



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Maintien et amélioration des étalons de référence

NOVEMBRE 2009 – VERSION FINALE
Convention : 0005981

*Jérôme Couette, Julien Grenouillet,
Ana Surget, Christophe Sutour,
Tatiana Macé*



PREAMBULE

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

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

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

RESUME

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTX (benzène, toluène, 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 2009.

La deuxième partie a porté sur ***le développement de méthodes de référence pour étalonner les mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène utilisés par les AASQA.***

Cette étude comprend 2 parties :

- ✓ Le développement de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène (Préparation de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène par la méthode gravimétrique et validation de leur préparation à partir de matériaux de référence gazeux d'un autre Laboratoire de Métrologie),
- ✓ Le développement d'une méthode d'étalonnage basée sur l'utilisation des mélanges gazeux de référence ci-dessus et permettant de titrer les mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène utilisés par les AASQA .

L'étude 2009 a porté sur le 2^{ème} point, c'est à dire sur le développement de la méthode d'étalonnage commencé en 2008.

La mise en place de la méthode d'étalonnage des six composés BTEX s'est poursuivie en 2009 avec :

- ✓ L'optimisation de la méthode chromatographique afin d'obtenir une bonne séparation des six composés en un temps acceptable grâce à l'installation d'une vanne cryogénique sur le four et au changement du type de piège,
- ✓ La validation de la linéarité de cette méthode sur un domaine de concentration restreint correspondant au protocole d'étalonnage utilisé,
- ✓ La détermination des limites de détection et de quantification,
- ✓ Le début de l'étude de reproductibilité.

Parallèlement à cette étude, le LNE a travaillé à la mise au point d'une méthode d'analyse des impuretés contenues dans les étalons qui seront utilisés ultérieurement pour les étalonnages des mélanges gazeux de BTEX.

Néanmoins, l'avancée de cette étude a été fortement perturbée par des problèmes de communication provoquant parfois l'arrêt du chromatographe en cours d'analyses. Ce problème n'a pas été résolu à ce jour malgré de nombreux essais effectués par le fabricant.

Fin décembre 2009, le fabricant est intervenu pour essayer de résoudre le problème de communication évoqué ci-dessus : lors du changement d'une carte électronique, le chromatographe est complètement tombé en panne.

A ce jour, le chromatographe a été repris par le fabricant pour réparation.

La troisième partie a porté sur **le développement de méthodes de référence pour étalonner des mélanges gazeux de formaldéhyde qui pourraient être ensuite utilisés par les AASQA pour régler des analyseurs placés principalement sur des sites industriels.**

Le LNE s'est équipé d'un chromatographe en phase gazeuse GC450 VARIAN comprenant un méthaneur et une détection FID.

L'ensemble des essais réalisés avec ce chromatographe ne nous ont pas permis d'arriver à une solution satisfaisante pour l'analyse du formaldéhyde à basse concentration. De plus, les multiples problèmes techniques rencontrés sur l'appareil n'ont pas pu être résolus par le fabricant malgré sa forte implication à vouloir les résoudre.

Par conséquent, l'appareil a été repris en décembre 2009 par le fabricant qui a remboursé le LNE (remboursement au prix d'achat de l'appareil).

La suite de l'étude consistera donc dans un premier temps à identifier un autre moyen analytique pour analyser le formaldéhyde.

Les premiers essais réalisés avec un chromatographe du LNE équipé d'une détection HID et d'un système de pré-concentration « maison » sont encourageants et permettent d'entrevoir de nouvelles pistes, mais il semblerait que la durée de vie de ce détecteur en fonctionnement argon/He soit courte. Des contacts avec la société VICI qui fabrique le détecteur HID sont en cours. Un détecteur à photoionisation (PID) pourrait également être envisagé.

D'autres techniques analytiques sont également possibles comme les diodes lasers, le spectromètre infra-rouge, ou encore le CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy). Ces techniques sont par contre moins sensibles (quelques nmol/mol).

La quatrième partie a porté sur **la détermination des caractéristiques métrologiques du comparateur de masse AX32004 de la société METTLER.**

Le LNE a pour mission au sein du LCSQA de garantir la traçabilité des mesures réalisées par les AASQA aux étalons de référence nationaux sur l'ensemble du territoire français.

Le LNE a développé des matériaux de référence gazeux dans des bouteilles pour les composés NO, CO et BTX en se basant sur la méthode gravimétrique décrite dans la norme internationale ISO 6142, garantissant ainsi un raccordement au kilogramme étalon.

Jusqu'à présent, les concentrations des différents constituants contenus dans le mélange gazeux sont calculées à partir de séries de pesées successives de la bouteille à l'aide de balances de précision (portée de 15 kg avec une résolution de 2 mg) et de réservoirs dans lesquels sont introduits les composés purs par exemple (portée de 2,3 kg avec une résolution de 0,1 mg).

Cependant, pour pouvoir être conforme à la norme internationale ISO 6142, il convenait de réaliser des pesées de type « Borda » (ABBA) pour compenser l'influence de la poussée de l'air sur les bouteilles. Dans le cas de la pesée d'une bouteille, ce protocole de pesée consiste à effectuer une double pesée de la bouteille dans laquelle va être réalisé le mélange gazeux de référence gravimétrique (pesées B) encadrée par une double pesée d'une bouteille tare (pesées A). Dans le cas de la pesée d'un réservoir, le même protocole est suivi en remplaçant la bouteille de gaz par le réservoir.

Des recherches ont permis de montrer que le comparateur de masse AX32004 commercialisé par la société METTLER-TOLEDO permettait de répondre à ces exigences. Par conséquent, le LNE s'est équipé de cet appareil en 2008.

Cette étude décrit la mise en service du comparateur de masse, la détermination de ses caractéristiques métrologiques propres et sa mise en œuvre (adaptation) pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Les résultats montrent que cet appareil est juste, répétable et reproductible dans le temps comme annoncé par le fabricant : les valeurs de ces paramètres sont en adéquation avec celles exigées par le LNE pour la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques. D'après les résultats obtenus, les incertitudes sur les masses de gaz déterminées au moyen du comparateur de masse auront pour composantes majoritaires les volumes des réservoirs et des bouteilles.

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

Les principales améliorations apportées par le comparateur sont les suivantes :

- ✓ Réduire au maximum les incertitudes liées au matériel utilisé pour réaliser les pesées.
- ✓ Éviter de nombreuses manipulations de bouteilles pesant plus de 15 kg par les opérateurs.
- ✓ Gagner des étapes lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques. Grâce au comparateur, des masses plus faibles de gaz vont pouvoir être déterminées avec une incertitude suffisante et permettre ainsi de fabriquer des mélanges gazeux de référence gravimétriques en une seule étape au lieu de deux.

Le comparateur ayant été évalué, les procédures de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques vont être modifiées afin de respecter au mieux les recommandations de la norme NF EN ISO 6142.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	1
2. OBJECTIF	2
3. MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX	2
3.1. Objectif _____	2
3.2. Maintien des étalons de référence nationaux générés par perméation (SO ₂ , NO ₂ et BTX)	2
3.3. Maintien des étalons de référence gravimétriques (NO, CO et BTX) _____	3
3.4. Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence _____	6
4. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE P-XYLENE, LE M-XYLENE ET L'ETHYL-BENZENE	8
4.1. Objectif _____	8
4.2. Résumé des travaux antérieurs _____	8
4.3. Description du système d'étalonnage _____	9
4.4. Mise au point de la méthode d'analyse avec le chromatographe équipé d'une vanne cryogénique _____	11
4.5. Changement du piège en mai 2009 _____	13
4.6. Modification de la méthode d'analyse des BTEX avec le piège de type glass Bead ____	14
4.7. Etude de la linéarité _____	19
4.8. Détermination des limites de détection et de quantification _____	24
4.9. Etude de la reproductibilité _____	26
4.10. Conclusion _____	27
5. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE FORMALDEHYDE	28
5.1. Objectif _____	28
5.2. Essais réalisés avec le nouveau chromatographe GC450 (VARIAN) _____	28
5.3. Essais réalisés avec un chromatographe 6890 (AGILENT) _____	33
5.4. Conclusion et perspectives _____	36

6. AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES : MISE EN PLACE D'UN COMPAREUR DE MASSE	36
6.1. Contexte _____	36
6.2. Objectif _____	37
6.3. Présentation du comparateur de masse AX32004 _____	37
6.4. Définition d'un cycle de pesée de type « Borda » ABBA _____	40
6.5. Application au protocole de pesées pour la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques _____	40
6.6. Réception métrologique du comparateur de masse en collaboration avec le département "Masse - Masse volumique – Viscosimétrie" du LNE _____	45
6.7. Premières comparaisons de bouteilles et de réservoirs _____	47
6.8. Détermination de la reproductibilité du comparateur _____	51
6.9. Evaluation de la justesse du comparateur _____	54
6.10. Fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique au moyen du comparateur de masse _____	56
6.11. Conclusion _____	63
6.12. Références bibliographiques _____	63
7. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2009	64

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 : ceci ressort des sondages, des congrès, des manifestations... organisés sur les problèmes d'environnement aux niveaux national et international, ainsi que des recommandations de la nouvelle directive européenne unifiée relative à la qualité de l'air ambiant.

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 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, COV toxiques et BTX (benzène, toluène et o-xylène), 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 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 LNE a mis en place des étalons de référence pour l'ozone qui sont des photomètres de référence provenant du laboratoire national de métrologie américain NIST (National Institute of Standards and Technology), utilisés pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

2. OBJECTIF

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

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

3. MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

3.1. OBJECTIF

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

3.2. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX GENERES PAR PERMEATION (SO₂, NO₂ ET BTX)

3.2.1. Description des étalons de référence

Les étalons de référence nationaux développés par le LNE dans le cadre du LCSQA pour le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont des tubes à perméation de SO₂ et de NO₂ stockés soit dans un bain d'eau régulé à 30°C, soit dans un four thermostaté à 30°C : leur principe de fonctionnement est basé sur la méthode de perméation en phase gazeuse.

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

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

NOTE Des tubes à perméation de BTX peuvent être également utilisés pour valider la préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques de BTX qui sont ensuite mis en œuvre comme étalons de référence lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des réseaux de mesure.

3.2.2. Pesée mensuelle des tubes à perméation

Les tubes à perméation de SO₂, de NO₂ et de BTX stockés dans un bain d'eau régulé à 30°C ou dans un four thermostaté à 30°C sont sortis du bain d'eau et du four chaque mois et sont pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs débits de perméation.

3.2.3. 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 vers 2 des niveaux 2.

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

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

3.3.1. Description des étalons de référence

Les étalons de référence pour le NO, le CO et les BTX (benzène, toluène et o-xylène) sont des mélanges gazeux de référence "haute concentration" préparés par la méthode gravimétrique par le LNE et dont la concentration est stable dans le temps.

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

3.3.2. Objectif

Pour réaliser les étalonnages prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2009), le LNE doit préparer, puis valider chaque année des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Cette étude a pour objectif de faire un point sur les mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés en 2009.

3.3.3. Principe

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à peser des masses de composés sous forme gazeuse ou liquide qui sont ensuite introduites dans une bouteille préalablement mise sous vide et pesée.

Les concentrations molaires sont calculées à partir des masses pesées et des masses molaires des différents constituants.

3.3.4. Schéma de la rampe de fabrication

La rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques a été assemblée par le LNE et est schématisée ci-après.

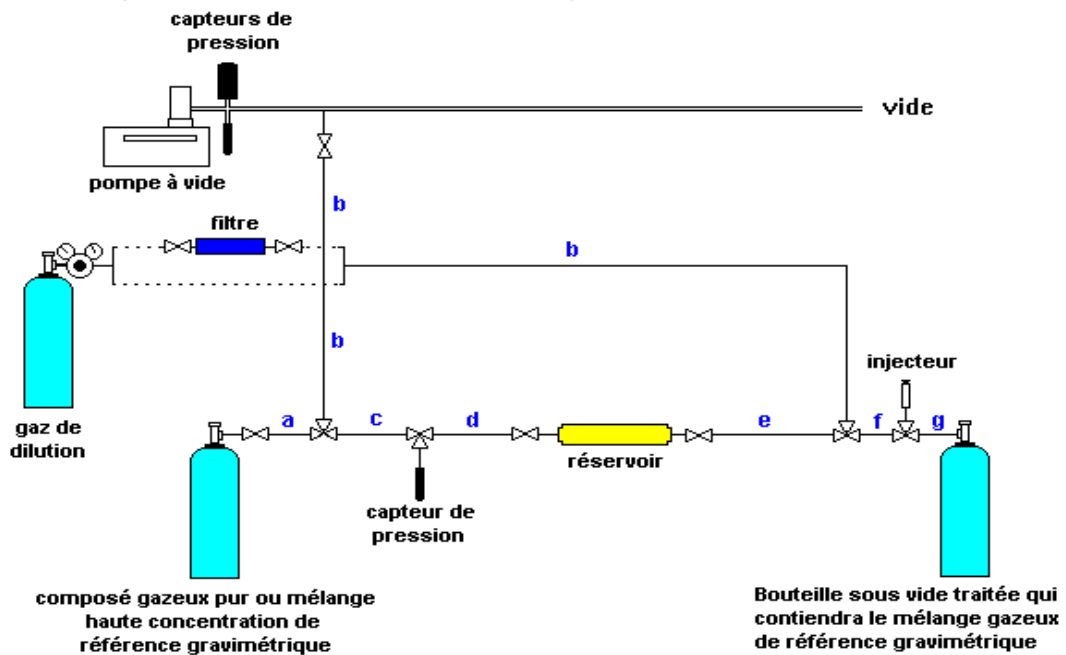


Figure 1 : Schéma de la rampe de fabrication

3.3.5. Description succincte du mode opératoire

3.3.5.1. Pour les BTX

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » de benzène, de toluène ou d'o-xylène sont les suivantes :

- La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique et la bouteille du gaz de dilution sont placées dans la rampe de fabrication.
- Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique grâce à une pompe turbomoléculaire.
- La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- Une quantité de benzène, de toluène ou d'o-xylène liquide pur est prélevée avec une seringue et pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°2 ».
- La seringue est positionnée dans l'injecteur et son contenu est vaporisé dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique par l'intermédiaire du septum.
- Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est réalisé avec le gaz de dilution à la pression désirée.
- La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

Ces mélanges gazeux sont ensuite dilués de façon gravimétrique en utilisant la même rampe de fabrication afin d'obtenir des mélanges gazeux de référence gravimétriques « basse concentration » (environ 2 µmol/mol de benzène, de toluène ou d'o-xylène dans l'azote).

3.3.5.2. Pour NO et CO

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » de NO ou de CO sont les suivantes :

- La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique et la bouteille du gaz de dilution sont placées dans la rampe de fabrication.
- Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique grâce à une pompe turbomoléculaire.
- La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- Une quantité de NO ou de CO gazeux pur est introduite dans le réservoir qui après avoir été retiré de la rampe de fabrication est pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°3 ».
- Le réservoir est replacé dans la rampe de fabrication et son contenu est injecté dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique.
- Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est réalisé avec le gaz de dilution à la pression désirée.
- La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

Ces mélanges gazeux sont ensuite dilués de façon gravimétrique en utilisant la même rampe de fabrication afin d'obtenir des mélanges gazeux de référence gravimétriques « basse concentration » (environ 400 µmol/mol de CO dans l'azote et environ 10 µmol/mol de NO dans l'azote).

3.3.6. Calcul de la concentration des composés

Les masses des différents composés et du gaz de dilution sont déterminées à partir des différentes pesées effectuées.

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

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

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 , $i=1, \dots, n$

3.3.7. Bilan des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés en 2009

Pour pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2009, le LNE a préparé 8 mélanges gazeux de référence gravimétriques qui sont répertoriés dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
29/04/2009	Oxyl/N2 0021	95,96	0,20	Validé
04/05/2009	Oxyl/N2 0022	7,655	0,016	Validé
02/06/2009	Oxyl/N2 0024	2,0356	0,0043	Validé
08/12/2009	NO/N2 0055	NO : 27727,8 NO ₂ : 1,054	NO : 3,1 NO ₂ : 0,056	Validé
09/12/2009	NO/N2 0056	NO : 991,8 NO ₂ : 0,038	NO : 2,0 NO ₂ : 0,002	Validé
10/12/2009	NO/N2 0057	NO : 10,584 NO ₂ : 0,00041	NO : 0,022 NO ₂ : 0,000022	Validé
27/10/2009	CO/N2 0051	80240	160	Validé
29/10/2009	CO/N2 0052	501,9	1,0	Validé

Tableau 1 : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude LNE « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2009

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

3.4.1. Etalonnage des matériels mis en œuvre

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

Quelques exemples sont donnés ci-après :

- ✓ Etalonnage annuel des débitmètres Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA,
- ✓ Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- ✓ Etalonnage annuel des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques,

- ✓ Etalonnage annuel du capteur mesurant la pression, la température et l'humidité environnante,
- ✓ Détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NOx tous les 6 mois...

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le principe est identique à celui décrit au paragraphe 3.2.3.1.

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

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

Par conséquent, le 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. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE P-XYLENE, LE M-XYLENE ET L'ETHYL-BENZENE

4.1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est de développer des méthodes de référence pour étalonner les mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène utilisés par les AASQA.

Cette étude comprend 2 parties :

- ✓ Le développement de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène qui est constitué des étapes suivantes :
 - Préparation de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène par la méthode gravimétrique,
 - Validation de leur préparation à partir de matériaux de référence gazeux d'un autre Laboratoire de Métrologie,
- ✓ Le développement d'une méthode d'étalonnage basée sur l'utilisation des mélanges gazeux de référence ci-dessus et permettant de titrer les mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène utilisés par les AASQA .

L'étude 2009 a porté sur le 2^{ème} point, c'est à dire sur l'optimisation de la méthode d'étalonnage qui avait commencé à être développée en 2008.

4.2. RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS

Depuis 2005, le LNE étalonne les mélanges gazeux de benzène, toluène et o-xylène utilisés par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). La méthode d'étalonnage consiste à comparer au moyen d'un chromatographe les mélanges gazeux à étalonner avec différents mélanges gazeux de référence fabriqués par le LNE par la méthode gravimétrique. La fabrication des mélanges gazeux de référence ainsi que la méthode d'étalonnage ont fait l'objet d'une accréditation par le COFRAC dans le domaine de 1 à 100 nmol/mol.

En 2008, il a été décidé d'étendre le domaine d'étalonnage à trois composés supplémentaires l'éthylbenzène, le p-xylène et m-xylène.

Dans ce but, le LNE a fait l'acquisition en septembre 2008 d'un nouveau chromatographe en phase gazeuse 450-GC de marque VARIAN pour développer une méthode chromatographique permettant la séparation des 6 composés, benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène avec une répétabilité des surfaces inférieures à 0,3 % afin de garantir une incertitude relative finale sur l'étalonnage inférieure à 1% : ce chromatographe est équipé d'une pré-concentration avec désorption thermique et de deux voies d'analyse indépendantes constituées chacune d'une colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme.

Des difficultés ont été rencontrées lors de la mise au point de la méthode d'analyse chromatographique dont l'objectif était de séparer les six composés.

Les résultats obtenus en 2008 ont mis en évidence que :

- ✓ Lorsqu'une colonne capillaire de type CP-WAX était utilisée, les trois xylènes étaient correctement séparés : par contre, les analyses étaient très longues même en gaz vecteur hydrogène.
- ✓ Lorsqu'une colonne de type CP xylène était utilisée, la séparation des trois xylènes était obtenue plus rapidement, mais les pics n'étaient pas très fins. De plus, le débit de cette colonne devait être très faible, ce qui n'était pas forcément compatible avec la technique d'injection employée.

Par conséquent, dès le début de l'année 2009, le four du chromatographe a été équipé d'une vanne cryogénique afin de mettre au point une nouvelle méthode de séparation des six composés.

4.3. DESCRIPTION DU SYSTEME D'ETALONNAGE

Le système d'étalonnage envisagé est le suivant.

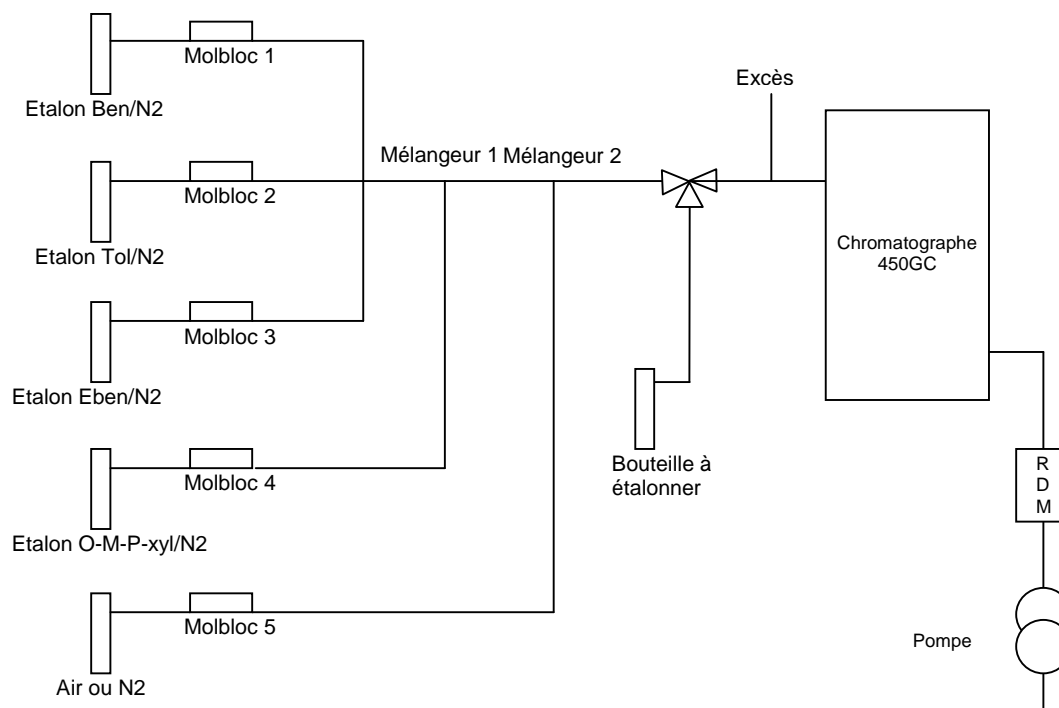


Figure 2 : Banc d'étalonnage des mélanges gazeux de BTEX

Lors des étalonnages de mélanges gazeux de BTEX, le gaz contenu dans la bouteille à étalonner est injecté dans le chromatographe. Pendant ce temps, un mélange gazeux étalon aux concentrations légèrement supérieures à celle de la bouteille est généré en mode dynamique au moyen de mélanges gazeux gravimétriques de concentration 2 µmol/mol, de régulateurs de débit massique et de systèmes de mesures de débit Molbloc/Molbox. Après stabilisation, le mélange gazeux étalon est injecté dans le chromatographe et chaque débit est mesuré simultanément afin de déterminer les concentrations étalons de chacun des

constituants du mélange gazeux généré en dynamique. Les surfaces obtenues pour le mélange gazeux étalon et pour l'échantillon sont ensuite comparées afin de déterminer les concentrations du mélange gazeux étalonné.

Le principe de fonctionnement du chromatographe 450-GC est décrit ci-dessous.

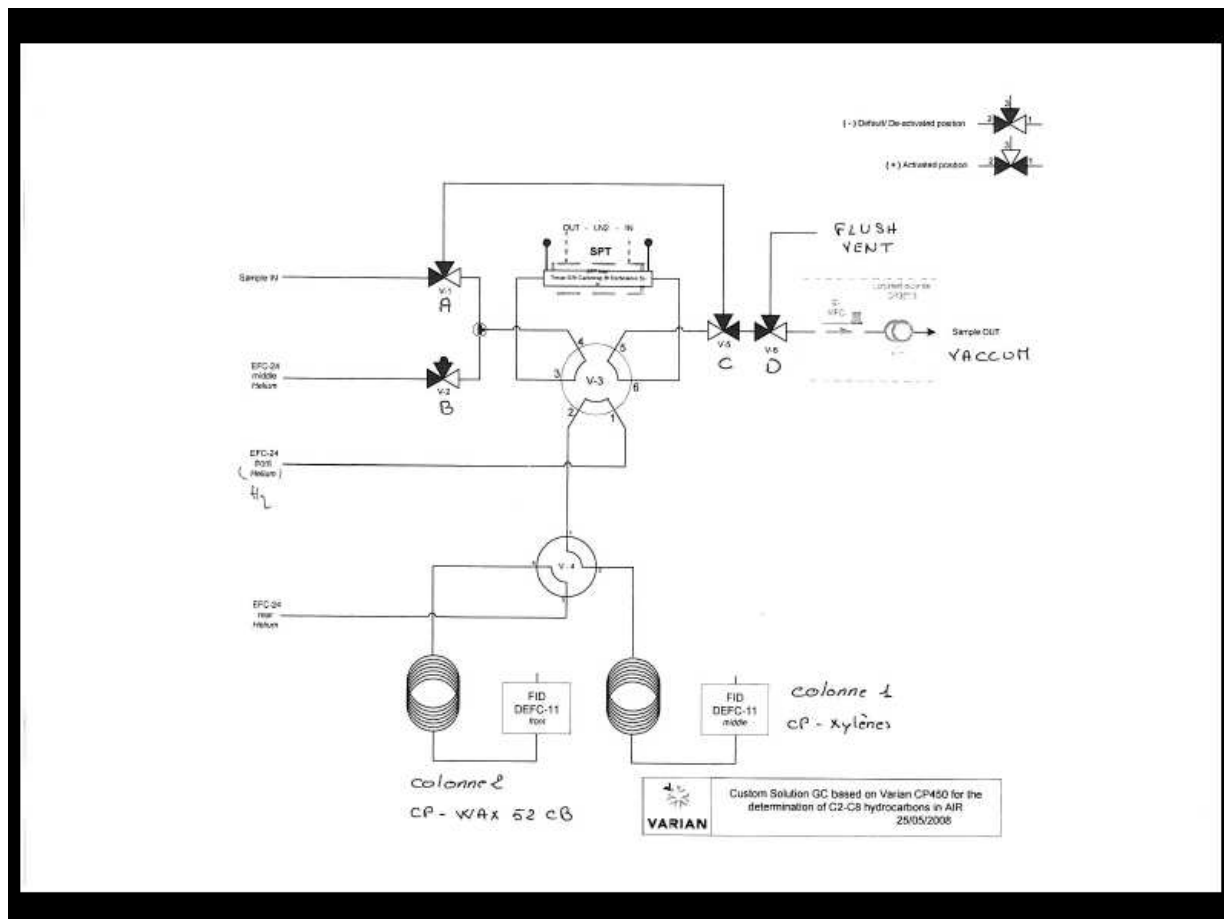


Figure 3 : Schéma du chromatographe 450-GC

L'échantillon est prélevé sur un piège (SPT) à un débit régulé par un régulateur de débit massique (RDM) pendant un temps déterminé. L'adsorbant est un tube rempli de Tenax GR, Carbo-pack B, Carbosieve S-111 pour piéger les différents composés. Pendant la phase de prélèvement de l'échantillon, l'adsorbant est refroidi à une température négative afin de faciliter la fixation des molécules contenues dans l'échantillon.

Lors de l'injection, le piège froid est chauffé rapidement et maintenu à une température élevée. La vanne 3 commute et le gaz vecteur entraîne l'échantillon dans la colonne. Ensuite, un backflush du piège à haute température est effectué avant un nouveau prélèvement.

Le chromatographe est équipé par le fabricant de deux colonnes capillaires de type CP-WAX et CP-Xylène permettant en principe d'obtenir la séparation de tous les BTEX. Le gaz vecteur alimentant chaque colonne est l'hélium. Une vanne permet d'orienter l'échantillon sur l'une ou l'autre des colonnes.

4.4. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ANALYSE AVEC LE CHROMATOGRAPHE EQUIPE D'UNE VANNE CRYOGENIQUE

En janvier 2009, le four du chromatographe a été équipé d'une vanne cryogénique afin de bénéficier d'une plage de température d'utilisation plus grande. Il a été ensuite envisagé d'utiliser la colonne CP-xylène qui permet la séparation la plus rapide des six composés. En effet, après la désorption, l'échantillon est à nouveau piégé en début de la colonne refroidie à - 30 °C. Ensuite, une augmentation rapide de la température du four permet de libérer l'échantillon dans la colonne.

Les essais ont donc consisté à optimiser la méthode pour déterminer quelle séparation et quelle répétabilité pouvaient être obtenues dans ces conditions d'analyse.

Les conditions opératoires permettant d'obtenir les meilleurs résultats sont les suivantes :

- ✓ Désorption : 150°C pendant 30 s
- ✓ Pression colonne : 5 PSI pendant 26 s, puis 1 PSI le reste du run
- ✓ Température du four : -30°C pendant 30 s, puis 50°C le reste du run
- ✓ Température du détecteur : 150°C
- ✓ Prélèvement de l'échantillon sur le piège refroidi à -20°C à un débit de 15 ml/min pendant 15 min

Le piège est désorbé sous une pression de 5 PSI afin d'obtenir une bonne répétabilité. L'échantillon est ensuite piégé de nouveau en tête de colonne à -30 °C. Lorsque la pression de colonne s'est restabilisée à 1 PSI, l'augmentation brutale de la température du four permet la libération de l'échantillon piégé dans la colonne. Le chromatogramme obtenu est donné ci-dessous.

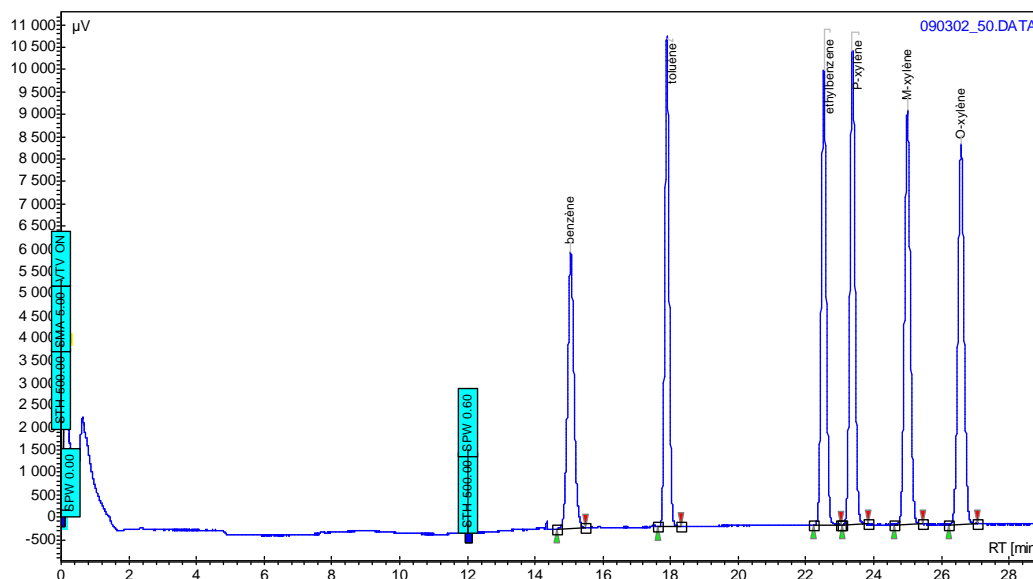


Figure 4 : Chromatogramme obtenu avec la colonne CP-xylène après l'installation de la cryogénie du four

4.4.1. Séparation des composés et détermination de la répétabilité de la méthode d'analyse

Dans les conditions opératoires décrites ci-dessus, l'éthylbenzène et le p-xylène sont correctement séparés comme le montre la figure ci-dessous.

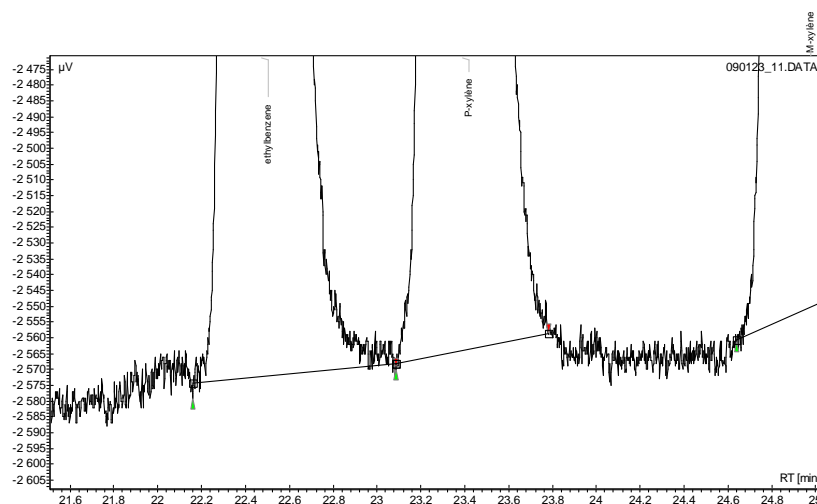


Figure 5 : Séparation de l'éthylbenzène et du p-xylène

La répétabilité de cette méthode a été ensuite évaluée en effectuant cinq analyses consécutives.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

N°Run	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p-xylène	m-xylène	o-xylène
090126_11.DAT	1382	1717,3	1711,7	1811,9	2049,3	1771,1
090126_12.DAT	1379,8	1716,5	1706,6	1809,8	2048,8	1772,9
090126_13.DAT	1378,7	1714,9	1706,9	1809,9	2047,4	1767,8
090126_14.DAT	1379,3	1715,3	1707,1	1807,1	2047,1	1766,7
090126_15.DAT	1380,2	1714,5	1706,5	1807,9	2046,4	1767,4
Moyenne	1380	1715,7	1707,7	1809,3	2047,8	1769,2
Ecart-type	1,1	1	2	1,7	1,1	2,4
Ecart-type relatif (%)	0,08	0,06	0,12	0,09	0,05	0,14

Tableau 2 : Surfaces obtenues lors des essais de répétabilité

Les résultats montrent que les écarts-types obtenus sont très faibles.

La nouvelle méthode développée avec la colonne CP-xylène depuis l'installation de la cryogénie sur le four donne donc satisfaction tant au niveau de la séparation obtenue que de la répétabilité.

4.4.2. Détermination de la reproductibilité de la méthode d'analyse

La reproductibilité des surfaces a été évaluée au moyen d'un mélange gazeux de BTEX en bouteille à 10 nmol/mol pour tous les constituants. Cinq analyses consécutives ont été effectuées pendant cinq jours différents.

Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

	Benzène		Toluène		Ethylbenzène		p-xylène		m-xylène		o-xylène	
	Moyenne	Ecart-type relatif (%)	Moyenne	Ecart-type relatif (%)	Moyenne	Ecart-type relatif (%)	Moyenne	Ecart-type relatif (%)	Moyenne	Ecart-type relatif (%)	Moyenne	Ecart-type relatif (%)
03/03/2009	1337,8	0,31	1610,3	0,19	1707,8	0,27	1818,0	0,47	1797,6	0,41	1768,4	0,52
04/03/2009	1355,9	0,13	1635,5	0,12	1743,1	0,11	1857,6	0,14	1839,9	0,17	1811,6	0,17
05/03/2009	1350,5	0,12	1629,9	0,08	1735,6	0,19	1852,3	0,24	1836,8	0,24	1810,0	0,29
06/03/2009	1339,4	0,20	1616,7	0,11	1721,4	0,21	1836,6	0,15	1821,6	0,15	1797,0	0,19
09/03/2009	1333,8	0,23	1610,5	0,08	1714,5	0,14	1830,6	0,33	1813,8	0,27	1789,4	0,20
Moyenne	1343,5	0,20	1620,6	0,12	1724,5	0,19	1839,0	0,27	1822,0	0,25	1795,3	0,27
Ecart-type relatif (%)	0,69	-	0,71	-	0,85	-	0,88	-	0,95	-	0,98	-

Tableau 3 : Surfaces obtenues lors des essais de reproductibilité

Les écarts-types obtenus à l'issue des essais de reproductibilité sont relativement élevés, mais restent inférieurs à 1 %, ce qui est correct pour une méthode d'analyse chromatographique.

4.5. CHANGEMENT DU PIEGE EN MAI 2009

A partir de début mai 2009, une perte de sensibilité du chromatographe a été détectée, puis s'est amplifiée au cours du temps comme le montre les chromatogrammes ci-après.

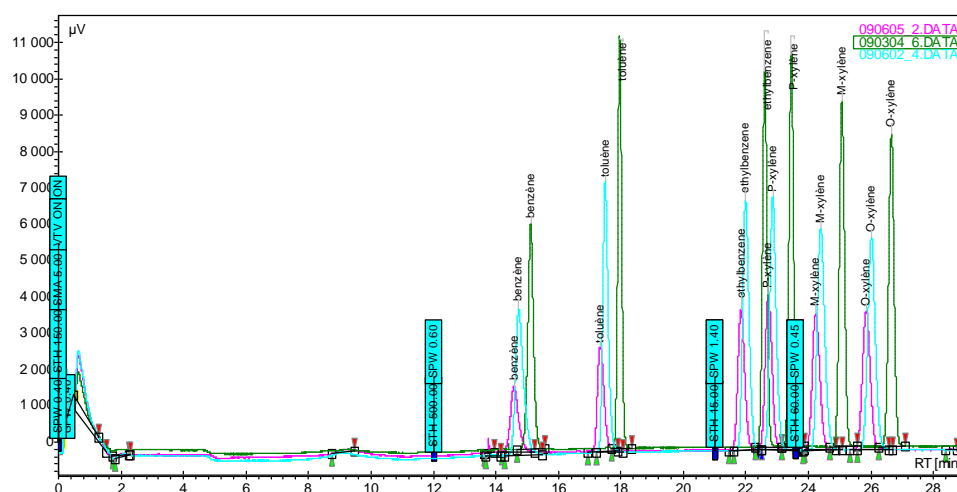


Figure 6 : Evolution des analyses d'un mélange gazeux de BTEX en bouteille à 10 nmol/mol sur 4 mois (en mars en vert, mai en bleu, rose en juin)

La perte de sensibilité provenait d'une fuite en sortie du piège. Une partie de l'échantillon était perdue au cours de la désorption.

Un autre piège identique, à savoir un tube rempli de Tenax GR, Carbopack B, Carbosieve S-111 a donc été installé. Lors des premiers essais effectués avec le nouveau piège, de nombreuses impuretés ont été constatées sur le chromatogramme. Malgré de nombreux cycles de nettoyage, il s'est avéré difficile de diminuer les surfaces des impuretés présentes comme le montre le chromatogramme d'une analyse d'hélium présenté ci-après.

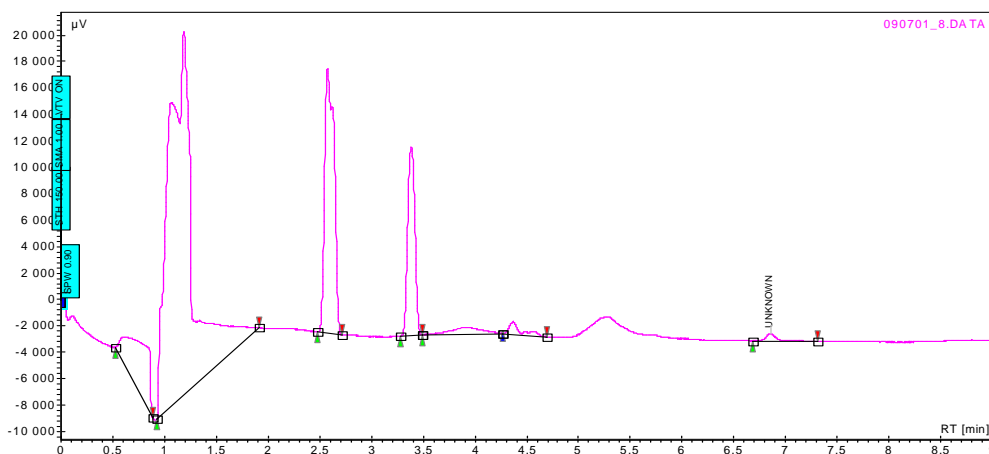


Figure 7 : Chromatogramme obtenu lors d'une analyse d'hélium avec le nouveau piège

Ce chromatogramme s'est donc avéré inutilisable en raison des impuretés relarguées.

Il a donc été décidé de recharger le piège et d'installer un autre piège de type glass bead sans adsorbant constitué uniquement de billes de verre afin d'éviter ce genre de problème.

La méthode d'analyse des BTEX a donc dû être modifiée en raison du changement de type de piège.

4.6. MODIFICATION DE LA METHODE D'ANALYSE DES BTEX AVEC LE PIEGE DE TYPE GLASS BEAD

4.6.1. Modification de la température du piège

Une première analyse d'un mélange de BTEX à 10 nmol/mol a été effectuée avec les mêmes conditions opératoires que l'ancien piège. L'objectif est de comparer les chromatogrammes obtenus avec les deux types de piège.

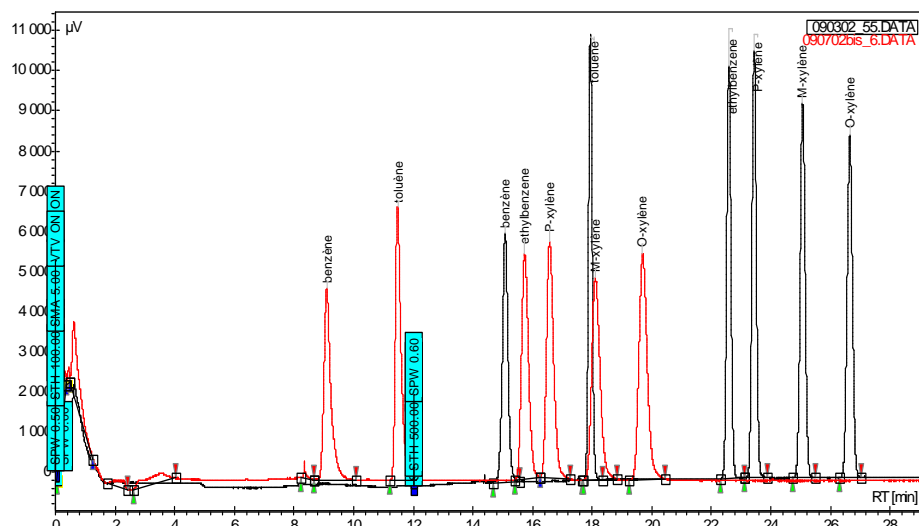


Figure 8 : Comparaison des chromatogrammes obtenus lors d'une analyse de BTEX à 10 nmol/mol avec l'ancien piège (en noir) et le nouveau piège de type glass bead (en rouge)

Suite au changement de piège, un décalage des temps de rétention a été constaté. Les pics sont moins fins et moins bien séparés ce qui est surprenant. C'est pourquoi, la colonne a été mise en cause et remplacée par une autre CP-Xylène neuve. Le chromatogramme obtenu après le changement de colonne est représenté ci-après.

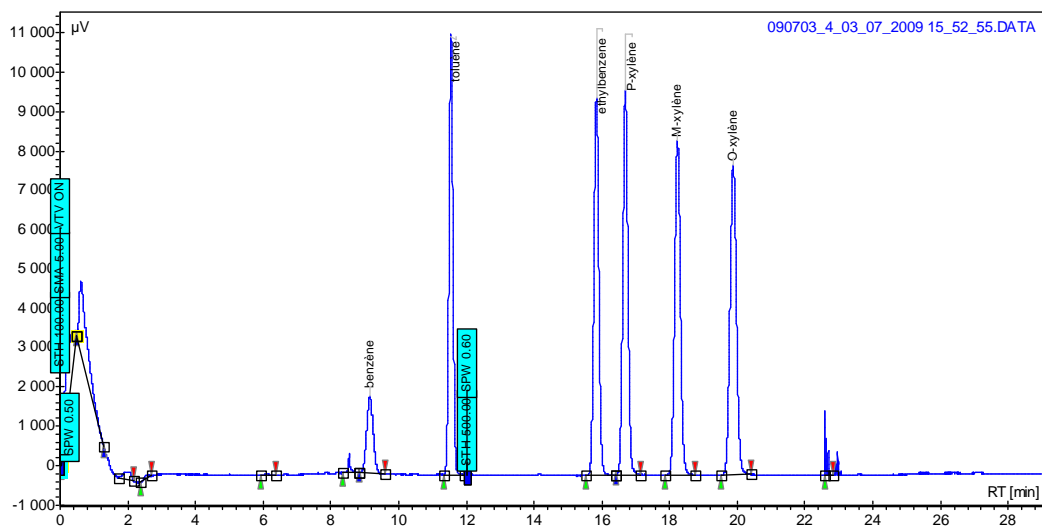


Figure 9 : Chromatogramme obtenu avec le piège de type Glass bead sur une colonne neuve de type CP Xylène

Les temps de rétention sont identiques à ceux obtenus précédemment avec le piège de type Glass Bead.

En revanche, la colonne était bien détériorée, car son changement a permis d'affiner les pics et d'améliorer la séparation.

La hauteur et les surfaces des pics sont identiques à celles obtenues avec l'ancien piège et l'ancienne colonne, excepté pour le benzène. En effet, une forte diminution de la hauteur et de la surface est constatée.

Il a alors été émis l'hypothèse que la température du piège de type glass bead n'était peut-être pas assez froide pour retenir le benzène. Il a donc été décidé de modifier la méthode et de faire varier la température de piège au moment de la collecte de l'échantillon et de comparer les surfaces ainsi obtenues.

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

Température du piège (°C)	Surfaces Benzène ($\mu\text{V}/\text{min}$)
-20	434
-40	636
-60	1282
-80	1296
-100	1283

Tableau 4 : Surfaces de benzène à 10 nmol/mol obtenues avec différentes températures de piège

La température du piège retenue pour la méthode est de -60°C . En effet, la surface de benzène reste identique pour des températures plus froides. Concernant les autres composés, la variation de température du piège n'entraîne pas d'évolution des surfaces obtenues.

4.6.2. Modification de la pression dans la colonne

Lors des premières analyses effectuées, une diminution des temps de rétention avait été constatée. En conséquence, l'éthylbenzène et le p-xylène étaient moins bien séparés.

La pression dans la colonne a donc été légèrement diminuée afin d'améliorer la séparation des deux composés :

- ✓ Pression de colonne **avant changement** : 5 PSI pendant 26 s, puis 1 PSI le reste de l'analyse.
- ✓ Pression de colonne **après changement** : 5 PSI pendant 26 s, puis 0,8 PSI le reste de l'analyse.

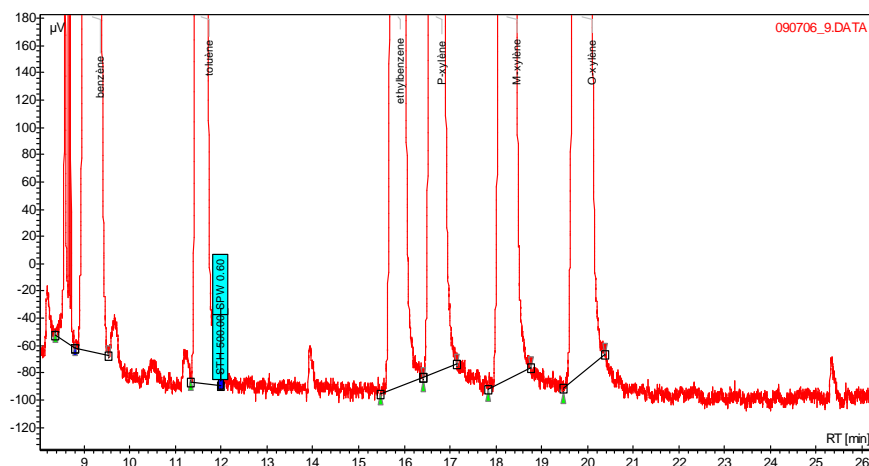


Figure 10 : Chromatogramme obtenu avant la modification de la pression dans la colonne

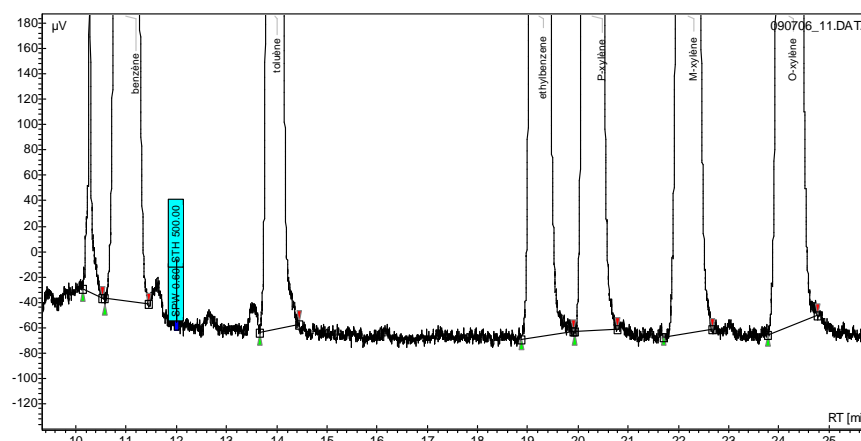


Figure 11 : Chromatogramme obtenu après la modification de la pression dans la colonne

La diminution de la pression dans la colonne au cours de l'analyse permet une meilleure séparation de l'éthylbenzène et du p-xylène.

Les conditions opératoires permettant d'obtenir les meilleurs résultats avec le piège de type glass bead sont les suivantes :

- ✓ Désorption : 150°C pendant 30 s
- ✓ Pression colonne : 5 PSI pendant 26 s, puis 0,8 PSI le reste du run
- ✓ Température du four : -30°C pendant 30 s, puis 50°C le reste du run
- ✓ Température du détecteur : 150°C
- ✓ Prélèvement de l'échantillon à -60 °C à 15 ml/min pendant 15 min

Un premier essai de répétabilité avec cette méthode est effectué et les résultats sont reportés dans le tableau suivant.

N°Run	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p-xylène	m-xylène	o-xylène
090706_11	1277,3	1524,8	1597,3	1693,0	1681,5	1689,6
090706_12	1280,0	1522,7	1593,0	1686,1	1676,6	1682,5
090706_13	1276,5	1521,3	1592,5	1688,6	1677,1	1682,3
090706_14	1281,1	1522,7	1588,8	1684,7	1672,4	1681,6
090706_15	1281,4	1521,5	1597,1	1690,2	1677,0	1683,2
Moyenne	1279,3	1522,6	1593,7	1688,5	1676,9	1683,8
Ecart-type relatif (%)	0,16	0,08	0,20	0,17	0,17	0,17

Tableau 5 : Répétabilité obtenue à 10 nmol/mol

La répétabilité obtenue est correcte au vu des écarts-types qui sont inférieurs à 0,2 %.

4.6.3. Modification du débit de prélèvement

Les surfaces obtenues avec la méthode d'analyse étant relativement faibles, une augmentation du débit de prélèvement de 15 ml/min à 45 ml/min devrait permettre de les augmenter et d'améliorer ainsi la sensibilité du système d'analyse.

Des essais de répétabilité ont donc été effectués à 10 et 100 nmol/mol avec un prélèvement à 45 ml/min.

Les résultats obtenus à 10 nmol/mol sont donnés ci-après et confirment la bonne répétabilité obtenue précédemment.

N° Run	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p-xylène	m-xylène	o-xylène
090710_6	3824,8	4610,6	4797,6	5068,9	5062,1	5031
090710_7	3818,8	4600,1	4796,7	5070,2	5053,1	5021,3
090710_8	3816,7	4599,2	4790,7	5069	5041,3	5010,4
090710_9	3817	4599,4	4792,7	5070,4	5045,3	5008,3
090710_10	3817,7	4597,4	4788,2	5066,5	5042,7	5001,6
090710_11	3814,2	4593,8	4788	5069,6	5040,9	5000,7
090710_14	3821,5	4597,3	4801,3	5083,5	5050,1	4996,4
090710_15	3817,2	4599,4	4793,6	5075,1	5043,4	5001,2
090710_16	3817,2	4595,2	4789	5072,4	5038,6	4992,3
Moyenne	3818,3	4599,2	4793,1	5071,7	5046,4	5007
Ecart-type relatif (%)	0,08	0,1	0,09	0,09	0,14	0,23

Tableau 6 : Surfaces obtenues à 10 nmol/mol avec un prélèvement à 45 ml/min

En revanche à 100 mol/mol, les résultats obtenus pour le benzène ne sont pas satisfaisants comme le montre le tableau ci-après.

N° Run	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p-xylène	m-xylène	o-xylène
090812_40	29172,8	48926,8	58867,3	60302,2	59421	58825,1
090812_41	30182,9	48927	58853,9	60285,3	59481,5	58786,5
090812_42	29886,1	48929,9	58856,4	60291,7	59469,1	58806,4
090812_43	30394,2	48924,4	58860	60254,3	59469,8	58788
090812_44	30520	48924	58827,5	60275,1	59460,6	58775,1
Moyenne	30031,2	48926,4	58853	60281,7	59460,4	58796,2
Ecart-type relatif (%)	1,60	0,00	0,02	0,03	0,03	0,03

Tableau 7 : Surfaces obtenues à 100 nmol/mol avec un prélèvement à 45 ml/min

Les résultats pour les autres composants sont satisfaisants, seul le benzène pose problème. Il est probable que la température du piège à -60°C ne permette pas de piéger correctement le benzène ayant une concentration de 100 nmol/mol avec un débit de prélèvement de 45 ml/min. La méthode devait donc être modifiée de nouveau.

La température a été ensuite fixée à -80°C afin de voir si le benzène pouvait être piégé à un débit de 45 ml/min à cette température.

Les résultats obtenus à 100 nmol/mol sont présentés dans le tableau ci-après.

N° Run	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p-xylène	m-xylène	o-xylène
090824_4	53364,4	62626,7	75564,0	77085,4	76263,8	75311,0
090824_5	53390,6	62684,4	75599,1	77144,5	76231,4	75391,4
090824_6	53428,0	62724,3	75614,9	77207,0	76256,9	75435,7
090824_7	53374,7	62702,0	75554,1	77183,1	76248,4	75403,4
090824_8	53343,4	62683,3	75565,9	77255,3	76303,1	75467,1
Moyenne	53380,2	62684,1	75579,6	77175,1	76260,7	75401,7
Ecart-type relatif (%)	0,06	0,06	0,03	0,08	0,03	0,08

Tableau 8 : Surfaces obtenues à 100 nmol/mol avec un prélèvement à -80°C et 45 ml/min

Les résultats obtenus sont corrects à 100 nmol/mol.

4.6.4. Conclusion

Les conditions opératoires retenues pour l'étalonnage des mélanges gazeux BTEX sont finalement les suivantes :

- ✓ Désorption : 150°C pendant 30 s
- ✓ Pression colonne : 5 PSI pendant 26 s, puis 0,8 PSI le reste du run
- ✓ Température du four : -30°C pendant 30 s, puis 50°C le reste du run
- ✓ Température du détecteur : 150°C
- ✓ Prélèvement de l'échantillon -80 °C sur piège de type glass bead à 45 ml/min pendant 15 min

La méthode d'analyse donnant satisfaction au point de vue de la sensibilité et de la séparation des composés, il a été ensuite étudié la linéarité du système d'analyse dans le domaine d'accréditation de 1 à 100 nmol/mol, afin de pouvoir l'utiliser pour réaliser l'étalonnage des mélanges gazeux BTEX des AASQA.

4.7. ETUDE DE LA LINEARITE

4.7.1. Etude de la linéarité sur tout le domaine (1 à 100 nmol/mol)

Des tests de linéarité sur le chromatographe 450 GC pour l'analyse des BTEX ont été effectués dans le domaine d'accréditation COFRAC actuel de 1 à 100 nmol/mol.

L'essai consiste à réaliser cinq analyses consécutives d'un mélange gazeux de BTEX pour 6 concentrations réparties sur le domaine afin d'étudier la linéarité obtenue pour les six constituants. Le facteur de réponse défini par le rapport de la surface sur la concentration est calculé pour chaque point de concentration.

Le tableau ci-après présente l'ensemble des facteurs de réponse moyens obtenus sur le domaine.

	2 nmol/mol	5 nmol/mol	10 nmol/mol	20 nmol/mol	55 nmol/mol	100 nmol/mol
Benzène	392,60	395,03	399,62	404,39	416,52	425,96
Toluène	456,98	465,37	473,12	482,50	496,96	505,25
Ethylbenzène	521,30	531,26	542,51	554,48	572,83	582,97
p-xylène	510,24	525,15	537,52	549,11	567,79	578,13
m-xylène	508,33	522,51	537,52	542,32	560,68	571,59
o-xylène	508,40	523,31	533,19	542,33	560,93	572,22

Tableau 9 : Facteurs de réponse obtenus pour tous les composés entre 2 et 100 nmol/mol

Un exemple des résultats détaillés obtenus pour l'éthylbenzène est présenté dans le tableau ci-après.

Concentration (nmol/mol)	1,995	5,049	10,259	20,972	56,793	102,980
Surfaces	1035,6	2679,5	5564,4	11654,3	32512,3	60003,6
	1031,5	2681	5560,3	11618,2	32517,4	60042,1
	1046,1	2682,5	5566,5	11634,2	32529,7	60037,8
	1040,7	2685,8	5569,8	11618,8	32542,9	60044,1
	1046,4	2682,8	5567	11616,1	32561,7	60045,7
Surface moyenne	1040,1	2682,3	5565,6	11628,3	32532,8	60034,7
Ecart-type relatif (%)	0,63	0,09	0,06	0,14	0,06	0,03
Facteur de réponse	521,30	531,26	542,51	554,48	572,83	582,97

Tableau 10 : Facteurs de réponse obtenus pour l'éthylbenzène dans la gamme de concentration de 1 à 100 nmol/mol

Les résultats sont similaires pour les autres composés. Au vu des facteurs de réponses qui ne sont pas constants, il est probable que le système ne soit pas linéaire pour l'ensemble des composés.

Un test statistique de linéarité est effectué pour chaque composé afin de déterminer si la réponse du chromatographe est linéaire dans la gamme de concentration étudiée.

Le tableau récapitulatif des résultats du test de linéarité pour l'éthylbenzène est donné ci-après.

ETHYLBENZENE						
Concentration n°	Concentration (nmol/mol)	Réponse (surfaces)	Moyenne	Modèle	Non linéarité	Résidu
1	1,995	1035,600	1040,06	778,80	261,26	-4,46
	1,995	1031,500				-8,56
	1,995	1046,100				6,04
	1,995	1040,700				0,64
	1,995	1046,400				6,34
2	5,049	2679,500	2682,32	2564,65	117,67	-2,82
	5,049	2681,000				-1,32
	5,049	2682,500				0,18
	5,049	2685,800				3,48
	5,049	2682,800				0,48
3	10,259	5564,400	5565,60	5611,25	-45,65	-1,20
	10,259	5560,300				-5,30
	10,259	5566,500				0,90
	10,259	5569,800				4,20
	10,259	5567,000				1,40
4	20,972	11654,300	11628,32	11875,79	-247,47	25,98
	20,972	11618,200				-10,12
	20,972	11634,200				5,88
	20,972	11618,800				-9,52
	20,972	11616,100				-12,22
5	56,793	32512,300	32532,80	32822,48	-289,68	-20,50
	56,793	32517,400				-15,40
	56,793	32529,700				-3,10
	56,793	32542,900				10,10
	56,793	32561,700				28,90
6	102,980	60003,600	60034,66	59830,79	203,87	-31,06
	102,980	60042,100				7,44
	102,980	60037,800				3,14
	102,980	60044,100				9,44
	102,980	60045,700				11,04
Somme des Carrés des écartsE	39338,506	13452936512,512	2690586474,634	2690315569,918	270904,716	4139,340
Moyenne		22488,7	22488,7	22541,0		

DROITEREG	
584,7600369	-387,7992965
1,110626204	54,41854874
0,999899006	220,280902
277216,7944	28
13451577850	1358662,921

p	6
n	5

Tableau 11 : Traitement statistique des résultats de linéarité

TEST STATISTIQUE DE LA LINEARITE						
SCE	Valeur	Ddl	Carré moyen	Fobs	F5%	F1%
Expliquée	13451577849,59	1	13451577849,59	77992595,05	4,260	7,823
Non linéarité	1354523,58	4	338630,90	1963,39	2,776	4,218
Résiduelle	4139,34	24	172,47			
Totale	13452936512,51	29				

$F_{nlin} > F_{5\%}$	La réponse n'est pas linéaire sur toute la gamme
----------------------	---

Tableau 11 : Traitement statistique des résultats de linéarité (suite)

Le test de linéarité est effectué de manière similaire pour tous les composés et les résultats obtenus sont identiques. Le système d'analyse n'est donc pas linéaire sur la gamme d'accréditation de 1 à 100 nmol/mol. Ce défaut de linéarité peut s'expliquer par le mode d'injection utilisé, la pré-concentration puis la thermodésorption. En effet, même si l'échantillon traverse le piège à débit constant, il est probable qu'il soit retenu différemment en fonction de la concentration du composé.

Au vu de la non linéarité du système d'analyse sur l'ensemble du domaine d'accréditation, le protocole suivant sera utilisé lors des étalonnages :

- ✓ Analyse du gaz de dilution utilisé pour générer le mélange gazeux de référence afin de déterminer la surface de BTEX dans ce gaz et d'effectuer les corrections par la suite,
- ✓ Analyse du mélange gazeux à étalonner,
- ✓ Analyse du mélange gazeux de référence généré par dilution dans l'air ou l'azote de mélanges gazeux gravimétriques à 2 µmol/mol ; la concentration du mélange gazeux de référence est calculée pour être supérieure de 0 à 5 nmol/mol à celle du mélange gazeux à étalonner.

Vu le protocole utilisé, le domaine de linéarité testé est réduit.

Des essais de linéarité sont menés sur un domaine restreint de 4 nmol/mol autour de deux concentrations « extrêmes » de la gamme d'accréditation COFRAC, soit 10 nmol/mol et 80 nmol/mol.

4.7.2. Etude de la linéarité autour de 10 nmol/mol

L'essai consistait à réaliser 5 analyses consécutives pour 5 concentrations réparties autour de 80 nmol/mol.

Le tableau récapitulatif des différents facteurs de réponse obtenus pour chaque concentration pour tous les composés est présenté ci-après.

	8 nmol/mol	9 nmol/mol	10 nmol/mol	11 nmol/mol	12 nmol/mol
Benzène	394,15	393,77	394,12	394,22	395,81
Toluène	468,39	467,91	468,77	469,01	470,36
Ethylbenzène	537,49	537,77	538,95	540,08	540,64
p-xylène	533,33	533,00	534,86	535,89	536,75
m-xylène	528,00	527,75	529,24	530,27	532,61
o-xylène	528,41	528,19	529,59	530,43	531,38

Tableau 12 : Facteurs de réponse obtenus pour tous les composés entre 8 et 12 nmol/mol

Concentration (nmol/mol)	7,938	8,462	10,043	10,917	11,901
Surfaces	4259,1	4534,7	5434,4	5901,9	6444,6
	4266,8	4556,4	5420,9	5894,3	6437,6
	4285,4	4552,6	5396,7	5876,1	6437,0
	4273,9	4556,8	5404,6	5898,1	6423,2
	4247,5	4553,3	5405,5	5909,7	6428,9
Surface moyenne	4266,5	4550,8	5412,4	5896,0	6434,3
Ecart-type relatif (%)	0,34	0,20	0,28	0,21	0,13
Facteur de réponse	537,49	537,77	538,95	540,08	540,64

Tableau 13 : Facteurs de réponse obtenus pour l'éthylbenzène dans la gamme de concentration de 8 à 12 nmol/mol

Un test statistique de linéarité est effectué pour chaque composé afin de déterminer si la réponse du chromatographe est linéaire dans la gamme de concentration étudiée. La linéarité est démontrée de 8 à 12 nmol/mol pour l'éthylbenzène, et les 3 isomères du xylène. Cependant, pour le benzène et le toluène, la gamme de linéarité est restreinte de 8 nmol/mol à 11 nmol/mol. En effet, en intégrant les valeurs obtenues à 12 nmol/mol au test statistique pour le benzène et le toluène, on obtient une non linéarité.

4.7.3. Etude de la linéarité autour de 80 nmol/mol

L'essai consistait à réaliser 5 analyses consécutives pour 5 concentrations réparties autour de 80 nmol/mol.

Le tableau récapitulatif des différents facteurs de réponse obtenus pour chaque concentration pour tous les composés est présenté ci-après.

	78 nmol/mol	79 nmol/mol	80 nmol/mol	81 nmol/mol	82 nmol/mol
Benzène	423,67	423,41	423,96	423,51	520,28
Toluène	503,62	503,30	503,71	503,22	618,51
Ethylbenzène	580,47	579,60	580,57	580,03	712,56
p-xylène	575,39	574,77	575,67	575,19	704,31
m-xylène	568,63	567,90	568,89	568,52	695,68
o-xylène	569,02	568,20	569,13	568,87	697,21

Tableau 14 : Facteurs de réponse obtenus pour tous les composés entre 78 et 82 nmol/mol

Un exemple des résultats détaillés pour l'éthylbenzène est donné dans le tableau ci-après.

Concentration (nmol/mol)	77,432	78,021	79,092	80,125	81,007
Surfaces	45054,3	45291,4	45899,9	46496,0	57634,3
	44957,6	45262,4	45895,4	46444,7	57842,5
	44936,1	45212,4	45913,6	46466,7	57659,1
	44884,9	45190,4	45934,4	46484,0	57684,9
	44901,2	45150	45948,6	46482,6	57787,8
Surface moyenne	44946,8	45221,3	45918,4	46474,8	57721,7
Ecart-type relatif (%)	0,15	0,12	0,05	0,04	0,15
Facteur de réponse	580,47	579,60	580,57	580,03	712,56

Tableau 15 : Résultats obtenus pour l'éthylbenzène pour la gamme de concentration de 78 à 82 nmol/mol

Un test statistique de linéarité est effectué pour chaque composé afin de déterminer si la réponse du chromatographe est linéaire dans la gamme de concentration étudiée. La linéarité est démontrée pour la gamme de 78 à 81 nmol/mol pour tous les composés. En effet, l'analyse du dernier point de concentration à 82 nmol/mol a mis en évidence une hausse de l'ordre de 20 % du facteur de réponse.

Cette augmentation du facteur de réponse provenait d'un nouveau dysfonctionnement du chromatographe.

Le chromatographe étant équipé de deux voies d'analyse indépendantes, des essais ont été effectués sur l'autre voie où aucune évolution de la sensibilité n'a été constatée. Le détecteur FID équipant la voie d'analyse des BTEX a été mis en cause. Il est probable qu'une impureté qui obstruait partiellement le détecteur ait été brûlée. Depuis cette hausse de 20 %, la sensibilité n'a plus évolué.

4.7.4. Conclusion

L'étude sur la linéarité a permis de démontrer qu'il est indispensable que l'écart entre la concentration du mélange gazeux à analyser et celle du mélange gazeux de référence soit le plus faible possible.

Un écart maximum de 3 nmol/mol sera défini dans la procédure finale d'étalonnage des mélanges gazeux BTEX.

4.8. DETERMINATION DES LIMITES DE DETECTION ET DE QUANTIFICATION

Les limites de détection et de quantification sont calculées en raisonnant sur la hauteur des pics et à partir des formules suivantes :

$$LD = \frac{3 \times \text{hauteur maximale du bruit de fond}}{\text{facteur de réponse}} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10 \times \text{hauteur maximale du bruit de fond}}{\text{facteur de réponse}} \quad (2)$$

4.8.1. Détermination du bruit de fond

Le bruit de fond est estimé en relevant la hauteur maximum du signal sur une durée de quatre minutes. Le chromatogramme utilisé pour le calcul est présenté ci-après.

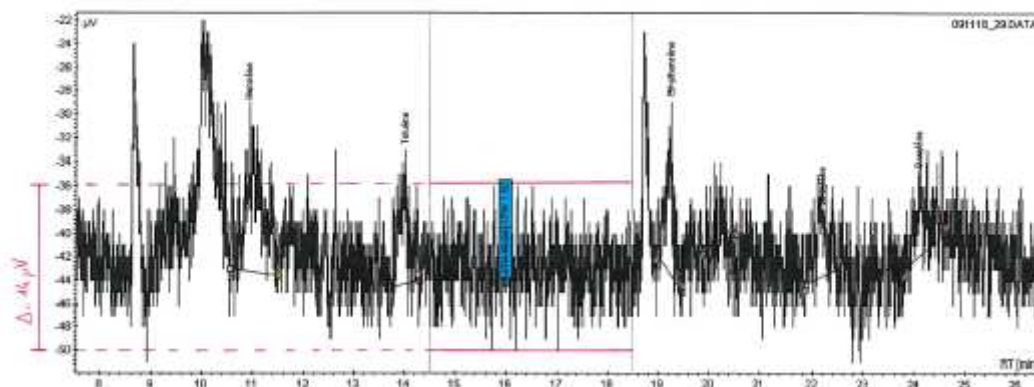


Figure 12 : Chromatogramme utilisé pour la détermination du bruit de fond

Une hauteur maximum de 14 µV est retenue.

4.8.2. Détermination du facteur de réponse

Le facteur de réponse est déterminé à la concentration connue de l'ordre de 0,1 nmol/mol. Cette concentration est générée par dilution dans l'azote d'un mélange gazeux BTEX à 10 nmol/mol étalonné.

Le facteur de réponse est déterminé à partir des hauteurs de pics en suivant le protocole ci-après :

- ✓ Analyse de l'azote de dilution afin de déterminer les hauteurs des pics de chaque constituant,
- ✓ Analyse du mélange gazeux généré à 0,1 nmol/mol et détermination des hauteurs de pics pour chaque constituant,
- ✓ Calcul du facteur de réponse à partir de la formule suivante :

$$RF = \frac{\text{Hauteur du pic du composé à } 0,1 \text{ nmol/mol} - \text{hauteur du pic du composé contenu dans le gaz de dilution}}{\text{concentration réelle du composé}}$$

Les facteurs de réponse obtenus pour chaque composé sont donnés dans le tableau ci-après.

FACTEURS DE REPONSE EN FONCTION DES HAUTEURS DE PIC					
Benzène (µV/nmol/mol)	Toluène (µV/nmol/mol)	Ethylbenzène (µV/nmol/mol)	p-xylène (µV/nmol/mol)	m-xylène (µV/nmol/mol)	o-xylène (µV/nmol/mol)
1005,65	1904,38	2240,16	2022,65	1839,54	1876,16

Tableau 16 : Facteurs de réponse à 0,1 nmol/mol

4.8.3. Calcul des limites de quantification et de détection

Les limites de détection et de quantification sont calculées à partir des formules (1) et (2). Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-après.

Limite de détection					
Benzène (nmol/mol)	Toluène (nmol/mol)	Ethylbenzène (nmol/mol)	p-xylène (nmol/mol)	m-xylène (nmol/mol)	o-xylène (nmol/mol)
0,042	0,022	0,019	0,021	0,023	0,022

Tableau 17 : Limites de détection obtenues pour chaque constituant

Limite de quantification					
Benzène (nmol/mol)	Toluène (nmol/mol)	Ethylbenzène (nmol/mol)	p-xylène (nmol/mol)	m-xylène (nmol/mol)	o-xylène (nmol/mol)
0,139	0,074	0,062	0,069	0,076	0,075

Tableau 18 : Limites de quantification obtenues pour chaque constituant

La limite de quantification obtenue est largement inférieure au point bas du domaine d'accréditation de 1 nmol/mol. Les valeurs obtenues pour le benzène sont supérieures à celles des autres constituants, car la surface du pic de benzène est plus faible.

Ces valeurs seront utilisées dans le calcul d'incertitude sur les concentrations obtenues lors des étalonnages.

4.9. ETUDE DE LA REPRODUCTIBILITE

L'étude de la reproductibilité de la méthode d'analyse des BTEX a été réalisée à deux concentrations du domaine, soit 10 et 90 nmol/mol.

L'étude prévue consistait en 5 étalonnages distincts d'un mélange gazeux de BTEX en bouteille à 10 nmol/mol et d'un autre à 90 nmo/mol. Pour réaliser cette étude, les étalons utilisés restent inchangés pour tous les étalonnages afin de chiffrer une reproductibilité spécifique au système analytique et à la méthode employée et de déterminer une composante d'incertitude de reproductibilité.

4.9.1. Reproductibilité à 10 nmol/mol

A ce jour, seulement deux étalonnages ont été effectués à 10 nmol/mol. Les concentrations obtenues pour ces deux étalonnages sont données dans le tableau ci-après.

Date	Benzène (nmol/mol)	Toluène (nmol/mol)	Ethylbenzène (nmol/mol)	p-xylène (nmol/mol)	m-xylène (nmol/mol)	o-xylène (nmol/mol)
24/11/2009	9,82	9,99	9,51	10,28	9,58	9,44
30/11/2009	10,07	10,03	9,59	10,32	9,57	9,46

Tableau 19 : 1^{er} résultats d'étalonnage d'un mélange gazeux de BTEX en bouteille à 10 nmol/mol

Les résultats sont cohérents entre eux excepté pour le composé benzène où l'écart entre les deux étalonnages semble significatif. La cause de cet écart n'a pas pu être recherchée en raison d'une panne du chromatographe survenue en décembre 2009.

4.9.2. Reproductibilité à 90 nmol/mol

La reproductibilité à 90nmol/mol n'a pu être étudiée en raison de la panne du chromatographe survenue en décembre 2009.

4.10. CONCLUSION

La mise en place de la méthode d'étalonnage des six composés BTEX s'est poursuivie en 2009 avec :

- ✓ L'optimisation de la méthode chromatographique afin d'obtenir une bonne séparation des six composés en un temps acceptable grâce à l'installation d'une vanne cryogénique sur le four et au changement du type de piège,
- ✓ La validation de la linéarité de cette méthode sur un domaine de concentration restreint correspondant au protocole d'étalonnage utilisé,
- ✓ La détermination des limites de détection et de quantification,
- ✓ Le début de l'étude de reproductibilité.

Parallèlement à cette étude, le LNE a travaillé à la mise au point d'une méthode d'analyse des impuretés contenues dans les étalons qui seront utilisés ultérieurement pour les étalonnages des mélanges gazeux de BTEX.

Néanmoins, l'avancée de cette étude a été fortement perturbée par des problèmes de communication provoquant parfois l'arrêt du chromatographe en cours d'analyses. Ce problème n'a pas été résolu à ce jour malgré de nombreux essais effectués par le fabricant.

Fin décembre 2009, le fabricant est intervenu pour essayer de résoudre le problème de communication évoqué ci-dessus : lors du changement d'une carte électronique, le chromatographe est complètement tombé en panne.

A ce jour, le chromatographe a été repris par le fabricant pour réparation.

5. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE FORMALDEHYDE

5.1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est de développer des méthodes de référence pour étalonner des mélanges gazeux de formaldéhyde qui pourraient être ensuite utilisés par les AASQA pour régler des analyseurs placés principalement sur des sites industriels.

5.2. ESSAIS REALISES AVEC LE NOUVEAU CHROMATOGRAPHE GC450 (VARIAN)

5.2.1. Matériel utilisé

La technique analytique retenue pour l'analyse du formaldéhyde est la chromatographie gazeuse couplée à un système de pré-concentration et équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un méthaneur.

L'expérience du LNE concernant l'analyse à faible concentration des composés organiques volatils comme le benzène, le toluène ou les xylènes, a orienté le LNE sur le choix d'un appareil fabriqué par la société VARIAN, son savoir-faire dans ce domaine n'étant plus à démontrer. Le LNE a réceptionné cet appareil fin 2008.

Le schéma de principe du chromatographe GC450 est représenté sur la figure ci-après.

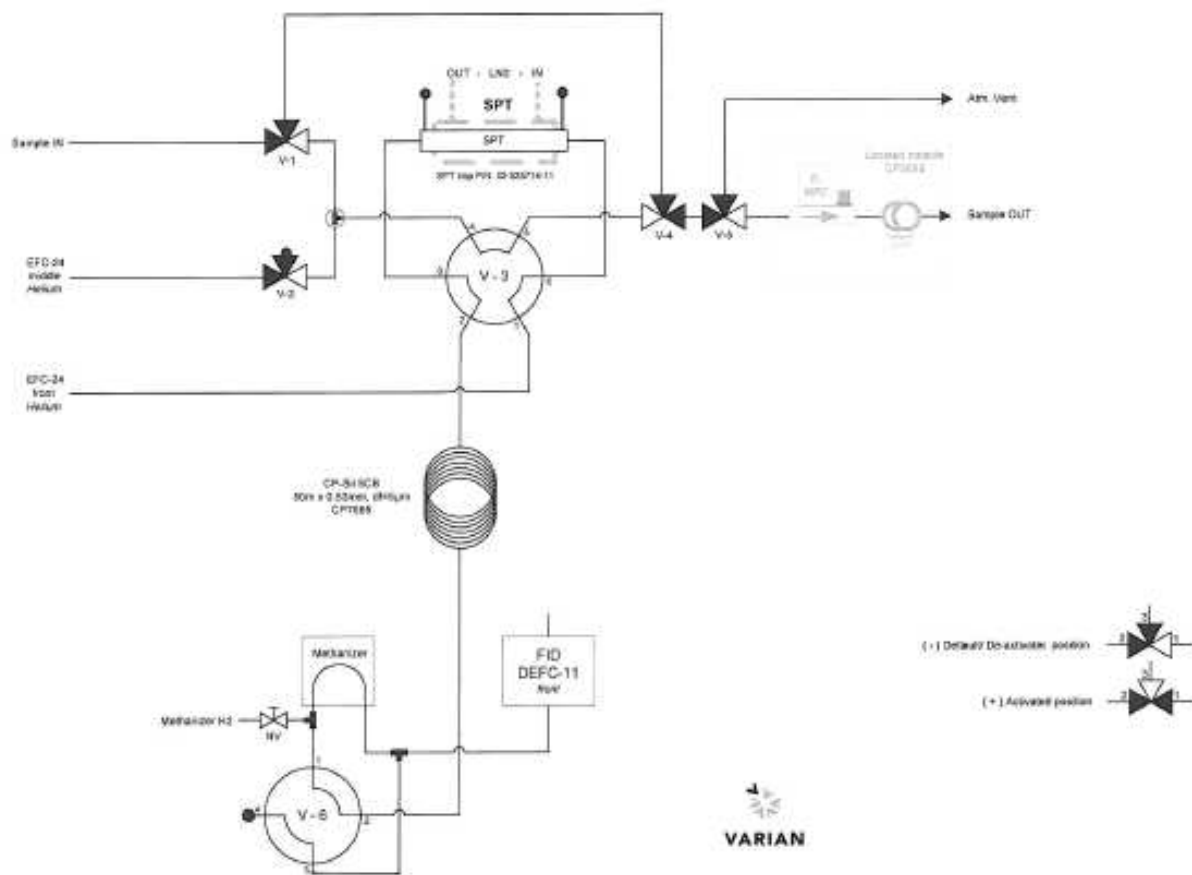


Figure 13 : Schéma de principe du chromatographe GC450

L'échantillon gazeux contenant du formaldéhyde est prélevé à l'aide d'une pompe et d'un régulateur de débit massique (RDM) à travers un piège (SPT) contenant un mélange de charbon actif et refroidi à l'azote liquide. Le formaldéhyde contenu dans le gaz est alors adsorbé dans le charbon pendant un temps et un débit déterminés, permettant la « pré-concentration » de l'échantillon.

Le piège est ensuite chauffé rapidement et balayé par un flux d'hélium libérant ainsi les molécules de formaldéhyde du SPT. Cette étape joue le rôle de l'injection.

L'échantillon est ensuite transféré vers une colonne capillaire (CPSIL 5CB) de 50 m et de 0,53 μm de diamètre. Le formaldéhyde est alors séparé des autres composés dans cette colonne en fonction de son affinité avec la phase stationnaire.

Afin de rendre le détecteur FID plus sensible vis-à-vis du formaldéhyde, l'échantillon passe à travers un méthaniseur pour y être transformé en méthane, puis dans le détecteur FID pour y être analysé.

Cette technique analytique doit permettre d'obtenir des limites de détection de l'ordre de quelques dizaine de nmol/mol.

5.2.2. Essais effectués avec des mélanges gazeux de formaldéhyde dans l'azote contenant également de la vapeur d'eau et de l'alcool

Après installation du chromatographe, les premiers essais ont été réalisés avec des mélanges gazeux de formaldéhyde dans l'azote contenant également de la vapeur d'eau et de l'alcool.

Deux mélanges gazeux de formaldéhyde, de méthanol et d'eau dans l'azote ont été fabriqués par méthode gravimétrique :

- ✓ Mélange gazeux n°1 d'une concentration de l'ordre de 19 $\mu\text{mol/mol}$ (mélange mère) ;
- ✓ Mélange gazeux n°2 d'une concentration de l'ordre de 900 nmol/mol (mélange fille).

La présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux nous a obligés à travailler à des températures de piège supérieures à 0°C afin d'éviter de boucher le piège avec de l'eau en phase solide.

De plus, il convenait de ne pas désorber le piège à des températures trop hautes pour ne pas dénaturer le composé.

Après avoir défini les différents paramètres chromatographiques, de premières analyses ont pu être réalisées avec le mélange gazeux n°1 (cf. figure ci-après).

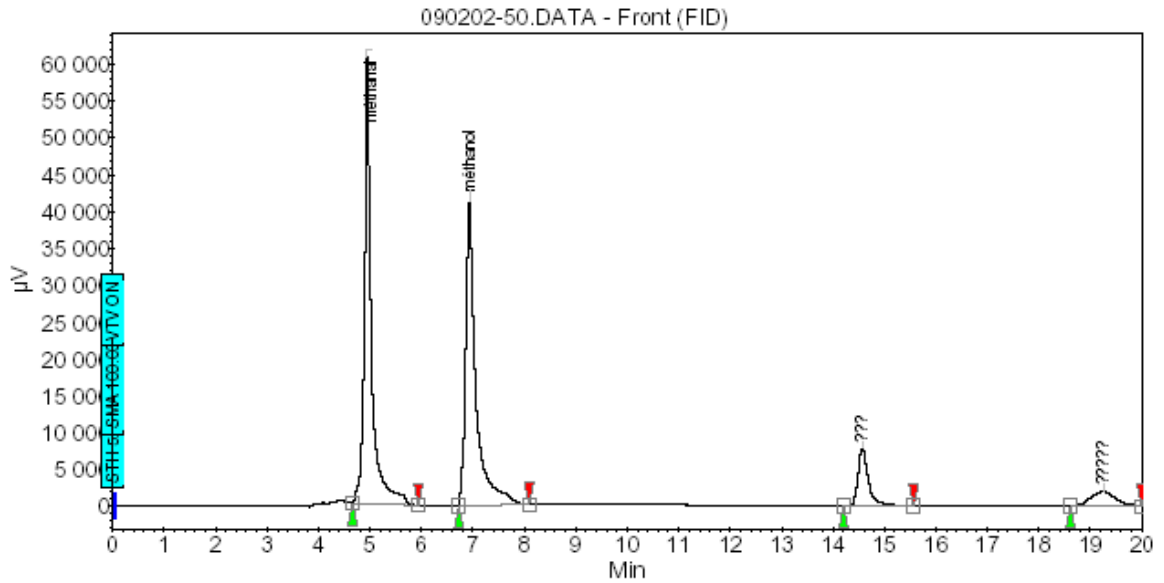


Figure 14 : Analyse chromatographique du mélange gazeux n°1

Le chromatogramme obtenu n'est pas satisfaisant pour les raisons suivantes :

- ✓ La forme du pic du formaldéhyde (premier pic) n'est pas symétrique (non gaussien) ;
- ✓ Le pic est déformé à la base ;
- ✓ Le pic est traînant ;
- ✓ Les pics sont de faible intensité au vu de la concentration du mélange gazeux (19 µmol/mol).

Le mélange gazeux n°2 a été également analysé en augmentant le temps de collecte de 5 à 13 min et le débit de 10 à 80 ml/min, soit un volume de 1,040 l au lieu de 50 ml.

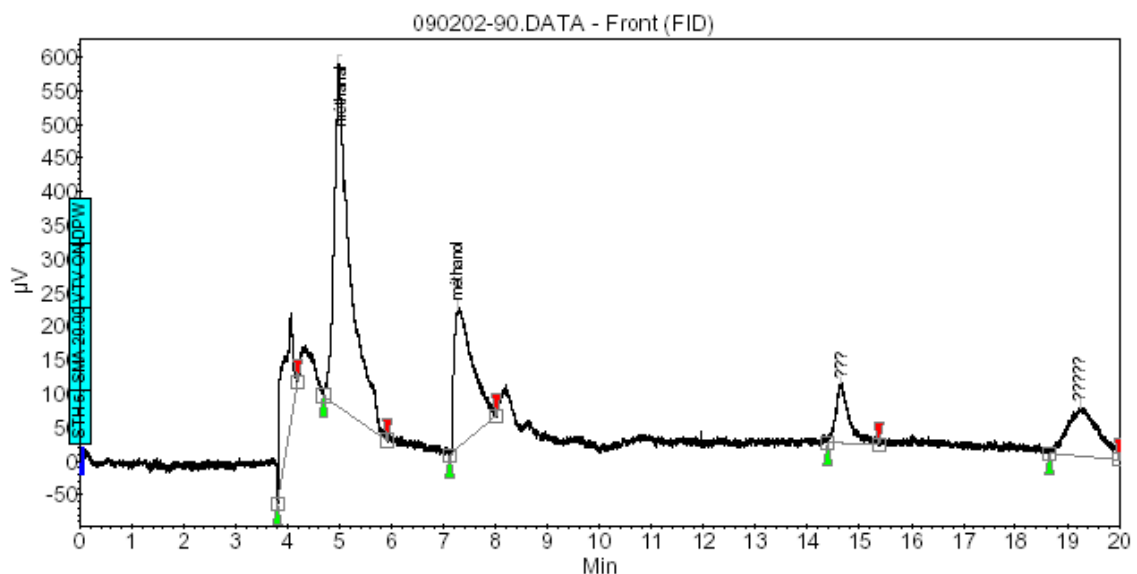


Figure 15 : Analyse chromatographique du mélange gazeux n°2

Les problèmes évoqués précédemment pour le mélange gazeux n°1 sont confirmés avec l'analyse du mélange gazeux n°2.

Par conséquent, ce chromatogramme n'a pas pu être exploité correctement.

Une demande d'intervention a été faite auprès du fournisseur pour une évaluation complète du chromatographe (détection de fuites potentielles, contrôle du méthaneur, etc...).

L'intervention rapide du fournisseur n'a pas été concluante, puisque les résultats restaient identiques et sans explications.

5.2.3. Essais réalisés avec un mélange gazeux contenant du benzène, du toluène et du xylène

Pour pouvoir progresser dans la mise au point de la méthode analytique, il est vite apparu qu'il fallait séparer les difficultés liées à l'analyse du formaldéhyde et celles liées au bon fonctionnement ou non de l'appareil.

Pour pouvoir statuer sur le bon fonctionnement ou non du chromatographe, il a été décidé de revenir à une méthode connue et déjà utilisée sur deux autres chromatographes de même type (GC 450 sans méthaneur) pour l'analyse des COV.

Cette méthode a été programmée dans le nouveau chromatographe et un mélange gazeux de BTX a été analysé (cf. le chromatogramme ci-après).

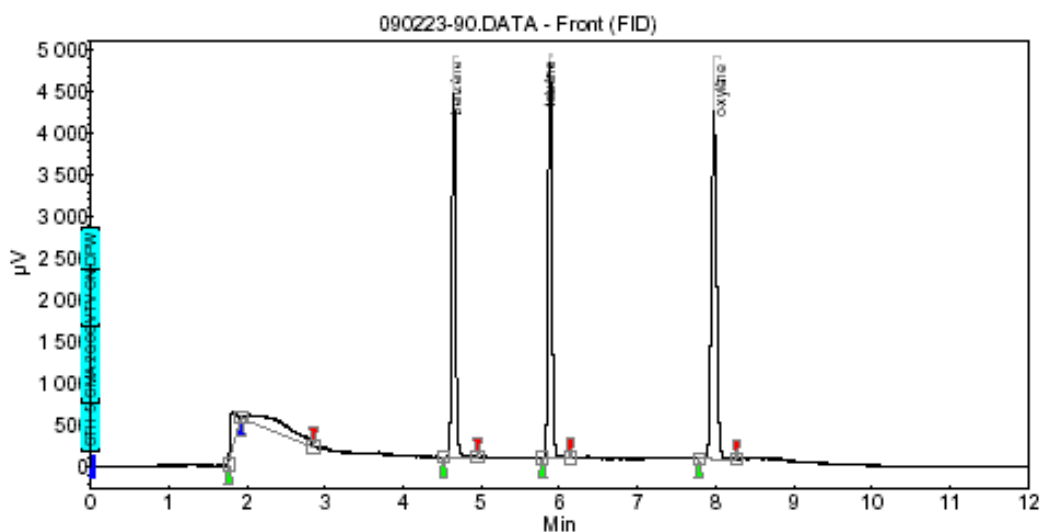


Figure 16 : Analyse chromatographique d'un mélange gazeux de BTX

Le chromatogramme montre que les pics obtenus sont gaussiens, mais de faible intensité en comparaison de ceux obtenus sur un autre chromatographe GC450 utilisé pour l'analyse des COV. On constate un rapport de 10 entre les sensibilités des deux appareils.

De plus, la perturbation du signal au début du chromatogramme ne survient avec aucun autre système analytique.

Ces éléments nous ont donc amenés à conclure qu'il y avait manifestement un problème spécifique au système analytique. Des fuites dans le circuit ont alors été soupçonnées.

5.2.4. Recherche de fuites potentielles

Le circuit a été mis sous pression d'hélium pour une détection plus facile des fuites.

Il en a résulté l'identification d'un grand nombre de fuites au niveau de raccords et d'électrovannes.

Après avoir apporté des modifications au système analytique pour résoudre ces fuites, les mélanges gazeux de BTX et de formaldéhyde ont été de nouveau analysés. Les résultats montraient alors que les surfaces des composés étaient multipliées par 4, ce qui restait malgré tout encore insuffisant.

De plus, le phénomène de perturbation du signal en début d'analyse était toujours présent.

5.2.5. Interventions de Varian

La société VARIAN est intervenue à plusieurs reprises pour tenter de résoudre les problèmes rencontrés.

✓ Vérification complète du circuit

Des fuites supplémentaires ont été identifiées et supprimées, notamment au niveau des régulateurs électroniques du chromatographe et des électrodes du détecteur (il a été également noté une forte dégradation de celles-ci).

Suite à ces modifications, la sensibilité a été encore améliorée.

Toutefois, cela n'a pas eu d'influence sur la perturbation du signal en début d'analyse dont la cause semblait plutôt liée au piège ou à la détection (FID/méthaniseur).

✓ Perturbation du signal

Changement de pièces

Afin d'essayer de solutionner ce problème, pratiquement toutes les pièces maîtresses du chromatographe ont été changées : certaines électrovannes, le piège, les électrodes, la carte de contrôle du FID, la carte mère et la version du programme.

Aucun de ces changements n'a apporté de solution au problème.

Déconnexion du méthaniseur

La dernière tentative a porté sur le méthaniseur. En effet, c'est le seul élément qui était présent sur le chromatographe pour l'analyse du formaldéhyde et qui ne l'était pas sur l'autre système analytique. Il a donc été déconnecté.

Aucune amélioration n'a été constatée. Seuls les temps de rétention des pics ont changé : ceci était lié à un volume mort plus faible. Cependant, la perturbation du signal se produisait toujours mais plus tôt.

5.2.6. Essais effectués avec le système à perméation

Des tubes à perméation de formaldéhyde avaient été commandés et ont été réceptionnés, ce qui a permis de réaliser de nouveaux essais.

Les tubes à perméation ne contenant que du formaldéhyde pur et étant balayés par un débit d'azote pur, il a pu être effectué des pré-concentrations à – 100°C sans risque d'obstruer le SPT.

Dans ces conditions, la concentration en formaldéhyde générée était de l'ordre de 100 nmol/mol.

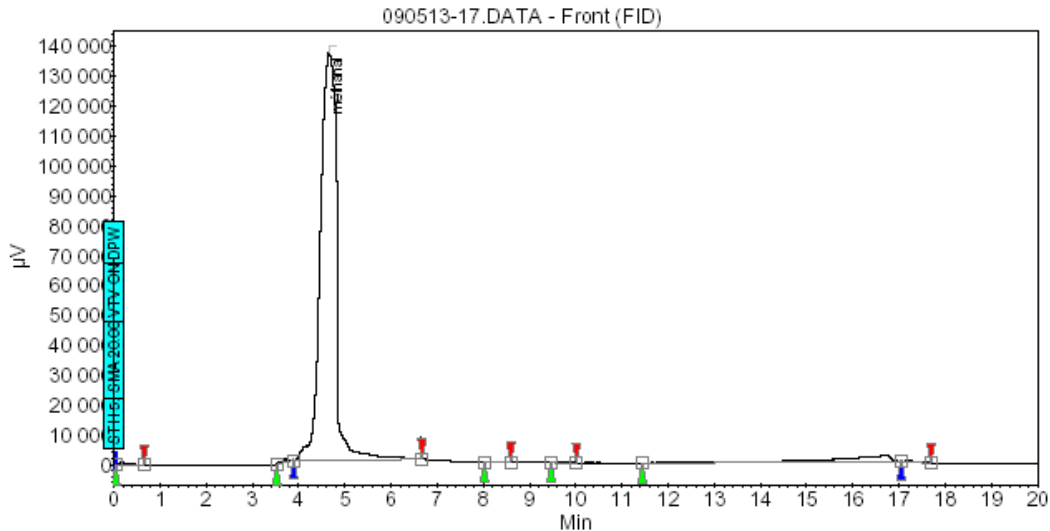


Figure 17 : Analyse chromatographique d'un mélange gazeux de formaldéhyde à 100 nmol/mol généré par perméation

Les résultats montrent que la surface du pic obtenu était bien plus importante : il est donc nécessaire de piéger le formaldéhyde à des températures plus basses afin de retenir la totalité des composés.

Cependant, la forme du pic n'était pas satisfaisante, car le pic était arrondi et très large à la base, ce qui risquait de conduire à une répétabilité élevée.

5.2.7. Conclusion

Les multiples problèmes de fonctionnement rencontrés sur le nouveau système analytique GC450 dédié à l'analyse du formaldéhyde n'ont pas pu être résolus, malgré une très bonne implication du fournisseur pour résoudre les problèmes rencontrés (plus d'une vingtaine d'interventions).

Par conséquent, en décembre 2009, il a été décidé de retourner définitivement le matériel au fabricant VARIAN contre un remboursement intégral du système analytique.

5.3. ESSAIS REALISES AVEC UN CHROMATOGRAPHE 6890 (AGILENT)

Des essais complémentaires ont été réalisés avec un autre système chromatographique afin d'essayer d'entrevoir d'autres pistes.

5.3.1. Matériel utilisé

Le chromatographe est un AGILENT 6890 équipé d'un détecteur à ionisation d'hélium (HID de la société VICI). Ce type de détecteur est très sensible et répond à toutes les molécules sauf à celles du Néon.

Il a été utilisé avec un gaz d'alimentation d'argon dans l'hélium à 1% afin de baisser son potentiel de ionisation et de rendre ainsi les gaz neutres (azote, air) non détectables. De cette façon, la séparation chromatographique était plus aisée.

Le mode d'injection de l'échantillon a été effectué à l'aide d'une vanne à gaz et d'une boucle d'injection de 500 µl.

Modification du système :

Même si le détecteur est très sensible, la quantité de gaz injectée était trop faible pour envisager une limite de détection correcte par rapport aux concentrations en formaldéhyde dans l'air ambiant.

Un système manuel de pré-concentration a donc été imaginé et monté sur le système afin d'augmenter sa sensibilité.

5.3.2. Principe du système

Le principe du système est représenté sur les figures ci-après.

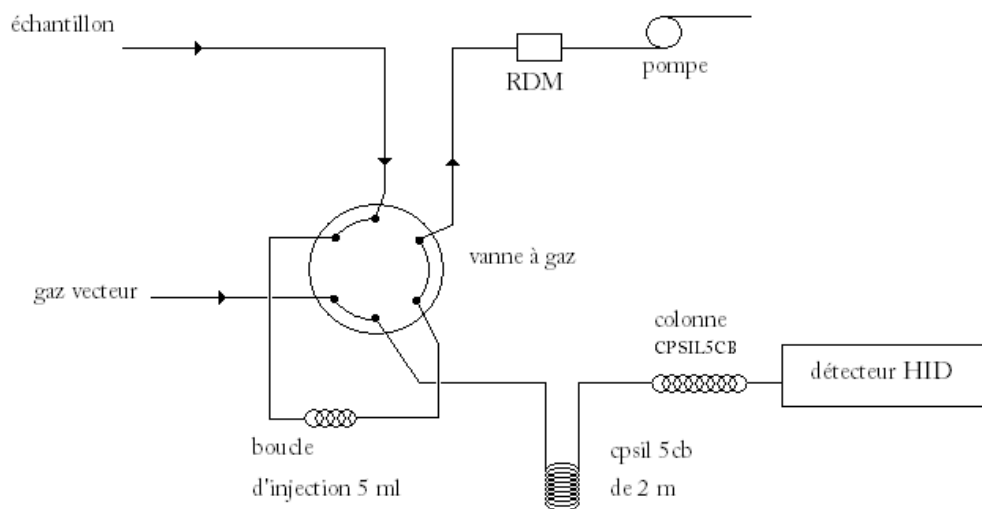


Figure 18 : Schéma de principe (Vanne en position de balayage)

L'échantillon contenant le formaldéhyde est entraîné par une pompe et un régulateur de débit massique (RDM) à travers une boucle d'injection de 5 ml. Le gaz vecteur passe dans deux colonnes de CPSIL 5CB de 2 m et 50 m et de diamètre de 0,53 μm .

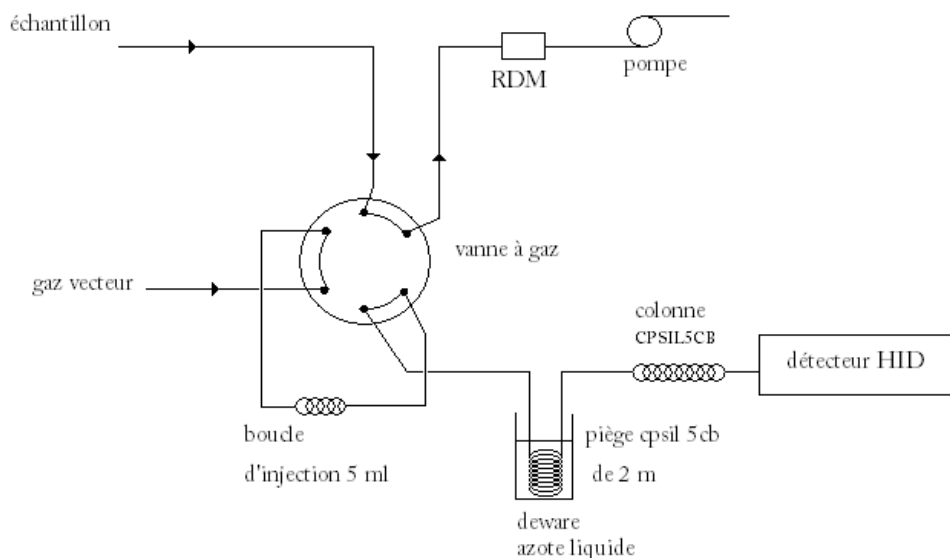


Figure 19 : Schéma de principe (Vanne en position d'injection)

Le contenu de la boucle est entraîné vers la colonne capillaire de 2 m plongée dans un DEWAR d'azote liquide. Le formaldéhyde est ainsi piégé et concentré dans ce morceau de colonne à très basse température.

Après 3 min, le DEWAR est retiré manuellement afin que le piège en CPSIL5CB revienne à température ambiante. Le formaldéhyde est ainsi désorbé de la première colonne à température ambiante et est séparé des autres composés dans la seconde colonne capillaire pour être ensuite détecté par le HID.

5.3.3. Essais réalisés

L'analyse d'un mélange gazeux de formaldéhyde ayant une concentration de 100 nmol/mol est représentée sur la figure ci-après.

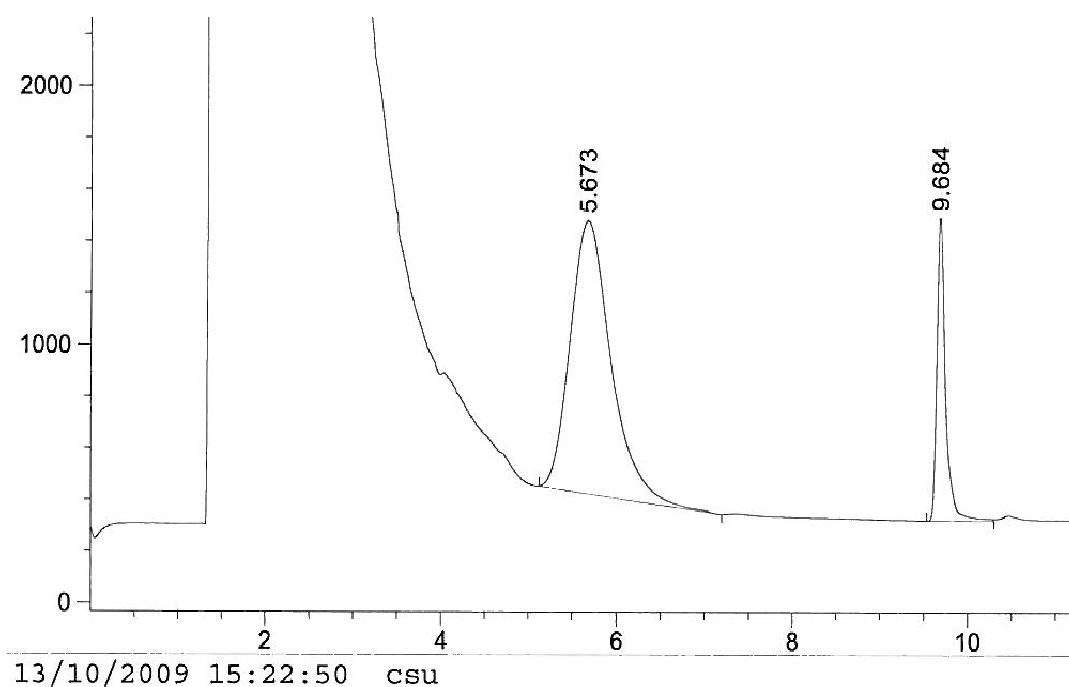


Figure 20 : Analyse d'un mélange gazeux de formaldéhyde à 100 nmol/mol par GC/HID

Le premier pic correspond à la détection de l'air.

Le second (5,67 min) n'a pas été identifié, mais il pourrait correspondre au pic du CO₂ ou à celui d'un autre composé présent dans le gaz de fond.

Le pic à 9,68 min correspond au formaldéhyde.

Le pic de formaldéhyde est fin, symétrique et relativement intense pour la concentration analysée.

La limite de détection obtenue avec ce montage est de l'ordre de 0,1 nmol/mol et pourrait être diminuée en injectant des volumes plus importants.

5.3.4. Conclusion

L'analyse du formaldéhyde par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de type HID est encourageante pour la suite de l'étude en vue de trouver une méthode alternative à la détection par FID.

5.4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'ensemble des essais réalisés avec le chromatographe en phase gazeuse GC450 VARIAN comprenant un méthaneur et une détection FID dont s'est équipé le LNE fin 2008 ne nous ont pas permis d'arriver à une solution satisfaisante pour l'analyse du formaldéhyde à basse concentration. De plus, les multiples problèmes techniques rencontrés sur l'appareil n'ont pas pu être résolus par le fabricant malgré sa forte implication à vouloir les résoudre.

Par conséquent, l'appareil a été repris en décembre 2009 par le fabricant qui a remboursé le LNE (remboursement au prix d'achat de l'appareil).

La suite de l'étude consistera donc dans un premier temps à identifier un autre moyen analytique pour analyser le formaldéhyde.

Les premiers essais réalisés avec un chromatographe du LNE équipé d'une détection HID et d'un système de pré-concentration « maison » sont encourageants et permettent d'entrevoir de nouvelles pistes, mais il semblerait que la durée de vie de ce détecteur en fonctionnement argon/He soit courte. Des contacts avec la société VICI qui fabrique le détecteur HID sont en cours. Un détecteur à photoionisation (PID) pourrait également être envisagé.

D'autres techniques analytiques sont également possibles comme les diodes lasers, le spectromètre infra-rouge, ou encore le CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy). Ces techniques sont par contre moins sensibles (quelques nmol/mol).

6. AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES : MISE EN PLACE D'UN COMPAREUR DE MASSE

6.1. CONTEXTE

Le LNE a pour mission au sein du LCSQA de garantir la traçabilité des mesures réalisées par les AASQA aux étalons de référence nationaux sur l'ensemble du territoire français.

Le LNE a développé des matériaux de référence gazeux dans des bouteilles pour les composés NO, CO et BTX en se basant sur la méthode gravimétrique décrite dans la norme internationale ISO 6142, garantissant ainsi un raccordement au kilogramme étalon.

Jusqu'à présent, les concentrations des différents constituants contenus dans le mélange gazeux sont calculées à partir de séries de pesées successives de la bouteille à l'aide de balances de précision (portée de 15 kg avec une résolution de 2 mg) et de réservoirs dans lesquels sont introduits les composés purs par exemple (portée de 2,3 kg avec une résolution de 0,1 mg).

Cependant, pour pouvoir être conforme à la norme internationale ISO 6142, il convenait de réaliser des pesées de type « Borda » (ABBA) pour compenser l'influence de la poussée de l'air sur les bouteilles.

Dans le cas de la pesée d'une bouteille, ce protocole de pesée consiste à effectuer une double pesée de la bouteille dans laquelle va être réalisé le mélange gazeux de référence gravimétrique (pesées B) encadrée par une double pesée d'une bouteille tare (pesées A).

Dans le cas de la pesée d'un réservoir, le même protocole est suivi en remplaçant la bouteille de gaz par le réservoir.

Des recherches ont permis de montrer que le comparateur de masse AX32004 commercialisé par la société METTLER-TOLEDO permettait de répondre à ces exigences. Par conséquent, le LNE s'est équipé de cet appareil en 2008. Grâce à cet instrument, des séquences de pesées peuvent être réalisées de manière automatique en évitant les manipulations contraignantes des bouteilles. La faible résolution (0,1 mg) de cet appareil devrait entraîner une diminution des incertitudes sur les masses de gaz injectées dans les bouteilles.

6.2. OBJECTIF

Cette étude décrit la mise en service du comparateur de masse, la détermination de ses caractéristiques métrologiques propres et sa mise en œuvre (adaptation) pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

6.3. PRESENTATION DU COMPAREUR DE MASSE AX32004

6.3.1. Généralités

Le comparateur de masse a été installé au LNE le 17 décembre 2008 par la société METTLER TOLEDO. Il est équipé d'un plateau tournant avec 4 postes de pesée indépendants, de 4 cloches de protection en aluminium, d'une série de poids commutables et d'un contrôleur de balance.

Il est également équipé d'un auto centrage : le plateau de pesage est de forme sphérique et amène automatiquement l'objet à peser en son centre.

Le plateau tournant peut être arrêté dans quatre positions différentes et amener ainsi les 4 postes au-dessus de la cellule de mesure et du plateau de pesage. Le plateau tournant est alors abaissé, l'emplacement situé au-dessus de la cellule de mesure est alors en position de pesée.



Figure 21 : Vue générale du comparateur de masse et du plateau de pesée

Les caractéristiques métrologiques données par le fabricant sont les suivantes :

- ✓ Portée : 32 kg
- ✓ Résolution : 0,1 mg
- ✓ Répétabilité : 0,2 mg
- ✓ Plage de comparaison : 250 g

Le comparateur permet donc d'obtenir une différence de masse entre deux objets de 32 kg maximum avec une résolution de 0,1 mg.

Cependant, cette différence de masse ne peut être obtenue que si les deux objets ont une masse située dans une même plage de 250 g.

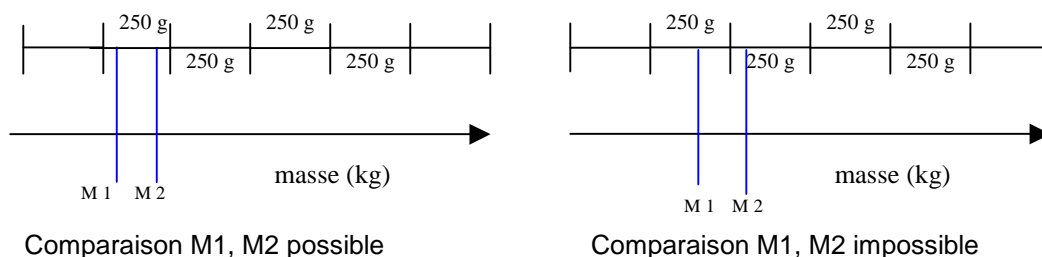


Figure 22 : Schématisation des plages de pesée du comparateur

La masse de deux bouteilles ou réservoirs pourra être comparée à condition que la masse totale des bouteilles soit située dans la même plage de pesée, sinon il sera nécessaire d'ajouter des étalons de masse connus sur les plateaux pour se ramener à cette plage de comparaison.

6.3.2. Description des cloches de protection

Le comparateur a été livré en 2008 avec 4 cloches de protection en aluminium dimensionnées pour permettre l'installation de 2 bouteilles et de 2 réservoirs.

Cependant, la manipulation des cloches de protection des bouteilles s'est vite avérée difficile et dangereuse pour l'opérateur, car il fallait lever la cloche au-dessus de la bouteille pour pouvoir accéder au plateau.

Un retour de ces difficultés a été fait auprès de la société METTLER qui a accepté de concevoir et de livrer de nouvelles cloches conçues à partir d'un cahier des charges défini par le LNE. Les nouvelles cloches ont été conçues avec une porte coulissante sur toute la hauteur afin de pouvoir déposer et reprendre une bouteille sans enlever la cloche du poste de pesée. Ces nouvelles cloches n'ont été livrées au LNE qu'en août 2009 et un joint a ensuite dû être rajouté au niveau des portes pour assurer l'étanchéité.



Figure 23 : Cloche de protection initiale (à gauche) et nouvelle cloche (à droite) livrée en août 2009

6.3.3. Description des plateaux et support de fixation

Un support en aluminium a été livré pour la pose des bouteilles et des réservoirs. Un système de fixation à 3 vis est utilisé pour maintenir les réservoirs en position horizontale afin de garantir les meilleures pesées possibles.



Figure 24 : Fixation des réservoirs en position de pesée

6.3.4. Description du système d'acquisition de température, de pression et d'humidité

Le comparateur est également équipé d'un système d'acquisition des conditions atmosphériques afin de calculer la densité de l'air. Il s'agit du Système Klimet A30 fourni par la société METEOLABOR : il est constitué d'un capteur de pression absolu pour la mesure de la pression atmosphérique, d'un hygromètre à condensation et de 4 sondes de température installées aux quatre emplacements de pesée du comparateur.

6.4. DEFINITION D'UN CYCLE DE PESEE DE TYPE « BORDA » ABBA

Il est nécessaire de connaître la masse nominale des objets positionnés sur les postes de pesées. Cette masse doit être saisie et validée sur le clavier afin que les poids de compensation du comparateur soient pris en charge.

Lors d'un cycle de pesée de type « Borda » ABBA, le processus de pesée est le suivant :

- ✓ Déplacement du plateau tournant en position haute pour positionner A au-dessus du plateau de pesage.
- ✓ Abaissement du plateau tournant pour mettre A en position de pesée
- ✓ Temps de stabilisation de 25 s
- ✓ Acquisition du résultat brut de pesée de A pendant 5 s
- ✓ Le plateau tournant est relevé
- ✓ Rotation du plateau tournant pour amener B en position de pesée
- ✓ Abaissement du plateau tournant pour mettre B en position de pesée
- ✓ Temps de stabilisation de 25 s
- ✓ Acquisition du résultat brut de pesée de B pendant 5 s
- ✓ Le plateau tournant est relevé
- ✓ Temps d'attente de 75 s
- ✓ Abaissement du plateau tournant pour mettre B en position de pesée
- ✓ Temps de stabilisation de 25 s
- ✓ Acquisition du résultat brut de pesée de B pendant 5 s
- ✓ Le plateau tournant est relevé
- ✓ Rotation du plateau tournant pour positionner A au-dessus du plateau de pesage
- ✓ Abaissement du plateau tournant pour mettre A en position de pesée
- ✓ Temps de stabilisation de 25 s
- ✓ Intégration pendant 5 s du résultat brut de la pesée de A

L'acquisition de la température, de la pression et de l'humidité relative est effectuée lors de chaque pesée de A ou de B.

A la fin du cycle ABBA, la différence de masse entre l'objet A et l'objet B est calculée à partir des quatre pesées brutes.

Le temps de stabilisation de 25 s et le temps d'intégration de 5 s ont été définis lors de l'installation par la société METTLER.

Un cycle de mesure ABBA dure environ 9 minutes.

6.5. APPLICATION AU PROTOCOLE DE PESEES POUR LA FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

6.5.1. Protocole de pesées

Les pesées réalisées avec des balances classiques lors de la fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique se déroulent en 3 étapes :

- ✓ Pesée de la bouteille sous vide destinée à accueillir le mélange gazeux,
- ✓ Pesée de la bouteille remplie avec le 1er constituant du mélange gazeux,
- ✓ Pesée de la bouteille remplie avec le gaz de complément.

Pour certains mélanges gazeux, le constituant du mélange gazeux est introduit dans la bouteille en utilisant un réservoir ; le protocole devient alors :

- ✓ Pesée de la bouteille destinée à accueillir le mélange gazeux sous vide et du réservoir sous vide,
- ✓ Pesée du réservoir rempli avec le constituant du mélange gazeux et introduction du contenu du réservoir dans la bouteille,
- ✓ Pesée de la bouteille remplie avec le gaz de complément.

Par soustraction, on obtient les masses de gaz de constituant et de gaz de complément, ce qui permet de déduire la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique.

En utilisant le comparateur de masse pour la fabrication d'un mélange gazeux binaire, le protocole de pesée devient le suivant :

- ✓ Détermination de la différence de masse (1) entre la bouteille sous vide et la bouteille tare et entre le réservoir sous vide et le réservoir tare (2) (si le mélange gazeux est réalisé en utilisant un réservoir),
- ✓ Détermination de la différence de masse (3) entre la bouteille remplie avec le constituant et la bouteille tare ou entre le réservoir rempli et le réservoir tare,
- ✓ Détermination de la différence de masse (4) entre la bouteille remplie avec le constituant et le gaz de complément et la bouteille tare.

Pour chaque étape, des étalons de masse connus peuvent être ajoutés à l'une ou l'autre des bouteilles afin que la différence de masse entre les deux soit dans la plage de 250 g de comparaison du comparateur.

Par soustraction (3) - (1) ou (2) et (4) - (3), on obtient la masse de chaque gaz injecté dans la bouteille.

La différence de masse obtenue suite aux doubles pesées ABBA effectuées au moyen du comparateur est un résultat brut qu'il est nécessaire de corriger pour tenir compte de différents facteurs influençant les pesées (poussée de l'air, extension de volume des bouteilles avec la pression...).

6.5.2. Détermination des équations mathématiques conduisant au calcul de la différence de masse corrigée

La comparaison ABBA s'effectue avec quatre pesées obtenues en plaçant successivement sur le plateau de pesée du comparateur, la bouteille tare et la bouteille destinée à contenir le mélange gazeux :

- ✓ la bouteille tare : indication T_1 du comparateur
- ✓ la bouteille du mélange gazeux : indication B_1 du comparateur
- ✓ la bouteille du mélange gazeux : indication B_2 du comparateur
- ✓ la bouteille tare : indication T_2 du comparateur

La bouteille tare et la bouteille du mélange gazeux peuvent être interverties.

Le résultat ΔX de la comparaison ABBA est donné par :

$$\Delta X = \frac{B_1 + B_2 - T_1 - T_2}{2} \quad (1)$$

La comparaison ABBA présente l'avantage de s'affranchir de la dérive éventuelle des indications du comparateur au cours des pesées.

Les équilibres de force réalisés au cours de cette double pesée ABBA conduisent à l'équation suivante :

$$B - T - a.(V_B - V_T) = (\Delta X - \delta) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) \quad (2)$$

Avec :

- ✓ B : la masse de la bouteille du mélange gazeux
- ✓ T : la masse de la bouteille tare
- ✓ a : la masse volumique de l'air au cours de la pesée
- ✓ V_B : le volume de la bouteille du mélange gazeux
- ✓ V_T : le volume de la bouteille tare
- ✓ ΔX : le résultat brut de la double pesée
- ✓ δ : l'erreur de justesse de la balance pour ΔX dans les conditions de pesée (a, r_e)
- ✓ r_e : la masse volumique de l'étalon de masse utilisé pour la détermination de δ

La différence de masse corrigée (B-T) va donc être fonction du volume des bouteilles et de la masse volumique de l'air au moment des pesées.

L'équation (2) peut également s'écrire sous la forme :

$$\Delta m = B - T = (\Delta X - \delta) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) + a.(V_B - V_T) \quad (3)$$

Cette équation ne s'applique que si aucun étalon de masse n'est ajouté lors de la comparaison. En cas d'ajout d'étalons de masse, l'équation (3) donnant la différence de masse corrigée devient :

$$\Delta m = (\Delta X - \delta) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) + a.V_B - a.V_T + E_T - E_{B+} \frac{a.E_B}{r_{E_B}} - \frac{a.E_T}{r_{E_T}} \quad (4)$$

Avec :

- ✓ Δm : la différence de masse corrigée
- ✓ ΔX : le résultat brut de la double pesée
- ✓ δ : l'erreur de justesse de la balance pour ΔX dans les conditions de pesée (a, r_e)
- ✓ a : la masse volumique de l'air au cours de la pesée
- ✓ r_e : la masse volumique de l'étalon de masse utilisé pour la détermination de δ
- ✓ V_B : le volume de la bouteille du mélange gazeux
- ✓ V_T : le volume de la bouteille tare
- ✓ E_T : la masse de l'étalon de masse ajouté à la bouteille tare
- ✓ E_B : la masse de l'étalon de masse ajouté à la bouteille du mélange gazeux

- ✓ r_{E_B} : la masse volumique des étalons de masse ajoutés à la bouteille du mélange gazeux
- ✓ r_{E_T} : la masse volumique des étalons de masse ajoutés à la bouteille tare

La bouteille tare et la bouteille du mélange gazeux sont positionnées sous deux cloches distinctes. La température pouvant être différente d'une cloche à l'autre, la masse volumique de l'air va être différente dans les deux cloches.

Les volumes des bouteilles étant très importants (15L pour une B10), cette différence de masse volumique entre les deux cloches peut entraîner une différence de masse non négligeable devant la faible résolution du comparateur (0,1 mg) . L'équation (4) devient alors:

$$\Delta m = (\Delta X - \delta) \left(1 - \frac{a}{r_e} \right) + a_B \cdot V_B - a_T \cdot V_T + E_T - E_{B+} \frac{a_B \cdot E_B}{r_{E_B}} - \frac{a_T \cdot E_T}{r_{E_T}} \quad (5)$$

Avec :

- ✓ a_B : la masse volumique de l'air sous la cloche de la bouteille du mélange gazeux
- ✓ a_V : masse volumique de l'air sous la cloche de la bouteille tare

L'équation (5) montre donc que la différence de masse corrigée B-T est fonction du volume des bouteilles, de la masse volumique de l'air de chaque position au moment des pesées, des étalons de masse éventuellement ajoutés et de leur masse volumique.

Toutes les masses corrigées seront calculées à partir des résultats bruts des pesées en utilisant cette équation (5).

6.5.3. Influence de la pression interne sur les volumes

Pour appliquer correctement l'équation (5), il est important de connaître les volumes des bouteilles et des réservoirs. En effet, le volume interne d'une bouteille ou d'un réservoir va s'accroître en fonction de la pression du gaz à l'intérieur : dans ces conditions, il est nécessaire de chiffrer cet accroissement.

6.5.3.1 Extension du volume d'une bouteille B10 en fonction de la pression

Des mesures ont été réalisées par le département "Dimensionnel" du LNE afin de connaître le volume des bouteilles sous différentes pressions et d'en déduire l'augmentation du volume en fonction de la pression.

Le diamètre d'une même bouteille de 10 L a été mesuré sous vide, à 75 bars et à 150 bars. Les résultats permettent d'en déduire un volume pour chaque pression et de tracer la courbe reliant le volume à la pression.

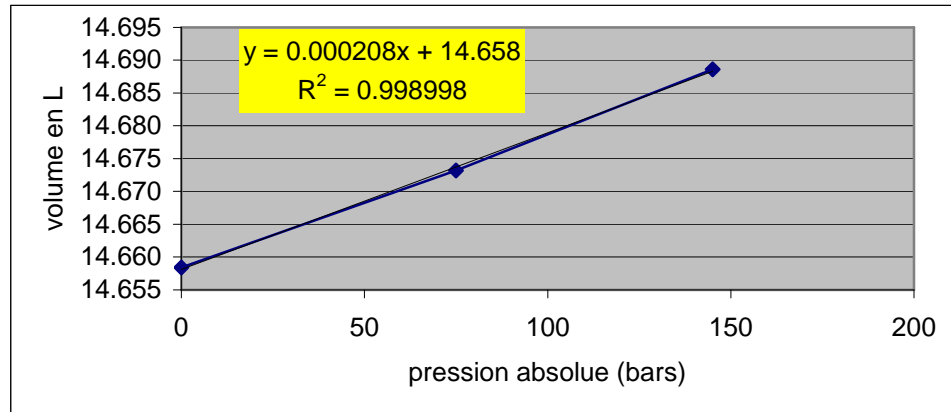


Figure 25 : Extension du volume d'une bouteille B10 en fonction de la pression

L'équation traduisant l'extension du volume d'une bouteille B10 en fonction de la pression est la suivante :

$$V(P) = 0,000208 \cdot P(\text{bar}) + \text{volume sous vide (l)} \quad (6)$$

A partir de la bibliographie, une vérification de l'ordre de grandeur obtenu a été effectuée. Les résultats publiés par le NPL (National Physical Laboratory) [1] donnent une valeur de 0,2 % à 120 bars.

En appliquant la formule d'extension de volume du LNE à une bouteille ayant un volume de 14,65 l soumise à une pression de 120 bar, l'équation (6) conduit à :

$$0,00208 \cdot 120 = 0,0025 \text{ L soit en relatif } \frac{0,0028}{14,65} = 0,17\%$$

L'équation (6) et les résultats publiés par le NPL conduisent à une extension de volume similaire : l'équation (6) peut donc être validée et sera appliquée pour déterminer l'augmentation de volume des bouteilles.

6.5.3.2 Extension du volume d'un réservoir de 300 ml en fonction de la pression

Les réservoirs utilisés pour la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques sont des réservoirs de volume initial 300 ml équipé d'une vanne d'arrêt à chaque extrémité.

La détermination du volume d'un réservoir sous 0,76 bars et 144 bars a été effectuée par pesée hydrostatique par le département "Masse - Masse volumique - Viscosimétrie" du LNE.

Les résultats obtenus permettent de déduire la courbe d'extension du volume d'un réservoir en fonction de la pression.

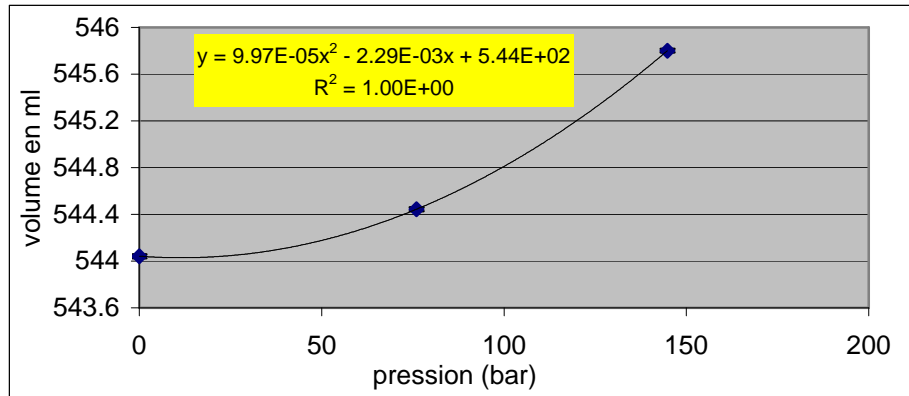


Figure 26 : Extension du volume d'un réservoir de 300 ml en fonction de la pression

L'équation traduisant l'extension du volume du réservoir en fonction de la pression est la suivante :

$$V(P) = 9,97 \cdot 10^{-5} x P^2 - 2,29 \cdot 10^{-3} x P + 5,44 \cdot 10^2 \quad (7)$$

6.6. RECEPTION METROLOGIQUE DU COMPARETEUR DE MASSE EN COLLABORATION AVEC LE DEPARTEMENT "MASSE - MASSE VOLUMIQUE – VISCOSIMETRIE" DU LNE

Dans un premier temps, il a été décidé de réaliser des essais en collaboration avec le département "Masse - Masse volumique – Viscosimétrie" du LNE, dont l'objectif est de s'assurer du bon fonctionnement du comparateur en s'affranchissant des problèmes liés à la géométrie des bouteilles et des réservoirs qui seront pesés lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Quatre étalons de masse de 20 kg issus du même acier référencé M2, M3, M4 et M6 sont utilisés pour réaliser 4 séries de comparaisons indépendantes. A la fin des séries, chaque étalon de masse aura occupé l'un des quatre postes possibles et aura été comparée 4 fois aux autres étalons de masse.

Les postes occupés par les étalons de masse sont indiqués sur le schéma suivant :

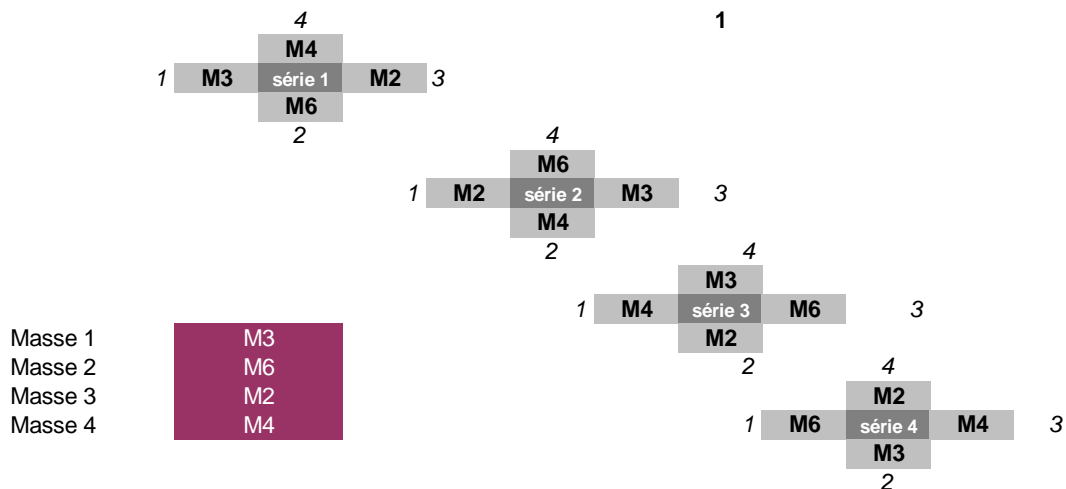


Figure 27 : Position des étalons de masse lors des 4 séries de comparaison.

Chaque comparaison consiste à réaliser 6 ABBA consécutifs : ces essais ont été réalisés durant une semaine.

Les moyennes et les écarts-types de chaque comparaison sont donnés dans le tableau ci-après.

1ère série			2ème série			3ème série			4ème série		
Etalon de masse	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Etalon de masse	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Etalon de masse	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)	Etalon de masse	Moyenne (mg)	Ecart-type (mg)
M3 / M6	3,74	0,14	M2 / M4	-34,64	0,16	M4 / M2	32,85	0,06	M6 / M3	-5,76	0,14
M3 / M2	34,06	0,18	M2 / M3	-35,04	0,12	M4 / M6	3,62	0,17	M6 / M4	-4,53	0,17
M3 / M4	1,43	0,11	M2 / M6	-29,39	0,12	M4 / M3	-0,41	0,08	M6 / M2	30,20	0,14
M2 / M4	-34,14	0,08	M3 / M6	4,48	0,10	M6 / M3	-5,34	0,11	M4 / M2	33,29	0,04
M2 / M6	-28,85	0,14	M3 / M4	1,35	0,19	M6 / M2	30,33	0,21	M4 / M3	-0,19	0,14
M6 / M4	-4,35	0,15	M4 / M6	3,76	0,16	M2 / M3	-35,03	0,11	M3 / M2	34,27	0,12

Tableau 20 : Résultats des séries de comparaisons de quatre étalons de masse

Les écarts-types des 6 ABBA consécutifs obtenus pour chaque couple d'étalons de masse sont toujours inférieurs à 0,2 mg, ce qui est excellent et conforme aux données fournies par le constructeur.

Les quatre résultats de comparaison sont obtenus par couple d'étalons de masse, les étalons de masse étant placés sur des postes différents ce qui permet de détecter un éventuel effet de poste qui entraînerait une erreur de justesse du comparateur de masse liée au poste occupé par l'étalon de masse.

L'ensemble des résultats obtenus pour chaque comparaison des étalons de masse deux à deux est présenté dans le tableau ci-après.

Etalon de masse	Différence de masse (mg)				Ecart-type (mg)
M2 / M4	-34,14	-34,64	-32,85	-33,29	0,81
M2 / M3	34,06	35,04	35,03	34,27	0,51
M2 / M6	-28,85	-29,39	-30,33	-30,20	0,70
M3 / M6	3,74	4,48	5,34	5,76	0,90
M3 / M4	1,43	1,35	0,41	0,19	0,64
M4 / M6	-4,35	-3,76	-3,62	-4,53	0,44

Tableau 21 : Synthèse des résultats des 4 séries de comparaisons des quatre étalons de masse deux à deux

Les écarts-types de reproductibilité des quatre comparaisons sont nettement plus élevés que les écarts-types de répétabilité. Dans un système idéal, l'ordre de grandeur devrait être le même, ce qui signifie qu'il y a des effets de poste sur le comparateur. En combinant l'ensemble des résultats, il est possible de chiffrer ces effets de poste.

Les résultats sont donnés pour les six combinaisons possibles dans le tableau ci-après.

EFFET DE POSTE			
Position	1ère détermination (mg)	2ème détermination (mg)	Moyenne (mg)
1 / 2	2,02	1,79	1,79
1 / 3	0,98	0,91	0,91
1 / 4	1,02	0,81	0,81
3 / 4	0,85	0,86	0,86
3 / 2	1,48	1,16	1,16
2 / 4	0,59	0,76	0,76

Tableau 22 : Effets de poste du comparateur

Selon l'emplacement des étalons de masse, un biais compris entre 0,8 et 1,8 mg peut être introduit sur le résultat de la comparaison de masse, ce qui est important au vu de la résolution du comparateur (0,1 mg). Ce biais peut être diminué en améliorant le réglage du parallélisme des 4 postes.

Concernant l'utilisation du comparateur lors de la fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique, il est recommandé d'utiliser des postes opposés (1/3 ou 2/4) pour le positionnement des objets à comparer. Le centre de gravité des bouteilles étant plus haut que celui des étalons de masse, les effets de poste risquent d'être amplifiés : de ce fait, le poste 2/4 sera utilisé pour les comparaisons de bouteilles et le poste 1/3 pour les comparaisons de réservoirs.

Toutefois, le calcul de la masse de gaz injectée dans une bouteille ou dans un réservoir s'effectuant par une soustraction de deux comparaisons, les effets de poste s'annuleront et n'entraîneront pas de biais sur la détermination de la masse de gaz réelle injectée dans la bouteille.

Ces essais effectués avec des étalons de masse ont permis de déterminer les performances du comparateur avec des objets idéaux, ce qui est une base pour la suite de l'étude et pour le suivi métrologique du comparateur de masse.

6.7. PREMIERES COMPARAISONS DE BOUTEILLES ET DE RESERVOIRS

Des essais préliminaires ont été effectués pour s'assurer du bon fonctionnement du comparateur.

L'objectif était :

- ✓ de déterminer une répétabilité des pesées et de la comparer à celle obtenue avec les étalons de masse,
- ✓ d'essayer de confirmer les effets de postes déterminés avec les étalons de masse,
- ✓ s'assurer de l'absence de dérive des résultats de comparaison.

6.7.1. Centrage

Pour pouvoir effectuer des comparaisons au moyen du comparateur, il est indispensable que les objets soit parfaitement centrés sur les postes.

Le protocole de centrage défini est décrit ci-dessous :

- ✓ Chaque bouteille est installée en la centrant du mieux possible visuellement.
- ✓ Le plateau tournant est ensuite abaissé en position de pesée puis relevé. Lors de la prise de la bouteille et de la dépose de la bouteille, il suffit d'observer les mouvements du plateau de pesage. La bouteille est centrée correctement lorsque le plateau de pesage ne bouge pas à la prise en charge.
- ✓ Un cycle de centrage automatique est démarré à partir du logiciel. Ce cycle consiste en 10 déposes sur le plateau de pesée du même poste afin d'ajuster de manière automatique le centrage effectué manuellement.

Le même mode opératoire est suivi pour le centrage des réservoirs.

6.7.2. Comparaison de bouteilles

L'objectif est d'obtenir de premiers résultats concernant le fonctionnement du comparateur et de chiffrer les effets de poste pour les bouteilles.

Deux bouteilles identiques sont remplies sous 1 bar d'azote pour effectuer ces premières comparaisons.

Après installation des bouteilles sur les postes de pesée 1 et 3, 30 ABBA consécutifs sont effectués. Les bouteilles sont ensuite inversées et un nouveau cycle de 30 ABBA est réalisé. Ainsi, 3 séries de comparaisons sont réalisées avec la bouteille tare soit sur le poste 1 soit sur le poste 3.

Les graphiques ci-après représentent l'évolution des 30 ABBA pour chaque série de comparaison.

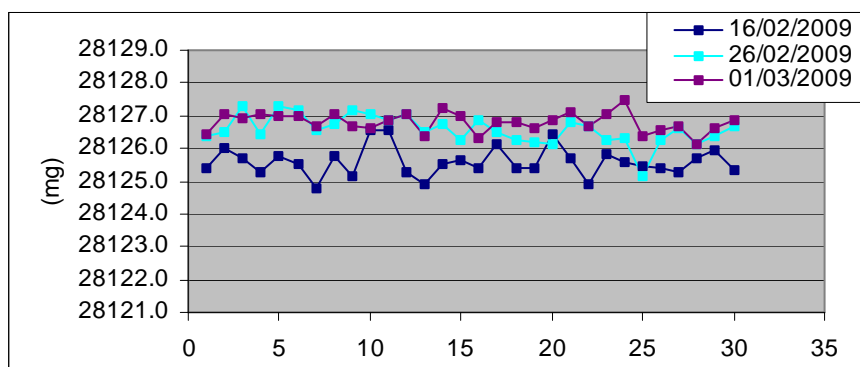


Figure 28 : Evolution des résultats de comparaison des deux bouteilles avec la bouteille tare sur le poste 1

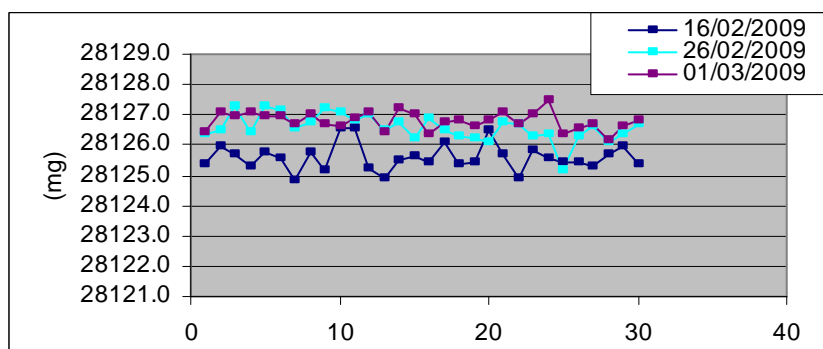


Figure 29 : Evolution des résultats de comparaison des deux bouteilles avec la bouteille tare sur le poste 3

Les moyennes et les écart-types des 30 ABBA sont donnés dans les tableaux ci-après pour chaque position.

	16/02/2009	26/02/2009	01/03/2009	Moyenne des 3 comparaisons	Ecart-type des 3 comparaisons
Δm moyen	28125,6	28126,6	28126,8	28126,3	0,64
Ecart-type	0,44	0,44	0,29		

Tableau 23 : Résultats de comparaison des bouteilles avec la bouteille tare sur le poste 1

	18/02/2009	25/02/2009	02/03/2009	Moyenne des 3 comparaisons	Ecart-type des 3 comparaisons
Δm moyen	28123,7	28124,0	28125,7	28124,4	1,06
Ecart-type	0,58	0,79	0,31		

Tableau 24 : Résultats de comparaison des bouteilles avec la bouteille tare sur le poste 3

Les écarts-types des 30 différences de masse sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec les étalons de masse, ce qui peut s'expliquer par le fait que les volumes sont plus importants et les centres de gravité plus hauts. Les écarts-types sont néanmoins inférieurs au milligramme, ce qui démontre le bon fonctionnement du comparateur.

Les résultats montrent également qu'il n'est pas constaté de dérive des différences de masse au cours des 30 pesées de chaque série.

L'effet de poste moyen observé est calculé à partir des résultats obtenus dans les deux configurations, soit :

$$\text{Effet de poste} = 28126,3 - 28124,4 = 1,9 \text{ mg}$$

L'effet de poste est légèrement supérieur à celui obtenu avec les étalons de masse, ce qui peut s'expliquer comme précédemment par le fait que le centre de gravité des bouteilles est plus haut.

Lors du processus de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, la bouteille tare restera positionner toujours sur le même poste : par conséquent, l'effet de poste constaté sera donc compensé lors de la soustraction entre la masse de la bouteille contenant le composé et celle de la bouteille sous vide.

Ces premiers résultats sont très prometteurs et montrent le bon fonctionnement du comparateur de masse pour les comparaisons de bouteilles de gaz.

6.7.3. Comparaison de réservoirs

L'objectif est d'obtenir des premiers résultats concernant le fonctionnement du comparateur et de chiffrer les effets de poste pour les réservoirs.

Deux réservoirs identiques sont remplis sous 1 bar d'azote pour effectuer ces premières comparaisons.

Après installation des réservoirs sur les postes de pesée 1 et 3, 30 ABBA consécutifs sont effectués. Les réservoirs sont ensuite inversés et un nouveau cycle de 30 ABBA est réalisé. Ainsi 2 séries de comparaisons sont réalisées avec le réservoir tare soit sur le poste 1 soit sur le poste 3.

Les graphiques ci-après représentent l'évolution des 30 ABBA pour chaque série de comparaison.

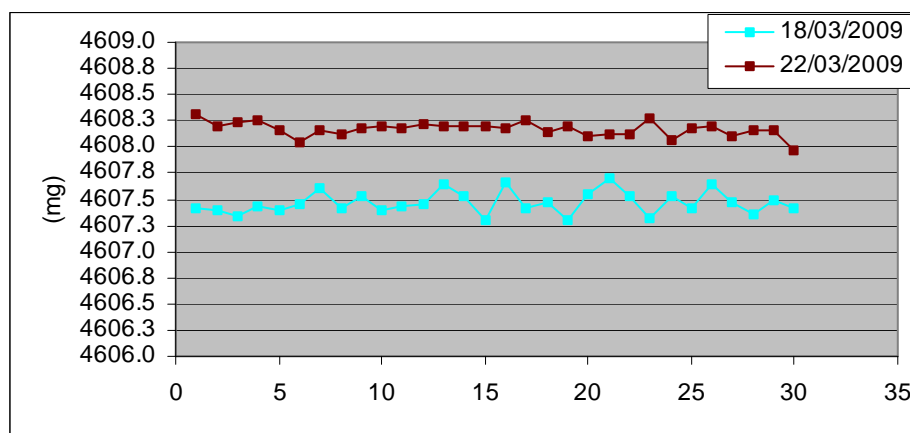


Figure 30 : Evolution des résultats de comparaison des deux réservoirs avec le réservoir tare sur le poste 1

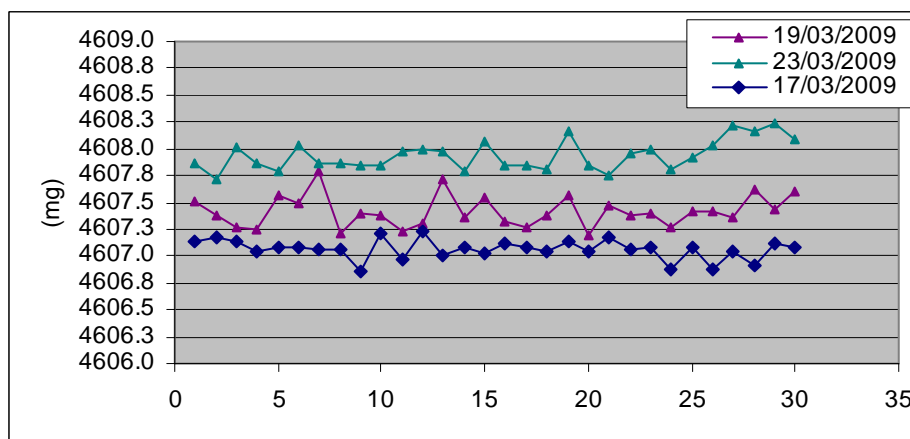


Figure 31 : Evolution des résultats de comparaison des deux réservoirs avec le réservoir tare sur le poste 3

Les moyennes et les écart-types des 30 différences de masse sont donnés dans les tableaux ci-après pour chaque position.

	18/03/2009	22/03/2009	Moyenne des 3 comparaisons	Ecart-type des 3 comparaisons
Δm moyen	4607,5	4608,2	4607,8	0,49
Ecart-type	0,11	0,07		

Tableau 25 : Résultats de comparaison des réservoirs avec le réservoir tare sur le poste 1

	17/03/2009	19/03/2009	23/03/2009	Moyenne des 3 comparaisons	Ecart-type des 3 comparaisons
Δm moyen	4607,1	4607,4	4607,9	4607,5	0,44
Ecart-type	0,09	0,15	0,14		

Tableau 26 : Résultats de comparaison des réservoirs avec le réservoir tare sur le poste 3

Les écarts-types des 30 différences de masse sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus avec les étalons de masse et meilleurs que ceux obtenus avec les bouteilles. Aucune dérive n'est constatée au cours des 30 pesées. Malgré la forme particulière des réservoirs, les résultats des pesées sont excellents.

L'effet de poste moyen observé est calculé à partir des résultats obtenus dans les deux configurations, soit :

$$\text{Effet de poste} = 4607,8 - 4607,5 = 0,3 \text{ mg}$$

Aucun effet de poste n'est constaté. La masse des réservoirs (environ 3 kg) étant plus faible que celle des bouteilles et des étalons de masse, le défaut de parallélisme des postes a moins d'influence sur le résultat des pesées.

6.7.4. Conclusion

Ces premiers essais de comparaisons de bouteilles et de réservoirs démontrent le bon fonctionnement du comparateur de masse.

Des essais de reproductibilité des comparaisons avec les bouteilles et les réservoirs ont donc pu être ensuite menés en se rapprochant au mieux du mode opératoire utilisé pour la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

6.8. DETERMINATION DE LA REPRODUCTIBILITE DU COMPARATEUR

Lors de l'utilisation du comparateur pour la détermination d'une masse de gaz dans le cadre de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, 3 configurations de pesées peuvent être rencontrées, à savoir :

- ✓ Comparaison bouteille / bouteille
- ✓ Comparaison bouteille / bouteille + étalon de masse
- ✓ Comparaison réservoir / réservoir

La reproductibilité du comparateur a donc été déterminée dans ces trois cas de figure.

6.8.1. Détermination de la reproductibilité du comparateur de masse lors de comparaisons de bouteilles sans étalon de masse

Lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, les comparaisons de bouteilles vont s'effectuer entre les postes 2 et 4.

La bouteille tare sera installée et centrée sur le poste 2 et ne sera pas déplacée ensuite.

La bouteille "test" sera placée sur le poste 4 : après pesée, elle sera enlevée de ce poste pour être remplie avec un gaz puis sera réinstallée ensuite sur ce même poste.

Cette procédure est simulée lors de l'essai de reproductibilité, ce qui conduit à ne pas déplacer la bouteille tare. En revanche, entre chaque cycle, la bouteille test est enlevée du poste, laissée à température ambiante du laboratoire pendant 2h pour simuler son remplissage puis réinstallée et centrée sur le poste.

Lors de chaque cycle, 10 ABBA sont réalisés afin de déterminer une moyenne de la différence de masse entre la bouteille tare et la bouteille test ainsi que l'écart-type associé.

Ce cycle est répété 10 fois durant une semaine. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-après.

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Moyenne (mg)	28177.5	28179.5	28179.5	28180.6	28180.9	28181.4	28179.3	28177.3	28179.1	28178.2
Ecart-type (mg)	0.92	0.51	0.33	0.34	0.21	0.67	0.24	0.28	0.60	0.54

Tableau 27 : Résultats des essais de reproductibilité bouteille/bouteille

Les écarts-types obtenus pour chaque cycle sont excellents et confirment les résultats précédents.

L'écart-type de reproductibilité du comparateur est estimé à partir des dix moyennes obtenues lors des comparaisons de bouteilles, d'où :

$$s_R(\text{bouteille sans étalon de masse}) = 1,4 \text{ mg}$$

6.8.2. Détermination de la reproductibilité du comparateur de masse lors de comparaisons de bouteilles avec étalon de masse

L'écart entre la bouteille test et la bouteille tare est d'environ 1500 g, ce qui correspond à environ 140 bars d'azote. Des étalons de masse de 1 kg et 0,5 kg sont ajoutés du côté de la bouteille tare pour compenser les différence de masse. Un soin particulier doit être pris pour le centrage de l'ensemble bouteille référence+ étalons de masse.



Figure 32 : Centrage de l'ensemble bouteille + étalons de masse sur le plateau de pesée

Entre chaque cycle, la bouteille test est enlevée, laissée à l'air libre pour simuler son remplissage. Les étalons de masse sont enlevés et positionnés différemment sur le poste et un nouveau centrage est effectué entre chaque cycle, qui permet de simuler le processus de pesée qui sera utilisé lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

A partir des valeurs des étalons de masse de compensation, il est calculé la différence de masse entre les bouteilles pour chaque cycle en utilisant la formule (5). Les résultats des dix cycles sont donnés ci-après.

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Moyenne (mg)	1349.4297	1349.4236	1349.4223	1349.4217	1349.4266	1349.4248	1349.4239	1349.4237	1349.4214	1349.4203
Ecart-type (mg)	0.36	0.83	0.78	0.49	0.43	0.64	0.76	0.52	0.82	0.79

Tableau 28 : Résultats des essais de reproductibilité bouteille test /bouteille tare + étalons de masse

Les écarts-types restent nettement inférieurs au mg malgré la présence d'étalons de masse avec la bouteille tare. L'écart-type de reproductibilité du comparateur est estimé à partir des dix moyennes obtenues lors des comparaisons, d'où :

$$s_R(\text{bouteille avec étalon de masse}) = 2,8 \text{ mg}$$

Cet écart-type est plus élevé que celui estimé pour les comparaisons directes bouteille/bouteille. Cela s'explique par le fait que le centrage est plus délicat avec les étalons de masse. Les masses étant déplacées, le centre de gravité de l'ensemble bouteille + étalon de masse est alors légèrement différent d'un cycle à l'autre.

6.8.3. Détermination de la reproductibilité du comparateur de masse lors de comparaisons de réservoirs

Les comparaisons de réservoirs s'effectuent sur les postes 1 et 3. La masse de gaz injectée étant généralement de quelques grammes, il ne sera pas nécessaire d'ajouter des étalons de masse.

Le réservoir tare est positionné et centré sur son support et ne sera plus déplacé de tout l'essai de reproductibilité. Le réservoir test est enlevé lors de chaque cycle et laissé à l'air libre 2 h avant d'être à nouveau installé et centré sur le poste.

Cette procédure permet de simuler le processus de pesée mis en œuvre lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Les résultats des 10 cycles sont donnés dans le tableau ci-après.

Cycle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Moyenne (mg)	-1624.9	-1625.1	-1625.0	-1625.0	-1624.7	-1624.7	-1624.7	-1625.0	-1624.5	-1624.3
Ecart-type (mg)	0.16	0.11	0.10	0.10	0.22	0.17	0.17	0.18	0.43	0.12

Tableau 29 : Résultats des essais de reproductibilité réservoir tare / réservoir test

Les écarts-types obtenus pour chaque cycle sont excellents et confirment les résultats précédemment obtenus avec les réservoirs.

L'écart-type de reproductibilité du comparateur est estimé à partir des dix moyennes obtenues lors des comparaisons des réservoirs, d'où :

$$s_R(\text{réservoir}) = 0,26 \text{ mg}$$

6.8.4. Conclusion

Les faibles écarts de reproductibilité obtenus dans les trois cas étudiés devraient permettre de diminuer de manière significative l'incertitude sur les masses de gaz injectées dans les bouteilles lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

6.9. EVALUATION DE LA JUSTESSE DU COMPAREUR

L'évaluation de la justesse du comparateur consiste à déterminer l'erreur de justesse sur la différence de masse calculée entre les deux bouteilles ou les deux réservoirs.

La justesse du comparateur a été étudiée sur une plage de 100 g d'écart entre les bouteilles et 20 g entre les réservoirs.

6.9.1. Evaluation de l'erreur de justesse avec les bouteilles

Le protocole est le suivant :

- ✓ Remplissage de la bouteille test pour que la différence de masse corresponde à la masse (m) pour laquelle la justesse sera évaluée.
- ✓ Détermination de la différence de masse entre les deux bouteilles (1).
- ✓ Ajout d'un étalon de masse (m) à la bouteille tare.
- ✓ Détermination de la différence de masse entre la bouteille test et la bouteille tare + étalon de masse (2).

Les différences de masse corrigées entre les deux bouteilles sont calculées en utilisant l'équation (5).

Ce cycle est effectué deux fois pour avoir deux valeurs avec et sans étalon de masse. Chaque cycle est constitué de 10 doubles pesées ABBA.

L'erreur de justesse est obtenue en effectuant la soustraction (2 moyen)-(1 moyen).

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après.

Bouteille de masse nominale 16 kg						
	Mesure 1 sans étalon de masse (mg)	Mesure 1 avec étalon de masse (mg)	Mesure 2 sans étalon de masse (mg)	Mesure 2 avec étalon de masse (mg)	Erreur de justesse (mg)	Différence de masse testée (g)
Moyenne (mg)	101169,9	101169,3	101169,5	101169,2	-0,09	100
Ecart-type (mg)	0,43	0,51	0,45	0,32		
Moyenne (mg)	50104,5	50105,3	50104,9	50104,2	0,77	50
Ecart-type (mg)	0,24	0,57	0,51	0,56		
Moyenne (mg)	20196,8	20197,1	20199,1	20200,2	-0,37	20
Ecart-type (mg)	0,70	0,50	0,70	0,60		
Moyenne (mg)	9999,3	9999,3	9999,8	9999,0	0,39	10
Ecart-type (mg)	0,66	0,59	0,34	0,22		

Tableau 30 : Estimation de l'erreur de justesse pour la pesée des bouteilles

Au vu de ces résultats et de la reproductibilité du comparateur de masse, aucune erreur de justesse n'est mise en évidence concernant les comparaisons de bouteille.

Le comparateur peut donc être utilisé pour les comparaisons de bouteilles ayant des différences de masse comprises entre 0 et 100 g sans appliquer de correction de justesse.

Il sera néanmoins nécessaire d'estimer cette erreur de justesse une fois par an à la masse de 100 g pour s'assurer de l'absence de dérive du comparateur.

6.9.2. Evaluation de l'erreur de justesse avec les réservoirs

Le protocole est le suivant :

- ✓ Remplissage du réservoir test pour que la différence de masse corresponde à la masse (m) pour laquelle la justesse sera évaluée.
- ✓ Détermination de la différence de masse entre les deux réservoirs (1).
- ✓ Ajout d'un étalon de masse (m) au réservoir tare
- ✓ Détermination de la différence de masse entre le réservoir test et le réservoir tare + l'étalon de masse (2)

Les différences de masse corrigées entre les deux réservoirs sont calculées en utilisant l'équation (5).

Ce cycle est effectué deux fois pour avoir deux valeurs avec et sans étalon de masse. Chaque cycle est constitué de 10 doubles pesées ABBA.

L'erreur de justesse est obtenue en effectuant la soustraction (2 moyen)-(1 moyen).

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-après.

Bouteille de masse nominale 16 kg						
	Mesure 1 sans étalon de masse (mg)	Mesure 1 avec étalon de masse (mg)	Mesure 2 sans étalon de masse (mg)	Mesure 2 avec étalon de masse (mg)	Erreur de justesse (mg)	Différence de masse testée (g)
Moyenne (mg)	19539,45	19539,92	19540,19	19540,498	0,08	20
Ecart-type (mg)	0,35	0,14	0,29	0,18		
Moyenne (mg)	10008,82	10008,86	10009,40	10009,288	0,08	10
Ecart-type (mg)	0,25	0,32	0,21	0,25		
Moyenne (mg)	5079,93	5078,92	5079,32	5079,460	-0,57	5
Ecart-type (mg)	0,33	0,23	0,22	0,15		
Moyenne (mg)	2006,26	2006,47	2006,52	2006,489	0,12	2
Ecart-type (mg)	0,10	0,30	0,19	0,25		

Tableau 31 : Estimation de l'erreur de justesse pour la pesée des réservoirs

Au vu de ces résultats et de la reproductibilité du comparateur de masse, aucune erreur de justesse n'est mise en évidence concernant les comparaisons de réservoirs.

Le comparateur peut donc être utilisé pour les comparaisons de réservoirs ayant des différences de masse comprises entre 0 et 20 g sans appliquer de correction de justesse.

Il sera néanmoins nécessaire d'estimer cette erreur de justesse une fois par an à la masse de 20 g pour s'assurer de l'absence de dérive du comparateur.

6.10. FABRICATION D'UN MELANGE GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUE AU MOYEN DU COMPARATEUR DE MASSE

6.10.1. Fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique sans mise en œuvre d'un réservoir

Un premier mélange gazeux est réalisé en effectuant les pesées d'une part avec le comparateur de masse et d'autre part, avec une balance classique de résolution 2 mg, ce qui permet de comparer les masses de gaz injectées.

Il s'agit d'un mélange gazeux de BTEX à 370 nmol/mol dans l'azote préparé par dilution d'un mélange gazeux mère en bouteille à 8 µmol/mol. La fabrication du mélange gazeux consiste à introduire 125 g du mélange gazeux de BTEX dans la bouteille et à compléter avec de l'azote.

Le protocole utilisé pour la fabrication du mélange gazeux est le suivant :

- ✓ Mise sous vide de la bouteille destinée à contenir le mélange gazeux,
- ✓ Pesée de la bouteille sous vide sur la balance classique,
- ✓ Installation de la bouteille destinée à contenir le mélange gazeux sur le comparateur pour une comparaison avec une bouteille tare,
- ✓ Remplissage avec le constituant et attente du retour à la température ambiante,
- ✓ Pesée de la bouteille avec le premier constituant sur la balance classique,
- ✓ Installation de la bouteille sur le comparateur pour une comparaison avec la bouteille tare et un étalon de masse de 100 g,
- ✓ Remplissage de la bouteille en azote à 135 bars et attente du retour à la température ambiante,
- ✓ Pesée de la bouteille remplie sur la balance classique,
- ✓ Installation de la bouteille remplie sur le comparateur pour une comparaison avec la bouteille tare et un étalon de masse de 1600 g.

Cinq double pesées consécutives sont effectuées pour déterminer la différence de masse sur le comparateur.

Les résultats des trois comparaisons effectuées lors de la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique sont donnés dans les tableaux ci-après.

	Référence	Identifiant	Type	Volume (l)	Pression (bar)	Volume (l)
Bouteille tare	Tare	Bref	B10	14,65	2,2	14,6505
Bouteille du mélange gazeux	Bouteille	1023164	B10	14,65	0	14,6500

Δm brut (mg)	Densité de l'air (Tare- P2) (g/l)	Densité de l'air (Bouteille- P4) (g/l)	$a_T \cdot V_T$ (mg)	$a_B \cdot V_B$ (mg)	$(E_T \cdot a_T)/8000$ (mg)	$(E_B \cdot a_B)/8000$ (mg)	Δm corrigé (mg)
11621,49	1,18514	1,18517	17362,8	17362,7	0,0	0,0	11619,6
11621,2	1,18517	1,18520	17363,3	17363,2	0,0	0,0	11619,4
11622,23	1,18506	1,18511	17361,7	17361,9	0,0	0,0	11620,8
11622,38	1,18491	1,18495	17359,5	17359,6	0,0	0,0	11620,7
11620,73	1,18490	1,18496	17359,4	17359,7	0,0	0,0	11619,3

$\overline{\Delta m}_1$ (mg)	11619,96
Ecart-type (mg)	0,73

Tableau 32 : Résultats de la comparaison sous vide (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique sans réservoir)

	Code	Identifiant	Type	Volume (l)	Pression (bar)	Volume (l)
Bouteille tare	Tare	Bref	B10	14,65	2,2	14,6505
Bouteille du mélange gazeux	Bouteille	1023164	B10	14,65	10,7	14,6522

Bouteille tare		
	Valeur (g)	U (k=2)
MAS 013	99,99993	$5,00 \cdot 10^{-5}$
Etalons	99,99993	$5,00 \cdot 10^{-5}$

Δm brut (mg)	Densité de l'air (Tare- P2) (g/l)	Densité de l'air (Bouteille- P4) (g/l)	$a_T \cdot V_T$ (mg)	$a_B \cdot V_B$ (mg)	$(E_T \cdot a_T)/8000$ (mg)	$(E_B \cdot a_B)/8000$ (mg)	Δm corrigé (mg)
35607,7	1,18409	1,18404	17347,5	17348,9	14,8	0,0	135588,9
35606,6	1,18412	1,18403	17347,8	17348,6	14,8	0,0	135587,3
35606,7	1,18395	1,18388	17345,4	17346,5	14,8	0,0	135587,7
35606,0	1,18382	1,18373	17343,5	17344,2	14,8	0,0	135586,6
35606,1	1,18378	1,18378	17342,9	17345,0	14,8	0,0	135588,1

$\overline{\Delta m}_2$ (mg)	135587,71
Ecart-type (mg)	0,85

Tableau 33 : Résultats de la comparaison avec le constituant (BTX) (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique sans réservoir)

	Code	Identifiant	Type	Volume (l)	Pression (bar)	Volume (l)
Bouteille tare	Tare	Bref	B10	14,65	2,2	14,6505
Bouteille du mélange gazeux	Bouteille	1023164	B10	14,65	133,9	14,6779

	Bouteille tare	
	Valeur (g)	U (k=2)
MAS 013	999,9999	$5,00 \cdot 10^{-4}$
MAS 016	499,99974	$2,50 \cdot 10^{-4}$
MAS 017	99,99993	$5,00 \cdot 10^{-5}$
Etalons	1599,99957	$5,61 \cdot 10^{-4}$

Δm brut (mg)	Densité de l'air (Tare-P2) (g/l)	Densité de l'air (Bouteille-P4) (g/l)	$a_T \cdot V_T$ (mg)	$a_B \cdot V_B$ (mg)	$(E_T \cdot a_T)/8000$ (mg)	$(E_B \cdot a_B)/8000$ (mg)	Δm corrigé (mg)
-38806,5	1,18193	1,18197	17315,8	17348,8	236,4	0,0	1560995,5
-38807,8	1,18194	1,18205	17316,0	17349,9	236,4	0,0	1560995,0
-38807,3	1,18205	1,18215	17317,5	17351,4	236,4	0,0	1560995,5
-38806,4	1,18226	1,18232	17320,6	17354,0	236,5	0,0	1560995,8
-38806,8	1,18235	1,18244	17322,0	17355,7	236,5	0,0	1560995,7

$\overline{\Delta m}_3$ (mg)	1560995,49
Ecart-type (mg)	0,30

Tableau 34 : Résultats de la comparaison avec le constituant (BTX) et le gaz complémentaire (azote) (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique sans réservoir)

Les masses de gaz introduites dans la bouteille peuvent être calculées à partir des trois différences de masse obtenues.

$$\text{Masse de BTEX} = \overline{\Delta m}_2 - \overline{\Delta m}_1 = 135587,71 - 11619,96 = 123967,8 \text{ mg}$$

$$\text{Masse d'azote} = \overline{\Delta m}_3 - \overline{\Delta m}_2 = 1560995,49 - 135587,71 = 1425407,8 \text{ mg}$$

Les masses corrigées obtenues avec le comparateur de masse et avec les balances classiques sont données dans le tableau ci-après.

	Comparateur	Balance classique	Ecart relatif
Masse corrigée BTEX (g)	123,9678	124,00 ± 0,13	0,02%
Masse azote (g)	1425,4078	1425,38 ± 0,29	-0,02%

Tableau 35 : Comparaison des masses corrigées obtenues avec le comparateur et la balance classique (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique sans réservoir)

Les écarts obtenus entre les pesées effectuées avec le comparateur de masse et avec les balances classiques sont très faibles, ce qui permet de valider le protocole utilisé pour les pesées avec le comparateur de masse.

6.10.2. Fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique avec mise en œuvre d'un réservoir

Un mélange gazeux est réalisé en utilisant un réservoir pour injecter le constituant du mélange gazeux dans la bouteille.

Les pesées sont effectuées d'une part, avec le comparateur de masse et d'autre part, avec une balance classique de résolution 2 mg pour la bouteille et 0,1 mg pour le réservoir, ce qui permet de comparer les masses de gaz injectées.

Il s'agit d'un mélange gazeux d'argon à 1 %mol/mol dans l'hélium préparé à partir de composés purs. La fabrication du mélange gazeux consiste à introduire 22 g d'argon dans le réservoir, à l'injecter dans la bouteille avant de compléter avec de l'hélium.

Le protocole utilisé pour la fabrication du mélange gazeux est le suivant :

- ✓ Mise sous vide du réservoir et de la bouteille destinée à contenir le mélange gazeux,
- ✓ Pesée de la bouteille sous vide sur la balance classique,
- ✓ Installation de la bouteille sous vide sur le comparateur pour une comparaison avec une bouteille tare,
- ✓ Pesée du réservoir sous vide sur la balance classique,
- ✓ Installation du réservoir sous vide sur le comparateur pour une comparaison avec un réservoir tare,
- ✓ Remplissage du réservoir avec le constituant et attente du retour à la température ambiante,
- ✓ Pesée du réservoir avec le constituant sur la balance classique,
- ✓ Installation du réservoir avec le constituant sur le comparateur pour une comparaison du réservoir rempli avec un réservoir tare,
- ✓ Injection du contenu du réservoir dans la bouteille et remplissage de la bouteille à 130 bars environ,
- ✓ Pesée de la bouteille remplie sur la balance classique après retour à température ambiante,
- ✓ Installation de la bouteille remplie sur le comparateur pour une comparaison avec la bouteille tare et un étalon de masse de 250 g.

Cinq double pesées consécutives sont effectuées pour déterminer les différences de masse sur le comparateur.

Les résultats des quatre comparaisons effectuées lors de la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique sont donnés dans les tableaux ci-après.

	Référence	Identifiant	Type	Volume (ml)	Pression (bar)	Volume (ml)
Réservoir tare	Tare	res 13	300 ml	544	1	544,00
Réservoir avec le constituant	Réservoir	res 12	300 ml	544	0	544,00

Δm brut (mg)	Densité de l'air (Tare- P1) (g/l)	Densité de l'air (Réservoir- P3) (g/l)	$a_T \cdot V_T$ (mg)	$a_R \cdot V_R$ (mg)	$(E_T \cdot a_T)/8000$ (mg)	$(E_R \cdot a_R)/8000$ (mg)	Δm corrigé (mg)
-2032,7	1,18593	1,18592	645,1	645,1	0,0	0,0	-2032,4
-2032,4	1,18589	1,18590	645,1	645,1	0,0	0,0	-2032,1
-2032,4	1,18574	1,18576	645,0	645,1	0,0	0,0	-2032,1
-2031,8	1,18568	1,18578	645,0	645,1	0,0	0,0	-2031,5
-2031,9	1,18578	1,18589	645,1	645,1	0,0	0,0	-2031,5

$\overline{\Delta m}_1$ (mg)	-2031,89
Ecart-type (mg)	0,38

Tableau 36 : Résultats de la comparaison sous vide (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique avec réservoir)

	Référence	Identifiant	Type	Volume (ml)	Pression (bar)	Volume (ml)
Réservoir tare	Tare	res 13	300 ml	544	1	544,00
Réservoir avec le constituant	Réservoir	res 12	300 ml	544	43,8	544,09

Δm brut (mg)	Densité de l'air (Tare- P1) (g/l)	Densité de l'air (Réservoir- P3) (g/l)	$a_T \cdot V_T$ (mg)	$a_R \cdot V_R$ (mg)	$(E_T \cdot a_T)/8000$ (mg)	$(E_R \cdot a_R)/8000$ (mg)	Δm corrigé (mg)
19677,3	1,18564	1,18566	645,0	645,1	0,0	0,0	19674,5
19676,9	1,18564	1,18568	645,0	645,1	0,0	0,0	19674,1
19677,1	1,18578	1,18584	645,1	645,2	0,0	0,0	19674,4
19677,4	1,18611	1,18619	645,2	645,4	0,0	0,0	19674,6
19677,6	1,18648	1,18659	645,4	645,6	0,0	0,0	19674,8

$\overline{\Delta m}_2$ (mg)	19674,48
Ecart-type (mg)	0,26

Tableau 37 : Résultats de la comparaison des réservoirs remplis (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique avec réservoir)

	Référence	Identifiant	Type	Volume (l)	Pression (bar)	Volume (l)
Bouteille tare	Tare	Bref	B10	14,65	2,2	14,6505
Bouteille du mélange gazeux	Réservoir	1023158	B10	14,65	0	14,6500

Δm brut (mg)	Densité de l'air (Tare- P2) (g/l)	Densité de l'air (Bouteille- P4) (g/l)	$a_T \cdot V_T$ (mg)	$a_B \cdot V_B$ (mg)	$(E_T \cdot a_T)/8000$ (mg)	$(E_B \cdot a_B)/8000$ (mg)	Δm corrigé (mg)
-9897,78	1,18616	1,18589	17377,9	17373,3	0,0	0,0	-9900,8
-9898,49	1,18625	1,18598	17379,1	17374,6	0,0	0,0	-9901,5
-9898,37	1,18618	1,18597	17378,1	17374,4	0,0	0,0	-9900,6
-9898,52	1,18597	1,18577	17374,9	17371,5	0,0	0,0	-9900,5
-9898,51	1,18600	1,18581	17375,4	17372,0	0,0	0,0	-9900,4

$\overline{\Delta m}_3$ (mg)	-9900,75
Ecart-type (mg)	0,43

Tableau 38 : Résultats de la comparaison des bouteilles sous vide (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique avec réservoir)

	Référence	Identifiant	Type	Volume (l)	Pression (bar)	Volume (l)
Bouteille tare	Tare	Bref	B10	14,65	2,2	14,6505
Bouteille du mélange gazeux	Réservoir	1023158	B10	14,65	113,1	14,6735

Bouteille tare		
	Valeur (g)	U (k=2)
MAS 014	199,99992	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Etalons	199,99992	$1,00 \cdot 10^{-4}$

Δm brut (mg)	Densité de l'air (Tare- P2) (g/l)	Densité de l'air (Bouteille- P4) (g/l)	$a_T \cdot V_T$ (mg)	$a_B \cdot V_B$ (mg)	$(E_T \cdot a_T)/8000$ (mg)	$(E_B \cdot a_B)/8000$ (mg)	Δm corrigé (mg)
-2618,58	1,18234	1,18223	17321,9	17347,5	29,6	0,0	197377,8
-2618,31	1,18227	1,18218	17320,8	17346,8	29,6	0,0	197378,4
-2619,2	1,18220	1,18215	17319,8	17346,2	29,6	0,0	197378,0
-2618,17	1,18221	1,18215	17320,0	17346,3	29,6	0,0	197379,0
-2619,41	1,18223	1,18220	17320,2	17347,0	29,6	0,0	197378,2

$\overline{\Delta m}_4$ (mg)	197378,26
Ecart-type (mg)	0,45

Tableau 39 : Résultats de la comparaison avec la bouteille remplie (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique avec réservoir)

Les masses de gaz introduites dans la bouteille peuvent être calculées à partir des quatre différences de masse obtenues.

$$\text{Masse d'argon} = \overline{\Delta m}_2 - \overline{\Delta m}_1 = 19674,48 - (-2031,89) = 21706,37 \text{ mg}$$

$$\begin{aligned} \text{Masse de N}_2 &= \overline{\Delta m}_4 - \overline{\Delta m}_3 - \text{masse d'argon} = 197378,26 - (-9900,75) - 21706,37 \\ &= 185572,63 \text{ mg} \end{aligned}$$

Les masses corrigées obtenues avec le comparateur de masse et avec les balances classiques sont données dans le tableau ci-après.

	Comparateur	Balance classique	Ecart relatif
Masse d'argon (g)	21,70637	21,7041 ± 0,0013	-0,01%
Masse d'hélium (g)	185,5726	185,51 ± 0,25	-0,25%

Tableau 40 : Comparaison des masses corrigées obtenues avec le comparateur et la balance classique (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique avec réservoir)

L'écart obtenu entre les pesées effectuées avec le comparateur de masse et avec les balances classiques pour l'argon est très faible, ce qui valide le fonctionnement du comparateur pour les pesées réalisées avec le réservoir.

Par contre, l'écart obtenu pour la masse d'hélium est plus important.

Dans les procédures utilisées pour les pesées avec la balance classique, il n'est pas fait de correction due à l'extension du volume de la bouteille en fonction de la pression, car il a été démontré que cette correction était négligeable lorsque la matrice est de l'azote au vu de la résolution des balances. Or, le mélange gazeux est ici fabriqué dans une matrice hélium. La masse pour la même pression est donc beaucoup plus faible et l'erreur provenant de l'augmentation de volume du cylindre n'est plus négligeable. La correction a donc été effectuée et une nouvelle masse d'hélium a été calculée.

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

	Comparateur	Balance classique	Ecart relatif
Masse d'argon (g)	21,70637	21,7041 ± 0,0013	-0,01%
Masse d'hélium (g)	185,5726	185,55 ± 0,25	-0,12%

Tableau 41 : Comparaison des masses corrigées obtenues avec le comparateur et la balance classique après correction de la masse d'hélium (fabrication d'un mélange gazeux de référence gravimétrique avec réservoir)

La prise en compte de l'extension du volume de la bouteille en fonction de la pression pour les pesées effectuées avec les balances classiques a permis de diminuer de moitié l'écart entre les pesées réalisées avec le comparateur de masse et celles réalisées avec des balances classiques.

Au vu des incertitudes associées aux pesées effectuées avec la balance classique, cet écart n'est pas significatif.

Le protocole utilisé pour déterminer les masses de gaz au moyen du comparateur est donc validé pour les réservoirs et les bouteilles.

6.11. CONCLUSION

L'étude menée en 2009 sur le comparateur de masse a permis de déterminer ses caractéristiques métrologiques.

Les résultats montrent que cet appareil est juste, répétable et reproductible dans le temps comme annoncé par le fabricant : les valeurs de ces paramètres sont en adéquation avec celles exigées par le LNE pour la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

D'après les résultats obtenus, les incertitudes sur les masses de gaz déterminées au moyen du comparateur de masse auront pour composantes majoritaires les volumes des réservoirs et des bouteilles.

Les principales améliorations apportées par le comparateur sont les suivantes :

- ✓ Réduire au maximum les incertitudes liées au matériel utilisé pour réaliser les pesées.
- ✓ Eviter de nombreuses manipulations de bouteilles pesant plus de 15 kg par les opérateurs.
- ✓ Gagner des étapes lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques. Grâce au comparateur, des masses plus faibles de gaz vont pouvoir être déterminées avec une incertitude suffisante et permettre ainsi de fabriquer des mélanges gazeux de référence gravimétriques en une seule étape au lieu de deux.

Le comparateur ayant été évalué, les procédures de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques vont être modifiées afin de respecter au mieux les recommandations de la norme NF EN ISO 6142.

6.12. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Sources of uncertainty in the gravimetric preparation of binary gas standard on twin-pan balance, MJT Milton, PE Holland, AJ Davenport, C Brookes and PT Woods, NPL Report COEM 60 (2000)

7. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2009

Métrologie - Assurance qualité

Programme permanent

MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE

Responsable de l'étude : LNE

1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est d'assurer un bon niveau de performances métrologiques pour l'ensemble des étalons de référence nationaux (SO₂, NO, NO₂, CO, O₃, COV) utilisés pour effectuer le raccordement des étalons des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA).

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

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 : ceci ressort des sondages, des congrès, des manifestations... organisés sur les problèmes d'environnement aux niveaux national et international, ainsi que des recommandations de la nouvelle directive européenne unifiée relative à la qualité de l'air ambiant.

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. Cette qualité des mesures peut être garantie de façon pérenne en mettant en œuvre les principes de base développés 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 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, COV toxiques et BTX (benzène, toluène et o-xylène), 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 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 LNE a mis en place des étalons de référence pour l'ozone qui sont des photomètres de référence provenant du NIST, utilisés pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2009

3.1. ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

3.1.1. Maintien

Pour 2009, dans le cadre du maintien des étalons de référence, le LNE propose de :

- ✓ Continuer à préparer et à valider des mélanges gazeux de référence gravimétriques pour des composés tels que le NO, le CO, les BTX (benzène, toluène et o-xylène) et les COV toxiques pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux des AASQA,
- ✓ Continuer à analyser les impuretés majeures dans les composés purs (NO, air, azote...) utilisés pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- ✓ Continuer à maintenir la rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, ce qui comprend l'étalonnage des matériels mis en œuvre lors de la préparation de ces mélanges gazeux (Etalonnage des capteurs de pression, des capteurs de température, des masses étalons...) et la réalisation de maintenances périodiques des matériels (ex : maintenance des pompes à vide...),
- ✓ Réaliser des comparaisons bilatérales annuelles avec le Laboratoire National de Métrologie anglais (NPL) pour NO/NOx, CO et BTX afin de s'assurer de la cohérence des étalons de référence du LNE par rapport aux étalons des autres pays (il est à noter que des comparaisons sont déjà organisées aux niveaux européen et international entre les Laboratoires Nationaux de Métrologie, mais à des fréquences relativement longues qui peuvent être de l'ordre de la décennie).

3.1.2. Amélioration et développement

Pour 2009, dans le cadre de l'amélioration et du développement de mélanges gazeux de référence gravimétriques, le LNE propose de :

- ✓ Procéder à la mise en place du comparateur de masse livré fin 2008 et permettant d'effectuer automatiquement les pesées des bouteilles de gaz lors de la fabrication des mélanges gazeux, ceci dans le but de pouvoir diminuer le temps de fabrication de ces mélanges gazeux et d'améliorer la qualité de réalisation (Récupération automatique des données, amélioration de la justesse et du niveau d'incertitudes, moins de manutention des bouteilles, meilleure conformité à la norme internationale ISO 6142...);
 - Réaliser une optimisation du comparateur de masse (évaluation des temps de stabilité de pesée, des temps d'intégration des données brutes de pesée...),
 - Réaliser une qualification du comparateur de masse : détermination des caractéristiques métrologiques (évaluation des écarts-types de répétabilité et de reproductibilité de pesée des bouteilles de gaz et des réservoirs),
 - Modifier la procédure de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.
- ✓ Terminer le développement d'étalons de référence pour le p-xylène, le m-xylène et l'éthyl-benzène qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques, de finaliser la méthode analytique de titrage des mélanges gazeux commerciaux (étalons de transfert) utilisés par les AASQA pour étalonner ensuite leurs chromatographes sur site et de rédiger les procédures et les fonds de calcul;
- ✓ Développer des étalons de référence pour le formaldéhyde (étude prévue sur ans) ; l'année 2009 sera consacrée à la mise au point de la méthode analytique avec un système de perméation, tandis que l'année 2010 sera dédiée à la fabrication de mélanges gazeux de référence de formaldéhyde par voie gravimétrique.

3.2. ETALONS DE REFERENCE GENERES PAR PERMEATION

Pour 2009, dans le cadre du maintien des étalons de référence, le LNE propose de :

- ✓ Continuer à réaliser la pesée mensuelle des tubes à perméation pour déterminer leur débit de perméation,
- ✓ Continuer à vérifier de façon hebdomadaire le bon fonctionnement des tubes à perméation de SO₂ en les comparant entre eux (Tubes classiques pesés tous les mois ou tube de la balance à suspension électromagnétique),
- ✓ Réaliser des comparaisons bilatérales annuelles avec le Laboratoire National de Métrologie anglais (NPL) pour SO₂ et NO₂ afin de s'assurer de la cohérence des étalons de référence du LNE par rapport aux étalons des autres pays (il est à noter que des comparaisons sont déjà organisées aux niveaux européen et international entre les Laboratoires Nationaux de Métrologie, mais à des fréquences relativement longues qui peuvent être de l'ordre de la décennie).

3.3. ETALONS DE REFERENCE O₃

Pour 2009, le LNE propose de :

- ✓ Continuer à maintenir les 2 photomètres de référence NIST (Étalonnage des capteurs de pression et de température, étalonnage en fréquence...)
- ✓ Modifier le plus ancien de nos 2 photomètres de référence NIST (SRP-24) acheté en 2000 pour que les biais mis en évidence par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) concernant les mesures de trajet optique et de température puissent être corrigés et ne soient plus intégrés en termes d'incertitudes lors des étalonnages des générateurs d'ozone des AASQA.

4. COLLABORATION

- MEEDDAT, ADEME
- Fabricants

5. DUREE DES TRAVAUX

Ceci s'inscrit dans une activité permanente de veille et d'amélioration des étalons de référence.

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Christophe Sutour (coordinateur)
- Jérôme Couette, Fabrice Marioni, Ana Surget