L'écart normalisé défini par la formule (2) détermine s'il y a concordance ou non entre deux mélanges gazeux. En effet, lorsque celui-ci est inférieur ou égal à 2, les concentrations des deux mélanges gazeux ne sont pas significativement différentes et les mélanges gazeux sont en accord.

$$EN = \frac{|C_{gravi} - C_{analysée}|}{\sqrt{u_{Cgravi}^2 + u_{Canalysée}^2}} \quad (2)$$

Avec :

- C_{gravi} La concentration gravimétrique du mélange gazeux à titrer
- $C_{analysée}$ La concentration analytique par rapport à un mélange gazeux de référence
- u_{Cgravi}^2 La variance de la concentration gravimétrique du mélange gazeux à titrer
- $u_{Canalysée}^2$ La variance de la concentration analytique

Le tableau ci-après résume les écarts normalisés calculés.

Référence du mélange gazeux analysé	Mélange gazeux de référence	Ecarts normalisés	Mélanges en accord entre eux
CO2/N2 0063	CO2/N2 0058	0,28	OUI
	CO2/N2 0053	0,17	OUI
	NPL 161980SG	0,13	OUI
CO2/N2 0062	CO2/N2 0057	0,06	OUI
	CO2/N2 0052	0,06	OUI
CO2/N2 0061	CO2/N2 0056	0,19	OUI
	CO2/N2 0051	0,14	OUI
CO2/N2 0060	CO2/N2 0055	0,29	OUI
	CO2/N2 0050	0,09	OUI
	NPL 138682SG	0,16	OUI

Tableau 15 : Calculs des écarts normalisés entre les concentrations gravimétriques et analytiques

Les écarts normalisés sont nettement inférieurs à 2. Pour une même concentration, les mélanges gazeux analysés sont donc en accord entre eux.

Ces essais valident donc la fabrication des mélanges gazeux préparés par le LCSQA-LNE et montrent que leurs concentrations gravimétriques sont justes par comparaison à des mélanges gazeux de référence du laboratoire de métrologie anglais (NPL).

6.6.3 Résultats du suivi de la stabilité des concentrations au cours du temps

Le tableau ci-après fournit les concentrations analytiques des six mélanges gazeux du LCSQA-LNE mesurées au cours du temps. Les lignes grisées indiquent les concentrations analytiques initiales. Tous les autres résultats d'analyses obtenus au cours du temps seront donc comparés par rapport à cette teneur initiale.

Identification du mélange gazeux	Date	Concentration analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	Ecart avec la concentration initiale (%)	Incertitude relative analytique (%)	Etalon utilisé
CO2/N2 0050	26/06/2014	5983	10	0	0,17	CO2/N2 0060
CO2/N2 0050	23/09/2014	5979	25	-0,07	0,42	NPL138682SG
CO2/N2 0055	17/06/2014	5958,2	7,9	0	0,13	CO2/N2 0060
CO2/N2 0055	23/09/2014	5967	25	0,15	0,42	NPL138682SG
CO2/N2 0060	17/06/2014	5991	7	0	0,12	CO2/N2 0055
CO2/N2 0060	01/07/2014	5988	24	0,05	0,40	NPL 138682SG
CO2/N2 0060	23/09/2014	5992	26	0,02	0,43	NPL 138682SG
CO2/N2 0053	26/06/2014	347,62	0,43	0	0,12	CO2/N2 0063
CO2/N2 0053	23/09/2014	347,7	1,6	0,02	0,46	NPL 161980SG
CO2/N2 0058	17/06/2014	350,38	0,67	0	0,19	CO2/N2 0063
CO2/N2 0058	23/09/2014	350,5	1,8	0,03	0,51	NPL 161980SG
CO2/N2 0063	17/06/2014	349,12	0,60	0	0,17	CO2/N2 0058
CO2/N2 0063	01/07/2014	349,1	1,7	0	0,49	NPL 161980SG
CO2/N2 0063	23/09/2014	349,2	1,9	0,02	0,54	NPL 161980SG

Tableau 16 : Suivi des mélanges gazeux du LCSQA-LNE au cours du temps

Toutes ces données sont représentées sur la figure 20. Ensuite, une droite de régression linéaire (en rouge) et son coefficient directeur sont déterminés pour évaluer s'il y a dérive ou non.

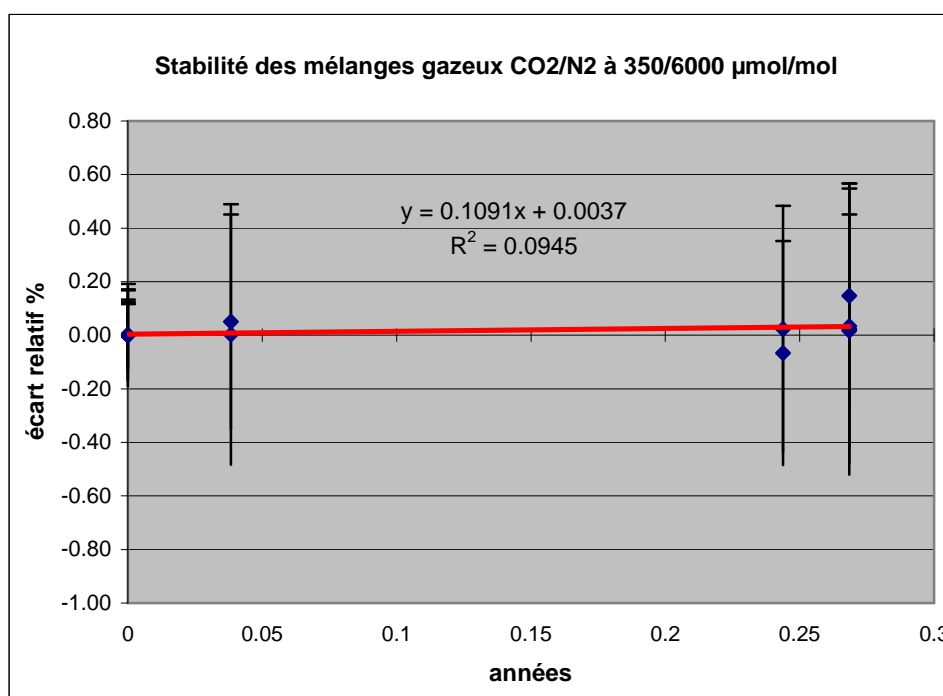


Figure 20 : Suivi de l'évolution des concentrations au cours du temps

6.7 Conclusion

Compte tenu des propriétés physiques du CO₂, les mélanges gazeux gravimétriques à des concentrations comprises entre 350 à 6000 µmol/mol sont réalisés avec des incertitudes très faibles. En effet, l'incertitude élargie sur la concentration est de l'ordre de 0,1 % voir inférieure. Cela s'explique par la pureté du CO₂ (par rapport à la concentration du mélange gazeux), la stabilité du composé, l'absence d'absorption à l'intérieur des bouteilles et la très faible reproductibilité du comparateur de masse.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur de type TCD donne également de bons résultats à ces concentrations, puisque l'incertitude élargie sur la concentration est de l'ordre de 0,2 % (en prenant en compte l'incertitude du mélange gazeux de référence). Cette incertitude est de 0,4 % lorsqu'un mélange gazeux du NPL est utilisé, puisque l'incertitude sur le mélange gazeux gravimétrique est plus élevée.

En tenant compte de ces incertitudes gravimétrique et analytique très faibles, il peut être conclu que les différents mélanges gazeux fabriqués par le LCSQA-LNE sont en accord entre eux et sont en accord avec des mélanges gazeux du NPL. Un écart maximum de 0,03 % est observé entre la concentration gravimétrique et la concentration analytique même en prenant les mélanges gazeux du NPL, fabriqués avec des composés purs différents de ceux du LCSQA-LNE.

7. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ETALONNAGE DES MELANGES GAZEUX DE SO₂ DES AASQA EN UTILISANT LES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO₂ DU LCSQA-LNE

7.1 Contexte

L'étude 2011-2013 a permis 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.

La première étape réalisée en 2011 a porté sur le choix des bouteilles de gaz et du type de traitement de ces bouteilles : cette étape de préparation de la bouteille avant fabrication du mélange gazeux est une étape clé du processus de fabrication, car elle conditionne la stabilité des concentrations de SO₂ dans le temps.

En 2012, le LCSQA-LNE a finalisé la procédure de passivation des bouteilles de gaz et a préparé des mélanges gazeux de SO₂ en mettant en œuvre la méthode gravimétrique. Les résultats ont montré que les concentrations en SO₂ étaient relativement stables sur 10 mois.

En 2013, le LCSQA-LNE a poursuivi l'étude de la stabilité des concentrations en SO₂ des mélanges gazeux gravimétriques au cours du temps et a préparé de nouveaux mélanges gazeux par gravimétrie : la comparaison de ces mélanges gazeux à ceux préparés en 2011 et à ceux du Laboratoire National de Métrologie anglais (NPL) ont montré que le processus de fabrication est reproductible et conduit à des mélanges gazeux dont la concentration est stable au cours du temps. La méthode de fabrication et la méthode analytique utilisée pour valider la concentration gravimétrique des mélanges gazeux ont été formalisées (procédure technique, fonds d'incertitude, dossier de validation et fiche de caractérisation).

Par conséquent, ces mélanges gazeux de référence gravimétriques peuvent être utilisés dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

7.2 Objectifs

En 2014, le LCSQA-LNE a développé la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de SO₂ des AASQA basée sur la dilution dynamique des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ ayant une concentration de l'ordre de 10 µmol/mol. Les différentes étapes de cette étude sont décrites ci-après :

- Détermination des paramètres métrologiques de la méthode (Répétabilité, reproductibilité...),
- Estimation des incertitudes de la méthode,
- Formalisation de la méthode (procédure technique, fonds d'incertitude, dossier de validation et fiche de caractérisation).

7.3 Description des matériels utilisés

7.3.1 Banc de dilution

Le nouveau banc développé par le LCSQA-LNE est basé sur la dilution dynamique de mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ ayant une concentration de l'ordre de 10 µmol/mol fabriqués par le LCSQA-LNE.

Le banc d'étalonnage utilisé est représenté sur la figure 21.

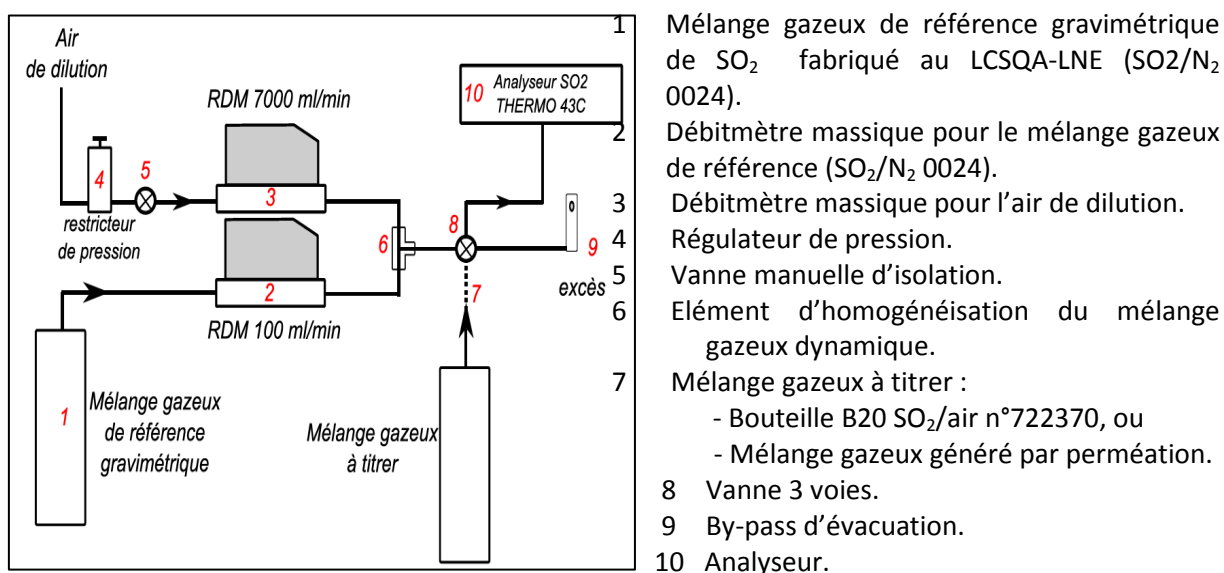


Figure 21 : Banc d'étalonnage de SO₂

7.3.2 Mélange gazeux de référence gravimétrique de SO₂

Ce mélange gazeux, référencé SO₂/N₂ 0024, a été préparé au LCSQA-LNE le 13 juin 2013 par gravimétrie. La concentration de ce mélange gazeux a ensuite été contrôlée régulièrement au cours du temps au moyen d'un analyseur Thermo 43C, étalonné à l'aide d'un mélange gazeux de référence du NPL. Le gaz de fond du mélange gazeux de référence gravimétrique est de l'azote.

La valeur gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique et les valeurs analytiques obtenues au cours du temps sont données dans le tableau ci-après.

Date	Méthode	Concentration (µmol/mol)	Incertitude gravimétrique (µmol/mol)	Incertitude analytique (µmol/mol)	Ecart à la concentration gravimétrique (µmol/mol)
13/06/2013	Gravimétrie	10,358	0,082	-	-
17/06/2013	Analytique	10,325	-	0,084	-0,32
24/09/2013	Analytique	10,289	-	0,054	-0,67
04/03/2014	Analytique	10,358	-	0,054	0
22/07/2014	Analytique	10,349	-	0,054	-0,09

Tableau 17 : Suivi de l'évolution des concentrations du mélange gazeux SO₂/N₂ 0024 au cours du temps

Le suivi analytique du mélange gazeux de référence gravimétrique montre une très bonne stabilité de la concentration au cours du temps, ce qui permet de valider la concentration gravimétrique et son incertitude associée.

La bouteille de gaz sera équipée d'un détendeur spécifique (fournisseur Swagelok). Ce matériel présente une surface interne réduite plus favorable à la réduction des rétentions et des temps de passivation qu'un manodétendeur classique.

7.3.3 Régulateurs de débit massique (RDM)

7.3.3.1 Caractéristiques

Les appareils utilisés sont fournis par la société Vögtlin (modèle Red-Y). La précision annoncée par le constructeur pour ces matériels est de $\pm 0,5\%$ de la mesure, plus $\pm 0,3\%$ de la pleine échelle.

Ces appareils sont équipés d'un afficheur permettant directement la saisie d'une consigne par l'utilisateur. Ils seront néanmoins pilotés via l'application PC dédiée GetRedy.

- RDM gamme 0 – 100 ml/min (abréviation RDM-100 dans ce document).

Ce RDM est utilisé avec le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0024.

La pression de travail recommandée en amont des RDM est de 3,5 bars. Une valeur suffisamment proche est obtenue en utilisant uniquement le détendeur de la bouteille de gaz.

- RDM gamme 0 – 7,0 l/min (abréviation RDM-7 dans ce document).

Ce RDM est utilisé avec de l'air zéro provenant du réseau de distribution des gaz du laboratoire.

La pression de travail recommandée en amont des RDM est de 2,5 bars. Elle est obtenue au moyen d'un régulateur de pression en ligne (fournisseur LNI), préalablement réglé au moyen d'un Molbloc extérieur à ce banc d'essai. L'affichage de l'appareil est configuré en ml/min au moyen du logiciel GetRedy.

Le banc d'étalonnage est caractérisé à des concentrations de 100 nmol/mol. Compte tenu de la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0024 :

- La concentration 100 nmol/mol peut être obtenue par exemple avec des débits théoriques de :
 - 20 ml/min pour le mélange gazeux SO₂/N₂ 0024.
 - 2050 ml/min pour l'air de dilution.
- La concentration 300 nmol/mol peut être obtenue par exemple avec des débits théoriques de :
 - 61 ml/min pour le mélange gazeux SO₂/N₂ 0024.
 - 2050 ml/min pour l'air de dilution.

Ces débits permettent de se trouver dans une gamme de supérieure à 10%, et inférieure à 90% de la pleine échelle des RDM et donc de respecter les préconisations du fabricant.

7.3.3.2 Vérification préalable et étalonnage

Chaque appareil subit durant une matinée plusieurs cycles de montées et descentes échelonnées pour la mise en service.

Une vérification préliminaire du comportement de chaque appareil a été effectuée au moyen de débitmètres de précision Molbloc de gamme respective 100 ml/min et 5,0 l/min. Les deux appareils ont ensuite été étalonnés au LCSQA-LNE les 4 et 5 juin 2014. Les résultats obtenus pour le débitmètre utilisé avec le gaz étalon sont présentés dans les tableaux ci-après.

Consigne RDM (ml/min)	Lectures Molbloc / molbox ¹				Δ/σ	Ecart E (ml/min)	Specif, Constructeur $E_{\max} = 0,5\% M + 0,3\% PE$ (ml/min)
	Mesures (ml/min)	Débit moyen (ml/min)	σ (60 s) (ml/min)	max/min (60s) (ml/min)			
10	10,012	10,014	0,005	10,026 / 10,005 $\Delta = 0,021$	4,2	-0,014	0,35 conforme
	10,015		0,004				
	10,015		0,006				
30	30,004	30,004	0,008	30,019 / 29,986 $\Delta = 0,033$	4,0	-0,004	0,45 conforme
	30,005		0,009				
	30,004		0,008				
50	50,010	50,011	0,010	50,040 / 49,982 $\Delta = 0,058$	5,8	-0,011	0,55 conforme
	50,011		0,010				
	50,013		0,010				
70	70,060	70,062	0,012	70,091 / 70,041 $\Delta = 0,050$	4,4	-0,062	0,65 conforme
	70,064		0,010				
	70,061		0,012				
90	90,035	90,035	0,011	90,063 / 90,009 $\Delta = 0,054$	4,8	-0,035	0,75 conforme
	90,035		0,012				
	90,035		0,011				
100	99,879	99,883	0,009	99,903 / 99,857 $\Delta = 0,046$	4,5	0,117	0,80 conforme
	99,885		0,011				
	99,885		0,011				

Tableau 18 : Vérification du RDM-100 avant l'étalonnage

¹ Ref DMSI : Molbloc DEB 057, Molbox MOL 018

Consigne (ml/min)	Etalon Qvr (ml/min)	Ecart brut		Débit corrigé (ml/min)	Ecart Corrigé		Incertitude élargie du LCSQA-LNE (k=2)	
		Valeur ml/min	% relatif		Valeur ml/min	% relatif	(±) ml/min	(±) % relatif
20	20,08	-0,08	-0,40	20,11	0,031	0,16	0,15	0,75
35	35,11	-0,11	-0,31	35,11	0,003	0,01	0,18	0,51
40	40,09	-0,09	-0,23	40,11	0,023	0,06	0,19	0,47
45	45,09	-0,09	-0,20	45,11	0,024	0,05	0,21	0,47
50	50,10	-0,10	-0,20	50,11	0,014	0,03	0,22	0,44
60	60,19	-0,19	-0,32	60,12	-0,075	-0,12	0,25	0,42
80	80,26	-0,26	-0,33	80,12	-0,143	-0,18	0,30	0,37
100	99,99	0,01	0,01	100,12	0,129	0,13	0,36	0,36

Tableau 19 : Etalonnage du RDM-100

La vérification préalable avant l'étalonnage montre la conformité de l'instrument à la spécification $E_{max} = 0,5\% M + 0,3\% PE$ annoncée par le constructeur. L'écart faible observé entre la consigne et la valeur mesurée par le débitmètre Molbloc (prise comme référence) montre la bonne justesse de l'instrument.

L'étalonnage réalisé vient confirmer la justesse de l'instrument et sa conformité aux spécifications du fournisseur. L'écart brut entre la mesure et l'étalon du LNE est globalement supérieur à celui observé au cours de la vérification, mais reste du même ordre de grandeur. Sur toute la gamme, cet écart brut est inférieur à l'incertitude ce qui indique une erreur systématique négligeable pour cet appareil. La fonction d'étalonnage retenue est une correction polynomiale d'ordre 1.

Les résultats obtenus pour la vérification du débitmètre utilisé pour l'air de dilution sont présentés dans les tableaux ci-après.

Consigne RDM (ml/min)	Débitmètre laminaire (Molbloc / molbox) ²				Δ/σ	Ecart E (ml/min)	Specif, Constructeur $E_{\max} = 0,5\% M + 0,3\% PE$ (ml/min)
	Mesures (ml/min)	Débit moyen (ml/min)	σ (60 s) (ml/min)	max/min (60s) (ml/min)			
700	711,09	710,79	0,73	710,84 / 708,59 $\Delta = 2,25$	3,2	-10,79	24,5
	710,84		0,65				
	710,43		0,74				
1000	1006,59	1006,35	0,87	1006,95 / 1004,16 $\Delta = 2,79$	3,6	-6,35	26,0
	1006,25		0,77				
	1006,21		0,68				
1500	1499,23	1499,31	0,87	1502,12 / 1498,62 $\Delta = 3,50$	4,2	0,69	28,5
	1499,26		0,84				
	1499,45		0,78				
2000	2000,58	2000,76	0,87	2003,64 / 2000,32 $\Delta = 3,32$	4,0	-0,76	31,0
	2001,02		0,84				
	2000,68		0,75				
2500	2497,63	2497,60	0,85	2499,32 / 2496,12 $\Delta = 3,20$	4,0	2,40	33,5
	2497,66		0,80				
	2497,50		0,75				
3000	2995,77	2995,61	0,70	2997,72 / 2994,19 $\Delta = 3,53$	4,4	4,39	36,0
	2995,43		0,92				
	2995,64		0,77				
4000	4018,42	4018,41	0,89	4021,01 / 4016,4 $\Delta = 4,58$	4,7	-18,41	41,0
	4018,22		1,08				
	4018,59		0,98				

Tableau 20 : Vérification du RDM-7 avant l'étalonnage

Sur la gamme explorée, on observe une variation significative de l'écart de justesse E. Ces écarts restent néanmoins conformes aux spécifications du constructeur $E_{\max} = 0,5\% M + 0,3\% PE$. Les meilleures performances sont obtenues sur la plage 1000 à 3000 ml/min.

² Ref DMSI : Molbloc DEB 065, Molbox MOL 0008

Consigne (ml/min)	Etalon LNE Qvr (ml/min)	Ecart E Certificat LNE		Ecart,E Certificat Vögtlin du 10/07/14	Tolérance constructeur $E_{\max} = 0,5\% M + 0,3\% PE$
		ml/min	% relatif	ml/min	ml/min
0	-	-	-	0	21,0
700	-	-	-	-10,3	21,4
1000	1008,0	-8,00	-0,80	-5,0	26,0
1750	-	-	-	8,8	29,8
2000	2005,7	-5,70	-0,29	-	31,0
2500	-	-	-	22,2	33,5
3000	3005	-5,00	-0,17	7,8	36,0
3500	-	-	-	15,3	38,5
4000	4025	-25,00	-0,63	11,0	41,0
4500	-	-	-	8,7	43,5
4750	-	-	-	-0,9	44,8
5000	5066	-66,00	-1,32	-6,8	46,0
5250	-	-	-	-12,4	47,3
5500	-	-	-	-5,5	48,5
6000	6081	-81,00	-1,35	-1,3	51,0
7000	7082	-82,00	-1,17	-6,4	56,0

Tableau 21 : Etalonnage du RDM-7

Compte tenu de l'écart important observé précédemment à 4000 ml/min, l'étalonnage a été étendu jusqu'au maximum de la gamme pour renseigner le comportement global de l'appareil. L'écart est retrouvé conforme à la spécification constructeur sur la gamme 1000 à 3000 ml/min, avec un écart absolu élevé à 4000 ml/min. Ces mesures reflètent bien celles obtenues durant la vérification préliminaire.

L'écart absolu E mesuré lors de l'étalonnage LNE devient non conforme pour les valeurs de débit supérieures à 4000 ml/min. L'appareil a été retourné au constructeur pour vérification. Celui-ci a maintenu sa déclaration de conformité sur toute la gamme au travers de sa vérification du 10 juillet 2014 (voir le tableau 21).

Dans le cadre de cette étude, ce débitmètre massique sera utilisé sur la plage 0 - 3000 ml/min, les écarts constatés entre la vérification, l'étalonnage du LNE et la vérification faite par le fournisseur y restent du même ordre de grandeur.

D'autre part, la concentration nominale ciblée de 100 nmol/mol est suffisamment élevée pour que l'utilisation de la partie supérieure de la gamme soit évitée.

Consigne (ml/min)	Etalon LNE Qvr (ml/min)	Ecart brut		Débit corrigé (ml/min)	Ecart Corrigé		Incertitude élargie du LNE (k=2)	
		ml/min	% relatif		ml/min	% relatif	ml/min	% relatif
1000	1008,0	-8,00	-0,80	1007,7	-0,276	-0,03	4,6	0,46
2000	2005,7	-5,70	-0,29	2011,9	6,225	0,31	7,3	0,36
3000	3005	-5,00	-0,17	3009,7	4,726	0,16	11	0,37

Tableau 22 : Résumé de l'étalonnage du RDM-7

Le point à 1000 ml/min présente un écart absolu légèrement supérieur à l'incertitude, ce qui met en évidence une faible erreur systématique dans le voisinage de ce débit. Les débits supérieurs présentent en revanche un écart absolu inférieur à l'incertitude. La fonction d'étalonnage retenue est un polynôme de degré 1.

7.4 Caractérisation de la méthode

Le tableau 23 récapitule les essais à réaliser pour caractériser la méthode d'étalonnage.

Etape	Finalité	Description des essais	Date
1	<ul style="list-style-type: none"> Détermination de la justesse des concentrations générées par le diluteur + mélange gazeux SO₂/N₂ 0024. La perméation est prise comme référence. Détermination de la linéarité des concentrations générées par le diluteur. 	<ul style="list-style-type: none"> Etalonnage de l'analyseur au voisinage de 120 nmol/mol avec un mélange gazeux de référence généré par perméation. Génération avec le banc de dilution à tester d'une gamme de concentrations (niveaux 90, 100, 110 et 120 nmol/mol). Ce cycle est répété 2 fois. 	29/08/14
2	<ul style="list-style-type: none"> Vérification de la justesse d'un étalonnage avec un mélange gazeux généré par perméation. Test de la feuille de calcul. 	<ul style="list-style-type: none"> Etalonnage du banc autour de 110 nmol/mol avec un mélange gazeux de référence généré par le diluteur + mélange gazeux SO₂/N₂ 0024. Etalonnage d'un mélange gazeux de concentration voisine de 100 nmol/mol généré par perméation (trois répétitions). Vérification d'absence de dérive de l'analyseur après l'étalonnage en générant un mélange gazeux de référence par dilution du mélange gazeux SO₂/N₂ 0024 	04/09/14

Tableau 23 : Description des essais effectués pour caractériser la méthode d'étalonnage

Etape	Finalité	Description des essais	Date
3	- Etalonnage de 2 mélanges gazeux en bouteille (B20 Air Liquide n°722370 et n°4465, SO2/air).	<ul style="list-style-type: none"> - Etalonnage du banc autour de 110 nmol/mol avec un mélange gazeux de référence généré par le diluteur + mélange gazeux SO2/N2 0024. - Etalonnage du mélange gazeux en bouteille (n°722370 ou n°4465, trois répétitions). - Génération via le diluteur + mélange gazeux SO2/N2 0024 de : <ul style="list-style-type: none"> o La concentration d'étalonnage, o La concentration moyenne obtenue pour le mélange gazeux 722370 ou 4465. 	04/09/14
4	- Etalonnage de 2 mélanges gazeux en bouteille (B20 Air Liquide n°722370 et n°4465, SO2/air). Utilisation de la procédure standard existante	<ul style="list-style-type: none"> - Etalonnage de l'analyseur par perméation autour de 110 nmol/mol. - Etalonnage du mélange gazeux (n°722370 ou n°4465, trois répétitions). - Génération d'un mélange gazeux via le diluteur + mélange gazeux SO2/N2 0024 de la concentration moyenne obtenue pour le mélange gazeux 722370 ou 4465. 	09/09/14

Suite du tableau 23 : Description des essais effectués pour caractériser la méthode d'étalonnage

Pour tous les étalonnages de l'analyseur faisant appel à la dilution du mélange gazeux SO2/N2 0024, le diluteur est mis en route et réglé environ 1 heure avant l'injection du gaz.

7.5 Résultats des essais

7.5.1 Détermination de la justesse et de la linéarité de la méthode

L'analyseur a été étalonné par perméation au voisinage de 120 nmol/mol.

4 mélanges gazeux de concentrations comprises entre 90 et 120 nmol/mol ont été générés successivement avec le banc de dilution et analysés. Cette étape a été réitérée une seconde fois.

Les résultats bruts obtenus pour les essais visant à déterminer la justesse et la linéarité de la méthode sont reportés dans le tableau ci-après.

		Etalonnage analyseur →	Mesures →			
Mélange gazeux généré par perméation	Tube à perméation n°	33	-	-	-	-
	Taux de perméation (ng/min)	787,9 ± 1,9	-	-	-	-
	Dilution (ml/min)	2344,57	-	-	-	-
	Concentration calculée (µmol/mol)	117,57 ± 0,65	-	-	-	-
Mélange gazeux à titrer (dilution dynamique du mélange SO ₂ /N ₂ 0024)	Consignes Red-100 (ml/min)	-	18 2014	20 2014	22 2014	24 2014
	Débits corrigés Red-100 (ml/min)	-	18,1 2020,2	20,1 2020,2	22,1 2020,2	24,1 2020,2
	Concentration calculée (nmol/mol)	-	92,03 ± 1,2	102,10 ± 1,3	112,14 ± 1,4	122,17 ± 1,5
	Mesures obtenues pour le mélange gazeux à titrer	Mesure 1 (nmol/mol)	-	91,5 ± 1,2	101,8 ± 1,2	111,9 ± 1,3
	Mesure 2 (nmol/mol)	-	91,8 ± 1,2	102,0 ± 1,2	112,3 ± 1,3	122,3 ± 1,4
	Moyenne (nmol/mol)	-	91,6 ± 1,2	101,9 ± 1,2	112,1 ± 1,4	122,2 ± 1,5

Tableau 24 : Résultats bruts obtenus pour les essais de justesse et de linéarité de la méthode

	Niveau 90 nmol/mol	Niveau 100 nmol/mol	Niveau 110 nmol/mol	Niveau 120 nmol/mol	Corrélation linéaire
Concentration générée (nmol/mol)	92,03	102,10	112,14	122,17	-
Mesure 1	91,5	101,8	111,9	122,0	r ² = 1
Ecart (nmol/mol)	-0,53	-0,30	-0,20	-0,20	
Ecart (% rel)	-0,6	-0,3	-0,2	-0,2	
Mesure 2	91,8	102,0	112,3	122,3	r ² = 0,999
Ecart (nmol/mol)	-0,23	-0,10	0,20	0,10	
Ecart (% rel)	-0,2	-0,1	0,2	0,1	
Moyenne	91,6	101,9	112,1	122,2	r ² = 0,999
Ecart (nmol/mol)	-0,33	-0,20	0	0	
Ecart (% rel)	-0,4	-0,2	0	0	

Tableau 25 : Exploitation des résultats bruts obtenus pour les essais de justesse et de linéarité de la méthode

Les écarts obtenus sont représentés sur la figure ci-après.

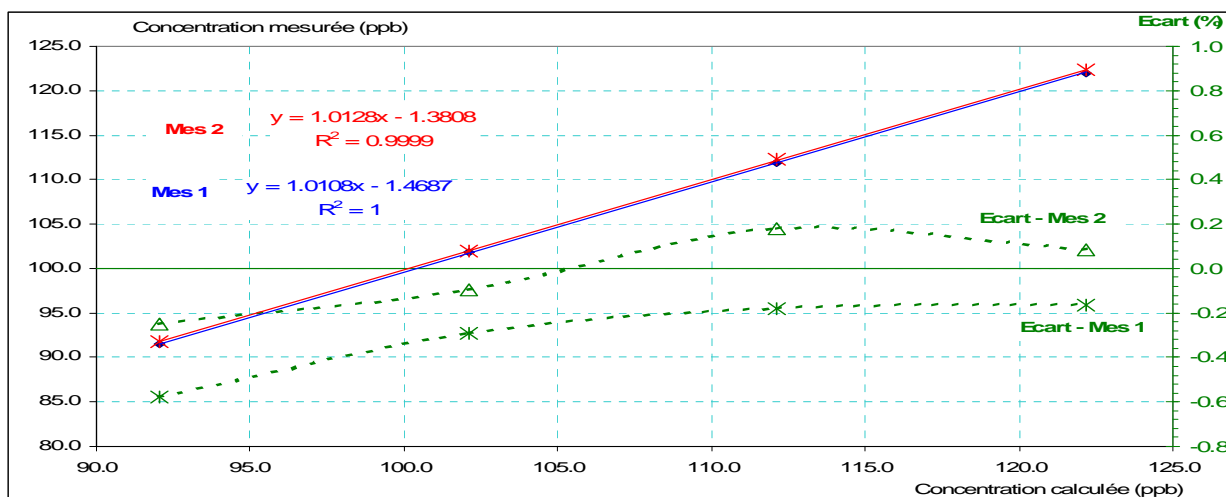


Figure 22 : Représentation graphique des écarts de linéarité

Les concentrations mesurées pour les mélanges gazeux générés avec le banc d'étalonnage sont voisines de celles calculées.

Le coefficient de corrélation entre les concentrations calculées et celles mesurées est très proche de 1. Les courbes représentant l'écart entre les concentrations calculées et celles mesurées s'écartent de zéro au-dessous de 110 nmol/mol. Ceci indique l'existence d'un biais sur cette partie de la gamme testée. Néanmoins, ce biais est très faible et nettement inférieur à 1%.

Ces résultats indiquent donc que le banc d'étalonnage basé sur la dilution du mélange gazeux gravimétrique SO₂/N₂ 0024 est juste et linéaire sur la gamme de mesure 90 à 120 nmol/mol.

7.5.2 Vérification de la justesse d'un étalonnage avec un mélange gazeux généré par perméation

L'analyseur est étalonné par dilution du mélange gazeux gravimétrique SO₂/N₂ 0024 à une valeur voisine de 110 nmol/mol. Une concentration voisine de 100 nmol/mol est ensuite générée par perméation, et analysée à trois reprises en tant qu'échantillon.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

		Etalonnage analyseur →	Mesures →	Vérification de la dérive
Dilution dynamique du mélange gravimétrique SO ₂ /N ₂ 0024	Consignes Red-100 (ml/min) Red-7 (ml/min)	22 2014	-	22 2014
	Débits corrigés Red-100 (ml/min) Red-7 (ml/min)	22,1 2020,2	-	22,1 2020,2
	Concentration calculée (nmol/mol)	112,14 ± 1,4	-	112,14 ± 1,4
Génération du mélange gazeux à titrer (perméation)	Tube à perméation n°	-	33	-
	Taux (ng/min)	-	787,9 ± 1,9	-
	Dilution (ml/min)	-	2670,00	-
	Concentration calculée (nmol/mol)	-	103,24 ± 0,58	-
Mesures obtenues pour le mélange gazeux à titrer	Mesure 1 (nmol/mol)	-	103,2 ± 1,7	-
	Mesure 2 (nmol/mol)	-	103,4 ± 1,7	-
	Mesure 3 (nmol/mol)	-	103,4 ± 1,7	-
Vérification	Mesure (nmol/mol)	-	-	112,6 ± 1,7
Résultat de l'étalonnage	(nmol/mol)	-	103,3 ± 1,7	-

Tableau 26 : Vérification de la justesse d'un étalonnage avec un mélange gazeux généré par perméation

Au vu de l'écart entre la moyenne des mesures (103,3 nmol/mol) et la concentration calculée (103,24 nmol/mol) et des valeurs des incertitudes de mesure, les résultats montrent que la concentration calculée et la concentration moyenne mesurée ne sont pas significativement différentes.

7.5.3 Etalonnage de deux mélanges gazeux en bouteille avec le banc de dilution dynamique - Comparaison avec les mesures sur le banc par perméation

Les deux mélanges gazeux en bouteille n°722370 et n°4465 sont choisis comme mélanges gazeux à titrer, car ils sont représentatifs des mélanges gazeux des AASQA amenés à être étalonnés sur le banc.

Dans les deux cas, l'analyseur est étalonné avec un mélange gazeux obtenu par dilution dynamique du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0024. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-après.

7.5.3.1 Etalonnage du mélange n°722370 par les deux méthodes et comparaison

Les résultats obtenus pour le mélange gazeux n°722370 sont rassemblés dans les tableaux ci-après.

		Etalonnage →	Mesures →	Vérification de la dérive	
Dilution dynamique du mélange gravimétrique SO ₂ /N ₂ 0024	Consignes Red-100 (ml/min) Red-7 (ml/min)	22 2014	-	22 2014	17 2120
	Débits corrigés Red-100 (ml/min) Red-7 (ml/min)	22,1 2020,2	-	22,1 2020,2	17,1 2126,1
	Concentration calculée (nmol/mol)	112,14 ± 1,4	-	112,14 ± 1,4	82,70 ± 1,4
Mesure de la concentration du mélange n°722370	Mesure 1 (nmol/mol)	-	82,9 ± 1,4		
	Mesure 2 (nmol/mol)	-	83,2 ± 1,4	-	-
	Mesure 3 (nmol/mol)	-	83,2 ± 1,4	-	-
Vérification de l'étalonnage	Mesure (nmol/mol)	-	-	112,6 ± 1,7	82,8 ± 1,4
Résultat de l'étalonnage du mélange n°722370	(nmol/mol)	-	83,1 ± 1,4	-	-

Tableau 27 : Etalonnage du mélange gazeux n°722370 en utilisant le banc de dilution dynamique.

		Etalonnage →	Mesures →	Vérif. dérive →
Génération de l'étalon (mélange gazeux généré par perméation)	Tube à perméation n°	33	-	33
	Taux (ng/min)	787,0 ± 1,7	-	787,0 ± 1,7
	Dilution (ml/min)	2450,95	-	3265,42
	Concentration calculée (nmol/mol)	112,34 ± 0,62	-	84,32 ± 0,46
Mesure de la concentration du mélange n°722370	Mesure 1 (nmol/mol)	-	83,13 ± 1,1	-
	Mesure 2 (nmol/mol)	-	83,35 ± 1,1	-
	Mesure 3 (nmol/mol)	-	83,38 ± 1,1	-
Vérification de l'étalonnage	Mesure (nmol/mol)	-	-	84,0 ± 1,1
Résultat de l'étalonnage	(nmol/mol)	-	83,3 ± 1,1	-

Tableau 28 : Etalonnage du mélange gazeux n°722370 en utilisant la méthode classique d'étalonnage par perméation

La concentration du mélange gazeux n°722370 est de 83,1 nmol/mol avec le banc de dilution dynamique et de 83,3 nmol/mol avec la méthode classique d'étalonnage par perméation.

Au vu de ces résultats et des incertitudes de mesure associées, les 2 méthodes d'étalonnage conduisent à des concentrations qui ne sont pas significativement différentes.

7.5.3.2 Etalonnage du mélange gazeux n°4465 par les deux méthodes et comparaison

Le mélange gazeux n°4465 a été analysé le 30 octobre 2014 sur le banc d'étalonnage par dilution dynamique. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

		Etalonnage →	Mesures →	Vérification de la dérive
Dilution dynamique du mélange gravimétrique SO ₂ /N ₂ 0024	Consigne Red-100 (ml/min) Red-7 (ml/min)	20 2056	-	20 2121
	Débits corrigés Red-100 (ml/min) Red-7 (ml/min)	20,1 2062,1	-	20,1 2127,0
	Concentration calculée (nmol/mol)	100,04 ± 1.3	-	97,02 ± 1.3
Mesure de la concentration du mélange n°4465	Mesure 1 (nmol/mol)	-	96,9 ± 1,7	-
	Mesure 2 (nmol/mol)	-	97,0 ± 1,7	-
	Mesure 3 (nmol/mol)	-	97,1 ± 1,7	-
Vérification de l'étalonnage	Mesure (nmol/mol)	-	-	96,6 ± 1.7
Résultat de l'étalonnage du mélange n°4465	(nmol/mol)	-	97,0 ± 1,7	-

Tableau 29 : Etalonnage du mélange gazeux n°4465 en utilisant le banc de dilution dynamique

La concentration déterminée pour le mélange gazeux n°4465 est de 97,0 nmol/mol.

Ce second mélange gazeux possède déjà un historique de mesures réalisées antérieurement avec la méthode par perméation. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-dessous.

Date	Concentration (nmol/mol)	Incertitude élargie (k=2) (nmol/mol)	Tube à perméation LNE
29/10/2014	96,5	1,1	TUB0033
27/08/2014	97,0	1,6	TUB0033
30/07/2014	97,7	1,3	TUB0088
23/07/2014	96,0	2,0	TUB0088
19/06/2014	97,8	1,6	TUB0088

Tableau 30 : Suivi des étalonnages du mélange gazeux n°4465, réalisés selon la méthode classique d'étalonnage par perméation

Pour le mélange gazeux n°4465, une concentration de 97,0 nmol/mol est obtenue en utilisant le banc de dilution dynamique. La méthode d'étalonnage classique donne une valeur de 96,5 nmol/mol (29/10/2014).

Au vu de ces résultats et des incertitudes de mesure associées, les 2 méthodes d'étalonnage conduisent à des concentrations qui ne sont pas significativement différentes.

7.5.3.3 Conclusion

Banc d'étalonnage	Mélange gazeux n°722370
Méthode par dilution dynamique	83,1 ± 1,4 nmol/mol
Méthode par perméation	83,3 ± 1,1 nmol/mol
Banc d'étalonnage	Mélange gazeux n°4465
Méthode par dilution dynamique	97,0 ± 1,7 nmol/mol
Méthode par perméation	96,5 ± 1,1 nmol/mol

Tableau 31 : comparaison des méthodes.

Après optimisation de la méthode et au vu des incertitudes, les concentrations obtenues selon les deux méthodes ne sont pas significativement différentes, ce qui permet de valider la nouvelle procédure d'étalonnage basée sur la dilution dynamique de mélanges gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ fabriqués par le LCSQA-LNE.

7.6 Evaluation de l'incertitude de mesure

7.6.1 Estimation des variances sur la concentration de référence et la concentration d'étalonnage de l'échantillon

7.6.1.1 Incertitude sur la concentration de référence

La concentration de référence C_{ref} issue de la dilution dynamique du mélange gazeux SO₂/N₂ 0024 est calculée au moyen de la relation 1.

$$C_{ref} = C_m \times \left(\frac{D_m}{D_m + D_d} \right)^2 + C_0 \times \left(\frac{D_d}{D_m + D_d} \right)^2 \quad \text{Relation 1}$$

L'incertitude-type sur la concentration de référence C_{ref} est exprimée par la relation 2 :

$$u^2(C_{ref}) = \left(\frac{D_m}{D_m + D_d} \right)^2 \times u^2(C_m) + \frac{((C_0 - C_m)D_m)^2}{(D_m + D_d)^4} \times u^2(D_d) + \frac{((C_0 - C_m)D_d)^2}{(D_m + D_d)^4} \times u^2(D_m) + \left(\frac{D_d}{D_m + D_d} \right)^2 \times u^2(C_0)$$

Relation 2

Les incertitudes-types $u(D_m)$ et $u(D_d)$ relatives aux débitmètres massiques prennent en compte des sources d'incertitude diverses :

- Incertitude-type provenant du certificat d'étalonnage de l'appareil.
- Sources d'incertitude mentionnées par le fournisseur pour les débitmètres utilisés :
 - Incertitude liée à l'influence de la température : < 0,025% / °C de la pleine échelle
 - Incertitude liée à l'influence de la pression : < 0,2% / bar de la valeur mesurée
 - Incertitude liée à la dérive de l'appareil : < 1% de la valeur mesurée / an

En l'absence de données de suivi précises pour les 3 dernières sources, les valeurs retenues sont :

- Température : 0,01% pour ± 2 degrés.
- Pression :
 - Pour le débitmètre alloué au gaz de dilution : 0,1% pour ± 0.2 bar.
 - Pour le débitmètre alloué au mélange gazeux SO₂/N₂ 0024 : 0.1% pour ± 0.25 bar.
 - Dérive : $\pm 0,25\%$ de la mesure / an.

Pour les trois facteurs, l'incertitude-type retenue est évaluée à $a/\sqrt{3}$. Ces incertitudes-types sont combinées comme suit, pour le débit d'air de dilution par exemple :

$$uD_d = \sqrt{uD_{d-certif}^2 + uD_{d-temp}^2 + uD_{d-pres}^2 + uD_{d-deri}^2} \quad \text{Relation 3}$$

7.6.1.2 Incertitude sur la concentration d'étalonnage de l'échantillon

La valeur d'étalonnage C en est calculée au moyen de la relation 4 :

$$C = C_0 + \left(\frac{C_{ref} - C_0}{L_{ref} - L_0} \right) (L_{moy} - L_0) \quad \text{Relation 4}$$

L'incertitude-type sur la concentration finale C est exprimée par la relation 5 :

$$u^2(C) = \left(\frac{L_{ref} - L_{moy}}{L_{ref} - L_0} \right)^2 u^2(C_0) + \left(\frac{L_{moy} - L_0}{L_{ref} - L_0} \right)^2 u^2(C_{ref}) + \left(\frac{(C_{ref} - C_0)(L_{moy} - L_0)}{(L_{ref} - L_0)^2} \right)^2 u^2(L_{ref}) \\ + \left(\frac{(C_{ref} - C_0)(L_{moy} - L_{ref})}{(L_{ref} - L_0)^2} \right)^2 u^2(L_0) + \left(\frac{C_{ref} - C_0}{L_{ref} - L_0} \right)^2 u^2(L_{moy}) \quad \text{Relation 5}$$

Après simplification avec $C_0 = L_0 = 0$ et $C_{ref} = L_{ref}$, on obtient :

$$u^2(C) = \left(\frac{L_{ref} - L_{moy}}{L_{ref}} \right)^2 u^2(C_0) + \left(\frac{L_{moy}}{L_{ref}} \right)^2 u^2(C_{ref}) + \left(\frac{L_{moy}}{L_{ref}} \right)^2 u^2(L_{ref}) + \left(\frac{L_{moy} - L_{ref}}{L_{ref}} \right)^2 u^2(L_0) + u^2(L_{moy}) \quad \text{Relation 6}$$

7.6.2 Exemple de calcul

Les tableaux 32 et 33 présentent le budget d'incertitude correspondant à l'étalonnage du mélange gazeux n°4465 réalisé le 30 octobre 2014 au moyen du dispositif par dilution dynamique. Les concentrations et valeurs de lecture de concentration sont exprimées en nmol/mol. Les débits sont exprimés en ml/min. Les calculs des tableaux 32 et 33 ont été menés à l'aide du logiciel wincert d'une part, et confirmés avec Excel d'autre part.

Variable x		u(x)		$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 u^2(x)$	$\sum \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 u^2(x)$	Contribution %
C_m	10358	uC_m	41	1,568E-1	-	41
D _{m-certif}	-	uD _{m-certif}	7,155E-02	-	-	62
D _{m-temp}	-	uD _{m-temp}	1.155E-02	-	-	10
D _{m-pres}	-	uD _{m-pres}	2,0903E-03	-	-	3
D _{m-deri}	-	uD _{m-deri}	2,903E-02	-	-	25
D_m	20,111	uD_m	7,813E-2	1,481E-01	-	39
D _{d-certif}	-	uD _{d-certif}	3,9063	-	-	49
D _{d-temp}	-	uD _{d-temp}	8,083E-01	-	-	10
D _{d-pres}	-	uD _{d-pres}	2,381E-01	-	-	3
D _{d-deri}	-	uD _{d-deri}	2,976	-	-	38
D_d	2062,15	uD_d	4,983	5,731E-02	-	15
C₀	0	uC₀	0,1443	2,043E-02	-	5
Total					3,827E-1	100,0

C_{ref} =	100,0	U(C_{ref}) =	1,3	(k=2)
--------------------------	--------------	-----------------------------	------------	-------

Tableau 32 : Incertitude élargie sur la concentration de référence C_{ref}

Les deux contributions majoritaires sur le budget d'incertitude sur la concentration de référence sont celles liées à la concentration gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0024 préparé par le LNE et à son débit.

Variable x		u(x)		$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 u^2(x)$	$\sum \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 u^2(x)$	Contribution %
C ₀	0	u _{C0}	1,443E-1	1,926E-5	-	0
C _{ref}	100,042	u _{Cref}	6,186E-1	3,598E-1	-	52
L _{ref}	100,042	u _{Lref}	5,774E-1	3,134E-1	-	46
L ₀	0	u _{L0}	5,774E-1	3,082E-4	-	0
L _{moy}	97,0	u _{Lmoy}	1,181E-1	1,396E-2	-	2
Total					6,874E-1	100,00

C =	97,0	U(C) =	1,7	(k=2)
------------	-------------	---------------	------------	-------

1

Tableau 33 : Incertitude élargie sur la concentration de l'échantillon

7.7 Conclusion générale

L'objectif global de cette étude était d'une part, de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ et d'autre part, d'utiliser ces mélanges gazeux pour étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol. L'avantage de disposer de 2 méthodes de référence (perméation et dilution de mélanges gazeux 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 de 2011 à 2013 a permis de développer des étalons de référence gravimétriques pour SO₂ ayant une concentration de l'ordre de 10 µmol/mol.

En 2014, le LCSQA-LNE a développé la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de SO₂ des AASQA basée sur la dilution dynamique des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ de l'ordre de 10 µmol/mol.

Après optimisation de la méthode, les essais ont montré que pour un même mélange gazeux, les concentrations obtenues d'une part, en utilisant le banc de dilution et d'autre part, en utilisant la méthode d'étalonnage classique par perméation n'étaient pas significativement différentes.

Par conséquent, l'étude menée a permis de développer une nouvelle méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de SO₂ en bouteille basée sur la dilution dynamique de mélanges gazeux de référence fabriqués par le LCSQA-LNE par gravimétrie.

8. ETUDE DE FAISABILITE POUR LA FABRICATION DE TUBES A PERMEATION

8.1 Contexte

Pour les 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. Par conséquent, la génération de ces mélanges gazeux nécessite la mise en œuvre de tubes à perméation qui actuellement sont des tubes du commerce. L'expérience acquise depuis 20 ans dans cette technique montre que les tubes à perméation n'ont pas les mêmes performances d'un fabricant à l'autre ou d'une fabrication à l'autre pour un même fournisseur, notamment en ce qui concerne la pureté du NO₂ ou du SO₂ et de la stabilité du taux de perméation.

8.2 Objectif

L'objectif était donc de réaliser une étude de faisabilité pour identifier un protocole de fabrication des tubes à perméation et estimer les coûts inhérents à ce développement. Le fait de fabriquer lui-même ses tubes permettrait au LCSQA-LNE une meilleure maîtrise de la stabilité du taux de perméation de ses tubes, ainsi que de la pureté des composés NO₂ et SO₂. Les AASQA utilisant également des tubes à perméation, il pourrait être envisagé de leur mettre à disposition ces tubes développés par le LCSQA-LNE.

8.3 Principe

Le principe est d'utiliser des tubes avec des membranes perméables adaptés aux composés d'intérêt et de remplir ces tubes avec le composé d'intérêt.

8.4 Etat de l'art

8.4.1 Composés d'intérêt

Les composés d'intérêt pour ce projet sont les composés pour lesquels les étalons utilisés au LCSQA-LNE sont générés par perméation, à savoir principalement le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂).

Néanmoins, d'autres composés pourraient être envisagés dans le cadre de la fabrication de tubes à perméation, à savoir :

- L'ammoniac (NH₃) qui pourrait être utilisé pour étalonner les analyseurs d'ammoniac des AASQA ;
- Le formaldéhyde qui pourrait être généré par perméation à partir de paraformaldéhyde et d' α -polyoxyméthylène ou par diffusion à partir de 1,3,5-trioxane.

8.4.2 Description des différents types de tubes à perméation ou à diffusion




A l'heure actuelle, il existe différents types de tubes à perméation. Les représentations ci-après montrent les modèles existants ainsi que leurs avantages, leurs inconvénients et leurs spécificités.

	<p>Les tubes à perméation type tubulaire sans réservoir peuvent avoir des longueurs de membrane plus ou moins importantes en fonction :</p> <ul style="list-style-type: none"> • du taux de perméation ciblé, • du composé à l'intérieur, • de la durée de vie qui est plus ou moins longue, • de contraintes de masse éventuelles.
	<p>Les tubes à perméation type tubulaire à réservoir permettent d'avoir des durées de vie assez longues pour certains composés, tout en ayant une membrane plus ou moins grande en fonction du taux de perméation ciblé, du composé à l'intérieur et de la température d'utilisation.</p> <p>Ces tubes ont l'inconvénient d'être beaucoup plus lourds que les tubes de type tubulaire sans réservoir.</p>
	<p>Ces tubes à perméation de type "wafer" sont composés d'un réservoir et d'un bouchon pourvu d'une petite membrane qui peut être soit serti, soit vissé.</p> <p>Ces tubes ont des taux de perméation faibles à très faibles en fonction des composés et des températures d'utilisation ; de ce fait, ils peuvent avoir des durées de vie très longues.</p> <p>Ces tubes à perméation peuvent avoir des masses totales faibles en fonction de la capacité du réservoir et du type de bouchon mis en place, ce qui est un avantage pour certaines applications dont la masse peut être un facteur limitant.</p> <p>Si on souhaite avoir un faible taux de perméation et une longue durée de vie, ce type de tube peut être le meilleur choix en fonction des composés.</p>

Tableau 34 : Présentation des différents types de tubes à perméation disponibles sur le marché

8.4.3 Aspect sécurité en fonction des composés

Le tableau ci-après donne les propriétés physico-chimiques des composés d'intérêt.

	Ammoniac	Dioxyde d'azote	Dioxyde de soufre
No CAS	7664-41-7	10102-44-0	7446-09-5
Apparence	gaz comprimé liquéfié, incolore, d'odeur âcre	gaz brun rougeâtre ou liquide brun ou jaune, d'odeur âcre	gaz incolore ou gaz comprimé liquéfié, d'odeur âcre
	Propriétés chimiques	Propriétés chimiques	Propriétés chimiques
Formule brute	NH ₃	NO ₂ [Isomères]	SO ₂
Masse molaire	17,0305 ± 0,0004 g/mol H 17,76 %, N 82,25 %	46,0055 ± 0,0008 g/mol N 30,45 %, O 69,55 %	64,064 ± 0,006 g/mol O 49,95 %, S 50,05 %
	Propriétés physiques	Propriétés physiques	Propriétés physiques
T° fusion	-77,7 °C	-11,2 °C	-75,5 °C
T° ébullition	-33,35 °C	21,2 °C	-10 °C
Solubilité	dans l'eau à 20 °C : 540 g.l ⁻¹	dans l'eau : réaction	dans l'eau à 25 °C : 85 ml.l ⁻¹
Point critique	112,8 bar, 132,35 °C	157,85 °C, 20,17 Mpa	78,9 bar, 157,45 °C
	Précautions	Précautions	Précautions
	Directive 67/548/EEC  T N Phrases R : 10, 23, 34, 50, Phrases S : 1/2, 9, 16, 26, 36/37/39, 45, 61,	Directive 67/548/EEC  T+ Phrases R : 26, 34, Phrases : (1/2), 9, 26, 28, 36/37/39, 45,	Directive 67/548/EEC  T Phrases R : 23, 34, Phrases S : 1/2, 9, 26, 36/37/39, 45,
Danger	H221, H314, H331, H400, P210, P261, P273, P280, P305, P310, P338, P351,	H314, H330,	H314, H331,
Inhalation	Les vapeurs sont très irritantes et corrosives	Mortel, apparition d'acide nitrique dans les poumons par réaction avec l'eau	Très toxique, mort, produit de l'acide sulfureux dans les poumons.
Peau	Les solutions concentrées peuvent provoquer des brûlures		Dangereux, corrosif, formation d'acide au contact de surfaces humides.
Yeux	Dangereux, Irritation		Dangereux, corrosif, formation d'acide au contact de surfaces humides.
Ingestion	L'ingestion peut provoquer des brûlures de la bouche, langue, œsophage		Toxicité relativement faible, effets à long terme inconnus.
	Écotoxicologie	Écotoxicologie	Écotoxicologie
Seuil de l'odorat	bas : 0,04 ppm haut : 53 ppm	bas : 0,05 ppm haut : 0,14 ppm	bas : 0,33 ppm haut : 5 ppm
Dose létale médiane			3 000 ppm pendant 30 minutes (souris, inhalation)





	Paraformaldéhyde	α -Polyoxyméthylène	1,3,5-Trioxane	formaldéhyde
No CAS	30525-89-4	9002-81-7	110-88-3	50-00-0
Apparence	solide cristallin blanc	matériau semi-cristallin opaque, et sa couleur naturelle est blanche mais il est souvent coloré	solide blanc cristallin	gaz, d'odeur caractéristique, ou liquide incolore
	Propriétés chimiques	Propriétés chimiques	Propriétés chimiques	Propriétés chimiques
Formule brute	OH (CH ₂ O) _n H (n = 8-100)	CH ₂ O [isomères]	C ₃ H ₆ O ₃	CH ₂ O
Masse molaire	30,026 ± 0,0012 g/mol (monomère) C 40%, H 6,71%, O 53,29%	30,026 ± 0,0012 g/mol C 40%, H 6,71%, O 53,29%	90,0779 ± 0,0037 g/mol C 40%, H 6,71%, O 53,29%	30,026 ± 0,0012 g/mol C 40%, H 6,71%, O 53,29%
	Propriétés physiques	Propriétés physiques	Propriétés physiques	Propriétés physiques
T° fusion	120°C	158°C	59 à 62 °C	-92 °C
T° ébullition			112 à 115 °C	-19,5 °C
Solubilité	faible dans l'eau		eau : 17.2 g/100 ml à 18 °C	soluble dans l'alcool, l'éther diéthylique, l'acétone, le benzène
	Précautions	Précautions	Précautions	Précautions
Danger	Toxique (T), Corrosif (C)		Directive 67/548/EECs   Xn F Phrases R : 11, 37, 63, Phrases S : 36/37, 46, H228-H335-H361 N'a pas d'effet sensibilisant Pas d'irritation de la peau Pas d'irritation des yeux	Directive 67/548/EECs   T C Phrases R : 23/24/25, 34, 40, 43, Phrases S : 1/2, 26, 36/37/39, 45, 51 cancérogène pour l'homme H301, H311, H314, H317, H331, H351 potentiellement létal irritant
Inhalation				
Peau				
Yeux				
Ingestion				

Tableau 35 : Tableaux répertoriant les propriétés physico-chimiques ainsi que les aspects portant sur les précautions et la toxicologie des composés d'intérêt

Les informations présentées dans les tableaux ci-dessus montrent que les composés d'intérêt identifiés pour la fabrication des tubes à perméation sont pour la plupart dangereux pour la santé humaine (Ammoniac, dioxyde de soufre, dioxyde d'azote, formaldéhyde).

Par conséquent, au vu de ces données, pour que ce projet de fabrication des tubes à perméation soit viable, il sera impératif de s'équiper d'une sorbonne compatible avec les composés d'intérêt, ainsi qu'avec les risques liés aux réactions possibles de ceux-ci, tels que les risques de corrosion.

8.4.4 Analyse des composés purs

L'intérêt de fabriquer les tubes à perméation est de pouvoir maîtriser la pureté des composés purs utilisés pour remplir les tubes à perméation.

Il est donc nécessaire de disposer de techniques analytiques et de procédures à mettre en œuvre pour déterminer la pureté des composés purs.

Une étude serait donc à mener pour identifier les systèmes analytiques adéquats en fonction des contraintes de chacun des composés d'intérêt. L'identification de ces systèmes analytiques devra être effectuée en tenant compte des impuretés susceptibles d'être présentes dans le composé pur, mais également des produits de dégradation des composés purs.

Cet aspect sera traité en fonction de l'état d'avancement de l'étude de faisabilité sur la conception du système de fabrication des tubes à perméation.

8.5 Description du dispositif envisagé pour la fabrication des tubes à perméation

Les composés d'intérêt ayant été déterminés et les aspects sécurité ayant été examinés, une réflexion a été menée pour dimensionner le montage dans le cas le plus défavorable afin d'englober toutes les contraintes en matière de sécurité et de compatibilité des matériaux et ceci dans l'objectif de n'avoir qu'un seul montage (sauf contraintes vraiment spécifiques).

Le principe de la fabrication des tubes à perméation repose essentiellement sur l'introduction de l'un des composés cités au paragraphe 8.4.1 dans des tubes appropriés possédant une membrane de perméation.

Il est donc essentiel de connaître dans quel état les composés se trouvent lors de leur prélèvement, c'est à dire leur état à température et pression ambiantes. Si ceux-ci ne sont pas dans un état physique permettant leur manipulation et leur conditionnement en tube à perméation, il faudra donc trouver le moyen de les y amener.

De même, le développement du dispositif doit tenir compte des éléments des tableaux présentés aux paragraphes 8.4.2 et 8.4.3 qui permettent de mettre en évidence les caractéristiques qu'il faudra maîtriser (température et compatibilité des matériaux) et notamment en terme de sécurité.

Le montage envisagé se présente sous la forme d'un récipient pour collecter le composé et le stocker de manière stable et sûre.

Le récipient doit être un réacteur triple couche, car le liquide doit être maintenu à une température maîtrisée qui doit être inférieure à -34°C . La triple couche est composée de la façon suivante : la couche intérieure pour le composé d'intérêt, la couche centrale pour le fluide réfrigérant et enfin la couche externe étant sous vide pour éviter les échanges non souhaités avec l'extérieur ainsi que la formation de condensation sur les parois et pour contrôler le niveau de liquide du composé d'intérêt. Pour réguler la température, il sera nécessaire d'utiliser un cryothermostat à circulation capable de descendre à de très basses températures (environ -50°C).

Notre cahier des charges a été diffusé à différents fournisseurs. L'un d'eux est parvenu à concevoir un montage répondant à nos besoins qui est présenté ci-dessous sous forme de croquis.

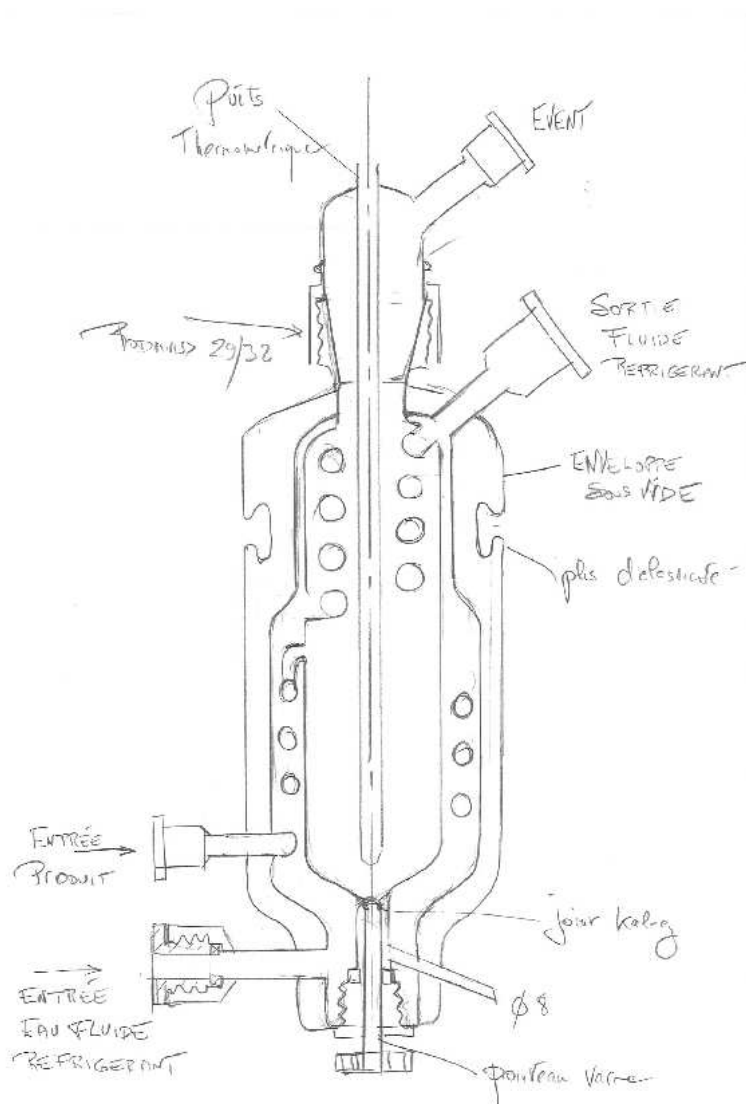


Figure 23 : Croquis du montage envisagé pour la fabrication des tubes à perméation

Ce montage devra être fixé sur un support et il devra être prévu des raccordements spécifiques nécessaires pour le transfert de tous les fluides. De plus, il faudra envisager de faire usiner un support pour les tubes à perméation à remplir dans lequel devra circuler le fluide réfrigérant pour éviter la vaporisation du composé dès le transfert avec également une couche sous vide afin d'avoir une température constante.

8.6 Equipement et coût du dispositif de fabrication des tubes à perméation

Le tableau ci-après fait état de l'avancement des réflexions menées sur les matériels nécessaires au développement du dispositif de fabrication des tubes à perméation.

Matériels	Fournisseur	Coût unitaire en €
Réacteur triple couche thermostaté	Pignat	6000
Support		
Flexibles calorifugés (1.5mx2)		
Thermomètre		
Groupe froid -55/50°C 0,21 kw à -45°	Pignat	10500
Fluide caloporteur	?	Non déterminé
Sorbonne adaptée aux composés volatils, corrosifs et toxiques	?	Non déterminé
Balance classique portée 100g	?	Non déterminé
Système de support thermostaté pour le tube à perméation	A faire usiner	Non déterminé
Matériels et outils pour sertir les tubes à perméation	?	Non déterminé
Corps des tubes à perméation	Usinage ou achat fournisseur	Non déterminé
Balance à suspension magnétique pour déterminer les taux de perméation des tubes	?	100 000
Equipement de protection individuel adapté	Non déterminé	Non déterminé
Consommables (tuyaux Téflon® pour membrane ; raccords et bouchons fonction du type de tube à perméation)	?	Non déterminé

Tableau 36 : Liste des matériels nécessaires au développement du dispositif de fabrication des tubes à perméation

Matériels	Fournisseurs	Coût unitaire en €
Composés purs	Non déterminé	Non déterminé
Moyens analytiques pour déterminer les puretés des composés purs	Non déterminé	Non déterminé

Suite du tableau 36 (suite) : Liste des matériels nécessaires au développement du dispositif de fabrication des tubes à perméation

8.7 Conclusion

Pour les 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 à partir de tubes à perméation du commerce. L'expérience acquise depuis 20 ans dans cette technique montre que les tubes à perméation n'ont pas les mêmes performances d'un fabricant à l'autre ou d'une fabrication à l'autre pour un même fournisseur, notamment en ce qui concerne la pureté du NO₂ ou du SO₂ et de la stabilité du taux de perméation.

L'objectif de cette étude était donc de réaliser une étude de faisabilité pour identifier un protocole de fabrication des tubes à perméation et estimer les coûts inhérents à ce développement.

Cette étude montre que le développement du dispositif de fabrication des tubes à perméation est complexe et nécessite la mise en œuvre d'un certain nombre de matériels, soit usinés à façon soit très pointus en termes de conception. Par conséquent, la réalisation de ce dispositif sera coûteuse en termes de fonctionnement et d'investissements.

Cette étude met également en évidence que le développement d'un tel système impliquera des conditions de sécurité strictes, l'idéal étant de pouvoir dédié un laboratoire uniquement à cette activité.

Enfin, la valeur ajoutée du LCSQA-LNE par rapport aux fournisseurs actuels serait d'analyser le composé pur présent dans le tube à perméation. Néanmoins, la détermination de la pureté nécessite de disposer de moyens analytiques permettant de quantifier les impuretés dans les composés d'intérêt mesurés dans le domaine de la qualité de l'air. Cependant, à l'heure actuelle, le LCSQA-LNE ne dispose pas de l'ensemble des techniques permettant de déterminer la pureté de ces composés purs.

Ces différents éléments montrent d'une part, la complexité de la fabrication des tubes à perméation et d'autre part, des coûts d'investissement et de fonctionnement élevés au regard du faible nombre de tubes à perméation utilisés annuellement par le LCSQA-LNE ou qui pourraient être mis à disposition des AASQA. Par conséquent, le LCSQA-LNE considère qu'il n'est pas souhaitable de poursuivre cette étude en développant une structure appropriée pour la fabrication des tubes à perméation.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org