



Maintien et amélioration des étalons de référence

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE

**Fabrice Marioni, Fabien Mary, Laurent Saragoza, Christophe Sutour,
Thomas Venault, Tatiana Macé (LCSQA/LNE)**

Décembre 2017



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

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

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	6
1. CONTEXTE	7
2. OBJECTIF.....	8
3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX.....	8
3.1 Objectif.....	8
3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (SO ₂ et NO ₂).....	8
3.2.1 Description des étalons de référence	8
3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO ₂	9
3.3 Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX)....	9
3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence	10
3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre.....	10
3.4.2 Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés	11
3.4.2.1 Vérification de la qualité de l'air en bouteille.....	11
3.4.2.2 Vérification de la qualité de l'azote en bouteille	11
3.4.2.3 Vérification de la qualité de l'air comprimé épuré	11
4. AMELIORATION DE LA METHODE DE FABRICATION GRAVIMETRIQUE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE EN BOUTEILLE	12
4.1 Introduction.....	12
4.2 Objectif.....	12
4.3 Description des rampes de préparation	12
4.3.1 Descriptif	12
4.3.2 Aspect sécuritaire	13
4.3.3 Aspect métrologique	14
4.4 Description de la nouvelle rampe de préparation des MRC.....	15
4.4.1 Composition	15
4.4.2 Eléments budgétaires.....	17
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	18

RESUME

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

La première partie de l'étude a consisté à faire une **synthèse des actions menées pour maintenir l'ensemble des étalons de référence** afin de pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de décembre 2017.

La deuxième partie a porté sur **l'amélioration de la méthode de fabrication gravimétrique des mélanges gazeux de référence en bouteille**.

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence en bouteille (quelques µmol/mol à quelques centaines de µmol/mol) qui sont préparés par le LCSQA/LNE par la méthode gravimétrique selon la norme ISO 6142-1 : ces mélanges gazeux sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à déterminer les masses de composés introduites sous forme gazeuse ou liquide dans une bouteille préalablement mise sous vide. Les fractions molaires sont calculées à partir des masses, de la pureté et des masses molaires des différents constituants.

Les rampes de fabrication actuellement utilisées par le LCSQA/LNE ont été mises en service il y a une vingtaine d'années et sont donc vieillissantes.

Cette étude menée en 2017 nous a donc permis de réaliser un état des lieux de nos rampes de préparation de mélanges gazeux de référence sur le plan pratique, sécuritaire et métrologique. Le constat effectué a montré qu'il était nécessaire d'améliorer un certain nombre de points.

Un schéma d'une nouvelle rampe incluant des améliorations a pu être réalisé (filtration, ciblage, alimentation en gaz purs...).

Le devis nécessaire à la réalisation de cette rampe a été réalisé par la société « les automatismes appliqués » conduisant à un budget de 40,5 k€.

La rampe pourra être montée en 2018 ; il restera en 2019 à ajouter une régulation de température afin de limiter encore les adsorptions des molécules dans les tuyaux.

Cette rampe devrait nous permettre une plus grande souplesse d'utilisation ainsi qu'une plus grande maîtrise des impuretés (H₂O, O₂...) pouvant réagir avec les gaz d'intérêt. La justesse et les incertitudes sur les fractions molaires des mélanges gazeux préparés seront ainsi améliorées.

1. CONTEXTE

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2. OBJECTIF

L'objectif est :

- d'assurer un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) utilisés pour effectuer le raccordement des étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité ;
- d'améliorer les méthodes de fabrication et de génération des étalons de référence.

3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

3.1 Objectif

Cette étude a pour objectif de faire un point sur les actions mises en œuvre pour maintenir un bon niveau de qualité des étalons de référence.

3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (SO₂ et NO₂)

3.2.1 Description des étalons de référence

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

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

Le LCSQA/LNE dispose également de 2 tubes à perméation de NO₂ et de SO₂ placés chacun dans un système appelé « Balance à suspension électromagnétique », permettant de peser les tubes à perméation en continu.

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

3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO₂

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

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

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

3.3 **Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX)**

Chaque année, le LCSQA/LNE prépare des mélanges gazeux de référence "haute fraction molaire" de NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p-xylène) en mettant en œuvre la méthode gravimétrique. Ces mélanges gazeux ont des fractions molaires allant de quelques µmol/mol à quelques centaines de µmol/mol et sont stables dans le temps.

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

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques "haute fraction molaire" sont utilisés pour réaliser les étalonnages de NO, CO et BTEX prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de décembre 2017).

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

En 2017, le LCSQA/LNE a préparé 5 mélanges gazeux de référence par gravimétrie (cf. tableau ci-après).

Date	Référence	Fraction molaire gravimétrique	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
11/08/2017	TOL/N2 0029	2,0031 $\mu\text{mol/mol}$	0,0040 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme
11/09/2017	OMP-X/N2 0010	m-xylène : 51,54 $\mu\text{mol/mol}$ o-xylène : 50,83 $\mu\text{mol/mol}$ p-xylène: 50,84 $\mu\text{mol/mol}$	0,36 $\mu\text{mol/mol}$ 0,36 $\mu\text{mol/mol}$ 0,36 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme
20/09/2017	OMP-X/N2 0011	m-xylène : 2,030 $\mu\text{mol/mol}$ o-xylène : 2,050 $\mu\text{mol/mol}$ p-xylène: 2,031 $\mu\text{mol/mol}$	0,014 $\mu\text{mol/mol}$ 0,014 $\mu\text{mol/mol}$ 0,014 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme
24/11/2017	NO/N2 0080	9,983 $\mu\text{mol/mol}$	0,021 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme
01/12/2017	CO/AIR 0024	9,011 $\mu\text{mol/mol}$	0,028 $\mu\text{mol/mol}$	Conforme

Tableau 1 : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LCSQA/LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude LCSQA/LNE « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de décembre 2017

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

3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre

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

Quelques exemples sont donnés ci-après :

- Etalonnage/vérification effectué en alternance tous les ans des débitmètres Molbox/Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA,
- Vérification des 2 photomètres de référence NIST tous les 6 mois,
- Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- Etalonnage des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques, effectué tous les deux ans,
- Etalonnage du capteur de pression, température et humidité environnante, utilisé pour la pesée des tubes à perméation, effectué tous les deux ans,
- 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 de la qualité de l'air en bouteille

Le LCSQA/LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) filtré provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques lors des étalonnages des mélanges gazeux 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 fractions molaires 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 fractions molaires de ces composés dans l'air zéro à analyser.

Cette vérification est effectuée tous les 6 mois.

3.4.2.2 Vérification de la qualité de l'azote en bouteille

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

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

Le principe est identique à celui décrit au paragraphe 3.4.2.1.

Cette vérification est effectuée tous les 6 mois.

3.4.2.3 Vérification de la qualité de l'air comprimé épuré

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

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

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

- Détermination de la fraction molaire en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et dans la voie « Air Zéro »,
- Détermination de la fraction molaire 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 fraction molaire 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 fractions molaires, 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.

Cette vérification est effectuée tous les mois.

4. AMELIORATION DE LA METHODE DE FABRICATION GRAVIMETRIQUE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE EN BOUTEILLE

4.1 Introduction

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence en bouteille (quelques $\mu\text{mol/mol}$ à quelques centaines de $\mu\text{mol/mol}$) qui sont préparés par le LCSQA/LNE par la méthode gravimétrique selon la norme ISO 6142-1 : ces mélanges gazeux sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à déterminer les masses de composés introduites sous forme gazeuse ou liquide dans une bouteille préalablement mise sous vide. Les fractions molaires sont calculées à partir des masses, de la pureté et des masses molaires des différents constituants.

La rampe de fabrication utilisée par le LCSQA/LNE ayant été mise en place il y a une vingtaine d'années, il devenait nécessaire de la remplacer par un système plus performant (changement des capteurs de pression, ciblage de la masse avec une balance...), afin d'améliorer la qualité des mélanges gazeux de référence et de diminuer le temps de fabrication.

4.2 Objectif

L'objectif de cette étude est donc de reconsidérer l'actuelle rampe de fabrication afin de définir un cahier des charges pour la fabrication d'une nouvelle rampe de fabrication.

4.3 Description des rampes de préparation

4.3.1 Descriptif

Le LCSQA/LNE dispose à l'heure actuelle de deux rampes utilisées pour la préparation de mélanges gazeux de référence (MRC). Ces rampes sont constituées de tuyaux et de vannes permettant le transfert de gaz pur ou de mélanges gazeux dans une bouteille sous vide. Une des deux rampes peut être équipée de réservoirs de transfert utiles pour la préparation de mélanges gazeux complexes (COV...). La seconde offre la possibilité de réaliser des MRC à partir de composés purs gazeux et liquides et également de travailler avec des réservoirs (Figure 1).

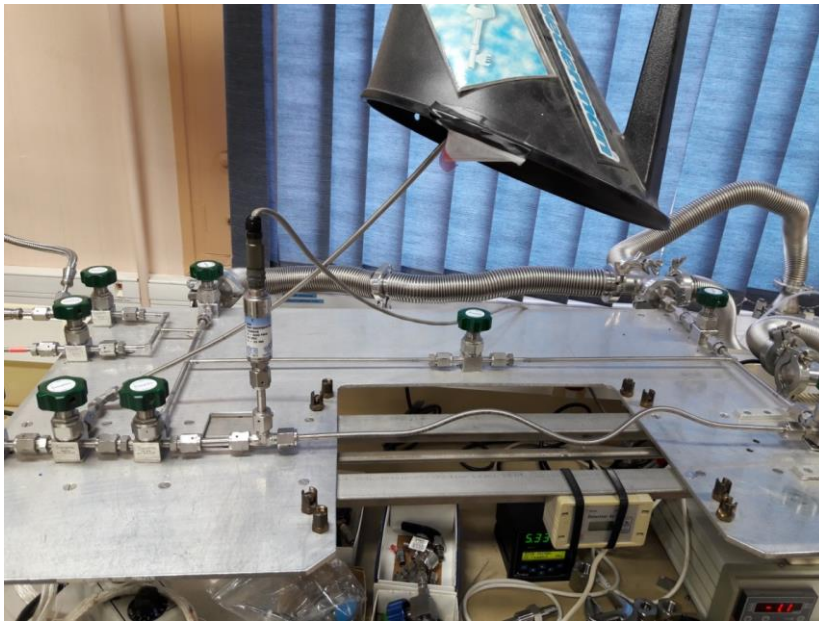


Figure 1 : Photo de la rampe N°2

Il est à noter que la seconde rampe est la plus utilisée pour la préparation de mélanges gazeux de référence.

Ces rampes datant de plus de 20 ans, les composants de celles-ci sont vieillissants et leur conception à revoir autant sur le point de vue métrologique que sécuritaire.

4.3.2 Aspect sécuritaire

La rampe N°1 qui est la plus ancienne est représentée sur la Figure 2.



Figure 2 : Photo de la rampe N°1

Cette rampe a été conçue dans un plan vertical et en hauteur, ce qui ne facilite pas la manipulation des vannes et la rend même dangereuse pour l'utilisateur.

- L'utilisation répétée de cette rampe depuis de nombreuses années l'a fragilisée, les vannes ne sont plus maintenues correctement, rendant le serrage des raccords délicat et pouvant ainsi générer des fuites dans le système.
- La préparation des MRC nécessitant la manipulation de gaz à haute pression (200 bars), il est donc impératif d'opérer sur un système fiable pour garantir la sécurité des opérateurs d'autant plus que les tuyaux se trouvent à hauteur du visage.

4.3.3 Aspect métrologique

Les mélanges gazeux préparés avec ces rampes sont des Matériaux de Référence Certifiés, avec des incertitudes sur la fraction molaire de l'ordre de 0,1% à 0,5% en relatif. Il est donc nécessaire afin de garantir ces incertitudes de travailler avec une rampe en parfait état et optimisée pour minimiser les risques de pollution ou de réaction des composés.

- Raccords et fuites

Les raccords constituant ces rampes sont vieux et sujets au desserrage, ce qui peut entraîner des fuites lors du transfert des gaz vers la bouteille dans laquelle le mélange gazeux doit être réalisé. Ces fuites peuvent entraîner une pollution des tuyauteries avec l'oxygène et l'eau présents dans l'atmosphère en grande quantité. Ces molécules peuvent réagir avec les composés d'intérêt et altérer la fraction molaire du mélange gazeux en préparation et également modifier éventuellement la stabilité dans le temps du mélange gazeux. C'est par exemple le cas pour des traces d'oxygène avec le monoxyde d'azote qui formeront du dioxyde d'azote. Le vide dans les tuyauteries peut également être plus difficile à réaliser.

- Longueur des tuyaux

La longueur des tuyaux constitutifs de la rampe est aussi un facteur à prendre en compte. Plus la longueur des tuyaux est importante, plus il y a des risques d'adsorption des molécules et plus le vide sera difficile à réaliser. Il conviendra d'optimiser la longueur de la rampe pour que celle-ci soit réduite.

- Alimentation avec le gaz de fond

Après injection du composé minoritaire et pesée de la bouteille, celle-ci est remplie avec de l'azote ou de l'air jusqu'à une pression pouvant atteindre 130 bars. La rampe N°1 ne dispose pas de la possibilité de choix multiples de gaz de fond (azote ou air), pour un remplissage à 130 bars ; il est donc nécessaire de changer de bouteille de gaz de fond pour atteindre la pression de gaz souhaitée dans le mélange gazeux final. Cela engendre des manipulations supplémentaires et des risques de contaminations de la rampe.

- Difficulté à cibler la fraction molaire à réaliser

Lors de la préparation de la fabrication d'un MRC il convient de définir les masses de chaque constituant à introduire dans la bouteille sous vide afin de préparer un mélange gazeux dont la fraction molaire du composé d'intérêt est en adéquation avec le besoin. La quantité des composés introduits est ciblée sur la rampe N°1 par la mesure de la pression du gaz. La compression du gaz dans la bouteille génère un échauffement de celle-ci qui engendre une erreur sur la pression de gaz mesurée et donc sur la quantité de gaz introduit. La fraction molaire du mélange gazeux réellement obtenue peut donc être différente de celle qui avait été souhaitée initialement.

4.4 Description de la nouvelle rampe de préparation des MRC

Le constat effectué sur l'état des rampes utilisées pour la préparation des MRC nous a donc conduits à réfléchir sur la conception d'une nouvelle rampe. Plusieurs réunions ont été tenues au cours de l'année avec les personnes réalisant les mélanges gazeux afin d'améliorer le niveau métrologique de la rampe et de trouver les meilleures solutions sur le point de vue de la sécurité.

4.4.1 Composition

Le choix s'est arrêté sur la conception d'une rampe pour la préparation des MRC, permettant une utilisation multiple. Elle permettra de travailler à partir de composés gazeux purs, de mélanges gazeux mères ou encore à partir composés liquides purs. Elle devra être disposée sur un plan horizontal, sur une table.

La figure 3 représente le schéma de principe de la rampe.

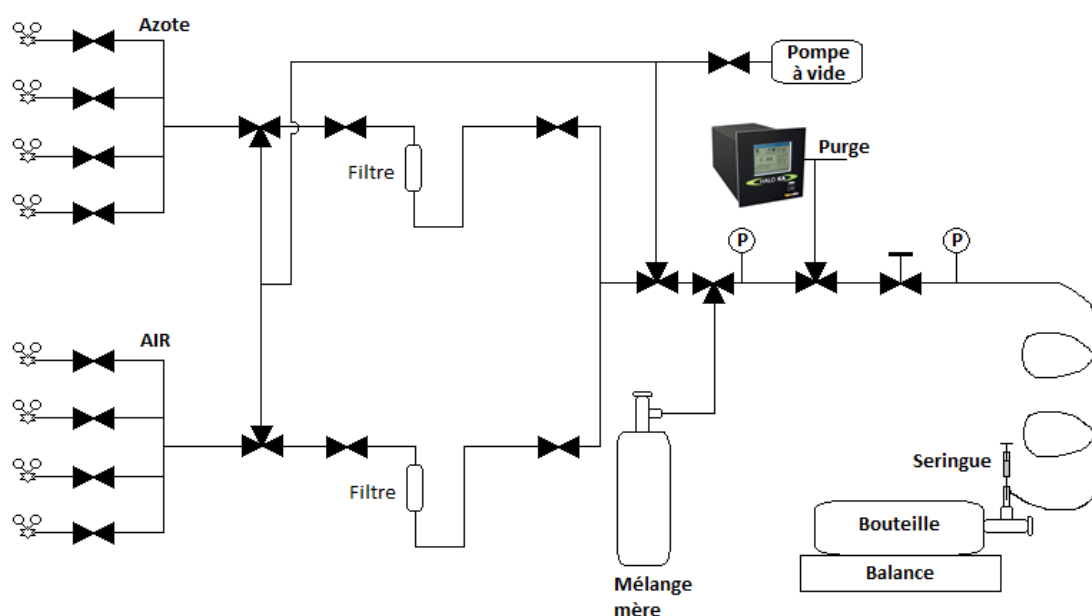


Figure 3 : Schéma de principe de la nouvelle rampe de préparation des MRC

Les principaux éléments de la nouvelle rampe de préparation des MRC sont décrits ci-après :

- Alimentation en gaz de fond

La rampe est alimentée en gaz de fond avec soit de l'air ou de l'azote pur sans être obligé de déconnecter et de mettre à l'air ambiant les tuyauteries. Pour chacun de ces gaz, trois bouteilles sont connectées en parallèle afin d'avoir une pression de gaz suffisante pour le remplissage de la bouteille qui contiendra le mélange gazeux à réaliser.

La quatrième voie est équipée avec un détendeur faible pression utilisée pour la préparation de mélanges gazeux à partir de composés liquides pur (balayage et remplissage du système d'injection liquide).

Les autres voies sont équipées avec des détendeurs haute pression afin de pouvoir remplir la bouteille dans laquelle le mélange gazeux est réalisé.

- Pureté du gaz de fond

Les gaz purs utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence sont de grande pureté, mais ils contiennent toujours des traces d'impuretés (O₂, H₂O, CO₂, CO...). Des entrées d'air ambiant (micro fuites) peuvent également amener des impuretés : ces impuretés pouvant réagir avec d'autres molécules, il convient de filtrer les gaz de fond afin de réduire au maximum leur niveau.

La rampe sera ainsi équipée de filtres SAES GETTERS® qui garantissent des niveaux de fractions molaires inférieures à 0,1 nmol/mol pour les impuretés telles que O₂, H₂O, CO₂ et CO.

Un analyseur de traces de vapeur d'eau (HALO KA de chez TIGER OPTICS) pourra être connecté à la sortie « purge » afin de s'assurer du niveau de pollution de la rampe et de l'efficacité des systèmes de filtration avant utilisation de celle-ci.

- Tuyauterie et vannes

Toutes les tuyauteries seront en acier inoxydable électropoli en ¼ de pouce, excepté les liaisons entre les bouteilles de gaz de fond et la rampe qui seront des flexibles en acier inoxydable avec un revêtement interne en téflon. Toute la partie de la rampe après les filtres sera en plus traitée Sulfinert® afin de réduire au maximum l'adsorption des molécules.

Les raccords seront tous de type VCR à étanchéité de surface par joints en acier inoxydable afin de garantir la meilleure étanchéité.

Les vannes seront toutes à membrane et également avec des connections VCR.

Les longueurs des tuyaux seront optimisées afin de limiter les volumes tout en gardant un côté pratique pour l'utilisateur.

Le chauffage de la rampe sera également étudié en vue d'une modification en 2019.

- Bouteille du MRC

La bouteille (B10) dans laquelle le MRC est réalisé sera positionnée sur une balance en position horizontale afin de pouvoir cibler précisément les masses de gaz introduites.

Cette position facilitera l'injection à la seringue des composés purs liquides comme le benzène, toluène, xylène ou l'éthyl-benzène. Cette partie sera également traitée Sulfinert.

4.4.2 Éléments budgétaires

Un devis a été réalisé avec la société « Les automatismes appliqués » afin de définir le budget nécessaire à la réalisation de cette nouvelle rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence. Le chauffage de la rampe n'a pas été intégré à ce devis pour 2018, il le sera l'année suivante. Le tableau 1 regroupe le matériel nécessaire à la réalisation de cette rampe.

Matériel	Prix unitaire (en €)	Quantité	Coût (en €)
Détendeur haute pression	1200	6	7200
Détendeur faible pression	690	2	1380
Manomètre 270 bars	160	7	1120
Manomètre 200 bars	160	6	960
Manomètre 7 bars	160	2	320
Flexible téflon 1,5 m	145	4	580
Flexible téflon 2 m	160	4	640
Vanne arrêt	190	14	2660
Vanne 3 V	375	5	1875
Transmetteur pression	1025	2	2050
Montage	4730	1	4730
Traitement Sulfinert	2800	1	2800
Filtres	4500	2	9000
pièces diverses	2153,4	1	2153,4
Table « ionbench »	3000	1	3000
Total (en €)	-	-	40468,4

Tableau 1 : Liste du matériel nécessaire à la fabrication de la nouvelle rampe de fabrication et coûts associés

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette étude nous a permis de réaliser un état des lieux de nos rampes de préparation de mélanges gazeux de référence sur le plan pratique, sécuritaire et métrologique. Le constat effectué a montré qu'il était nécessaire d'améliorer un certain nombre de points.

Un schéma d'une nouvelle rampe incluant des améliorations a pu être réalisé (filtration, ciblage, alimentation en gaz purs...).

Le devis nécessaire à la réalisation de cette rampe a été réalisé par la société « les automatismes appliqués » conduisant à un budget de 40,5 k€.

La rampe pourra être montée en 2018 ; il restera en 2019 à ajouter une régulation de température afin de limiter encore les adsorptions des molécules dans les tuyaux.

Cette rampe devrait nous permettre une plus grande souplesse d'utilisation ainsi qu'une plus grande maîtrise des impuretés (H_2O , O_2 ...) pouvant réagir avec les gaz d'intérêt. La justesse et les incertitudes sur les fractions molaires des mélanges gazeux préparés seront ainsi améliorées.



direction et secrétariat du LCSQA

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