



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



### Maintien et amélioration des étalons de référence

NOVEMBRE 2011  
Convention : 2200460202

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



**LNE**

Le progrès, une passion à partager



## 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 en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL) 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 SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> 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 2011.

La deuxième partie a porté sur ***le développement d'étalons et d'une méthode de référence pour pouvoir raccorder les mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthylbenzène utilisés par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA)***.

Depuis 2005, le LNE étalonne les mélanges gazeux de benzène, toluène et o-xylène utilisés par les AASQA. La méthode d'étalonnage consiste à comparer au moyen d'un chromatographe les mélanges gazeux à étalonner avec des mélanges gazeux de référence fabriqués par le LNE par la méthode gravimétrique. La fabrication de ces 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 à savoir l'éthylbenzène, le p-xylène et m-xylène. Le raccordement en p-xylène, en m-xylène et en éthylbenzène implique :

- ✓ Le développement de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthylbenzène par la méthode gravimétrique,
- ✓ 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'éthylbenzène utilisés par les AASQA.

***L'étude 2008*** portant sur le 1<sup>er</sup> point a permis de préparer et de valider des mélanges gazeux de référence gravimétriques de p-xylène, de m-xylène et d'éthylbenzène à 2 µmol/mol.

***Les études menées en 2008 et 2009*** portent sur le 2<sup>ème</sup> point, c'est à dire sur le développement d'une méthode d'étalonnage en p-xylène, m-xylène et éthylbenzène.

Dans ce but, le LNE a fait l'acquisition, en septembre 2008, d'un chromatographe en phase gazeuse 450GC (VARIAN) 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 pour développer une méthode chromatographique permettant la séparation des 6 composés BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène). Les études menées en 2008 et 2009 ont conduit à la mise au point d'une méthode d'analyse satisfaisante dans laquelle les six composés étaient correctement séparés en un temps acceptable. Néanmoins, l'avancée de cette étude avait été fortement perturbée par des problèmes de communication provoquant parfois l'arrêt du chromatographe en cours d'analyses. Ce problème a persisté jusqu'en janvier 2010 où le chromatographe est tombé en panne et a été repris par le fabricant.

En avril 2010, un nouveau chromatographe 450GC (VARIAN) identique a été livré au LNE en remplacement de l'appareil défectueux. Ce type de chromatographe a de bonnes performances métrologiques, mais des temps d'analyse relativement longs (de l'ordre de la ½ heure).

Au vu des problèmes rencontrés sur le chromatographe 450GC (VARIAN), le LNE a effectué des recherches bibliographiques et a identifié un chromatographe nouvelle génération (CompactGC de la société Interscience) qui a de bonnes performances métrologiques en terme de répétabilité, reproductibilité, linéarité..., de faibles limites de détection et des temps de réponse très faibles (quelques minutes) et ***s'est donc équipé de ce chromatographe en 2010.***

**Les premiers essais effectués en 2010** ont permis de fixer les conditions opératoires, de mettre au point la méthode d'analyse et d'obtenir des résultats satisfaisants et conformes au cahier des charges du LNE. En effet, les 6 composés sont correctement séparés, la durée totale d'une analyse n'excède pas 15 minutes, la limite de détection et la répétabilité des mesures sont inférieures aux objectifs fixés (respectivement de 0,05 nmol/mol et 0,2%).

**L'étude menée en 2011** avait 2 objectifs :

- ✓ Améliorer la justesse des concentrations des mélanges gazeux gravimétriques en développant une méthode analytique permettant de quantifier les impuretés contenues dans différents composés liquides purs (benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène, o-xylène) utilisés pour fabriquer les mélanges gazeux gravimétriques,
- ✓ Caractériser et valider la méthode analytique développée en 2010 sur le chromatographe Compact GC (Interscience).

**Les résultats obtenus lors de l'étude réalisée en 2011 sur l'amélioration de la justesse des mesures** a montré que la quantification des impuretés présentes dans les composés liquides purs de BTEX est possible au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur FID. La méthode de quantification développée a été caractérisée en déterminant sa répétabilité, sa linéarité et sa limite de détection.

La mise en œuvre de solutions étalons permet un étalonnage correct du chromatographe puisque sa réponse est linéaire et que la répétabilité des résultats est inférieure à 2 %. De plus, la plupart des impuretés sont quantifiables étant donné que la limite de détection est faible (0,3 µmol/mol).

**Concernant la caractérisation de la méthode analytique, l'étude menée en 2011** a permis de finaliser la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de BTEX avec le chromatographe Compact GC (Interscience). Le fait d'avoir mis en place un nouveau chromatographe et d'avoir modifié la méthode d'analyse pour l'étalonnage des mélanges gazeux de BTEX réalisés pour les AASQA a entraîné certains changements :

- ✓ La justesse des mesures a été améliorée, car les impuretés des composés purs sont à présent déterminées et quantifiées lors de la fabrication des mélanges gazeux étalons de BTEX,
- ✓ L'estimation des incertitudes sur le résultat de l'étalonnage a également été améliorée du fait de la quantification des impuretés dans les composés purs utilisés lors de la fabrication des mélanges gazeux étalons,
- ✓ Le temps d'analyse est divisé par 2 ce qui permet une diminution du coût d'une analyse.

**En conséquence, depuis août 2011, le LNE certifie les concentrations d'éthylbenzène, de m-xylène et de p-xylène en plus du benzène, du toluène et de l'o-xylène pour les mélanges gazeux de BTEX des AASQA.**

La troisième partie a porté sur **le développement d'un étalon et d'une méthode de référence pour raccorder les mélanges gazeux de formaldéhyde qui pourraient être ensuite utilisés par les AASQA pour régler des analyseurs placés principalement sur des sites industriels.**

**La première étape réalisée en 2008** a consisté à mettre en place un banc de perméation pour pouvoir générer des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde.

**La deuxième étape commencée début 2009** portait sur le développement d'une méthode de référence pour analyser les mélanges gazeux de formaldéhyde à partir des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde générés par perméation. Fin 2008, le LNE s'était équipé d'un chromatographe en phase gazeuse GC450 VARIAN comprenant un méthaniseur et une détection FID. L'ensemble des essais réalisés en 2009 avec cet appareil n'avait pas permis d'arriver à une solution satisfaisante pour l'analyse du formaldéhyde à basse concentration. De plus, de multiples problèmes techniques rencontrés sur l'appareil n'avaient pu être résolus par le fabricant malgré sa forte implication à vouloir les résoudre.

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

**L'objectif de l'étude menée en 2010** était donc d'identifier un autre système analytique pour analyser le formaldéhyde à basse concentration.

L'année 2010 a permis de réaliser une bibliographie sur les autres moyens analytiques pouvant être utilisés pour faire les analyses de formaldéhyde. Les recherches bibliographiques ont montré que très peu d'appareils permettent de faire des mesures à des concentrations de l'ordre de quelques nmol/mol. Seul le spectromètre CW-QCL de la société Aerodyne Research présente les performances requises en terme de répétabilité et de sensibilité : par conséquent, cet appareil a été acheté en septembre 2010 et a été livré en juillet 2011.

**Les essais menés en 2011** ont porté sur la prise en main du nouvel appareil (CW-QCL de la société Aerodyne Research), plus complexe que les analyseurs classiques, et sur la réalisation d'essais préliminaires. Ils avaient pour but d'optimiser les conditions opératoires afin de mieux comprendre et de quantifier l'influence de différents paramètres sur la mesure de la concentration en formaldéhyde (fréquence et durée du zéro, débit et pression dans la cellule de mesure,...). Il a ensuite été entrepris de déterminer les caractéristiques de performance de cet appareil (limite de détection, linéarité, répétabilité, reproductibilité).

Les résultats obtenus en 2011 sont très encourageants. L'étude des paramètres modifiables montre que la pression et le débit du flux gazeux dans la cellule de mesure n'ont pas d'influence significative sur la mesure du formaldéhyde. De plus, bien qu'au jour d'aujourd'hui, aucune étude de stabilité sur les tubes à perméation de formaldéhyde n'ait été entreprise, il est constaté que la répétabilité et la reproductibilité de l'analyseur sont correctes. Il peut donc être conclu que le tube délivre un taux de perméation relativement constant et surtout que l'analyseur est adapté à la mesure du formaldéhyde aux concentrations de l'ordre du nmol/mol, puisqu'il est suffisamment sensible pour détecter des variations de signal de l'ordre de 0,1 nmol/mol.

Un critère de performance serait néanmoins à revoir. Il s'agit de la détermination de la limite de détection, car elle est bien supérieure à celle annoncée par le constructeur. Un montage en double dilution serait nécessaire pour pouvoir générer des concentrations proches de la limite de détection théorique et ainsi confirmer ou non ce paramètre.

La quatrième partie a porté sur **l'amélioration de la méthode de génération des mélanges gazeux de référence de SO<sub>2</sub> par perméation**.

De récents exercices d'intercomparaison menés au niveau international montrent des différences significatives entre des résultats d'étalonnage obtenus en utilisant des étalons de référence gravimétriques et des étalons de référence générés par perméation pour le SO<sub>2</sub> (ceci est également valable pour le NO<sub>2</sub>) : les raisons des écarts observés n'ont pour l'instant pas pu être expliqués.

Le but de cette étude menée sur 2 ans (2011-2012) est donc de réexaminer la méthode de génération des étalons de référence par perméation en reprenant la procédure de pesée des tubes à perméation, en reconsidérant le calcul des débits de perméation et en y associant un nouveau calcul d'incertitude dans l'objectif d'améliorer la justesse des mesures et l'estimation des incertitudes associées.

Cette première partie de l'étude a permis d'établir un bilan critique sur la mise en œuvre actuelle des tubes à perméation comme moyen de génération de mélange gazeux étalon.

Elle montre que l'amélioration de la détermination du volume des tubes et de la régulation de la température des tubes est indispensable pour réduire les incertitudes sur les concentrations des mélanges gazeux étalons générés. D'autres facteurs d'influence même si leurs impacts sont moindres, seront tout de même à prendre en compte dans le calcul d'incertitudes final, comme la sortie des tubes pour leur pesée.

L'étude sera poursuivie en 2012 pour évaluer d'autres paramètres intervenant sur la justesse de la concentration générée et compléter les essais réalisés en 2011.

La cinquième partie a porté sur **le développement d'étalons de référence gravimétriques pour le dioxyde de soufre**.

Pour générer les mélanges gazeux de référence, plusieurs méthodes peuvent être utilisées : la dilution dynamique de mélanges gazeux de référence préparés par gravimétrie, la méthode de perméation... Le LNE a commencé à développer des étalons de référence dans le cadre de la qualité de l'air dès 1991. A l'époque, le traitement des bouteilles de gaz n'était pas optimisé comme à l'heure actuelle, ce qui dans le cas du composé  $\text{SO}_2$  qui est très réactif, avait pour conséquence un manque de stabilité des concentrations au cours du temps (diminution des concentrations en fonction du temps pouvant s'expliquer par exemple par une adsorption du  $\text{SO}_2$  sur les parois) : de ce fait, le développement de mélanges gazeux de référence en bouteille par la méthode gravimétrique ne semblait pas adapté au composé  $\text{SO}_2$ . Pour ces raisons, le LNE s'est basé sur la méthode de la perméation pour générer des mélanges gazeux de référence de  $\text{SO}_2$ .

Toutefois, d'autres laboratoires comme le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre génèrent actuellement ces mélanges gazeux de référence par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques de  $\text{SO}_2$  en bouteille.

Le but de cette étude menée sur 2 ans (2011-2012) est donc de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de  $\text{SO}_2$  de l'ordre de  $10 \mu\text{mol/mol}$  destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en  $\text{SO}_2$  de l'ordre de  $100 \text{ nmol/mol}$ . Ceci permettra au LNE de disposer d'une seconde méthode de référence qui devrait conduire à des incertitudes plus faibles. De plus, l'avantage de disposer de 2 méthodes de référence est qu'en cas de dysfonctionnements avérés sur l'une des méthodes, il est possible de mettre tout de suite en œuvre la seconde, évitant ainsi les arrêts des étalonnages.

Cette première partie de l'étude avait pour objectif de réaliser des essais en amont de la préparation du mélange gazeux de gravimétrie de  $\text{SO}_2$  dans l'azote.

L'élément clé de la fabrication de ces mélanges gazeux gravimétriques est le traitement de la surface interne de la bouteille de gaz avant la fabrication, car il va conditionner la stabilité de la concentration du mélange gazeux fabriqué au cours du temps. Par conséquent, l'étude menée en 2011 a porté sur la mise au point d'une procédure de traitement des bouteilles basée sur la passivation à chaud des bouteilles avec du gaz  $\text{SO}_2$  pur : ce traitement permet une passivation correcte de la bouteille avec peu de relargage du  $\text{SO}_2$  et qui semble être stable dans le temps.

La suite de l'étude consistera en 2012 à préparer des mélanges gazeux à  $10 \mu\text{mol/mol}$  dans des bouteilles traitées ainsi afin de confirmer ou non l'efficacité de ce traitement.

## SOMMAIRE

<b>1. CONTEXTE</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJECTIF</b> .....	<b>2</b>
<b>3. MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX</b> .....	<b>2</b>
3.1. OBJECTIF .....	2
3.2. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX GENERES PAR PERMEATION (SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> ET BTX) .....	2
3.3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES (NO, CO ET BTX) .....	3
3.4. OPERATIONS DE MAINTENANCE COMMUNES A L'ENSEMBLE DES ETALONS DE REFERENCE .....	5
<b>4. DEVELOPPEMENT D'ETALONS ET D'UNE METHODE DE REFERENCE POUR LE RACCORDEMENT DES MESURES DE P-XYLENE, LE M-XYLENE ET L'ETHYLBENZENE</b> .....	<b>6</b>
4.1. CONTEXTE .....	6
4.2. TRAVAUX ANTERIEURS .....	7
4.3. OBJECTIFS 2011 .....	8
4.4. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE QUANTIFICATION DES IMPURETES DANS LES COMPOSES LIQUIDES PURS UTILISES POUR LA FABRICATION DES MELANGES GAZEUX GRAVIMETRIQUES .....	8
4.5. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ETALONNAGE POUR LE P-XYLENE, LE M-XYLENE ET L'ETHYLBENZENE .....	14
<b>5. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE FORMALDEHYDE</b> .....	<b>29</b>
5.1. OBJECTIFS .....	29
5.2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS .....	29
5.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT.....	30
5.4. MONTAGE .....	32
5.5. INFLUENCE DES PARAMETRES MODIFIABLES .....	32
5.6. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DE PERFORMANCE DE L'INSTRUMENT .....	35
5.7. CONCLUSION.....	40
5.8. PERSPECTIVES.....	40
<b>6. AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE SO<sub>2</sub> PAR PERMEATION</b> .....	<b>40</b>
6.1. CONTEXTE .....	40
6.2. OBJECTIF .....	40
6.3. RAPPELS GENERAUX SUR LA PERMEATION EN PHASE GAZEUSE.....	41
6.4. DESCRIPTION DE LA PROCEDURE ACTUELLE DE DETERMINATION DU TAUX DE PERMEATION DU TUBE UTILISEE PAR LE LNE.....	41
6.5. BILAN CRITIQUE SUR LA PROCEDURE ACTUELLE.....	47
6.6. REALISATION D'UN MONTAGE ADAPTE POUR L'ETUDE .....	49
6.7. RESULTATS OBTENUS .....	50
6.8. CONCLUSION.....	59
6.9. PERSPECTIVES.....	59

<b>7.</b>	<b>DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LE DIOXYDE DE SOUFRE.....</b>	<b>60</b>
7.1.	OBJECTIF .....	60
7.2.	CHOIX DE LA BOUTEILLE ET DU TYPE DE ROBINET .....	61
7.3.	ETUDE DE LA PASSIVATION A FROID .....	61
7.4.	ETUDE DE LA PASSIVATION A CHAUD .....	63
7.5.	DEFINITION D'UN PROTOCOLE PROVISOIRE DE LA PASSIVATION A CHAUD AVEC DU SO <sub>2</sub> ..	78
7.6.	CONCLUSION.....	78
<b>8.</b>	<b>ANNEXES.....</b>	<b>79</b>
8.1.	ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011 .....	80
8.2.	ANNEXE 2 : MODE OPERATOIRE ET RESULTATS DE LA PASSIVATION A CHAUD POUR LA BOUTEILLE APE917281 .....	86
8.3.	ANNEXE 3 : MODE OPERATOIRE ET RESULTATS DE LA PASSIVATION A CHAUD POUR LA BOUTEILLE APE917283 .....	88
8.4.	ANNEXE 4 : MODE OPERATOIRE ET RESULTATS DE LA PASSIVATION A CHAUD POUR LA BOUTEILLE APE917276 .....	89
8.5.	ANNEXE 5 : MODE OPERATOIRE ET RESULTATS DE LA PASSIVATION A CHAUD POUR LA BOUTEILLE APE917278 .....	91
8.6.	ANNEXE 6 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU SO <sub>2</sub> EN FONCTION DU TEMPS POUR LES BOUTEILLES DE GAZ CONTENANT 10,08 μMOL/MOL DE SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> .....	93

## 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 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 NO<sub>2</sub> et le SO<sub>2</sub>, 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 SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> 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 2011 est fourni en annexe.

## **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 (SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 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 (SO<sub>2</sub>) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) sont des tubes à perméation de SO<sub>2</sub> et de NO<sub>2</sub> 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 NO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> et de NO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>, de NO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub>**

En 2004, de nombreux problèmes sont survenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1-2 de SO<sub>2</sub> 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 SO<sub>2</sub> 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)

Chaque année, le LNE prépare des mélanges gazeux de référence "haute concentration" de NO, CO et BTX (benzène, toluène et o-xylène) en mettant en œuvre la méthode gravimétrique. Ces mélanges gazeux ont des concentrations allant de quelques µmol/mol à quelques centaines de µmol/mol et sont stables dans le temps.

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

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques "haute concentration" sont utilisés pour réaliser les étalonnages de NO, CO et BTX (benzène, toluène et o-xylène) prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2011).

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 Molbloc pour générer des mélanges gazeux de référence "basse concentration" de NO, de CO et de BTX qui sont ensuite utilisés pour titrer les mélanges gazeux "basse concentration" en bouteille des niveaux 2.

En 2011, le LNE a préparé 23 mélanges gazeux de référence gravimétriques par la méthode manuelle de pesée (cf. tableau ci-après).

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)	Commentaires
05/04/2011	Eben/N2 008	53,89	0,65	Validé
06/04/2011	Eben/N2 009	2,0240	0,0025	Validé
08/04/2011	Eben/N2 008	50,54	0,61	Validé
11/04/2011	Eben/N2 011	2,0470	0,0025	Validé
14/04/2011	OMP-X/N2 0001	o-xylène : 51,68 m-xylène : 50,52 p-xylène : 49,65	o-xylène : 0,31 m-xylène : 0,31 p-xylène : 0,30	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 2011

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)	Commentaires
28/04/2011	BTEX/N2 0001	Benzène : 52,42 Toluène : 51,97 Ethylbenzène : 50,39 o-xylène : 51,69 m-xylène : 51,52	Benzène : 0,21 Toluène : 0,21 Ethylbenzène : 0,61 o-xylène : 0,31 m-xylène : 0,31	Validé
02/05/2011	BTEX/N2 0002	Benzène : 2,1008 Toluène : 2,0825 Ethylbenzène : 2,0191 o-xylène : 2,0713 m-xylène : 2,0486	Benzène : 0,0086 Toluène : 0,0085 Ethylbenzène : 0,0243 o-xylène : 0,0125 m-xylène : 0,0124	Validé
03/05/2011	BTEX/N2 0003	Benzène : 0,3716 Toluène : 0,3683 Ethylbenzène : 0,3571 o-xylène : 0,3664 m-xylène : 0,3623	Benzène : 0,0015 Toluène : 0,0015 Ethylbenzène : 0,0043 o-xylène : 0,0022 m-xylène : 0,0022	Validé
09/05/2011	OMP-X/N2 0003	o-xylène : 2,1162 m-xylène : 2,0689 p-xylène : 2,0331	o-xylène : 0,0018 m-xylène : 0,0018 p-xylène : 0,0016	Validé
17/05/2011	Tol/N2 0020	56,18	0,23	Validé
20/05/2011	Tol/N2 0021	2,1182	0,0086	Validé
29/05/2011	Ben/N2 0029	53,567	0,23	Validé
30/05/2011	Tol/N2 0022	2,1128	0,0086	Validé
31/05/2011	Ben/N2 0030	2,1217	0,0089	Validé
01/06/2011	Ben/N2 0031	2,1148	0,0089	Validé
06/06/2011	OMP-X/N2 0004	o-xylène : 2,1117 m-xylène : 2,0645 p-xylène : 2,0288	o-xylène : 0,0018 m-xylène : 0,0018 p-xylène : 0,0016	Validé
25/08/2011	NO/N2 0060	10,540	0,046	Validé
23/09/2011	CO/N2 0057	501,6	1,0	Validé

**Tableau 1 (suite) :** 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 2011

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)	Commentaires
04/10/2011	BTEX/N2 0002	Benzène : 0,3690 Toluène : 0,3657 Ethylbenzène : 0,3546 o-xylène : 0,3638 m-xylène : 0,3598	Benzène : 0,0015 Toluène : 0,0015 Ethylbenzène : 0,0043 o-xylène : 0,0022 m-xylène : 0,0022	Validé
07/11/2011	NO/N2 0061	20827	85	Validé
08/11/2011	NO/N2 0062	481,5	2,0	Validé
09/11/2011	NO/N2 0063	10,442	0,044	Validé
12/12/2011	NO/N2 0065	10,463	0,044	Validé

**Tableau 1 (suite) :** 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 2011

### 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 CO<sub>2</sub> 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<sup>-1</sup> et 4000 cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier.

Ce spectre est ensuite comparé à des spectres de référence des composés CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O afin de quantifier les concentrations en CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O 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 CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau.

Le principe est identique à celui décrit au paragraphe 3.4.2.1.

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

Le 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 ET D'UNE METHODE DE REFERENCE POUR LE RACCORDEMENT DES MESURES DE P-XYLENE, LE M-XYLENE ET L'ETHYLBENZENE**

### **4.1. CONTEXTE**

Depuis 2005, le LNE étalonne les mélanges gazeux de benzène, toluène et o-xylène utilisés par les AASQA.

La méthode d'étalonnage consiste à comparer au moyen d'un chromatographe les mélanges gazeux à étalonner avec des mélanges gazeux de référence fabriqués par le LNE par la

méthode gravimétrique. La fabrication de ces 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.

Le raccordement en p-xylène, en m-xylène et en éthylbenzène implique :

- ✓ Le développement de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthylbenzène qui est constitué des étapes suivantes :
  - Préparation de mélanges gazeux de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthylbenzène 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'éthylbenzène utilisés par les AASQA.

## 4.2. TRAVAUX ANTERIEURS

**L'étude 2008** portant sur le premier point a permis de préparer et de valider des mélanges gazeux de référence gravimétriques de p-xylène, de m-xylène et d'éthylbenzène à 2 µmol/mol.

**Les études menées depuis 2009** portent sur le 2<sup>ème</sup> point, c'est à dire sur le développement d'une méthode d'étalonnage en p-xylène, m-xylène et éthylbenzène.

Dans ce but, le LNE a fait l'acquisition, en septembre 2008, d'un chromatographe en phase gazeuse 450GC (VARIAN) 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 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 inférieure à 0,3% afin de garantir une incertitude relative finale sur l'étalonnage inférieure à 1%.

Les études menées en 2008 et 2009 ont conduit à la mise au point d'une méthode d'analyse satisfaisante dans laquelle les six composés étaient correctement séparés en un temps acceptable. Néanmoins, l'avancée de cette étude avait été fortement perturbée par des problèmes de communication provoquant parfois l'arrêt du chromatographe en cours d'analyses. Ce problème a persisté jusqu'en janvier 2010 où le chromatographe est tombé en panne et a été repris par le fabricant.

En avril 2010, un nouveau chromatographe 450GC (VARIAN) identique a été livré au LNE en remplacement de l'appareil défectueux.

Ce type de chromatographe a de bonnes performances métrologiques, mais des temps d'analyse relativement longs (de l'ordre de la ½ heure). Grâce à la veille technologique et à la participation à des congrès, le LNE a identifié un chromatographe nouvelle génération (CompactGC de la société Interscience) qui a de bonnes performances métrologiques en terme de répétabilité, reproductibilité, linéarité..., de faibles limites de détection et des temps de réponse très faibles (quelques minutes).

Le LNE s'est donc équipé de ce chromatographe en 2010.

Suite aux différents problèmes et retards rencontrés, *l'étude menée en 2010* sur le développement de la méthode d'étalonnage du benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène avec le chromatographe en phase gazeuse Compact GC n'a pas pu être terminée.

Cependant, les premiers essais effectués ont permis de fixer les conditions opératoires, de mettre au point la méthode d'analyse et d'obtenir des résultats satisfaisants et conformes à notre cahier des charges. En effet, les 6 composés sont correctement séparés, la durée totale d'une analyse n'excède pas 15 minutes, la limite de détection et la répétabilité des mesures sont inférieures aux objectifs fixés (respectivement de 0,05 nmol/mol et 0,2%).

### **4.3. OBJECTIFS 2011**

L'étude menée en 2011 avait 2 objectifs :

- ✓ Améliorer la justesse des concentrations des mélanges gazeux gravimétriques en développant une méthode analytique permettant de quantifier les impuretés contenues dans différents composés liquides purs (benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène, o-xylène) utilisés pour fabriquer les mélanges gazeux gravimétriques,
- ✓ Caractériser et valider la méthode analytique développée en 2010 sur le chromatographe Compact GC Interscience.

### **4.4. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE QUANTIFICATION DES IMPURETES DANS LES COMPOSES LIQUIDES PURS UTILISES POUR LA FABRICATION DES MELANGES GAZEUX GRAVIMETRIQUES**

#### **4.4.1. Objectif**

L'objectif de cette étude est de développer une méthode analytique par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme (FID) afin de quantifier les impuretés contenues dans différents composés liquides purs (benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène, o-xylène).

Tous les lots ainsi utilisés lors de la fabrication des mélanges gazeux gravimétriques pourront être analysés par cette méthode.

#### **4.4.2. Travaux préliminaires**

##### 4.4.2.1. Définition de la méthode analytique

Le chromatographe utilisé est un chromatographe en phase gazeuse Hewlett Packard (HP6890) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne capillaire est une CP-Xylène (Varian CP7428) de diamètre interne 0,53 mm et de longueur 50 m. L'injection est réalisée manuellement au moyen d'une seringue SGE de 1 µL.

La méthode a été optimisée selon les paramètres suivants :

- Température de l'injecteur : 220 °C
- Split 100 :1
- Température initiale du four : 50 °C
- Débit du gaz vecteur (He) : 3 mL/min
- Température du détecteur FID : 220 °C
- Débit d'H<sub>2</sub> dans le détecteur : 30 mL/min
- Débit d'air dans le détecteur : 300 mL/min
- Débit du make-up (He) dans le détecteur : 27 mL/min

#### 4.4.2.2. Identification des impuretés

Les composés liquides purs ont en premier lieu été analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur FID et par spectrométrie de masse. Le but est de déterminer les impuretés présentes dans les différents composés et de les identifier, en vue de la réalisation de solutions étalons. Ces impuretés sont ensuite classées en deux catégories : celles considérées comme critiques et celles considérées comme significatives. Nous entendons par critique les impuretés qui sont de type BTEX, et par significative toutes les autres qui ont une surface moyenne relative supérieure ou égale à 0,1 %.

Le tableau ci-après regroupe les impuretés critiques et significatives détectées dans les différents composés liquides purs. Elles sont matérialisées dans le tableau par une croix.

Impuretés	Composé liquide pur					
	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	P-xylène	M-xylène	O-xylène
Benzène	⊗	x	x		x	x
Toluène		⊗	x	x	x	x
Ethylbenzène			⊗	x	x	
p-xylène			x	⊗	x	x
m-xylène			x	x	⊗	x
o-xylène			x		x	⊗
Eau	x	x	x	x	x	x
Acétophénone			x			
Méthyl benzaldéhyde				x	x	
Impuretés < 0,1%	x	x	x	x	x	x

**Tableau 2 :** Identification des impuretés dans les différents composés liquides purs

Nous avons identifié qu'en plus des BTEX, certains composés purs contiennent également en quantité non négligeable d'autres composés tels que le méthylbenzaldéhyde et l'acétophénone.

#### 4.4.2.3. Réalisation des solutions étalons

La quantification des impuretés est rendue possible grâce à l'étalonnage du chromatographe, lui-même étalonné par rapport à des solutions étalons préparées au LNE par gravimétrie.

Une solution mère contenant les différents composés purs (BTEX, acétophénone et méthylbenzaldéhyde) en proportions quasi équimolaires à hauteur d'environ 10 000 µmol/mol a été réalisée dans l'hexane. Puis par dilutions successives, quatre solutions étalons ont été effectuées (approximativement 100, 1 000, 4 000, 7 000 µmol/mol). Ceci permet un étalonnage sur une large gamme de concentrations.

L'incertitude sur les pesées a été estimée à partir de la loi de propagation des incertitudes et des sources d'incertitudes identifiées (résolution et répétabilité de la balance, pérennité et incertitude sur la valeur de la masse étalon, masse volumique de l'air).

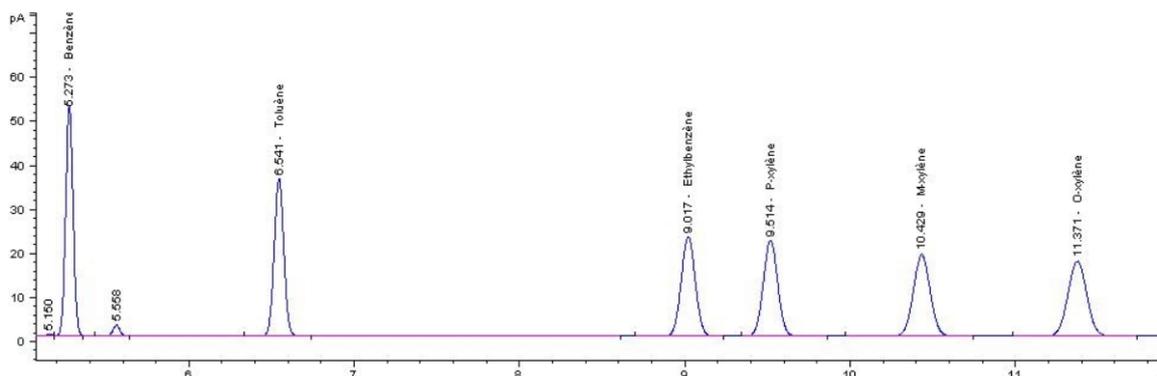
Les concentrations finales de chacun des composés dans chaque solution étalon sont calculées à partir d'un logiciel développé par le NPL (GravCalc2). Y figurent également leur incertitude associée.

#### 4.4.2.4. Etalonnage du chromatographe

Le chromatographe est étalonné à partir des quatre solutions étalons. Chacune d'elle est analysée au minimum trois fois, de la solution la moins concentrée (100 µmol/mol) à la plus concentrée (7 000 µmol/mol).

Les surfaces de tous les composés sont relevées. Pour chaque solution étalon, les trois injections donnant l'écart-type le plus faible sur la moyenne des surfaces (écart relatif maximum égal à 2-3%) sont retenues. Ces résultats sont calculés pour chacun des huit composés.

La figure 1 illustre le chromatogramme type obtenu avec la solution étalon à 1 000 µmol/mol.



**Figure 1 :** Chromatogramme de la solution étalon à 1 000 µmol/mol

L'établissement d'une droite d'étalonnage par composé est possible à partir des quatre surfaces moyennes et de leur écart-type, avec les concentrations et leurs incertitudes correspondantes. Il est choisi une linéarisation avec un polynôme d'ordre 1 par la méthode des moindres carrés. Les paramètres de chaque droite avec leur incertitude associée sont établis à partir du logiciel XLGenLine développé par le laboratoire national de métrologie anglais (NPL).

#### 4.4.3. Quantification des impuretés et calcul de pureté

Les impuretés critiques sont quantifiées quelque soit leur niveau de concentration. Cependant, les impuretés significatives sont uniquement quantifiées par rapport à un étalon lorsque leur surface moyenne relative est supérieure ou égale à 0,1 %. Pour toutes les impuretés non significatives (inférieures à 0,1%), elles seront sommées et quantifiées par rapport au facteur de réponse du composé majoritaire. Nous faisons en effet l'hypothèse que le facteur de réponse des impuretés non significatives est proche de celui du composé liquide pur majoritaire. Une exception est néanmoins à distinguer : les impuretés non significatives sortant après le pic d'une impureté significative se voient attribuer le facteur de réponse de cette dernière.

Une fois l'étalonnage du chromatographe réalisé, le composé liquide pur peut être analysé selon les conditions opératoires décrites dans le paragraphe 4.4.2.

Il est à noter que les rampes de température du four diffèrent légèrement selon les composés purs à analyser. Elles sont listées ci-dessous :

Benzène : 50 °C pendant 15 min  
Durée totale de l'analyse : 15 min

Toluène : 50 °C pendant 12 min, puis 5 °C/min jusqu'à 80 °C pendant 16 min  
Durée totale de l'analyse : 34 min

Ethylbenzène : 50 °C pendant 22 min, puis 5 °C/min jusqu'à 80 °C pendant 11 min, puis 5 °C/min jusqu'à 95 °C pendant 20 min

Durée totale de l'analyse : 62 min

p-xylène : 50 °C pendant 15 min, puis 10°C/min jusqu'à 85 °C pendant 25 min

Durée totale de l'analyse : 44 min

m-xylène : 50 °C pendant 22 min, puis 5°C/min jusqu'à 85 °C pendant 18 min

Durée totale de l'analyse : 47 min

o-xylène : 50 °C pendant 25 min, puis 5°C/min jusqu'à 85 °C pendant 12 min

Durée totale de l'analyse : 44 min

Le composé liquide pur est analysé au minimum trois fois. Les surfaces de toutes les impuretés sont relevées et moyennées sur les 3 injections retenues. On choisit les trois injections donnant l'écart-type des moyennes des surfaces le plus faible.

La méthode de l'évaluation inverse du logiciel XLGenLine permet ensuite, à partir des paramètres des différentes droites d'étalonnage et des surfaces moyennes des impuretés avec leur écart-type, de déterminer la concentration des impuretés (critique, significative et non significative) avec leur incertitude associée.

La pureté finale du composé pur (en %) s'établit à partir de la formule suivante :

$$P_{\text{composé}} = 1 - \sum_{i=1}^N \text{impuretés}$$

$$\text{avec } \sum_{i=1}^N \text{impuretés} = \sum \text{imp}_{\text{critiques}} + \sum \text{imp}_{\text{significatives}} + \sum \text{imp}_{\text{nonsignificatives}} + C_{\text{eau}}$$

La concentration en eau est donnée par le fabricant.

L'incertitude élargie (k=2) sur la valeur de la pureté du composé pur analysé est obtenue à partir de la formule suivante :

$$U(P_{\text{composé}}) = \pm 2 \times \sqrt{\sum u^2(\text{impuretés})}$$

avec  $u^2(\text{impuretés})$  l'incertitude-type de chaque impureté identifiée.

Ces incertitudes-types tiennent compte des trois sources majeures d'incertitudes : celles liées à la pesée des composés liquides lors de la fabrication des solutions, celles liées à l'étalonnage du chromatographe et enfin celles liées à l'analyse de l'échantillon. Toutes ces composantes sont intégrées par le logiciel XLGenLine dans l'estimation des concentrations des impuretés et de leur incertitude.

#### 4.4.4. Caractérisation de la méthode

La méthode de quantification développée dans le paragraphe précédent a été caractérisée suivant sa répétabilité, sa linéarité et sa limite de détection.

##### 4.4.4.1. Estimation de la répétabilité

La répétabilité de la méthode a été estimée par l'analyse des quatre solutions étalons (100, 1 000, 4 000, 7 000  $\mu\text{mol/mol}$ ) à différents jours d'intervalle pendant un mois. La répétabilité moyenne pour chaque composé à chaque concentration est calculée à partir de 12 à 15 injections. Chaque écart-type relatif journalier provient d'une moyenne sur 3 injections.

Les résultats pour les quatre solutions étalons sont reportés dans les tableaux 3 à 6 ci-après.

Estimation de la répétabilité à 100 µmol/mol						
Composé	Ecart-type relatif (%)					Moyenne
	J1	J2	J3	J4	J5	
Benzène	1,38	0,80	1,55	1,60	1,39	1,34
Toluène	0,83	0,75	0,66	1,20	1,14	0,92
Ethylbenzène	0,47	0,82	0,57	1,31	1,59	0,95
p-Xylène	0,53	0,62	0,67	1,17	1,67	0,93
m-Xylène	0,47	0,96	0,51	1,49	1,79	1,04
o-Xylène	0,47	1,11	0,38	1,13	2,07	1,03
Méthylbenzaldéhyde		2,35	0,81	1,64	3,56	2,09
Acétophénone		2,53	0,61	1,60	2,56	1,83

<b>Ecart-type moyen global (%)</b>	<b>1,27</b>
------------------------------------	-------------

**Tableau 3 :** Estimation de la répétabilité de la méthode à 100 µmol/mol

Estimation de la répétabilité à 1000 µmol/mol						
Composé	Ecart-type relatif (%)					Moyenne
	J1	J2	J3	J4	J5	
Benzène	1,66	1,84	2,89	0,68	2,25	1,86
Toluène	1,54	1,61	2,52	0,49	1,33	1,50
Ethylbenzène	1,50	1,85	1,98	0,37	1,73	1,49
p-Xylène	1,49	1,93	1,91	0,40	1,95	1,54
m-Xylène	1,59	1,92	2,00	0,41	1,96	1,58
o-Xylène	1,54	2,03	1,90	0,38	2,20	1,61
Méthylbenzaldéhyde		2,20	1,45	0,62	4,04	2,08
Acétophénone		2,16	1,49	0,63	4,05	2,08

<b>Ecart-type moyen global (%)</b>	<b>1,72</b>
------------------------------------	-------------

**Tableau 4 :** Estimation de la répétabilité de la méthode à 1 000 µmol/mol

Estimation de la répétabilité à 4000 µmol/mol						
Composé	Ecart-type relatif (%)					Moyenne
	J1	J2	J3	J4	J5	
Benzène	1,12	1,98	1,08	2,41	1,56	1,63
Toluène	1,10	1,95	0,71	2,25	1,06	1,41
Ethylbenzène	1,12	2,01	0,87	2,13	0,58	1,34
p-Xylène	1,13	2,00	1,01	2,11	0,57	1,36
m-Xylène	1,12	1,92	1,02	2,10	0,54	1,34
o-Xylène	1,16	2,01	1,28	2,05	0,56	1,41
Méthylbenzaldéhyde		2,02	4,92	1,21	1,14	2,32
Acétophénone		2,05	4,85	1,22	1,25	2,34

<b>Ecart-type moyen global (%)</b>	<b>1,64</b>
------------------------------------	-------------

**Tableau 5 :** Estimation de la répétabilité de la méthode à 4 000 µmol/mol

Estimation de la répétabilité à 7000 µmol/mol						
Composé	Ecart-type relatif (%)					Moyenne
	J1	J2	J3	J4	J5	
Benzène	0,97	1,35	2,15	1,42	3,90	1,96
Toluène	1,32	0,50	1,23	1,08	3,72	1,57
Ethylbenzène	1,85	1,76	0,48	0,86	4,06	1,80
p-Xylène	1,94	1,93	0,46	0,79	4,14	1,85
m-Xylène	1,92	1,96	0,49	0,84	4,15	1,87
o-Xylène	2,03	2,12	0,35	0,71	4,25	1,89
Méthylbenzaldéhyde		2,68	2,06	1,34	4,68	2,69
Acétophénone		2,63	2,07	1,39	4,74	2,71

<b>Ecart-type moyen global (%)</b>	<b>2,04</b>
------------------------------------	-------------

**Tableau 6 :** Estimation de la répétabilité de la méthode à 7 000 µmol/mol

Les résultats montrent que plus la solution est concentrée, plus l'écart-type relatif moyen global est important. Il reste néanmoins inférieur à 2%.

#### 4.4.4.2. Détermination de la linéarité

La linéarité du chromatographe a été estimée sur une large gamme de concentrations à partir des quatre solutions étalons de 100 à 7 000 µmol/mol. Les concentrations gravimétriques des solutions avec leur surface associée (les deux grandeurs accompagnées de leur incertitude-type) ont été reportées dans le logiciel XLGenline.

On obtient une réponse linéaire pour tous les composés entre 0 et 7 000 µmol/mol. Les concentrations des impuretés déterminées par la méthode d'évaluation inverse à partir de leur surface et des paramètres de la droite d'étalonnage de chaque composé est donc bien adaptée.

#### 4.4.4.3. Détermination de la limite de détection

Pour déterminer la valeur de la limite de détection, le LNE utilise la méthode du rapport signal sur bruit. Cette méthode consiste à mesurer la hauteur du bruit de fond d'un chromatographe, à multiplier cette valeur par trois et à calculer la concentration associée en utilisant le facteur de réponse du système à faible concentration.

La limite de détection obtenue pour cette méthode est reportée dans le tableau 7.

<b>Facteur de réponse moyen (pA/µmol/mol)</b>	0,13
<b>Hauteur max bruit (pA)</b>	0,01
<b>LD (µmol/mol)</b>	<b>0,3</b>

**Tableau 7 :** Détermination de la limite de détection

La limite de détection de la méthode a été estimée à 0,3 µmol/mol.

#### 4.4.5. Conclusion

Cette étude a montré que la quantification des impuretés présentes dans les composés liquides purs de benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène est possible au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur FID.

La mise en œuvre de solutions étalons permet un étalonnage correct du chromatographe puisque sa réponse est linéaire et que la répétabilité des résultats est inférieure à 2 %. De plus, la plupart des impuretés sont quantifiables étant donné que la limite de détection est faible (0,3 µmol/mol).

#### 4.5. DEVELOPPEMENT DE LA METHODE D'ETALONNAGE POUR LE P-XYLENE, LE M-XYLENE ET L'ETHYLBENZENE

##### 4.5.1. Objectifs

L'objectif de l'étude menée en 2011 est de :

- ✓ Caractériser et valider la méthode analytique développée en 2010 sur le chromatographe Compact GC Interscience ;
- ✓ Créer un fond de calcul pour les étalonnages de mélanges de BTEX ;
- ✓ Estimer les incertitudes ;
- ✓ Rédiger la procédure d'étalonnage et la trame du certificat d'étalonnage.

##### 4.5.2. Caractérisation de la méthode

###### 4.5.2.1. Détermination des limites de détection

Pour l'analyse des BTEX, le LNE a déterminé deux débits de prélèvement différents pour la même méthode afin d'être suffisamment sensible en basses concentrations et ne pas saturer en hautes concentrations :

- ✓ 75 ml/min pour une gamme de concentrations [1 nmol/mol; 3 nmol/mol],
- ✓ 45 ml/min pour une gamme de concentrations ]3 nmol/mol;100 nmol/mol].

Pour déterminer la valeur de la limite de détection, le LNE a mis en œuvre la méthode du rapport signal sur bruit. Les essais ont été réalisés pour un débit de prélèvement de 45 ml/min. La limite de détection a été calculée de la même manière pour chaque composé.

Pour un débit de prélèvement de 45 ml/min, la limite de détection se calcule à partir de la formule suivante :

$$LD_{45} = \frac{\text{Bruit de fond} \times 3}{F_{\text{réponse}}}$$

Avec :

- LD<sub>45</sub> La limite de détection pour un prélèvement de 45 ml/min
- Bruit de fond La hauteur du bruit de fond du chromatogramme
- F<sub>réponse</sub> Le facteur de réponse du composé calculé à partir de la hauteur du pic obtenu à une concentration donnée (F<sub>réponse</sub>=hauteur/concentration)

La concentration étant inversement proportionnelle au débit de prélèvement, la limite de détection pour un prélèvement de 75 ml/min a été déduite de celle calculée pour un débit de prélèvement de 45 ml/min à partir de la formule suivante :

$$LD_{75} = \frac{LD_{45} \times 75}{45}$$

Avec :

- LD<sub>75</sub> La limite de détection pour un prélèvement de 75 ml/min
- LD<sub>45</sub> La limite de détection pour un prélèvement de 45 ml/min

Les limites de détection obtenues pour les différents débits de prélèvement et pour le benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène sont reportées dans le tableau 8.

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p-xylène	m-xylène	o-xylène
Concentration (nmol/mol)	2,161	1,952	1,851	2,056	2,091	2,139
Hauteur moyenne (µvolt)	105821,3	91825,7	63689,0	72095,7	61184,0	56290,7
F <sub>réponse</sub> (µvolt/ nmol/mol)	48969,627	47039,992	34415,465	35062,82	29256,96	26315,92
Bruit de fond (µvolt)	<b>150</b>					
<b>LD (nmol/mol) pour un prélèvement à 45 ml/min</b>	<b>0,009</b>	<b>0,010</b>	<b>0,013</b>	<b>0,013</b>	<b>0,015</b>	<b>0,017</b>
<b>LD (nmol/mol) pour un prélèvement à 75 ml/min</b>	<b>0,015</b>	<b>0,016</b>	<b>0,022</b>	<b>0,021</b>	<b>0,026</b>	<b>0,028</b>

**Tableau 8 :** Détermination des limites de détection des BTEX pour des prélèvements de 45 ml/min et 75 ml/min

Les résultats des essais réalisés montrent que toutes les limites de détection sont inférieures à 0,05 nmol/mol quelque soit le débit de prélèvement et le composé. Les résultats sont donc conformes aux spécifications.

#### 4.5.2.2. Estimation de la répétabilité

Afin de s'assurer que la répétabilité de la méthode de mesure est conforme aux exigences, le LNE a réalisé 5 analyses consécutives stables de deux mélanges gazeux de BTEX dans une matrice d'air de concentrations différentes (10 nmol/mol et 90 nmol/mol).

Le mélange gazeux à 10 nmol/mol utilisé est le mélange gazeux n° 14314 fabriqué par la société Air Liquide.

Le mélange gazeux à 90 nmol/mol utilisé est le mélange gazeux n° 496677 fabriqué par la société Air Liquide.

Les résultats de répétabilité sont reportés dans les tableaux ci-après.

n° RUN	Surfaces benzène	Surfaces toluène	Surfaces éthylbenzène	Surfaces p-xylène	Surfaces m-xylène	Surfaces o-xylène
4	563455	662823	688160	759173	704381	701693
5	562995	662642	687750	757754	703331	700658
6	562485	662161	687158	757148	702527	699380
7	562081	661516	687004	756676	702162	698879
8	561531	661048	686221	755822	701528	698246
Ecart-type relatif (%)	0,13	0,11	0,11	0,17	0,16	0,20

**Tableau 9 :** Estimation de la répétabilité de la méthode à 10 nmol/mol

n° RUN	Surfaces benzène	Surfaces toluène	Surfaces éthylbenzène	Surfaces p-xylène	Surfaces m-xylène	Surfaces o-xylène
4	4965471	5888526	6188231	6845629	6548591	6460721
5	4956393	5877996	6178972	6835149	6538105	6450691
6	4951062	5872327	6171035	6830524	6531542	6444213
7	4948427	5866134	6169205	6824746	6527606	6440916
8	4942291	5860502	6165019	6819329	6523459	6437454
Ecart-type relatif (%)	0,18	0,18	0,15	0,15	0,15	0,14

**Tableau 10 :** Estimation de la répétabilité de la méthode à 90 nmol/mol

Les tableaux ci-dessus montrent que les résultats obtenus sont satisfaisants, car les écarts-types de répétabilité sont inférieurs aux spécifications, soit à 0,3 % relatif.

#### 4.5.2.3. Estimation de la reproductibilité

Pour quantifier l'écart-type de reproductibilité de la méthode, deux mélanges gazeux de BTEX à deux concentrations différentes (10 nmol/mol et 90 nmol/mol) ont été étalonnés sur 5 jours. Le mélange gazeux étalon utilisé, de concentration proche de celle du mélange gazeux à titrer, est obtenu par dilution dynamique de mélanges gazeux de référence gravimétriques haute concentration fabriqués au LNE.

Pour chaque mélange gazeux, 5 analyses consécutives stables ont été retenues.

Les résultats de reproductibilité sont reportés dans les tableaux ci-après.

**Suite du rapport page suivante**

		Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	Jour 5	Ecart-type de reproductibilité (en % relatif)
<b>benzène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>10,05</b>	<b>10,09</b>	<b>10,07</b>	<b>10,11</b>	<b>10,06</b>	<b>0,25</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	
<b>toluène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>10,16</b>	<b>10,21</b>	<b>10,19</b>	<b>10,25</b>	<b>10,22</b>	<b>0,34</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	0,12	0,12	0,12	0,13	0,12	
<b>éthylbenzène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>9,42</b>	<b>9,48</b>	<b>9,44</b>	<b>9,50</b>	<b>9,46</b>	<b>0,32</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	
<b>p-xylène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>10,41</b>	<b>10,49</b>	<b>10,45</b>	<b>10,52</b>	<b>10,45</b>	<b>0,41</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	0,15	0,15	0,15	0,16	0,15	
<b>m-xylène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>9,71</b>	<b>9,78</b>	<b>9,74</b>	<b>9,80</b>	<b>9,74</b>	<b>0,38</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14	
<b>o-xylène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>9,70</b>	<b>9,77</b>	<b>9,74</b>	<b>9,80</b>	<b>9,73</b>	<b>0,38</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14	

**Tableau 11 :** Estimation de la reproductibilité de la méthode à 10 nmol/mol

		Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	Jour 5	Ecart-type de reproductibilité (en % relatif)
<b>benzène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>89,29</b>	<b>88,95</b>	<b>89,40</b>	<b>89,07</b>	<b>89,19</b>	<b>0,20</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	0,87	0,86	0,82	0,87	0,87	
<b>toluène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>90,80</b>	<b>90,49</b>	<b>90,95</b>	<b>90,57</b>	<b>90,73</b>	<b>0,20</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	1,04	1,02	1,00	1,03	1,03	
<b>éthylbenzène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>84,66</b>	<b>84,31</b>	<b>84,77</b>	<b>84,36</b>	<b>84,50</b>	<b>0,23</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	1,38	1,37	1,36	1,38	1,38	
<b>p-xylène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>94,49</b>	<b>93,76</b>	<b>94,51</b>	<b>93,81</b>	<b>93,79</b>	<b>0,42</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	1,29	1,28	1,27	1,28	1,28	
<b>m-xylène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>90,70</b>	<b>89,98</b>	<b>90,71</b>	<b>90,05</b>	<b>90,03</b>	<b>0,42</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	1,24	1,22	1,21	1,22	1,23	
<b>o-xylène</b>	<b>Concentration (nmol/mol)</b>	<b>89,79</b>	<b>89,09</b>	<b>89,85</b>	<b>89,18</b>	<b>89,13</b>	<b>0,42</b>
	Incertitude (nmol/mol) (k=2)	1,22	1,20	1,20	1,20	1,21	

**Tableau 12 :** Estimation de la reproductibilité de la méthode à 90 nmol/mol

Les tableaux 11 et 12 montrent que les écarts-types de reproductibilité obtenus à 10 nmol/mol et 90 nmol/mol sont inférieurs à 0,5% pour chaque composé. Les résultats sont donc conformes aux exigences. De plus, on constate que les écarts-types de reproductibilité sont du même ordre de grandeur à 10 nmol/mol et 90 nmol/mol mais différents pour chaque composé.

Pour les calculs d'incertitude sur la concentration en BTEX du mélange gazeux à titrer, une composante d'incertitude de reproductibilité sera ajoutée, soit :

- ✓ u(benzène)            **0,25 %** de la concentration en benzène du mélange gazeux à titrer
- ✓ u(tolène)            **0,35 %** de la concentration en toluène du mélange gazeux à titrer
- ✓ u(éthylbenzène)    **0,35 %** de la concentration en éthylbenzène du mélange gazeux à titrer
- ✓ u(p-xylène)         **0,45 %** de la concentration en p-xylène du mélange gazeux à titrer
- ✓ u(m-xylène)         **0,45 %** de la concentration en m-xylène du mélange gazeux à titrer
- ✓ u(o-xylène)         **0,45 %** de la concentration en o-xylène du mélange gazeux à titrer

#### 4.5.2.4. Détermination de la linéarité

L'étalonnage d'un mélange gazeux de BTEX est réalisé de la manière suivante:

- ✓ Analyse d'un mélange gazeux étalon à une concentration proche du mélange gazeux à titrer ;
- ✓ Analyse du mélange gazeux à titrer ;
- ✓ Analyse du gaz de dilution ;
- ✓ Calcul de la concentration du mélange gazeux à titrer par comparaison des surfaces.

La comparaison des surfaces entre les deux mélanges gazeux n'a de sens que si le système est linéaire dans l'intervalle de concentration qui sépare le mélange gazeux étalon du mélange gazeux à titrer.

Pour déterminer la linéarité du système dans les conditions les plus proches d'un étalonnage, le LNE a séparé la gamme de concentration principale (1 à 100 nmol/mol) en 6 gammes de concentrations secondaires. Pour chaque gamme secondaire est attribuée une valeur d'intervalle maximal de concentration entre le mélange gazeux étalon et le mélange gazeux à titrer, soit :

- ✓ Pour la gamme de concentration secondaire [1 nmol/mol ; 3 nmol/mol], l'intervalle maximal de concentration qui sépare le mélange gazeux étalon du mélange gazeux à titrer est de  $\pm 0,5$  nmol/mol,
- ✓ Pour la gamme de concentration secondaire ]3 nmol/mol ; 8 nmol/mol], l'intervalle maximal de concentration qui sépare le mélange gazeux étalon du mélange gazeux à titrer est de  $\pm 1,0$  nmol/mol,
- ✓ Pour la gamme de concentration secondaire ]8 nmol/mol ; 20 nmol/mol], l'intervalle maximal de concentration qui sépare le mélange gazeux étalon du mélange gazeux à titrer est de  $\pm 2,0$  nmol/mol,
- ✓ Pour la gamme de concentration secondaire ]20 nmol/mol ; 60 nmol/mol], l'intervalle maximal de concentration qui sépare le mélange gazeux étalon du mélange gazeux à titrer est de  $\pm 3,0$  nmol/mol,
- ✓ Pour la gamme de concentration secondaire ]60 nmol/mol ; 100 nmol/mol], l'intervalle maximal de concentration qui sépare le mélange gazeux étalon du mélange gazeux à titrer est de  $\pm 6,0$  nmol/mol.

Pour chaque gamme de concentration secondaire, les essais effectués pour vérifier la linéarité du système sont les suivants :

- ✓ Dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique haute concentration dont la concentration molaire finale appartient à la gamme secondaire pour laquelle est vérifiée la linéarité. Ce mélange gazeux sera le mélange échantillon.
- ✓ Dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique haute concentration dont la concentration molaire est supérieure, d'une valeur égale à la valeur de l'intervalle

maximal déterminé pour la gamme secondaire considérée, à celle du mélange échantillon. Ce mélange gazeux sera le mélange étalon.

Si l'écart absolu entre la concentration générée et la concentration étalonnée du mélange échantillon est inférieur ou égal à deux fois la racine de la somme de la variance sur la concentration générée et de la variance sur la concentration étalonnée, on considèrera que les concentrations ne sont pas significativement différentes et que le système est linéaire sur la gamme secondaire considérée.

	Concentration étalon générée (nmol/mol)	Concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Concentration échantillon générée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon générée (nmol/mol)	Ecart normalisé
<b>Benzène</b>	2,361	1,887	0,021	1,887	0,021	0,01
<b>Toluène</b>	2,334	1,866	0,021	1,865	0,021	0,02
<b>Ethylbenzène</b>	2,462	1,971	0,022	1,968	0,023	0,11
<b>p-xylène</b>	2,506	2,005	0,023	2,003	0,023	0,06
<b>m-xylène</b>	2,538	2,032	0,023	2,028	0,024	0,12
<b>o-xylène</b>	2,501	2,003	0,023	1,999	0,023	0,12

**Tableau 13 :** Résultats de la linéarité pour la gamme secondaire [1 nmol/mol ; 3 nmol/mol]

	Concentration étalon générée (nmol/mol)	Concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Concentration échantillon générée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon générée (nmol/mol)	Ecart normalisé
<b>Benzène</b>	5,668	4,721	0,048	4,725	0,049	0,06
<b>Toluène</b>	5,604	4,669	0,048	4,671	0,049	0,03
<b>Ethylbenzène</b>	5,912	4,929	0,051	4,928	0,052	0,01
<b>p-xylène</b>	6,017	5,004	0,053	5,016	0,054	0,16
<b>m-xylène</b>	6,093	5,082	0,053	5,079	0,054	0,04
<b>o-xylène</b>	6,005	5,016	0,053	5,006	0,054	0,13

**Tableau 14 :** Résultats de la linéarité pour la gamme secondaire ]3 nmol/mol ; 8 nmol/mol]

	Concentration étalon générée (nmol/mol)	Concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Concentration échantillon générée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon générée (nmol/mol)	Ecart normalisé
<b>Benzène</b>	11,35	9,50	0,11	9,51	0,12	0,09
<b>Toluène</b>	11,22	9,39	0,11	9,41	0,11	0,12
<b>Ethylbenzène</b>	11,85	9,90	0,12	9,93	0,12	0,19
<b>p-xylène</b>	12,05	10,07	0,12	10,10	0,12	0,23
<b>m-xylène</b>	12,20	10,19	0,12	10,23	0,12	0,22
<b>o-xylène</b>	12,02	10,04	0,12	10,08	0,12	0,22

**Tableau 15 :** Résultats de la linéarité pour la gamme secondaire ]8 nmol/mol ; 20 nmol/mol]

	Concentration étalon générée (nmol/mol)	Concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Concentration échantillon générée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon générée (nmol/mol)	Ecart normalisé
<b>Benzène</b>	59,47	56,65	0,58	56,62	0,58	0,04
<b>Toluène</b>	58,83	56,04	0,58	56,02	0,58	0,03
<b>Ethylbenzène</b>	62,09	59,15	0,61	59,12	0,61	0,03
<b>p-xylène</b>	63,17	60,17	0,62	60,15	0,62	0,03
<b>m-xylène</b>	63,95	60,92	0,63	60,90	0,63	0,02
<b>o-xylène</b>	63,01	60,02	0,62	60,00	0,62	0,03

**Tableau 16 :** Résultats de la linéarité pour la gamme secondaire ]20 nmol/mol ; 60 nmol/mol]

	Concentration étalon générée (nmol/mol)	Concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon étalonnée (nmol/mol)	Concentration échantillon générée (nmol/mol)	Incertitude-type sur la concentration échantillon générée (nmol/mol)	Ecart normalisé
<b>Benzène</b>	106,9	101,0	1,3	101,3	1,2	0,19
<b>Toluène</b>	106,9	101,0	1,3	101,3	1,2	0,19
<b>Ethylbenzène</b>	103,8	98,0	1,3	98,3	1,2	0,19
<b>p-xylène</b>	105,4	99,5	1,3	99,8	1,2	0,17
<b>m-xylène</b>	104,8	99,0	1,3	99,3	1,2	0,18
<b>o-xylène</b>	106,4	100,5	1,3	100,8	1,2	0,17

**Tableau 17 :** Résultats de la linéarité pour la gamme secondaire ]60 nmol/mol ; 100 nmol/mol]

Les écarts normalisés obtenus pour chaque gamme secondaire et pour chaque composé sont inférieurs à 2. La linéarité du système est vérifiée sur la gamme principale à condition de respecter les intervalles maximaux de concentration entre le mélange gazeux étalon et le mélange gazeux à titrer déterminés pour les gammes secondaires données.

Dans ces conditions, aucune composante d'incertitude liée à la non linéarité n'est prise en compte dans le calcul de l'incertitude de mesure.

#### 4.5.2.5. Détermination de la justesse

Les essais ont consisté à déterminer la concentration analytique en BTEX de deux mélanges gazeux de référence du laboratoire national de métrologie anglais (NPL) ayant les concentrations extrêmes de la gamme de mesure (10 nmol/mol et 90 nmol/mol).

Les concentrations analytiques obtenues pour les 2 mélanges gazeux de référence du NPL ont été comparées à leurs concentrations gravimétriques en calculant l'écart normalisé selon la formule suivante :

$$E_{normalisé} = \frac{|C_{analytique} - C_{gravimétrique}|}{\sqrt{u^2(C_{analytique}) + u^2(C_{gravimétrique})}}$$

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-après.

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p-xylène	m-xylène	o-xylène
Concentration gravimétrique (nmol/mol)	<b>9,74</b>	<b>9,63</b>	<b>10,16</b>	<b>10,47</b>	<b>10,34</b>	<b>10,32</b>
Incertitude gravimétrique (k=2) (nmol/mol)	0,19	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21
Concentration analytique (nmol/mol)	<b>9,73</b>	<b>9,70</b>	<b>10,26</b>	<b>10,61</b>	<b>10,50</b>	<b>10,43</b>
Incertitude analytique (k=2) (nmol/mol)	0,10	0,12	0,17	0,15	0,15	0,15
Incertitude analytique relative (k=2) (%)	1,0	1,2	1,7	1,4	1,4	1,4
Ecart normalisé	<b>0,09</b>	<b>0,62</b>	<b>0,76</b>	<b>1,08</b>	<b>1,24</b>	<b>0,85</b>

**Tableau 18 :** Résultats des essais de justesse et de validation à 10 nmol/mol

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	p-xylène	m-xylène	o-xylène
Concentration gravimétrique (nmol/mol)	<b>87,73</b>	<b>86,79</b>	<b>91,60</b>	<b>94,35</b>	<b>93,19</b>	<b>92,96</b>
Incertitude gravimétrique (k=2) (nmol/mol)	1,75	1,74	1,83	1,89	1,86	1,86
Concentration analytique (nmol/mol)	<b>87,11</b>	<b>86,66</b>	<b>91,10</b>	<b>94,09</b>	<b>93,12</b>	<b>92,35</b>
Incertitude analytique (k=2) (nmol/mol)	0,87	1,00	1,51	1,30	1,29	1,27
Incertitude analytique relative (k=2) (%)	1,0	1,2	1,7	1,4	1,4	1,4
Ecart normalisé	<b>0,63</b>	<b>0,13</b>	<b>0,42</b>	<b>0,23</b>	<b>0,06</b>	<b>0,54</b>

**Tableau 19 :** Résultats des essais de justesse et de validation à 90 nmol/mol

Comme les écarts normalisés sont inférieurs à 2, on peut donc en conclure que les concentrations gravimétriques données par le NPL et les concentrations analysées par le LNE ne sont pas significativement différentes pour les deux mélanges gazeux de référence du NPL à 10 nmol/mol et 90 nmol/mol.

Dans ces conditions, aucune composante d'incertitude liée à la non justesse n'est prise en compte dans le calcul de l'incertitude de mesure.

De plus, les incertitudes analytiques relatives sont inférieures à 2 % pour tous les composés et sur toute la gamme de mesure (10 à 100 nmol/mol), ce qui est conforme avec les exigences techniques fixées.

#### 4.5.3. Description de la méthode d'étalonnage et estimation des incertitudes

##### 4.5.3.1. Description de la méthode d'étalonnage

On nomme « composé A » soit le benzène, soit le toluène, soit l'éthylbenzène, soit le p-xylène, soit le m-xylène ou soit l'o-xylène. Le principe est le même quelque soit le composé A titré.

Le chromatographe en phase gazeuse est étalonné en générant un mélange gazeux étalon, de concentration molaire en composé A voisine de celle du mélange gazeux à titrer, par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique.

Le mélange gazeux à titrer est ensuite injecté dans le chromatographe étalonné.

La concentration molaire en composé A du mélange gazeux à titrer est calculée à partir des surfaces des pics chromatographiques obtenus pour le mélange gazeux à titrer et pour le mélange gazeux étalon généré et de la concentration molaire du mélange gazeux étalon généré.

#### 4.5.3.2. Estimation des incertitudes associées

- ✓ Estimation de l'incertitude sur la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux étalon généré  $\overline{C(A)}_{\text{étalon}}$

La concentration molaire moyenne en composé A (Benzène, toluène, éthylbenzène, o-xylène, m-xylène ou p-xylène) du mélange gazeux étalon généré  $\overline{C(A)}_{\text{étalon}}$  est calculée à partir de la formule :

$$\overline{C(A)}_{\text{étalon}} = 1000 \times \frac{C(A)_{\text{benzène}} \times \overline{D_{\text{benzène}}} + C(A)_{\text{toluène}} \times \overline{D_{\text{toluène}}} + C(A)_{\text{éthylbenzène}} \times \overline{D_{\text{éthylbenzène}}} + C(A)_{\text{p,m,o-xylène}} \times \overline{D_{\text{p,m,o-xylène}}}}{\overline{D_{\text{benzène}}} + \overline{D_{\text{toluène}}} + \overline{D_{\text{éthylbenzène}}} + \overline{D_{\text{p,m,o-xylène}}} + \overline{D_{\text{dil}}}} \quad (1)$$

Avec :

$\overline{C(A)}_{\text{étalon}}$	la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux étalon généré
$C(A)_{\text{benzène}}$	la concentration molaire en composé A du mélange gazeux de référence gravimétrique de benzène
$\overline{D_{\text{benzène}}}$	le débit volumique moyen du mélange gazeux de référence gravimétrique de benzène
$C(A)_{\text{toluène}}$	la concentration molaire en composé A du mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène
$\overline{D_{\text{toluène}}}$	le débit volumique moyen du mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène
$C(A)_{\text{éthylbenzène}}$	la concentration molaire en composé A du mélange gazeux de référence gravimétrique d'éthylbenzène
$\overline{D_{\text{éthylbenzène}}}$	le débit volumique moyen du mélange gazeux de référence gravimétrique d'éthylbenzène
$C(A)_{\text{p,m,o-xylène}}$	la concentration molaire en composé A du mélange gazeux de référence gravimétrique de p,m,o-xylène
$\overline{D_{\text{p,m,o-xylène}}}$	le débit volumique moyen du mélange gazeux de référence gravimétrique de p,m,o-xylène

$\overline{D_{dil}}$

le débit volumique moyen du gaz de dilution (air ou azote)

Les composantes d'incertitude (incertitudes-types) sur la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux étalon généré sont :

- ✓ **l'incertitude-type sur la concentration molaire gravimétrique** en composé A du mélange gazeux de référence gravimétrique de **benzène**

$$u(C(A)_{\text{benzène}}) = \frac{U(C(A)_{\text{benzène}})}{2}$$

- ✓ **l'incertitude-type sur la concentration molaire gravimétrique** en composé A du mélange gazeux de référence gravimétrique de **toluène**

$$u(C(A)_{\text{toluène}}) = \frac{U(C(A)_{\text{toluène}})}{2}$$

- ✓ **l'incertitude-type sur la concentration molaire gravimétrique** en composé A du mélange gazeux de référence gravimétrique d'**éthylbenzène**

$$u(C(A)_{\text{éthylbenzène}}) = \frac{U(C(A)_{\text{éthylbenzène}})}{2}$$

- ✓ **l'incertitude-type sur la concentration molaire gravimétrique** en composé A du mélange gazeux de référence gravimétrique de **p,m,o-xylène**

$$u(C(A)_{\text{p,m,o-xylène}}) = \frac{U(C(A)_{\text{p,m,o-xylène}})}{2}$$

- ✓ **l'écart-type sur le débit volumique** moyen des cinq analyses retenues du mélange gazeux de référence gravimétrique de **benzène** et l'**EMT** fixée par le LNE liée à la vérification de la justesse du **débitmètre** MOLBLOC après étalonnage

$$u(\overline{D_{\text{benzène}}}) = \sqrt{\left(\sigma(D_{\text{benzène}})\right)^2 + \left(\frac{0,005 \times \overline{D_{\text{benzène}}}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

- ✓ **l'écart-type sur le débit volumique** moyen des cinq analyses retenues du mélange gazeux de référence gravimétrique de **toluène** et l'**EMT** fixée par le LNE liée à la vérification de la justesse du **débitmètre** MOLBLOC après étalonnage

$$u(\overline{D_{\text{toluène}}}) = \sqrt{\left(\sigma(D_{\text{toluène}})\right)^2 + \left(\frac{0,005 \times \overline{D_{\text{toluène}}}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

- ✓ **l'écart-type sur le débit volumique** moyen des cinq analyses retenues du mélange gazeux de référence gravimétrique d'**éthylbenzène** et l'**EMT** fixée par le LNE liée à la vérification de la justesse du **débitmètre** MOLBLOC après étalonnage

$$u(\overline{D_{\text{éthylbenzène}}}) = \sqrt{\left(\sigma(\overline{D_{\text{éthylbenzène}}})\right)^2 + \left(\frac{0,005 \times \overline{D_{\text{éthylbenzène}}}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

- ✓ **l'écart-type sur le débit volumique** moyen des cinq analyses retenues du mélange gazeux de référence gravimétrique de **p,m,o-xylène** et l'**EMT** fixée par le LNE liée à la vérification de la justesse du **débitmètre** MOLBLOC après étalonnage

$$u(\overline{D_{p,m,o-xylène}}) = \sqrt{\left(\sigma(\overline{D_{p,m,o-xylène}})\right)^2 + \left(\frac{0,005 \times \overline{D_{p,m,o-xylène}}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

- ✓ **l'écart-type sur le débit volumique** moyen des cinq analyses retenues pour le **gaz de dilution** et l'**EMT** fixée par le LNE liée à la vérification de la justesse du **débitmètre** MOLBLOC après étalonnage

$$u(\overline{D_{dil}}) = \sqrt{\left(\sigma(\overline{D_{dil}})\right)^2 + \left(\frac{0,005 \times \overline{D_{dil}}}{\sqrt{3}}\right)^2}$$

La variance sur la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux étalon généré est déterminée en utilisant la loi de propagation des variances (cf. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) dont la formule générale est :

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

Appliquée au cas de la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux étalon généré, la loi de propagation des variances déterminée à partir de la formule (1) prend la forme:

$$\begin{aligned} u^2(\overline{C(A)_{\text{étalon}}}) &= \left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{C(A)_{\text{benzène}}}}\right)^2 \times u^2(\overline{C(A)_{\text{benzène}}}) + \left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{C(A)_{\text{toluène}}}}\right)^2 \times u^2(\overline{C(A)_{\text{toluène}}}) + \left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{C(A)_{\text{éthylbenzène}}}}\right)^2 \times u^2(\overline{C(A)_{\text{éthylbenzène}}}) \\ &+ \left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{C(A)_{p,m,o-xylène}}}\right)^2 \times u^2(\overline{C(A)_{p,m,o-xylène}}) + \left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{D_{\text{benzène}}}}\right)^2 \times u^2(\overline{D_{\text{benzène}}}) + \left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{D_{\text{toluène}}}}\right)^2 \times u^2(\overline{D_{\text{toluène}}}) \\ &+ \left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{D_{\text{éthylbenzène}}}}\right)^2 \times u^2(\overline{D_{\text{éthylbenzène}}}) + \left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{D_{p,m,o-xylène}}}\right)^2 \times u^2(\overline{D_{p,m,o-xylène}}) + \left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{D_{dil}}}\right)^2 \times u^2(\overline{D_{dil}}) \end{aligned}$$

Avec les coefficients de sensibilité suivants :

$$\left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{C(A)_{\text{benzène}}}}\right) = 1000 \times \left(\frac{\overline{D_{\text{benzène}}}}{\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o-xylène} + D_{dil}}}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{C(A)_{\text{toluène}}}}\right) = 1000 \times \left(\frac{\overline{D_{\text{toluène}}}}{\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o-xylène} + D_{dil}}}\right)$$

$$\left(\frac{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\partial \overline{C(A)_{\text{éthylbenzène}}}}\right) = 1000 \times \left(\frac{\overline{D_{\text{éthylbenzène}}}}{\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o-xylène} + D_{dil}}}\right)$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)}_{\text{étalon}}}{\partial C(A)_{p,m,o\text{-xylène}}} \right) = 1000 \times \left( \frac{\overline{D_{p,m,o\text{-xylène}}}}{\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}}} \right)$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)}_{\text{étalon}}}{\partial D_{\text{benzène}}} \right) = 1000 \times \left( \frac{C(A)_{\text{benzène}} \times (\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}})}}{(\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}})^2} \right) - 1000 \times \left( \frac{C(A)_{\text{benzène}} \times \overline{D_{\text{benzène}}} + C(A)_{\text{toluène}} \times \overline{D_{\text{toluène}}} + C(A)_{\text{éthylbenzène}} \times \overline{D_{\text{éthylbenzène}}} + C(A)_{p,m,o\text{-xylène}} \times \overline{D_{p,m,o\text{-xylène}}}}{(\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}})^2} \right)$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)}_{\text{étalon}}}{\partial D_{\text{toluène}}} \right) = 1000 \times \left( \frac{C(A)_{\text{toluène}} \times (\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}})}}{(\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}})^2} \right) - 1000 \times \left( \frac{C(A)_{\text{benzène}} \times \overline{D_{\text{benzène}}} + C(A)_{\text{toluène}} \times \overline{D_{\text{toluène}}} + C(A)_{\text{éthylbenzène}} \times \overline{D_{\text{éthylbenzène}}} + C(A)_{p,m,o\text{-xylène}} \times \overline{D_{p,m,o\text{-xylène}}}}{(\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}})^2} \right)$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)}_{\text{étalon}}}{\partial D_{\text{éthylbenzène}}} \right) = 1000 \times \left( \frac{C(A)_{\text{éthylbenzène}} \times (\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}})}}{(\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}})^2} \right) - 1000 \times \left( \frac{C(A)_{\text{benzène}} \times \overline{D_{\text{benzène}}} + C(A)_{\text{toluène}} \times \overline{D_{\text{toluène}}} + C(A)_{\text{éthylbenzène}} \times \overline{D_{\text{éthylbenzène}}} + C(A)_{p,m,o\text{-xylène}} \times \overline{D_{p,m,o\text{-xylène}}}}{(\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}})^2} \right)$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)}_{\text{étalon}}}{\partial D_{p,m,o\text{-xylène}}} \right) = 1000 \times \left( \frac{C(A)_{p,m,o\text{-xylène}} \times (\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}})}}{(\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}})^2} \right) - 1000 \times \left( \frac{C(A)_{\text{benzène}} \times \overline{D_{\text{benzène}}} + C(A)_{\text{toluène}} \times \overline{D_{\text{toluène}}} + C(A)_{\text{éthylbenzène}} \times \overline{D_{\text{éthylbenzène}}} + C(A)_{p,m,o\text{-xylène}} \times \overline{D_{p,m,o\text{-xylène}}}}{(\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}})^2} \right)$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)}_{\text{étalon}}}{\partial D_{\text{dil}}} \right) = -1000 \times \left( \frac{C(A)_{\text{benzène}} \times \overline{D_{\text{benzène}}} + C(A)_{\text{toluène}} \times \overline{D_{\text{toluène}}} + C(A)_{\text{éthylbenzène}} \times \overline{D_{\text{éthylbenzène}}} + C(A)_{p,m,o\text{-xylène}} \times \overline{D_{p,m,o\text{-xylène}}}}{(\overline{D_{\text{benzène}} + D_{\text{toluène}} + D_{\text{éthylbenzène}} + D_{p,m,o\text{-xylène}} + D_{\text{dil}}})^2} \right)$$

L'incertitude élargie (k=2) sur la concentration moyenne en composé A du mélange gazeux étalon généré  $U(\overline{C(A)}_{\text{étalon}})$  est calculée à partir de la formule :

$$U(\overline{C(A)}_{\text{étalon}}) = 2 \times \sqrt{u^2(\overline{C(A)}_{\text{étalon}})} \quad (k=2)$$

- ✓ Estimation de l'incertitude sur la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux étalon généré  $\overline{C(A)}_{\text{éch}}$

La concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux à titrer est calculée à partir de la formule :

$$\overline{C(A)}_{\text{éch}} = \frac{\overline{C(A)}_{\text{étalon}} \times \overline{S(A)}_{\text{éch}}}{\overline{S(A)}_{\text{étalon}} - \overline{S(A)}_{\text{dil}}} + c(\text{repro}_A) \quad (2)$$

Avec :

$\overline{C(A)_{éch}}$  la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux à titrer

$\overline{C(A)_{étalon}}$  la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux étalon généré

$\overline{S(A)_{étalon}}$  la surface moyenne du pic chromatographique du composé A pour le mélange gazeux étalon généré

$\overline{S(A)_{éch}}$  la surface moyenne du pic chromatographique du composé A pour le mélange gazeux à titrer

$\overline{S(A)_{dil}}$  la surface moyenne du pic chromatographique du composé A pour le gaz de dilution

$c(repro_A)$  la correction liée à la reproductibilité de la méthode pour le composé A

Note : La correction liée à la reproductibilité est nulle. Elle est exprimée dans la formule (2) afin d'être prise en compte en tant que composante d'incertitude dans le calcul de l'incertitude sur  $\overline{C(A)_{éch}}$

Les composantes d'incertitude (incertitudes-types) sur la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux à titrer sont :

- ✓ **l'incertitude-type sur la concentration** molaire moyenne en composé A dans le mélange gazeux étalon généré

$$u(\overline{C(A)_{étalon}})$$

- ✓ **l'écart-type sur la moyenne des surfaces** du pic chromatographique du composé A pour le mélange gazeux étalon généré

$$u(\overline{S(A)_{étalon}}) = \sigma(S(A)_{étalon})$$

- ✓ **l'écart-type sur la moyenne des surfaces** du pic chromatographique du composé A pour le mélange gazeux à titrer

$$u(\overline{S(A)_{éch}}) = \sigma(S(A)_{éch})$$

- ✓ **l'écart-type sur la moyenne des surfaces** du pic chromatographique du composé A pour le gaz de dilution

$$u(\overline{S(A)_{dil}}) = \sigma(S(A)_{dil})$$

- ✓ **l'incertitude liée à la reproductibilité** de la méthode calculée lors de la validation de la méthode

$$u(c(\text{repro}_{\text{benzène}})) = 0,0025 \times \overline{C(A)_{\text{éch}}}$$

$$u(c(\text{repro}_{\text{toluène}})) = 0,0035 \times \overline{C(A)_{\text{éch}}}$$

$$u(c(\text{repro}_{\text{éthylbenzène}})) = 0,0035 \times \overline{C(A)_{\text{éch}}}$$

$$u(c(\text{repro}_{\text{p-xylène}})) = 0,0045 \times \overline{C(A)_{\text{éch}}}$$

$$u(c(\text{repro}_{\text{m-xylène}})) = 0,0045 \times \overline{C(A)_{\text{éch}}}$$

$$u(c(\text{repro}_{\text{o-xylène}})) = 0,0045 \times \overline{C(A)_{\text{éch}}}$$

La variance sur la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux à titrer est déterminée en utilisant la loi de propagation des variances (cf. Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure) dont la formule générale est :

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

Appliquée au cas de la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux à titrer, la loi de propagation des variances déterminée à partir de la formule (2) prend la forme:

$$\begin{aligned} u^2(\overline{C(A)_{\text{éch}}}) &= \left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}} \right)^2 \times u^2(\overline{C(A)_{\text{étalon}}}) + \left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial \overline{S(A)_{\text{étalon}}}} \right)^2 \times u^2(\overline{S(A)_{\text{étalon}}}) + \left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial \overline{S(A)_{\text{éch}}}} \right)^2 \times u^2(\overline{S(A)_{\text{éch}}}) \\ &+ \left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial \overline{S(A)_{\text{dil}}}} \right)^2 \times u^2(\overline{S(A)_{\text{dil}}}) + \left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial c(\text{repro}_A)} \right)^2 \times u^2(c(\text{repro}_A)) \end{aligned}$$

Avec les coefficients de sensibilité suivants :

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial \overline{C(A)_{\text{étalon}}}} \right) = \frac{\overline{S(A)_{\text{éch}}}}{\overline{S(A)_{\text{étalon}}} - \overline{S(A)_{\text{dil}}}}$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial \overline{S(A)_{\text{étalon}}}} \right) = \frac{-\overline{C(A)_{\text{étalon}}} \times \overline{S(A)_{\text{éch}}}}{(\overline{S(A)_{\text{étalon}}} - \overline{S(A)_{\text{dil}}})^2}$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial \overline{S(A)_{\text{éch}}}} \right) = \frac{\overline{C(A)_{\text{étalon}}}}{\overline{S(A)_{\text{étalon}}} - \overline{S(A)_{\text{dil}}}}$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial \overline{S(A)_{\text{dil}}}} \right) = \frac{\overline{C(A)_{\text{étalon}}} \times \overline{S(A)_{\text{éch}}}}{(\overline{S(A)_{\text{étalon}}} - \overline{S(A)_{\text{dil}}})^2}$$

$$\left( \frac{\partial \overline{C(A)_{\text{éch}}}}{\partial c(\text{repro}_A)} \right) = 1$$

L'incertitude élargie (k=2) sur la concentration molaire moyenne en composé A du mélange gazeux à titrer  $U(\overline{C(A)_{\text{éch}}})$  est calculée à partir de la formule :

$$U(\overline{C(A)_{\text{éch}}}) = 2 \times \sqrt{u^2(\overline{C(A)_{\text{éch}}})} \quad (k=2)$$

#### **4.5.4. Conclusion**

L'étude menée en 2011 a permis de finaliser la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de benzène, toluène, éthylbenzène, p-xylène, m-xylène et o-xylène. Depuis août 2011, le LNE certifie donc les concentrations d'éthylbenzène, de m-xylène et de p-xylène en plus du benzène, du toluène et de l'o-xylène pour les mélanges gazeux de BTEX des AASQA.

Le fait d'avoir mis en place un nouveau chromatographe et d'avoir modifié la méthode d'analyse pour l'étalonnage des mélanges gazeux de BTEX réalisés pour les AASQA a entraîné certains changements :

- ✓ La justesse des mesures a été améliorée, car les impuretés des composés purs sont à présent déterminées et quantifiées lors de la fabrication des mélanges gazeux étalons de BTEX,
- ✓ L'estimation des incertitudes sur le résultat de l'étalonnage a également été améliorée du fait de la quantification des impuretés dans les composés purs utilisés lors de la fabrication des mélanges gazeux étalons,
- ✓ Le temps d'analyse est divisé par 2 ce qui permet une diminution du coût d'une analyse.

## **5. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE FORMALDEHYDE**

### **5.1. OBJECTIFS**

L'objectif final de cette étude est de développer un étalon et une méthode de référence pour raccorder les mélanges gazeux de formaldéhyde qui pourraient être ensuite utilisés par les AASQA pour régler des analyseurs placés principalement sur des sites industriels.

De plus, il est à noter que la mesure du formaldéhyde fait actuellement partie des axes de développement des autres laboratoires nationaux de métrologie tels que le NPL (Angleterre), le VSL (Hollande)...

Les essais menés en 2011 ont porté sur la prise en main du nouvel appareil (CW-QCL de la société Aerodyne Research), plus complexe que les analyseurs classiques, et sur la réalisation d'essais préliminaires. Ils avaient pour but d'optimiser les conditions opératoires afin de mieux comprendre et de quantifier l'influence de différents paramètres sur la mesure de la concentration en formaldéhyde (fréquence et durée du zéro, débit et pression dans la cellule de mesure,...). Il a ensuite été entrepris de déterminer les caractéristiques de performance de cet appareil (limite de détection, linéarité, répétabilité, reproductibilité).

### **5.2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS**

La première étape réalisée en 2008 a consisté à mettre en place un banc de perméation pour pouvoir générer des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde.

Le tube à perméation est pesé tous les mois pour pouvoir déterminer son taux de perméation qui est ensuite utilisé pour calculer la concentration des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde générés par perméation.

La deuxième étape commencée début 2009 portait sur le développement d'une méthode de référence pour analyser les mélanges gazeux de formaldéhyde à partir des mélanges gazeux de référence de formaldéhyde générés par perméation.

Fin 2008, le LNE s'était équipé d'un chromatographe en phase gazeuse GC450 VARIAN comprenant un méthaniseur et une détection FID pour réaliser l'analyse du formaldéhyde. Tout au long de l'année 2009, de nombreux dysfonctionnements ont été observés et de nombreuses modifications ont dû être réalisées par le fabricant. Toutefois, l'ensemble des essais réalisés avec ce chromatographe n'ont pas permis d'arriver à une solution satisfaisante pour l'analyse du formaldéhyde à basse concentration et 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.

L'année 2010 a permis de réaliser une bibliographie sur les autres moyens analytiques pouvant être utilisés pour faire les analyses de formaldéhyde. Les recherches bibliographiques ont montré que très peu d'appareils permettent de faire des mesures à des concentrations de l'ordre de quelques nmol/mol. Seul le spectromètre CW-QCL de la société Aerodyne Research présente les performances requises en terme de répétabilité et de sensibilité : par conséquent, cet appareil a été acheté en septembre 2010 et a été livré en juillet 2011.

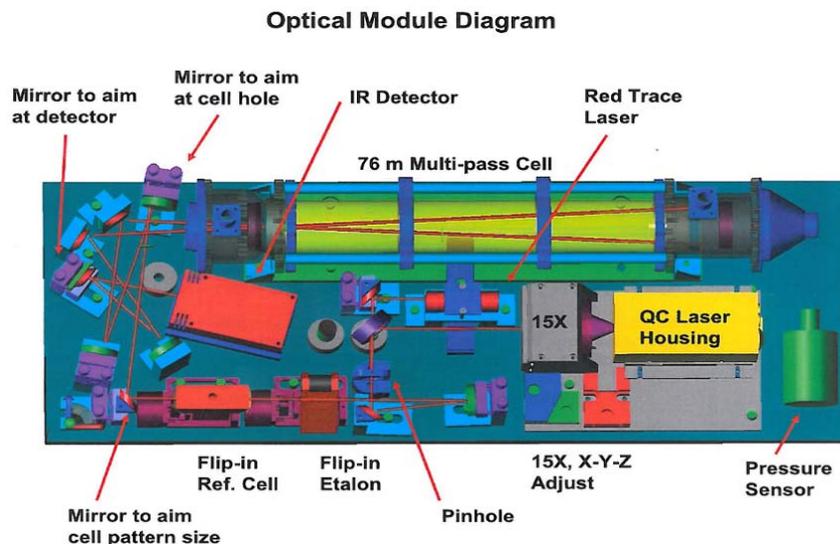
### 5.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

L'appareil développé par la société américaine Aerodyne Research est un analyseur de gaz au niveau de traces doté d'un laser à cascade quantique (QCL). Cette technologie laser a l'avantage de pouvoir balayer une large gamme de longueur d'onde dans l'infrarouge. Les progrès récents permettent de travailler en ondes continues (CW) à température ambiante, augmentant ainsi la précision par comparaison à des lasers pulsés. De même, l'applicabilité des détecteurs thermoélectriques est étendue tout en éliminant totalement le besoin en azote liquide.

Le modèle qui a été acheté est le compact CWQCL-76-D doté d'un seul laser. Le spectromètre a une configuration classique : un laser, une cellule à long trajet optique et un détecteur IR (Tellure de Mercure et de Cadmium).

L'utilisation du laser à  $1765\text{ cm}^{-1}$  permet la mesure simultanée du formaldéhyde, de l'acide formique et de l'eau.

Une représentation du bloc optique est présentée en figure 2. Le bloc électronique (non mentionné ci-après) est l'autre constituant de l'analyseur.

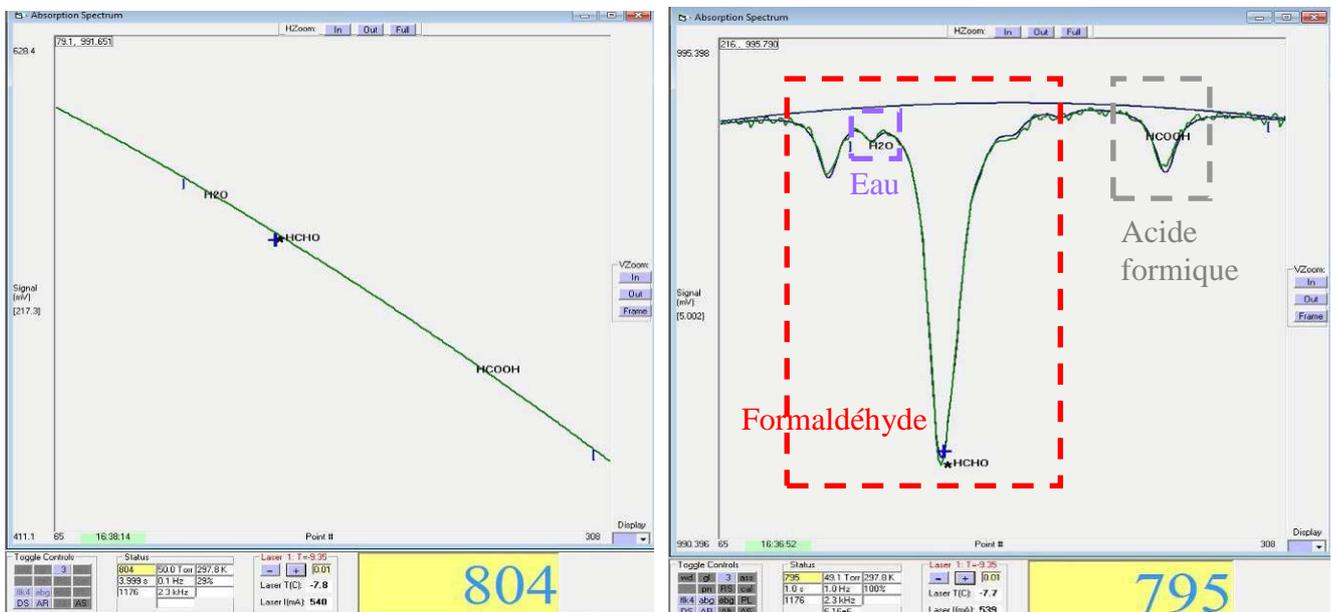


**Figure 2 :** Schéma de la partie optique du spectromètre CWQCL-76-D

Le laser est refroidi thermoélectriquement dans un compartiment étanche et opère en mode continu. Son faisceau est tout d'abord collecté par une paire d'objectifs 15X, puis est concentré dans un trou d'épingle. Le rayon est enfin dirigé par un jeu de miroirs à haute réflectivité (> 99,1 %) vers la cellule à long trajet optique. Cette cellule d'une longueur de 32 cm et d'un volume de 0,5 L a un trajet optique équivalent à 76 m. Son revêtement permet au rayon d'effectuer 238 trajets à l'intérieur de la cellule et ainsi de minimiser le bruit de fond du détecteur. La pression du gaz dans la cellule doit être comprise entre 30 et 60 Torr. L'utilisation d'une pompe à vide Varian sans huile à 420 L/min permet un temps de réponse inférieur à 0,5 s. Enfin, le détecteur infrarouge est refroidi thermoélectriquement (effet Peltier), sans nécessité donc d'utilisation d'azote liquide.

Une cellule de référence contenant du formaldéhyde concentré à une pression de 35 Torr bascule à une fréquence donnée sur le trajet du rayon laser. Les lignes d'absorption générées permettent de bloquer la fréquence du laser à ces lignes d'absorption spécifiques. Le basculement d'un étalon de Germanium dans le trajet optique à intervalle de temps régulier a pour but de réajuster les réglages du laser. On s'assure ainsi que les mesures sont correctement effectuées, au maximum et au minimum de l'intensité du signal électrique généré.

L'instrument est doté de deux électrovannes permettant de permuter entre le gaz de zéro et le gaz échantillon. Une mesure en absorption implique une comparaison entre trois signaux : le signal de l'air de zéro, le signal de ligne de base nu et le signal centré sur la ligne d'absorption choisie. Un fitting du signal brut permet à partir des paramètres spectroscopiques de calculer la concentration du gaz échantillon. Elle est en effet déterminée par l'aire contenue sous la ligne de base à la ligne d'absorption définie, correspondant ainsi à la déviation de la lumière par rapport à la ligne de base observée en l'absence de composé. Cette dernière est elle-même corrigée automatiquement à chaque mesure en tenant compte du gaz de zéro. Un exemple de spectres pour l'air de zéro et le formaldéhyde pur est présenté ci-dessous en figure 3.



**Figure 3 :** Spectre d'absorption pour a) l'air de zéro, b) le formaldéhyde pur

Le logiciel TDLWINTEL, développé par la société Aerodyne, permet de contrôler l'instrument (parties optique et électronique) et de réaliser l'acquisition et l'analyse des données. L'acquisition des données est paramétrable à une fréquence entre 1 et 20 Hz.

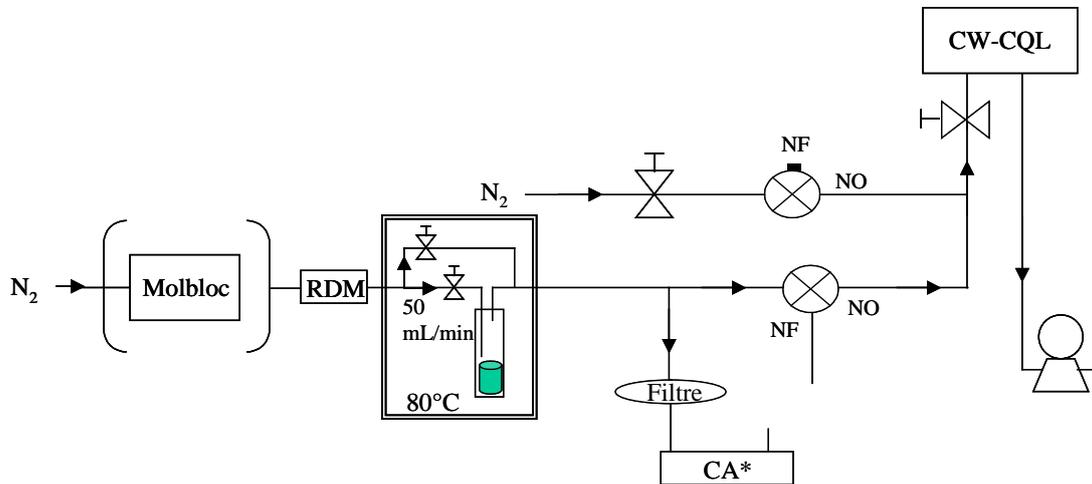
L'utilisation de l'instrument est conseillée pour des températures contrôlées comprises entre 15 et 35°C. Tout le système optique est lui régulé à 25°C à partir d'un « Thermocube ». Un système d'eau en circuit fermé assure le contrôle de la température du laser et de celle de tout le banc électronique.

#### 5.4. MONTAGE

Le formaldéhyde est généré à partir d'un tube à perméation contenu dans un four réglé à 80°C. Le tube est balayé de façon continue par un flux d'azote à 50 mL/min, contrôlé par un régulateur de débit massique (RDM). Le tube est pesé une fois par mois afin de suivre l'évolution de son taux de perméation. Les trois dernières pesées ont permis de déterminer un taux de perméation moyen de 51,02 ng/min.

Les concentrations en formaldéhyde mesurées par l'appareil sont générées par dilution dynamique avec de l'azote, flux contrôlé par un RDM et/ou un débitmètre de précision (Molbloc).

Le montage est présenté ci-après en figure 4.



**Figure 4 :** Schéma du montage pour la mesure du formaldéhyde

L'électrovanne du bloc de génération de formaldéhyde est constamment actionnée en position ouverte afin que l'analyseur soit systématiquement balayé par un flux gazeux. L'électrovanne de la partie air de zéro est quant à elle par défaut en position normalement fermée.

#### 5.5. INFLUENCE DES PARAMETRES MODIFIABLES

Bien que l'appareil soit relativement autonome et « plug and play », il existe cependant un certain nombre de paramètres qui sont modifiables par l'utilisateur pour optimiser la mesure. Ces paramètres sont les suivants :

- La fréquence de basculement de la cellule de référence contenant le formaldéhyde pur,
- La fréquence et le temps de passage de l'air de zéro dans la cellule de mesure,
- Le temps de purge nécessaire entre deux gaz différents type air de zéro et air échantillon dans la cellule de mesure,
- La pression dans la cellule de mesure (30 – 60 bar),
- Le débit du gaz à travers la cellule de mesure.

L'influence de chacun de ces paramètres a été testée sur la mesure en formaldéhyde afin de déterminer les conditions optimales d'analyse.

### 5.5.1. Fréquence de basculement de la cellule de référence

La société Aerodyne Research conseille de programmer la fréquence de basculement vers la cellule de référence relativement élevée afin de s'affranchir d'une éventuelle dérive du laser. Il a été convenu de fixer cette fréquence à 60 s. Cette action est très rapide (inférieure à 2 s) mais elle est prédéfinie par le constructeur donc non modifiable par l'utilisateur. Aucune perturbation n'est à noter au niveau de l'analyse.

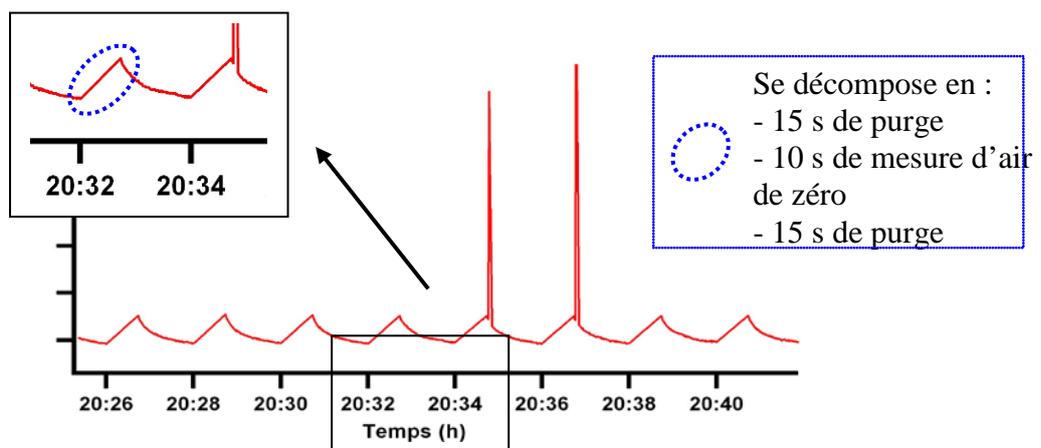
### 5.5.2. Fréquence et temps de passage de l'air de zéro

Le passage de l'air de zéro permet de corriger l'éventuelle dérive de la ligne de base. Il est nécessaire de le programmer suffisamment souvent pour éviter ce biais. Il a fallu trouver un compromis entre la fréquence de passage et la consommation du gaz de zéro. La fréquence a finalement été arrêtée à 120 s.

En ce qui concerne la durée de mesure du gaz de zéro, il a été constaté que 10 secondes étaient suffisantes pour atteindre l'état d'équilibre dans la cellule de mesure et avoir un zéro correct. En effet, grâce à la pompe à vide Varian, le temps de résidence du gaz dans la cellule est faible et donc le temps de réponse de l'appareil est rapide. Un temps plus important sur le zéro a été testé (20 s) sans pour autant améliorer le résultat.

### 5.5.3. Temps de purge de la cellule de mesure

Le temps de purge intervient entre le passage de deux gaz différents dans la cellule. Cela se produit par exemple en configuration classique entre le gaz échantillon et le gaz de zéro. La cellule est purgée pendant un temps  $t$  après le gaz échantillon, l'air de zéro est mesuré, puis la cellule est à nouveau purgée pendant ce même temps  $t$  pour laisser la place au gaz échantillon. Pendant ce temps, les données ne sont pas enregistrées. Le temps de purge a été préalablement fixé à 10 s mais il s'est avéré que ce temps n'était pas toujours suffisant en particulier lorsque les deux gaz ne contiennent pas la même humidité. On peut constater sur la figure 5 ci-après que pour 20:35 et 20:37, le flush n'a pas été suffisant ce qui entraîne un pic juste après le passage du gaz de zéro. Pour éviter que cela se produise, nous nous sommes placés dans le cas le plus défavorable et il a été fixé à 15 s.

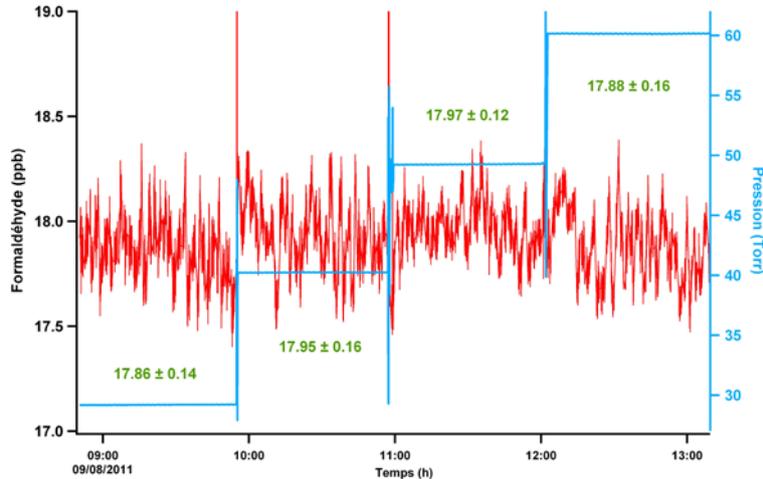


**Figure 5 :** Influence du temps de purge de la cellule de mesure

Au final, en tenant compte de la durée des deux derniers paramètres ajustables, il reste 1 min 20 s de mesure de l'échantillon entre deux passages d'air de zéro.

#### 5.5.4. Pression dans la cellule de mesure

Il est écrit dans les spécifications que la cellule de mesure doit être maintenue entre 30 et 60 Torr. Des essais ont été réalisés pour connaître l'influence de la pression sur la mesure de formaldéhyde. Pour cela, on a fait varier la pression de 30 à 60 Torr par palier de 10 Torr, à concentration et débit constants (1060 mL/min). Chaque palier de pression a été laissé environ une heure. La moyenne et l'écart-type de la concentration en formaldéhyde ont été calculés pour chacun des paliers. Les résultats sont présentés en figure 6. Les paramètres présentés dans les trois paragraphes précédents (5.5.1, 5.5.2, 5.5.3) sont fixés aux valeurs déterminées comme optimales.



**Figure 6 :** Influence de la variation de pression sur la mesure de formaldéhyde

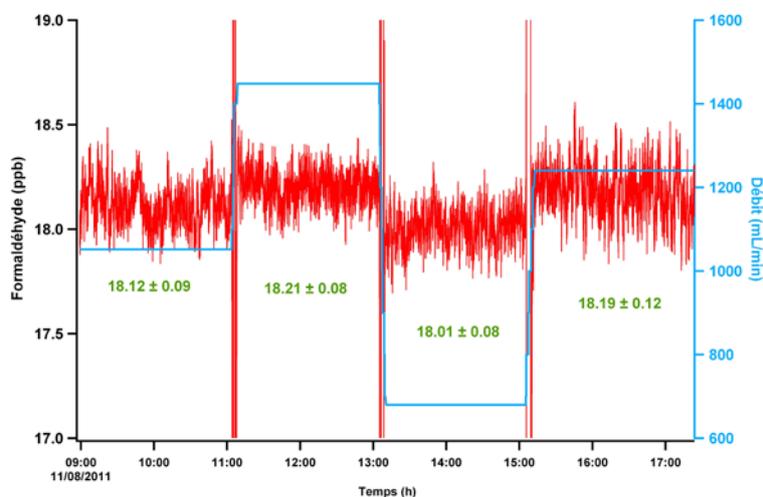
On constate que la pression n'a pas d'influence claire sur la mesure du formaldéhyde. Il a donc été choisi de travailler à la pression donnant le meilleur écart-type sur les mesures, à savoir

50 Torr. Cette valeur sera pour tous les essais à venir uniquement un ordre de grandeur vu le peu d'influence de la pression sur la mesure. La pression de travail a été fixée à  $50 \pm 2$  Torr.

#### 5.5.5. Débit du gaz à travers la cellule de mesure

Ces essais ont permis d'estimer la valeur optimale du flux gazeux à travers l'analyseur à une pression à l'intérieur de la cellule de 50 Torr. Les essais ont été réalisés à quatre débits différents entre 680 et 1500 mL/min. Ils ont été changés aléatoirement, de manière ni croissante ni décroissante. Chaque palier de débit a duré environ deux heures. La moyenne et l'écart-type de la concentration en formaldéhyde ont été calculés à chacun des débits fixés. Les résultats sont exposés en figure 7.

Suite du rapport page suivante



**Figure 7 :** Influence de la variation de débit sur la mesure de formaldéhyde

De la même manière que pour la pression, les variations du flux gazeux à l'intérieur de la cellule de mesure ne semblent pas affecter outre mesure la concentration en formaldéhyde. Il semble exister une légère corrélation entre le débit et la concentration, à savoir plus le débit est important plus la concentration est élevée. Cependant cela n'est pas assez significatif pour que l'on puisse réellement parler d'une influence du débit sur la concentration. De ce fait, il a été décidé de travailler à un débit intermédiaire, à savoir  $1050 \pm 250$  mL/min. La société Aerodyne Research conseille de travailler à environ 1 L/min pour éviter les éventuels problèmes d'adsorption sur les parois.

### 5.5.6. Synthèse

Les paramètres de l'instrument modifiables par l'utilisateur ont été déterminés afin non seulement de travailler dans les meilleures conditions de mesure pour le formaldéhyde, mais également d'avoir une idée de l'influence de ces paramètres sur la mesure. Si la pression et le débit s'étaient avérés déterminants pour la justesse de la mesure, cela aurait nécessité d'établir une corrélation entre ces dimensions et d'en tenir compte dans l'établissement de l'incertitude finale de la mesure.

Les paramètres optimisés sont les suivants :

- Fréquence de basculement de la cellule de référence : 60 s
- Fréquence et temps de passage de l'air de zéro : 120 s / 10 s
- Temps de purge dans la cellule de mesure : 15 s
- Pression dans la cellule de mesure :  $50 \pm 2$  Torr
- Débit du gaz à travers la cellule de mesure :  $1050 \pm 250$  mL/min

## 5.6. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES DE PERFORMANCE DE L'INSTRUMENT

Les paramètres pouvant influencer sur la stabilité de la mesure en formaldéhyde ayant été optimisés (cf. partie précédente), les critères de performance de l'analyseur ont été évalués (répétabilité, linéarité, limite de détection, reproductibilité).

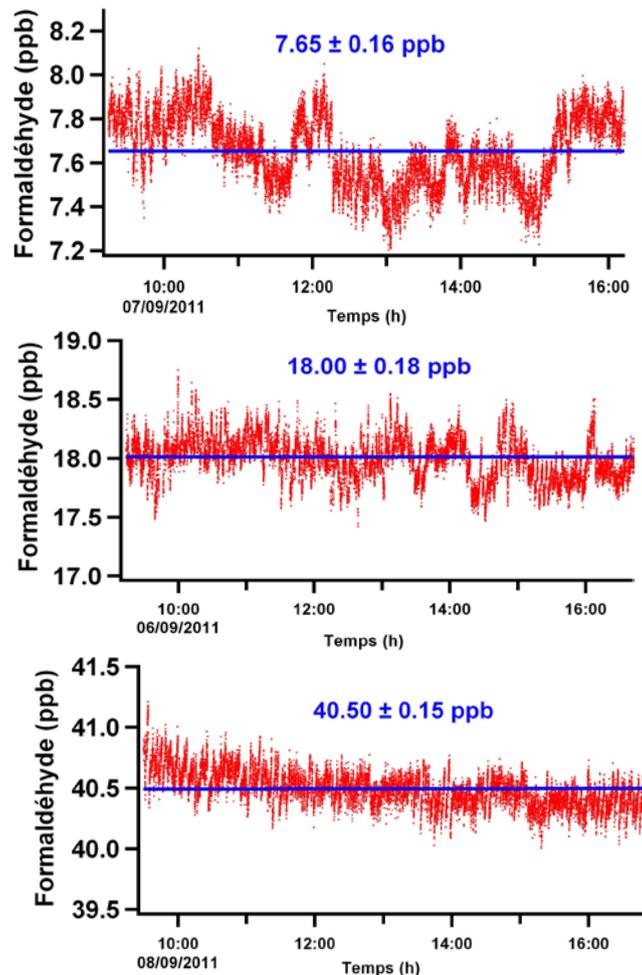
### 5.6.1. Répétabilité

La répétabilité a été estimée par l'analyse d'un mélange gazeux généré par perméation dilué avec trois débits différents d'azote. Chaque répétabilité a été évaluée pendant une période d'environ sept heures. Les trois conditions d'analyse sont synthétisées dans le tableau ci-après.

	1	2	3
Pression dans la cellule (Torr)	51,8	50,0	51,1
Débit à travers la cellule (mL/min)	1 024	1 280	765
Débit de dilution du tube (mL/min)	4 808	2 017	894
Concentration générée (nmol/mol)	~ 7,6	~ 18	~ 40,5

**Tableau 20 :** Conditions d'analyse pour l'estimation de la répétabilité

Il est à noter que pour le troisième essai, le débit de l'appareil a été réglé en dessous de ce qui avait été préconisé afin de pouvoir mesurer une concentration plus importante en formaldéhyde. L'influence de la pression sur la mesure du formaldéhyde ayant été démontrée comme minime, il a été considéré que les trois conditions d'analyse sont équivalentes. Les résultats de répétabilité sont exposés ci-après en figure 8.



**Figure 8 :** Répétabilité à a) 7,6 b) 18,0 et c) 40,5 nmol/mol

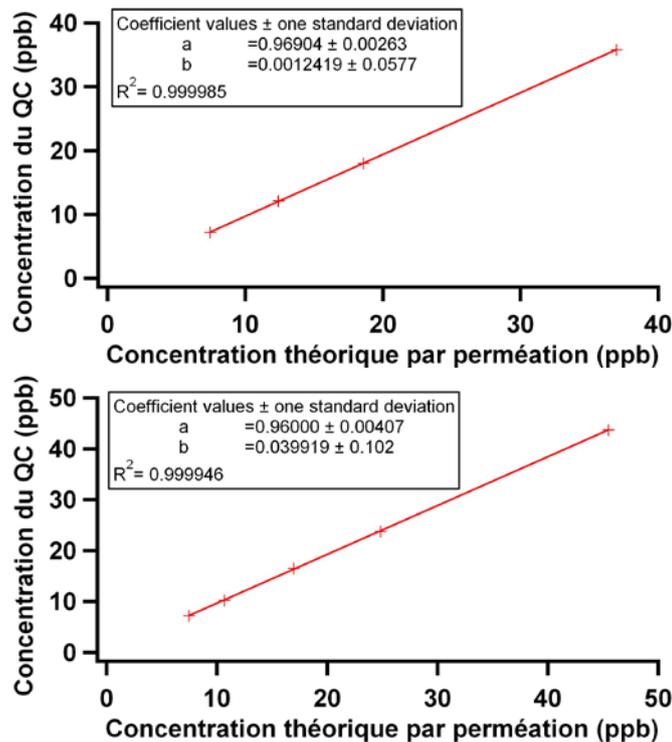
Quelque soit la concentration analysée, on constate que l'écart-type sur la valeur moyenne est relativement constant, aux alentours de 0,16 nmol/mol. La répétabilité de l'appareil ne semble donc pas dépendre de la concentration mesurée.

Les variations de signal qui sont observées pour les deux premiers essais restent pour le moment toujours inexpliquées. Aucune corrélation n'a pour l'instant pu être identifiée (température des lasers et à l'intérieur de l'appareil, position du pic, température et humidité du laboratoire,...).

### 5.6.2. Linéarité

La linéarité a été estimée deux fois car dans les conditions opératoires définies précédemment, le débit de l'analyseur nous limite pour la génération des fortes concentrations en formaldéhyde. La linéarité a été évaluée dans les conditions opératoires optimisées, puis le débit de l'analyseur a été diminué afin de pouvoir analyser des concentrations en formaldéhyde plus importantes.

La première linéarité a été réalisée à un débit de 980 mL/min permettant d'analyser des concentrations de 7 à 36 nmol/mol (quatre points). La seconde a été effectuée à un débit de 670 mL/min pour des concentrations de 7 à 44 nmol/mol (cinq points). Les résultats sont représentés en figure 9. L'axe des abscisses représente la concentration théorique calculée à partir du taux de perméation du tube et du débit de dilution. L'axe des ordonnées correspond à la valeur déterminée par l'analyseur.



**Figure 9 :** Linéarité à un débit de a) 980 mL/min b) 670 mL/min

La réponse de l'analyseur est linéaire pour une gamme de 7 à 44 nmol/mol. La gamme est relativement faible car nous sommes limités pour la détection à la fois des fortes mais aussi des faibles concentrations. Le faible taux de perméation du tube et le fort débit de fonctionnement de l'analyseur empêchent de générer des concentrations plus élevées que 50 nmol/mol. Au contraire, les faibles concentrations sont limitées par la dilution du tube et la consommation d'azote qui devient trop conséquente en deçà de 7 nmol/mol. Une génération de 7 nmol/mol de formaldéhyde nécessite une dilution du tube à 5 L/min d'azote. Comme attendu, le débit à travers la cellule de mesure n'a aucune influence sur les résultats de linéarité trouvés. En effet, les coefficients directeurs des deux droites ne sont pas significativement différents ( $E = 1,87 < 2$ ).

### 5.6.3. Limite de détection

La limite de détection peut s'extrapoler à partir de la linéarité et des coefficients de la droite, selon la formule suivante :

$$LD = \frac{3 \times s(b)}{a}$$

Avec :  $s(b)$  l'incertitude associée à l'ordonnée à l'origine de la droite  
 $a$  le coefficient directeur de la droite.

Dans le premier cas, il est obtenu une limite de détection égale à 0,18 nmol/mol et dans le second cas, une limite de détection à 0,32 nmol/mol. Il sera pris en compte la valeur la plus grande à savoir 0,32 nmol/mol pour maximaliser l'erreur.

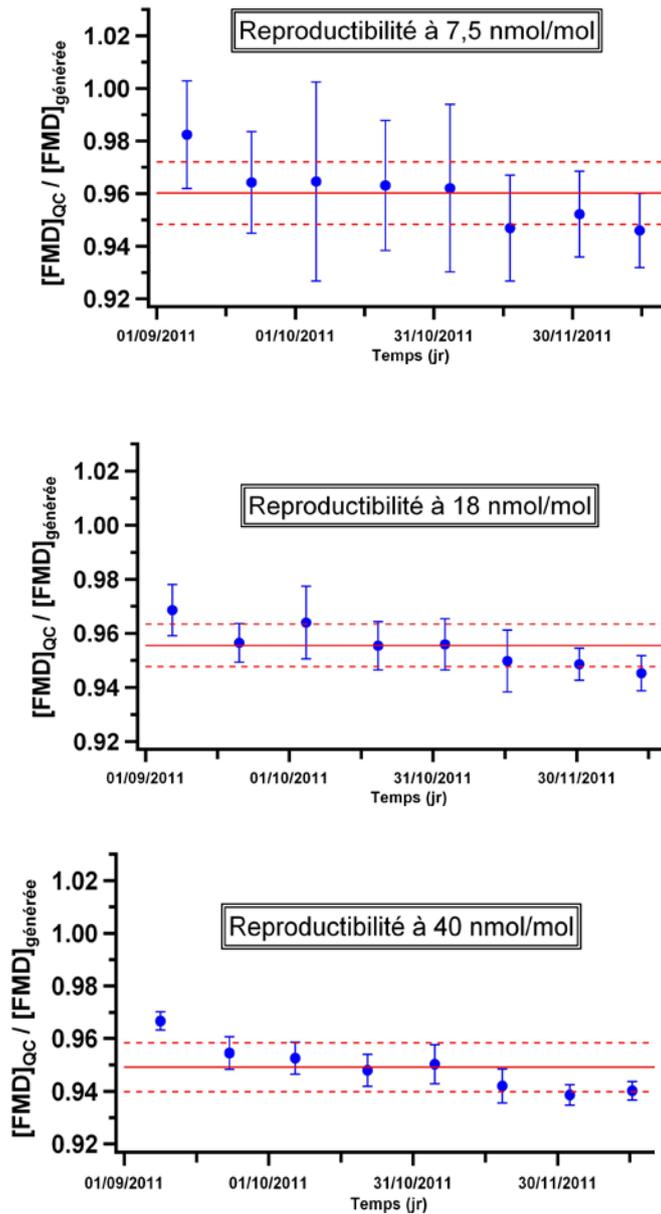
Dans la documentation d'Aerodyne Research, il est noté que cet instrument possède une limite de détection de 0,060 nmol/mol. Cette valeur est inférieure à celle déterminée expérimentalement dans cette étude. Le fait qu'il ne soit pas possible de générer des concentrations très faibles pourrait expliquer cette différence : en effet, elle est estimée à partir d'une droite dont le point le plus bas est à 7 nmol/mol, ce qui semble à première vue être trop élevé.

Il existe une autre méthode de détermination de la limite de détection à partir du facteur de réponse du composé et de la hauteur de bruit de fond de l'instrument. Cependant, le logiciel TDLWINTEL ne nous permet pas d'avoir accès aux surfaces d'absorption du formaldéhyde : il ne nous est donc pas possible de calculer le facteur de réponse correspondant.

### 5.6.4. Reproductibilité

La reproductibilité a été estimée à trois niveaux de concentrations en formaldéhyde (7,5 ; 18 et 40 nmol/mol) à un intervalle de temps de 15 jours pendant quatre mois. Chaque analyse a duré environ huit heures. Les concentrations en formaldéhyde ont été générées à l'aide d'un tube à perméation et d'un système de dilution. Les débits de dilution d'azote sont mesurés par débitmètre Molbloc. Les concentrations théoriques générées en formaldéhyde ont été calculées à partir du taux de perméation du tube (considéré comme constant au vu des pesées au cours des quatre mois de l'étude) et du débit de dilution d'azote moyen pendant l'analyse. De légères variations de débits ont pu être observées entre les différentes analyses ; ainsi, afin de s'affranchir des variations de la concentration générée, le ratio entre la concentration mesurée par l'analyseur et celle calculée théoriquement a été effectué. Les résultats sont disponibles en figure 10. La valeur moyenne du ratio avec son écart-type associé a été calculée pour chaque analyse. La moyenne des huit ratios moyens a également été déterminée avec son écart-type (traits pleins et pointillés rouges).

**Suite du rapport page suivante**



**Figure 10 :** Ratio moyen par analyse et écarts-types associés pour l'estimation sur quatre mois de la reproductibilité à a) 7,5 b) 18 et c) 40 nmol/mol

A la vue de ces trois graphiques, nous pouvons constater deux choses : tout d'abord qu'il y a une tendance à la diminution du ratio au fil du temps pour les trois concentrations générées, puis que l'écart-type sur les différentes valeurs est plus important à faibles qu'à hautes concentrations, d'un facteur environ 3,5. Les premières et les dernières analyses qui ont servi pour le calcul de la reproductibilité de l'appareil se retrouvent en dehors ou à la limite de la valeur moyenne globale assortie de son écart type.

Il est également à noter que la valeur moyenne globale des ratios pour chacune des concentrations de formaldéhyde (7,5 ; 18 et 40 nmol/mol) est respectivement de 0,96 ; 0,955 et 0,95. Une erreur de justesse des concentrations mesurées par l'appareil d'environ 3-4% est constatée.

## **5.7. CONCLUSION**

Tous les résultats qui figurent dans ce rapport sont très encourageants. En effet, la première partie consacrée aux paramètres modifiables montrent clairement que la pression et le débit du flux gazeux dans la cellule de mesure n'ont pas d'influence significative sur la mesure du formaldéhyde. De plus, bien qu'au jour d'aujourd'hui, aucune étude de stabilité sur les tubes à perméation de formaldéhyde n'ait été entreprise, il est constaté que la répétabilité et la reproductibilité de l'analyseur sont correctes. Il peut donc être conclu que le tube délivre un taux de perméation relativement constant et surtout que l'analyseur est adapté à la mesure du formaldéhyde aux concentrations de l'ordre du nmol/mol, puisqu'il est suffisamment sensible pour détecter des variations de signal de l'ordre de 0,1 nmol/mol.

Un critère de performance serait néanmoins à revoir. Il s'agit de la détermination de la limite de détection car elle est bien supérieure à celle annoncée par le constructeur. Un montage en double dilution serait nécessaire pour pouvoir générer des concentrations proches de la limite de détection théorique et ainsi confirmer ou non ce paramètre.

## **5.8. PERSPECTIVES**

Le LNE propose tout d'abord de s'assurer de la justesse de l'analyseur par comparaison du tube à perméation avec une bouteille certifiée d'un autre laboratoire. Il n'est pas à exclure de devoir travailler avec un nouveau tube à taux de perméation plus important, générant ainsi des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{mol/mol}$ .

Ensuite, il sera entrepris de développer une méthode analytique de mesure du formaldéhyde à partir de notre système à perméation validé. Les caractéristiques métrologiques (répétabilité, reproductibilité, linéarité) de la méthode analytique seront déterminées et les incertitudes de mesure estimées.

## **6. AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE DE SO<sub>2</sub> PAR PERMEATION**

### **6.1. CONTEXTE**

De récents exercices d'intercomparaison menés au niveau international montrent des différences significatives entre des résultats d'étalonnage obtenus en utilisant des étalons de référence gravimétriques et des étalons de référence générés par perméation pour le SO<sub>2</sub> (ceci est également valable pour le NO<sub>2</sub>) : les raisons des écarts observés n'ont pour l'instant pas pu être expliqués. Par conséquent, il était intéressant d'examiner de nouveau la méthode de génération des étalons de référence par perméation en reprenant la procédure de pesée des tubes à perméation (utilisation d'une balance plus précise, détermination de la pureté du SO<sub>2</sub> pur des tubes à perméation...), en reconsidérant le calcul des débits de perméation et en y associant un nouveau calcul d'incertitude.

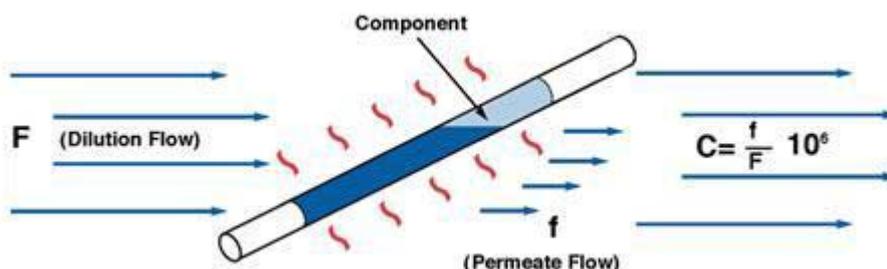
### **6.2. OBJECTIF**

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

### 6.3. RAPPELS GENERAUX SUR LA PERMEATION EN PHASE GAZEUSE

#### 6.3.1. Schéma

Un tube à perméation est un moyen de générer un mélange gazeux étalon. Le LNE utilise ce moyen pour la génération de gaz de référence pour le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>). Celui-ci est placé dans une enceinte (four ou bain) régulée en température et balayée par un flux de gaz pur et sec.



**Figure 11 :** Schéma du tube à perméation

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

#### 6.3.2. Principe

Actuellement, ces tubes sont placés dans des bancs à perméation régulés en température, et balayés par un gaz pur et sec. Pour déterminer leurs taux de perméation, les tubes SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sont sortis chaque mois du banc et pesés à l'aide d'une balance de précision. Le taux de perméation (ng/min) est déterminé en calculant la perte de masse du tube en fonction du temps. Le taux de perméation est ainsi raccordé aux grandeurs fondamentales masse et temps, ce qui conduit à la formule générale :

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

Le taux de perméation est essentiellement facteur de la température, comme le montre la formule suivante :

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

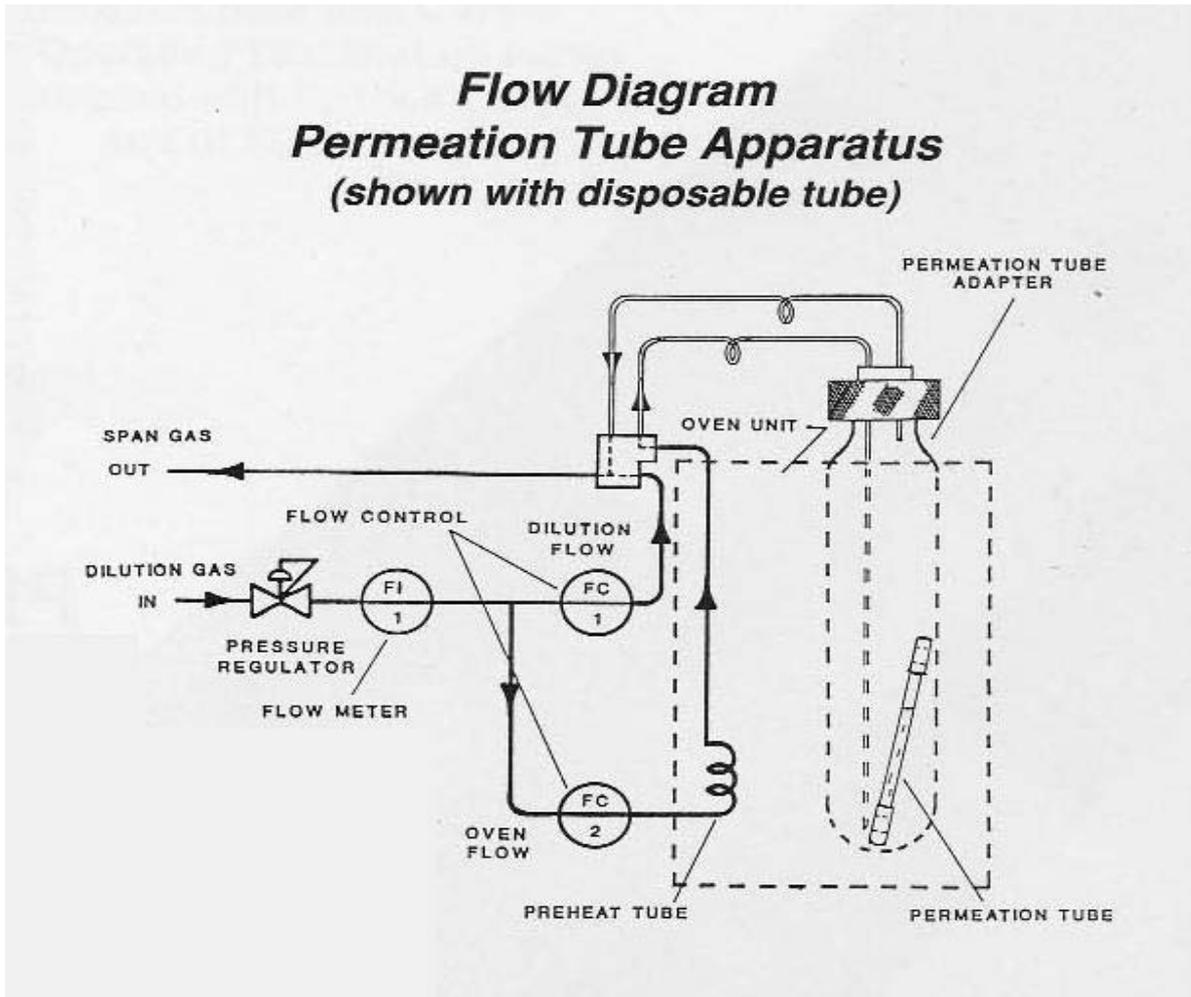
Avec :

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

### 6.4. DESCRIPTION DE LA PROCEDURE ACTUELLE DE DETERMINATION DU TAUX DE PERMEATION DU TUBE UTILISEE PAR LE LNE

#### 6.4.1. Description du four de perméation

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



**Figure 12 :** Schéma montage four à perméation

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

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

Avec :

Taux de perméation	le taux de perméation exprimé en ng/min
M	la masse molaire du composé exprimée en g/mol
Débit	le débit de dilution est exprimé en L/min
V <sub>n</sub>	le volume aux conditions normales exprimé en mol/l

#### 6.4.2. Description de la procédure de pesée des tubes

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

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

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

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

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

### 6.4.3. Détermination du taux de perméation

#### 6.4.3.1. Volume du tube

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

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

#### 6.4.3.2. Masse volumique de l'air

Dans le but comme précédemment de déterminer la masse corrigée du tube, il est nécessaire de calculer la masse volumique de l'air pour faire une correction de poussée de l'air exercée sur le volume extérieur du tube.

Pour cela, le LNE utilise un thermo-hygromètre et un capteur de pression de référence étalonnés et avec les données, calcule la masse volumique de l'air selon la formule issue de « PTB Bericht n°MA-24 édition d'avril 1992 page 31 ».

#### 6.4.3.3. Pesée du tube et correction de masse

La pesée des tubes est présentée dans le paragraphe 6.4.2. La correction de la masse se fait comme suit :

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

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

#### 6.4.3.4. Taux de perméation du tube

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

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

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

#### 6.4.4. Bilan des incertitudes sur la détermination actuelle du taux de perméation

##### 6.4.4.1. Incertitude sur le volume du tube

Le volume du tube et son incertitude sont déterminés à l'aide du programme Wincert. Dans le calcul du volume du tube, le diamètre de celui-ci est élevé au carré, ce qui implique un poids beaucoup plus important de ce diamètre dans l'incertitude sur le volume du tube par rapport à sa longueur.

Les variables D (diamètre) et L (longueur) ont des formes d'incertitudes qui suivent une loi uniforme.

##### 6.4.4.2. Incertitude sur la masse volumique de l'air

La masse volumique de l'air est calculée à partir de la formule suivante :

$$\rho_{air} = \frac{0,348444 \times p - [(0,00252 \times t - 0,020582) \times h]}{273,15 + t}$$

Les sources d'incertitude sur la masse volumique de l'air sont :

- p            la pression atmosphérique
- h            l'humidité relative
- t            la température atmosphérique

La variance  $u^2(\rho_{air})$  est donc fonction de :

$$u^2(\rho_{air}) = f(p, h, t)$$

Cette variance a été déterminée en utilisant la loi de propagation des variances (GUM) dont la formule générale est :

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

Appliquée au cas de la masse volumique de l'air, la loi de propagation des variances prend la forme suivante :

$$u^2(\rho_{\text{air}}) = \left( \frac{\partial \rho_{\text{air}}}{\partial t} \right)^2 \times u^2(t) + \left( \frac{\partial \rho_{\text{air}}}{\partial h} \right)^2 \times u^2(h) + \left( \frac{\partial \rho_{\text{air}}}{\partial p} \right)^2 \times u^2(p)$$

En pratique, on utilise le programme Wincert qui permet d'estimer les incertitudes selon loi de propagation des incertitudes.

#### 6.4.4.3. Incertitude sur la masse corrigée du tube à perméation

La masse corrigée du tube à perméation est calculée à partir de la formule suivante :

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

Les sources d'incertitude sur la masse corrigée du tube à perméation sont :

- $M_E$  la masse de la masse étalon (cf. certificat d'étalonnage)
- $M_{T1}$  la masse mesurée du tube, lors du 1<sup>er</sup> essai
- $M_{T2}$  la masse mesurée du tube, lors du 2<sup>ème</sup> essai
- $M_{E1}$  la masse mesurée de la masse étalon, lors du 1<sup>er</sup> essai
- $M_{E2}$  la masse mesurée de la masse étalon, lors du 2<sup>ème</sup> essai
- $\rho_{\text{air}}$  la masse volumique de l'air
- $V$  le volume du tube

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

$$u^2(M_T) = f(M_E, M_{T1}, M_{T2}, M_{E1}, M_{E2}, \rho_{\text{air}}, V)$$

Cette variance a été déterminée en utilisant la loi de propagation des variances (cf. GUM) dont la formule générale est :

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

Appliquée au cas de la masse corrigée du tube à perméation, la loi de propagation des variances prend la forme suivante :

$$u^2(M_T) = \left( \frac{\partial M_T}{\partial M_E} \right)^2 \times u^2(M_E) + \left( \frac{\partial M_T}{\partial M_{E1}} \right)^2 \times u^2(M_{E1}) + \left( \frac{\partial M_T}{\partial M_{E2}} \right)^2 \times u^2(M_{E2}) + \left( \frac{\partial M_T}{\partial M_{T1}} \right)^2 \times u^2(M_{T1}) \\ + \left( \frac{\partial M_T}{\partial M_{T2}} \right)^2 \times u^2(M_{T2}) + \left( \frac{\partial M_T}{\partial \rho_{\text{air}}} \right)^2 \times u^2(\rho_{\text{air}}) + \left( \frac{\partial M_T}{\partial V} \right)^2 \times u^2(V)$$

En pratique, on utilise le programme Wincert qui permet d'estimer les incertitudes et qui a été validé.

6.4.4.4. Incertitude sur le débit massique du tube à perméation

On ne prend en compte que les données des trois dernières pesées du tube à perméation pour calculer le débit massique du tube à perméation, soit :

Date	J <sub>1</sub>	J <sub>2</sub>	J <sub>3</sub>
M <sub>T</sub> (g)	M <sub>T1</sub>	M <sub>T2</sub>	M <sub>T3</sub>

Le débit massique du tube à perméation est égal à la pente de la droite : M<sub>T</sub> = f (J).

$$a = \frac{3 \sum M_T \times J - \sum M_T \sum J}{3 \sum J^2 - (\sum J)^2}$$

Appliqué au débit massique, on obtient :

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

La variance u<sup>2</sup>(D<sub>T</sub>) est donc fonction de :

$$u^2(D_T) = f(M_{T1}, M_{T2}, M_{T3}, J_1, J_2, J_3)$$

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

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

Appliquée au cas du débit massique du tube à perméation, la loi de propagation des variances prend la forme suivante :

$$u^2(D_T) = \left( \frac{\partial D_T}{\partial M_{T1}} \right)^2 \times u^2(M_{T1}) + \left( \frac{\partial D_T}{\partial M_{T2}} \right)^2 \times u^2(M_{T2}) + \left( \frac{\partial D_T}{\partial M_{T3}} \right)^2 \times u^2(M_{T3}) \\ + \left( \frac{\partial D_T}{\partial J_1} \right)^2 \times u^2(J_1) + \left( \frac{\partial D_T}{\partial J_2} \right)^2 \times u^2(J_2) + \left( \frac{\partial D_T}{\partial J_3} \right)^2 \times u^2(J_3)$$

En pratique, on utilise le programme Wincert qui permet d'estimer les incertitudes et qui a été validé.

Les poids d'incertitude de chaque variable sont indiqués dans le tableau ci-après.

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

**Tableau 21 :** Récapitulatif du poids de chaque incertitude avant modification des calculs

Dans ce tableau on peut voir le poids de chaque variable dans chaque calcul conduisant au taux de perméation.

Dans le cas du calcul du volume du tube, l'incertitude sur le diamètre de celui-ci représente l'intégralité de l'incertitude. Un travail devra être réalisé afin de minimiser ce facteur : le développement d'une nouvelle méthode de détermination du volume du tube pourrait être nécessaire. Ce travail devrait être réalisé en 2012. De plus, le poids de l'incertitude du volume du tube dans le calcul de la masse corrigée représente 25%, ce qui n'est pas négligeable. Dans le calcul du taux de perméation, les masses corrigées interviennent trois fois, et donc l'incertitude sur le diamètre de ce tube impacte directement l'incertitude sur le taux de perméation.

En ce qui concerne la détermination de la masse volumique de l'air, le facteur prépondérant à l'incertitude est la température, mais dans le calcul de la masse corrigée, l'incertitude sur de cette masse volumique représente moins de 1 % de l'incertitude de la masse corrigée. Ce paramètre n'est donc pas critique pour la méthode.

## 6.5. BILAN CRITIQUE SUR LA PROCEDURE ACTUELLE

Une analyse critique de notre procédure actuelle de pesée des tubes à perméation a mis en évidence un certain nombre de points qu'il convenait d'investiguer.

Cette analyse critique se divise en deux parties, qui prennent en compte deux types de facteurs influents. Les facteurs étant directement liés à la procédure, aux mesures et aux matériels, et les facteurs environnementaux, influents sur la perméation.

### **6.5.1. Facteurs liés à la procédure de pesée**

- ✓ Suite à des échanges avec le département du LNE spécialisé dans les masses, il conviendra d'utiliser une formule plus récente pour calculer la masse volumique de l'air qui intervient ensuite dans la correction de la masse du tube. Ce point est décrit au paragraphe 6.7.2.
- ✓ La méthode pourrait être améliorée en utilisant pour la pesée des tubes une balance ayant une meilleure résolution. Ce point est décrit au paragraphe 6.7.3.
- ✓ Un autre point porte sur la vérification du temps de stabilisation de la température du tube à sa sortie du four, car il doit être suffisamment long avant de peser le tube ; dans le cas contraire, il conviendrait de le modifier. Ce point est décrit au paragraphe 6.7.4.
- ✓ Enfin, un élément important concerne le volume du tube. Ce point sera traité en 2012, afin de mettre en place une méthode pour le déterminer avec une incertitude moins importante.

### **6.5.2. Facteurs d'influence**

Les différents facteurs d'influence sont les paramètres auxquels le tube est soumis.

- ✓ La stabilité de la température dans le four est un facteur influent sur la qualité des étalonnages, il est nécessaire de faire des essais afin de mieux en quantifier l'impact sur la justesse des étalonnages et l'incertitude associée. Ce point est développé dans le paragraphe 6.7.5.
- ✓ Un autre facteur à prendre en compte est la sortie du tube, car lors des pesées, le tube subit des fluctuations de températures (de 30°C à 21°C) et se retrouve "perturbé". Ce point est détaillé au paragraphe 6.7.6.
- ✓ Puis, il a été vérifié qu'après remise en place du tube dans le four, le temps nécessaire pour que le tube retrouve son taux de perméation initial (c'est à dire celui qu'il avait avant d'être sorti du four). Ce point est développé dans le paragraphe 6.7.7.
- ✓ La pression atmosphérique au niveau du tube peut avoir une influence sur le taux de perméation. Par conséquent, un régulateur de pression est ajouté au montage initial, et en appliquant différentes consignes au niveau du puits du four (donc au tube), il peut être déterminé l'influence de ce facteur. Ce point sera traité en 2012, mais un essai a été réalisé en court terme sur une journée. Cet essai présenté au paragraphe 6.7.8 sera confirmé en 2012 par des mesures à plus long terme.
- ✓ Un essai sur le débit de balayage du puits du four a été réalisé afin de voir si ce facteur pouvait avoir une influence sur le taux de perméation. Ce point est décrit au paragraphe 6.7.9.
- ✓ Le dernier point est la détermination de la pureté du composé. Ce point sera traité en 2012.

### **6.5.3. Détermination du taux de perméation**

Le taux de perméation actuel est déterminé suivant une méthode pour laquelle des ajustements sont nécessaires du point de vue métrologique. Il est donc utile de revoir cette procédure.

Actuellement, les poids des variables dans l'incertitude sont reportés dans le tableau 21.

Un nouveau bilan d'incertitude sera réalisé une fois l'étude réalisée et donnera lieu à un tableau reprenant les différents facteurs déjà pris en compte et les nouveaux facteurs qui y seront intégrés. Ce travail sera réalisé en 2012.

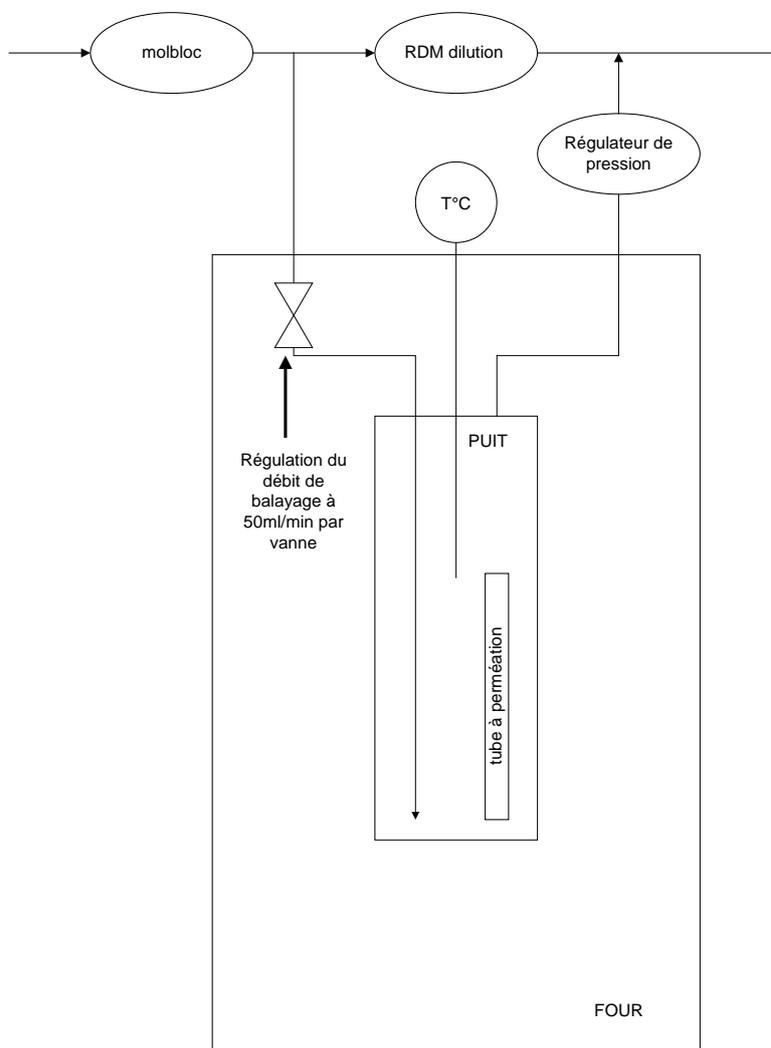
## 6.6. REALISATION D'UN MONTAGE ADAPTE POUR L'ETUDE

Au montage initial, utilisé actuellement en routine pour les étalonnages, a été ajouté un régulateur de pression. Celui-ci est situé en sortie du puits du four, afin que le tube se trouvant dans le puits ne subisse pas l'influence des variations de la pression atmosphérique, et pour des essais à venir sur la pression.

De plus, il a été ajouté une sonde de température dans le puits du four, afin de vérifier la stabilité de la température et son influence sur le taux de perméation.

Par conséquent, le montage est composé des éléments suivants :

- ✓ Un four du même type que ceux utilisés pour les autres tubes,
- ✓ Un débitmètre très précis pour la mesure du débit (molbox/molbloc),
- ✓ Un régulateur de débit,
- ✓ Un régulateur de pression (avec leurs boîtiers),
- ✓ Une sonde de température type Pt100 dans le puits.

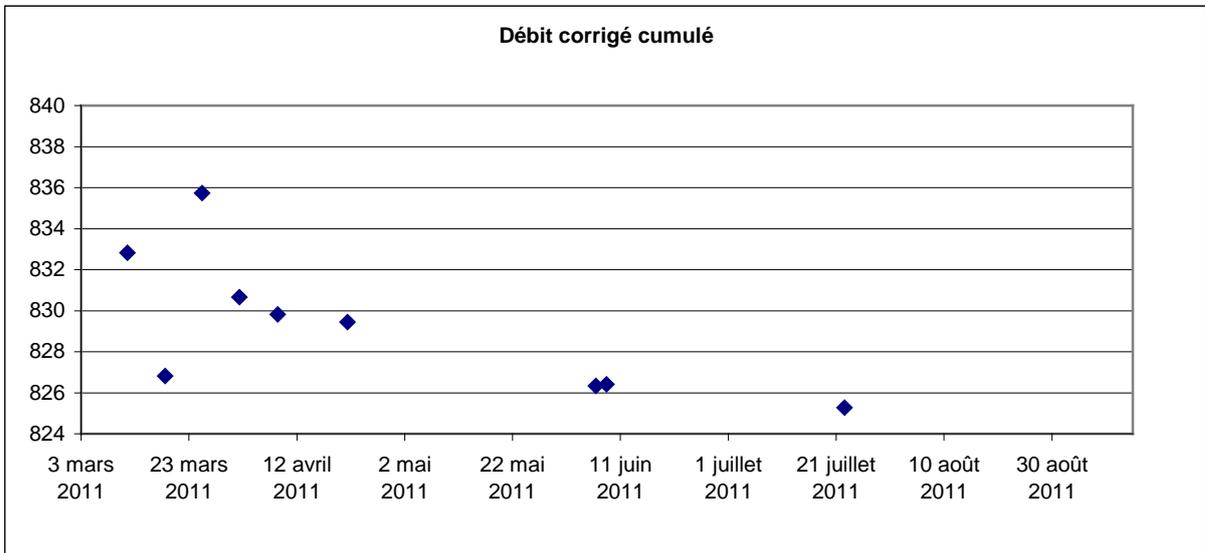


**Figure 13 :** Schéma du montage pour la révision de la procédure de pesée des tubes à perméation

## 6.7. RESULTATS OBTENUS

### 6.7.1. Stabilisation du tube

Un tube à perméation dédié pour la révision de la procédure de pesée a été mis en service. Le suivi de ce tube identifié TUB 0060 est représenté sur le graphique ci-après.



**Figure 14 :** Représentation graphique du suivi du tube TUB 0060 utilisé pour les essais

Une fois le tube stabilisé et le taux de perméation déterminé par la pesée, les essais ont pu être lancés.

### 6.7.2. Actualisation de la formule du calcul de la masse volumique de l'air

La masse volumique de l'air est utilisée lors des pesées des tubes pour faire des corrections de masse. En effet, pour pouvoir comparer les pesées entre elles, il faut corriger les masses en fonction de la masse volumique de l'air, car la poussée de l'air exercée sur le tube est différente suivant les conditions climatiques.

La nouvelle formule pour le calcul de la masse volumique de l'air mise à jour en 2004 dans la norme de OIML R 111-1 est donnée ci-après.

Formule simplifiée (OIML R111-1)	$\rho_{\text{air}} = \frac{0,34848 * P - 0,009 * H * \exp(0,061 t)}{273,15 + t}$
-------------------------------------	--

L'ancienne formule utilisée est tirée de PTB Bericht n°MA-24 édition d'avril 1992 page 31.

Ancien calcul	$\rho_{\text{air}} = \frac{0,348444 * P - (0,00252 * t - 0,020582) * H}{273,15 + t}$
---------------	--

Les deux formules conduisent à des valeurs de masse volumique de l'air non significativement différentes. Toutefois, la formule utilisée jusqu'à présent dans la procédure de pesée des tubes sera remplacée par la formule la plus récente (2004).

### 6.7.3. Remplacement de la balance par une balance ayant une résolution 1 µg

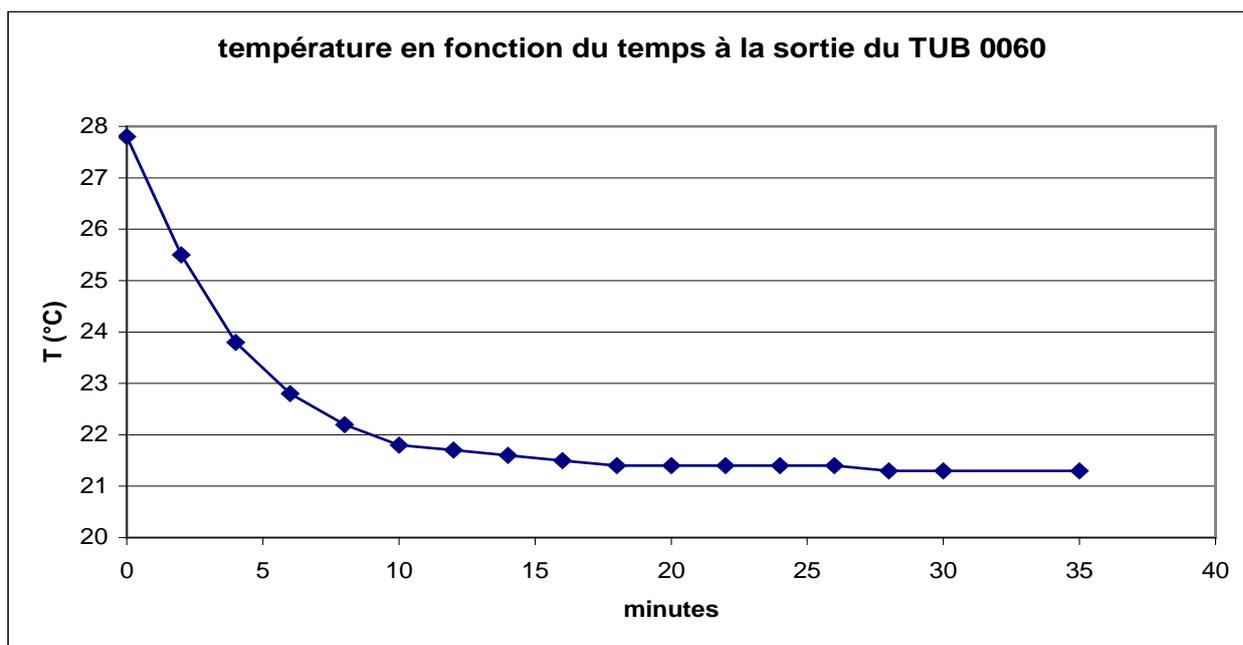
La balance utilisée pour la pesée des tubes a été remplacée par une balance de meilleure résolution (1 µg au lieu de 10 µg), ce qui permet de diminuer l'incertitude sur la détermination de la masse du tube.

De plus, dans la procédure révisée pour les pesées, il sera précisé un temps de stabilisation de la masse : une minute après avoir posé l'objet (masse étalon ou tube) sur le plateau de la balance, on relève la masse si celle-ci est stable. Un délai maximum lorsque la masse ne se stabilise pas sera également précisé : dans ce cas, la procédure de pesée devra être recommencée.

### 6.7.4. Vérification du temps de refroidissement du tube à sa sortie du four lors de la pesée

Dans la continuité des essais sur les pesées, un point important à vérifier est le temps de mise en équilibre thermique du tube une fois sorti du puits du four. En effet, si l'équilibre thermique n'est pas atteint au moment où la pesée est réalisée, celle-ci est faussée du fait des mouvements de convection thermique dans l'enceinte de la balance.

Lors d'une pesée « normale », la température du tube a été relevée à intervalles réguliers grâce à une sonde de température de contact. Le graphique ci-après représente le suivi de la température au cours du refroidissement.



**Figure 15 :** Représentation graphique du suivi de la température au cours du refroidissement en suivant la procédure actuelle

Dans la procédure actuelle, une durée d'une demi-heure entre la sortie du tube et sa pesée est indiquée. Lors de cet essai, le tube a atteint la température ambiante en 28 min. Par conséquent, le temps actuellement précisé dans la procédure est suffisant mais également nécessaire pour réaliser la pesée, car on peut voir que si on laisse refroidir moins de 30 min, le tube n'est pas encore totalement refroidi.

Ces essais nous ont amenés à nous interroger sur la masse perdue par le tube durant sa sortie du puits et lors de sa remise en place (en phase de stabilisation). En effet, cette masse perdue, qui est comptabilisée dans l'intervalle entre les deux pesées ne fait pas réellement partie du fonctionnement du tube.

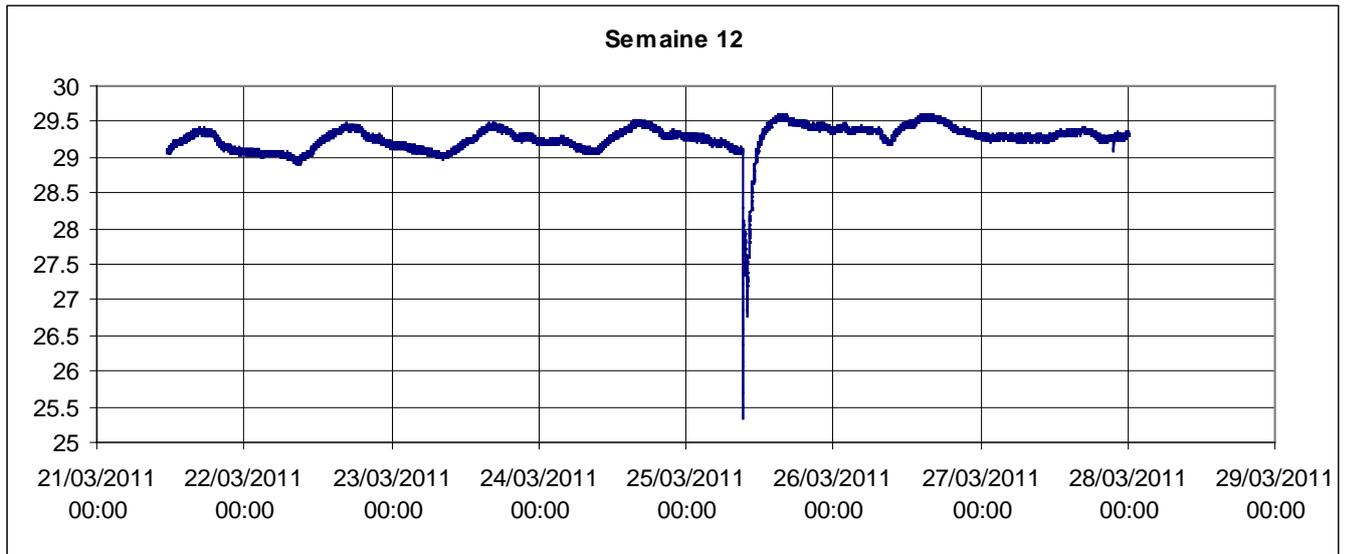
C'est pourquoi, dans les points suivants, l'importance de ces facteurs influents sur la perméation a été vérifiée.

### 6.7.5. Vérification de la stabilité de la température dans le puits du four

D'après la bibliographie, il semblerait qu'une variation de 1 °C de la température du four entraînerait une variation de 7 à 10% du taux de perméation du tube.

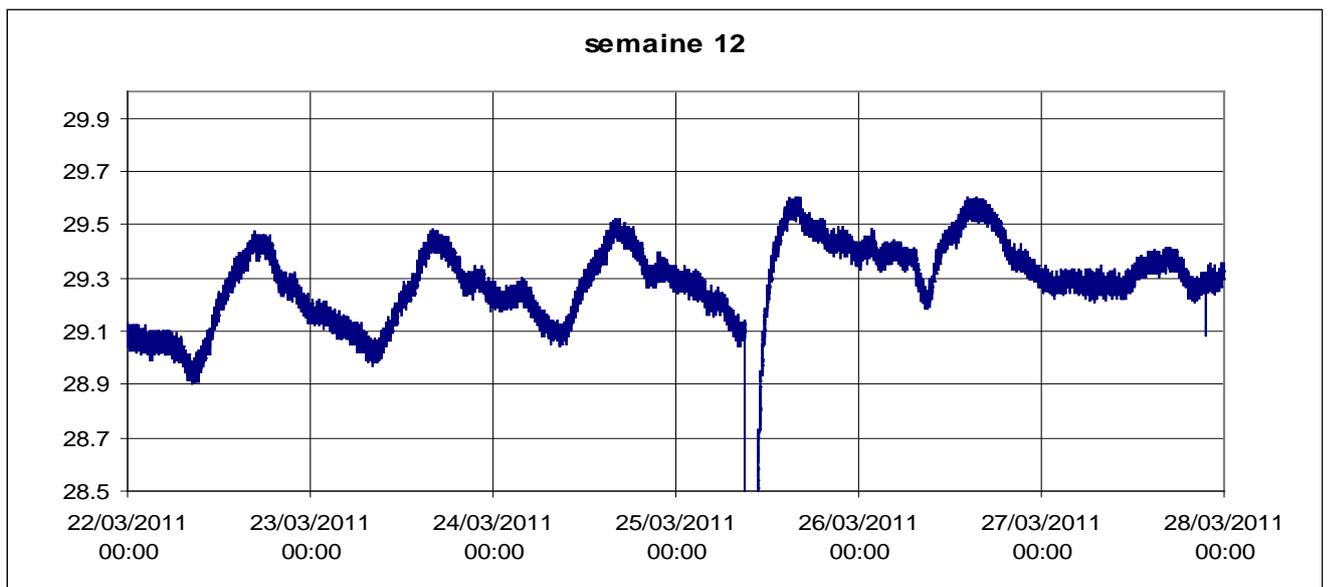
Par conséquent, des essais ont été effectués pour chiffrer cette influence.

Les premiers essais ont consisté à déterminer la variation de la température dans le four en suivant la température du puits du four sur une semaine grâce à une sonde de température Pt100 (cf. graphique ci-après).



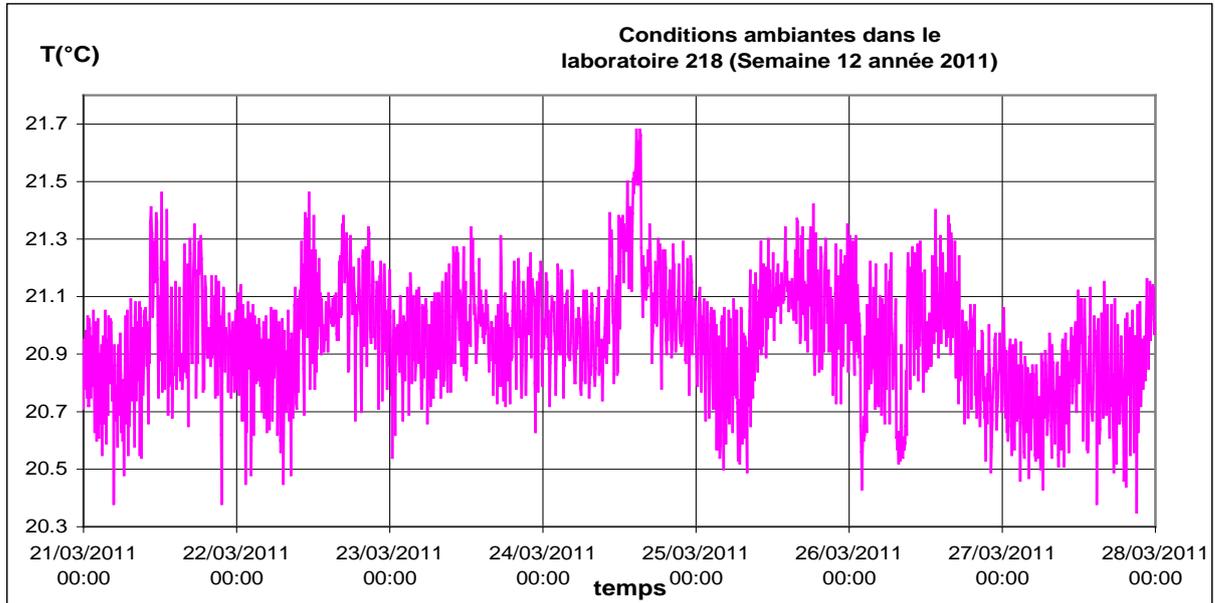
**Figure 16 :** Suivi de la température dans le four sur une semaine

Le point de chute de température correspond à la sortie et à la remise du tube lors de la pesée de celui-ci. Si on retire cette chute de température, on obtient une variation de température comme indiqué sur la figure ci-après.



**Figure 17 :** Suivi de la température dans le four sur une semaine en enlevant la chute de température due au retrait du tube à perméation lors de sa pesée

Il est observé une variation de température de 0,7 °C sur une semaine, en suivant des cycles réguliers, qui font penser à des cycles de régulation. Il est également à noter que les pics de température se produisent en fin d'après-midi, quand la température à l'extérieur est à son maximum. La température enregistrée dans le laboratoire pendant la même semaine est représentée sur la figure ci-après.



**Figure 18 :** Suivi de la température dans le laboratoire sur une semaine

Il est observé une même tendance pour la température du laboratoire que pour celle du puits du four, mais avec des amplitudes beaucoup plus faibles. Les conditions ambiantes du laboratoire peuvent expliquer des variations de la température dans le puits du four, mais n'en sont pas la cause principale. En effet, il semblerait que ce soit un problème inhérent au four lui-même.

Par conséquent, des essais avec d'autres matériels devraient être réalisés afin de vérifier si le type de four utilisé est en cause. Les matériels à étudier par la suite seront du type four chromatographique (disposant d'une meilleure régulation et d'une ventilation), et bain à débordement.

Cela engendre une variation du taux de perméation du tube, celui-ci étant directement lié à la température. Si on utilise la formule exprimée au point 7.7.6., on peut montrer que la variation de température entraîne une variation du taux de perméation non négligeable.

Lors du suivi de température du puits du four et donc de celle du tube, on peut observer des amplitudes de variation de température de 0,55 °C sur une journée, allant jusqu'à 0,7 °C maximum dans la semaine si on ne tient pas compte de la sortie du tube.

Ces variations entraînent obligatoirement des changements de taux de perméation. Si on considère le taux de perméation moyen sur la semaine pour la température moyenne mesurée sur la semaine, on peut donc dire que le taux de perméation varie sur un intervalle donné dans le tableau ci-après directement lié à cette variation de température.

**Suite du rapport page suivante**

	Valeurs température (°C)	Taux de perméation (ng/min)	Ecart par rapport au taux de perméation moyen (%)
Température moyenne sur la semaine sans la sortie du tube	29,3	835	-
Température la plus basse sur la semaine sans la sortie du tube	28,9	810	-2,95
Température la plus haute observée sur un jour sans la sortie du tube	29,45	846	+1,32
Température la plus haute observée sur la semaine sans la sortie du tube	29,6	856	+2,52

**Tableau 22 :** Vérification de la stabilité de la température dans le puits du four

Ces variations de température entraînent donc des variations du taux de perméation de l'ordre de 5,5% autour du taux de perméation moyen. A savoir -3% en dessous du taux moyen pour la température la plus basse, et +2,5% pour la température la plus haute sur la semaine.

#### **6.7.6. Estimation de la perte de masse du tube durant sa sortie pour la pesée**

La détermination du taux de perméation d'un tube est basée sur les pesées faites chaque mois. Dans le calcul actuel, il n'est pas pris en compte la variation du taux de perméation du tube quand il est sorti et donc refroidi, puis dans sa phase de remise en service.

Ce temps a été déterminé au paragraphe 6.7.4, mais doit être validé.

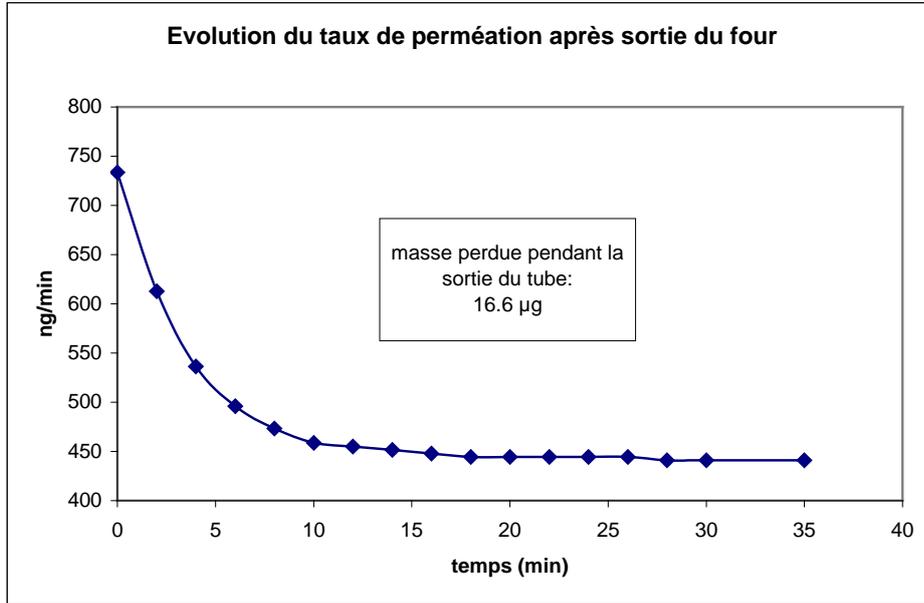
La perte de masse correspondant à la sortie du tube a été calculée en remontant au taux de perméation, calculé lui-même grâce à la température du tube. La relation entre la température du tube et son taux de perméation est la suivante :

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

Si on fait l'hypothèse que l'on connaît le taux de perméation initial (Taux0) et que sa température de fonctionnement est de 30°C (consigne appliquée au niveau du four), on peut calculer le nouveau taux de perméation à la sortie du tube, lorsque sa température est de 27,8°C. On continue ensuite le même raisonnement avec chaque relevé de température en prenant comme nouveau taux de référence le taux calculé et en refaisant le calcul pour le relevé de température suivant soit 2 min plus tard.

**Suite du rapport page suivante**

Ces calculs ont permis de tracer l'évolution du taux de perméation en fonction du temps depuis la sortie du tube jusqu'au moment de la pesée et de sa remise dans le puits (cf. graphique ci-après).



**Figure 19 :** Evolution du taux de perméation en fonction du temps

Avec les taux de perméation et les intervalles de temps entre chaque point, on peut remonter à la masse perdue durant la sortie du four, le taux de perméation étant la masse perdue divisée par le temps exprimé en ng/min (cf. tableau ci-après).

825ng à 29,3°C

TUB 0060		Taux de perméation calculé (ng/min)	Masse perdue (ng)
Temps (min)	T (°C)		
0	27,8	733,6	
2	25,5	612,7	1346,3
4	23,8	536,4	1149,1
6	22,8	496,0	1032,3
8	22,2	473,2	969,2
10	21,8	458,6	931,8
12	21,7	455,0	913,7
14	21,6	451,5	906,5
16	21,5	448,0	899,5
18	21,4	444,5	892,5
20	21,4	444,5	889,0
22	21,4	444,5	889,0
24	21,4	444,5	889,0
26	21,4	444,5	889,0
28	21,3	441,0	885,5
30	21,3	441,0	882,0
35	21,3	441,0	2205,1

**Masse totale perdue = 16,6 µg**

**Tableau 23 :** Estimation de la perte de masse du tube durant sa sortie pour la pesée

Pour évaluer l'influence de cette masse perdue durant la sortie du tube, il faut la comparer avec la masse perdue entre deux pesées, à savoir tous les mois.

Il est considéré comme phase transitoire, le moment entre lequel le tube est sorti du four et celui où il retrouve son taux de perméation de fonctionnement en faisant l'hypothèse que le tube se comporte de la même manière à sa sortie du four que lorsqu'il est remis dans le puits du four. Cette phase transitoire est estimée à environ 80 min.

En arrondissant au supérieur, une masse de  $2 \times 17 \mu\text{g}$  est perdue.

La masse perdue par le tube durant ce mois (30 jours) est de :  
 $43200 \text{ min} \times 825 \text{ ng/min} = 35\,640\,000 \text{ ng}$  soit  $35,64 \text{ mg}$

Si on retire les 80 minutes de la phase transitoire, le taux de perméation réel est de :  
 $(35,64 - 0,034) / (43200 - 80) = 825,8 \text{ ng/min}$

Ce qui représente un écart systématique de 0,12% par rapport au calcul actuel.

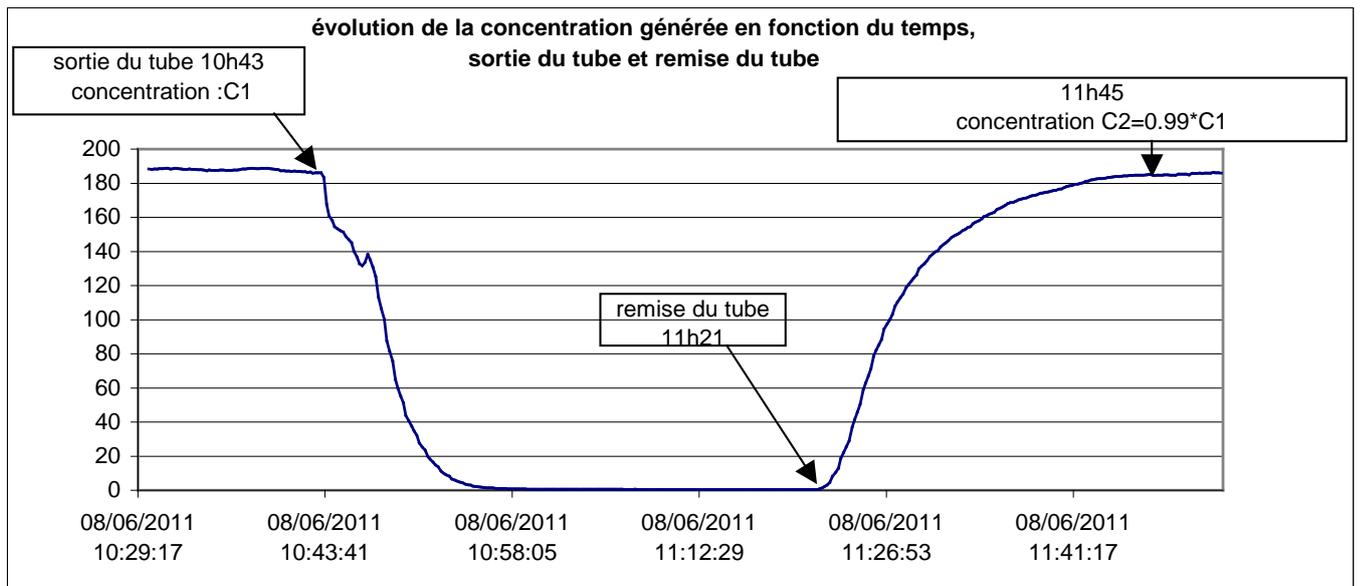
### 6.7.7. Détermination du temps de stabilisation nécessaire au tube après sa pesée

Afin de déterminer le temps de remise en fonctionnement d'un tube à perméation, l'expérience suivante a été réalisée.

Un mélange gazeux étalon à une concentration cible ( $C_0$ ) a été généré avec un premier étalon (tube utilisé pour les étalonnages).

Puis, il a été généré, avec le tube dédié pour ces essais, un mélange gazeux à une concentration voisine ( $C_1$ ), environ  $10 \text{ nmol/mol}$  en dessous de la concentration du mélange gazeux étalon.

Le tube à perméation a été sorti du puits pour la pesée, mais le débit appliqué à celui-ci pour générer  $C_1$  est resté en consigne. Ce qui implique un retour au zéro par purge du système lorsque le puits est refermé (vide). Le tube est pesé suivant la procédure, puis remis dans le puits du four. La consigne de débit ayant été conservée, et la perméation se rééquilibrant, la concentration remonte jusqu'à donner à nouveau la même concentration que  $C_1$ , ou une concentration  $C_2$  telle que  $C_2 = 99\%$  de  $C_1$ . Le graphique ci-après montre le temps nécessaire pour revenir à une concentration équivalente à celle générée avant de retirer le tube.



**Figure 20 :** Représentation graphique du temps de stabilisation nécessaire au tube après sa pesée

En observant le graphique précédent, il semble que le tube reprenne rapidement son rythme de fonctionnement nominal, car il faut environ une heure après la sortie puis la remise du tube dans le four pour qu'il retrouve une concentration générée identique.

### 6.7.8. Influence de la pression appliquée au niveau du puits du four

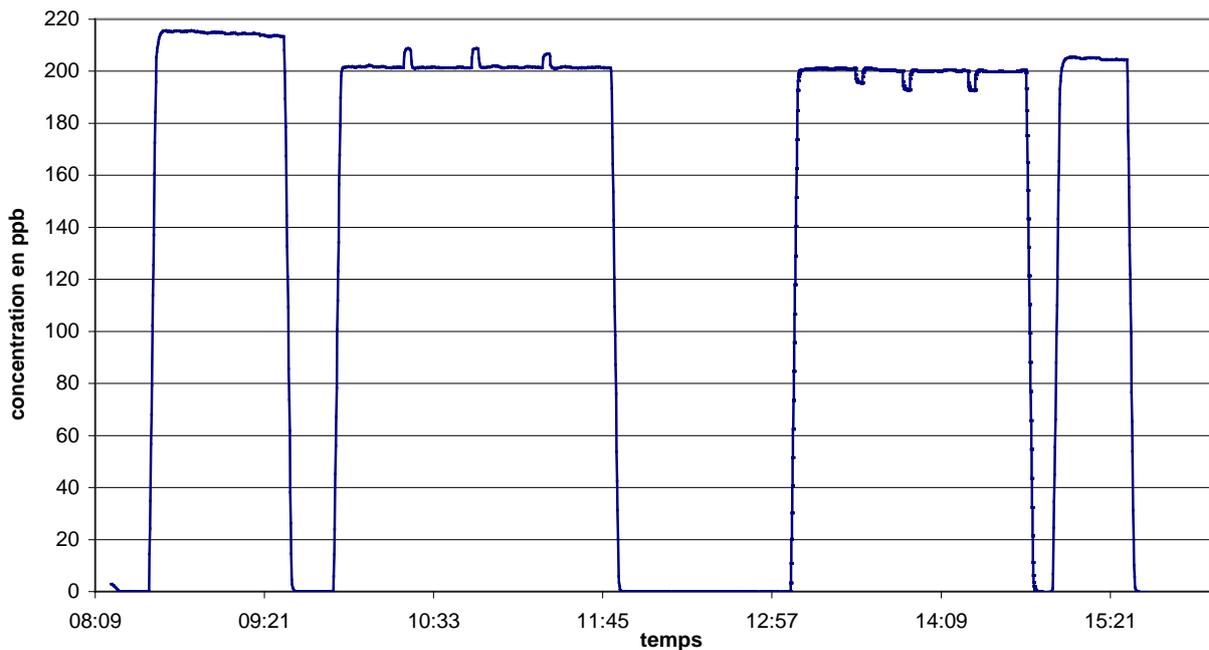
Un essai à court terme a été réalisé pour voir l'influence de ce paramètre sur la perméation. L'analyseur a été étalonné avec un mélange gazeux étalon généré par le tube servant en routine pour les étalonnages.

Ensuite, un mélange gazeux à une concentration voisine de celle du mélange gazeux étalon a été généré avec le tube destiné aux essais. Celui-ci était réglé à une pression de 1100 mbars au début de l'essai, puis lorsque la concentration était stable, la consigne de pression a été changée, baissée à 1070 mbars, puis lorsque la concentration était de nouveau stable, passage à 1040 mbars, et enfin à la pression atmosphérique.

Ensuite, le même mode opératoire a été appliqué en faisant monter la consigne de régulation de pression dans le puits du four aux mêmes valeurs que les consignes utilisées précédemment.

Puis, en fin d'essais, une vérification a été effectuée en générant un mélange gazeux étalon avec le tube servant en routine pour les étalonnages.

Les résultats obtenus sont représentés sur le graphique ci-après.



**Figure 21 :** Influence de la pression appliquée au niveau du puits du four

Les résultats obtenus lors de ces essais montrent que les concentrations générées subissent une légère variation à court terme. Les concentrations générées permettent de recalculer les taux de perméation en connaissant le débit de dilution utilisé (cf. tableau ci-après).

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

**Tableau 24 :** Influence de la pression appliquée au niveau du puits du four

Ce tableau montre une variation des taux de perméation de 0,65% autour du taux de perméation moyen calculé.

En 2012, cet essai sera réalisé à long terme afin de déterminer si le taux de perméation est influencé de la même façon lorsqu'il est placé à des pressions différentes sur une longue période : 3 à 4 mois à 1100 mbars puis 3 à 4 mois à 1030 mbars.

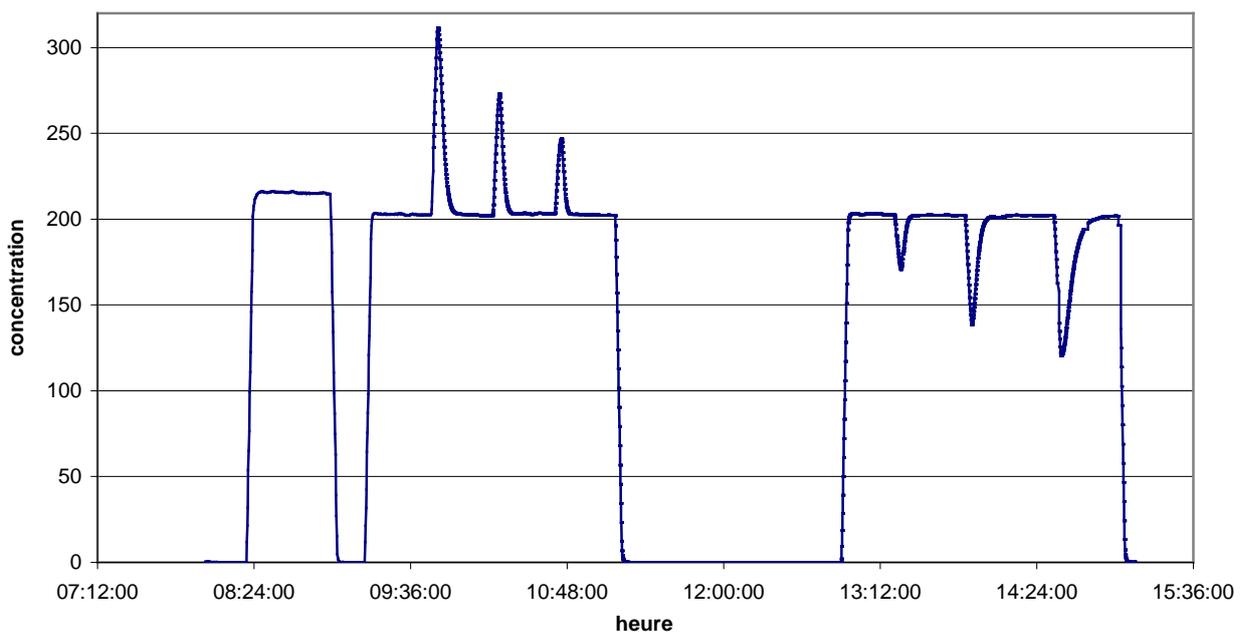
### 6.7.9. Influence du débit de balayage dans le puits du four

Des essais ont été réalisés afin de déterminer l'influence du débit de balayage sur la concentration générée par perméation.

L'analyseur a été étalonné à zéro et au point échelle. Un mélange gazeux à une concentration voisine du mélange gazeux étalon est généré. Le débit de balayage appliqué au début de l'essai est de 30 ml/min, puis une fois la concentration stabilisée, la consigne est passée à 50 ml/min, en veillant à ce que le débit total ne varie pas (+20 ml/min dans le puits, -20 ml/min en dilution). De même pour des consignes de 75 ml/min et 100 ml/min.

Puis, comme lors de l'étude de l'influence de la pression, l'essai a été fait en faisant redescendre la consigne par les mêmes points.

Le graphique ci-après montre les résultats obtenus.



**Figure 22 :** Influence du débit de balayage sur la perméation

Les concentrations générées permettent de recalculer les taux de perméation en connaissant les débits de balayage et de dilution utilisés (cf. tableau ci-après).

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

**Tableau 25 :** Influence du débit de balayage dans le puits du four

Ces essais n'ont pas permis de mettre en évidence une corrélation à court terme entre le débit de balayage du tube et la concentration générée.

## 6.8. CONCLUSION

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

L'étude montre que l'amélioration de la détermination du volume des tubes et de la régulation de la température des tubes est indispensable pour réduire les incertitudes sur les concentrations des mélanges gazeux étalons générés.

D'autres facteurs d'influence même si leurs impacts sont moindres, seront tout de même à prendre en compte dans le calcul d'incertitudes final, comme la sortie des tubes pour leur pesée.

Les procédures seront également modifiées en vue de corriger certains facteurs d'influences.

Un système de perméation plus performant sera mis au point afin de tenir compte des différents éléments étudiés.

L'étude sera poursuivie en 2012 pour évaluer d'autres paramètres intervenant sur la justesse de la concentration générée, et compléter les essais réalisés en 2011.

## 6.9. PERSPECTIVES

Dans la continuité et en complément des essais réalisés, les points suivants seront abordés en 2012.

### 6.9.1. Essais de stabilité de la température sur un nouveau four ou bain

Lors de la vérification de la stabilité de température abordée au paragraphe 6.7.5, il avait été observé une variation de température non négligeable nous obligeant à vérifier le type de matériel utilisé. Dans cet objectif, des bains cryostatés ont été commandés afin de modifier le montage de génération des mélanges gazeux étalons par perméation et ainsi vérifier si on obtient une meilleure stabilité de température. Des essais seront également effectués avec un autre four, type four de chromatographe.

### **6.9.2. Influence de la pression sur la perméation à long terme**

Des essais sur l'influence de la pression appliquée au niveau du tube seront réalisés sur du long terme pour déterminer l'influence de la pression atmosphérique sur le taux de perméation du tube. En effet, suivant les conditions ambiantes, il se peut que le tube réagisse de manière non négligeable aux variations de pression, ce qui est susceptible de générer des variations significatives du taux de perméation.

Des essais seront réalisés à 1100 mbars avec une stabilisation du taux de perméation (plusieurs mois) puis la pression appliquée sera diminuée à 1030 mbars au niveau du puits du four par le biais du régulateur de pression afin de déterminer s'il y a une évolution du taux de perméation du tube.

### **6.9.3. Détermination du mode de calcul du taux de perméation**

Le mode de calcul utilisé actuellement prend en compte les trois dernières pesées : de ce fait, il n'intègre pas une éventuelle dérive/évolution du taux de perméation.

Il conviendra donc de réétudier les calculs conduisant la détermination du taux de perméation.

### **6.9.4. Pureté des composés sortant des tubes**

La détermination de la pureté de l'étalon sortant du tube est un point important.

Par conséquent, la pureté doit être déterminée sur les composés qui sortent du tube par perméation et non pas sur un prélèvement effectué à l'intérieur du tube, car il se peut que des impuretés contenues dans le tube ne sortent pas de ce tube par perméation.

Par ailleurs, une fois que la méthode pour contrôler la pureté des tubes à perméation sera développée, il serait intéressant de savoir si cette pureté évolue en fonction du temps (mise en service du tube, milieu de vie du tube et fin de vie du tube).

### **6.9.5. Estimation des incertitudes sur le taux de perméation des tubes et mise à jour de la procédure**

Une fois que les paramètres influant sur le taux de perméation seront maîtrisés, le calcul d'incertitude sur le taux de perméation et la procédure seront mis à jour.

## **7. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LE DIOXYDE DE SOUFRE**

### **7.1. OBJECTIF**

Pour générer les mélanges gazeux de référence, plusieurs méthodes peuvent être utilisées : la dilution dynamique de mélanges gazeux de référence préparés par gravimétrie, la méthode de perméation... Le LNE a commencé à développer des étalons de référence dans le cadre de la qualité de l'air dès 1991. A l'époque, le traitement des bouteilles de gaz n'était pas optimisé comme à l'heure actuelle, ce qui dans le cas du composé SO<sub>2</sub> qui est très réactif, avait pour conséquence un manque de stabilité des concentrations au cours du temps (diminution des concentrations en fonction du temps pouvant s'expliquer par exemple par une adsorption du SO<sub>2</sub> sur les parois) : de ce fait, le développement de mélanges gazeux de référence en bouteille par la méthode gravimétrique ne semblait pas adapté au composé SO<sub>2</sub>. Pour ces raisons, le LNE s'est basé sur la méthode de la perméation pour générer des mélanges gazeux de référence de SO<sub>2</sub>.

Toutefois, d'autres laboratoires comme le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre génèrent actuellement ces mélanges gazeux de référence par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO<sub>2</sub> en bouteille.

Le but de cette étude est donc de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO<sub>2</sub> de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol.

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

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

L'étude menée en 2011 avait pour objectif de réaliser des essais en amont de la préparation du mélange gazeux de gravimétrie de SO<sub>2</sub> dans l'azote.

En effet, avant de préparer un mélange gazeux, il est nécessaire de :

- ✓ Choisir les bouteilles en adéquation avec les constituants du mélange gazeux à réaliser (interactions et phénomènes d'adsorption/désorption entre les constituants du mélange gazeux et la paroi interne de la bouteille de gaz),
- ✓ Déterminer le traitement de la paroi interne de la bouteille (passivation) le plus adapté avec le mélange gazeux à fabriquer.

## **7.2. CHOIX DE LA BOUTEILLE ET DU TYPE DE ROBINET**

Le choix du type de bouteille dans laquelle sera préparé le mélange gazeux de référence gravimétrique fait partie des éléments clé de la fabrication, car il peut influencer sur la justesse de la concentration par exemple à cause de phénomène d'adsorption/désorption sur les parois internes de la bouteille. Ce choix conditionne la justesse et la stabilité du mélange gazeux dans le temps.

Cinq bouteilles de gaz de 10 L ont été achetées au fabricant Air Product. Les bouteilles de gaz en aluminium ont subi un traitement chimique par le fabricant pour améliorer la stabilité du futur mélange gazeux : en effet, le traitement chimique permet de diminuer la porosité de la bouteille et donc les sites susceptibles de piéger des molécules de SO<sub>2</sub>.

Le robinet de la bouteille est en acier inoxydable 303 de type C, car le mélange gazeux de SO<sub>2</sub> dans l'azote à 10 µmol/mol est un mélange corrosif non combustible à faible teneur.

## **7.3. ETUDE DE LA PASSIVATION A FROID**

### **7.3.1. Principe**

La passivation de la bouteille permet l'occupation des interstices de la paroi interne de la bouteille par le constituant en faible concentration (ici, le SO<sub>2</sub>).

La passivation à froid est utilisée lorsque les interactions entre la paroi et les constituants du mélange gazeux sont très faibles. Elle consiste à mettre une faible quantité du constituant en faible concentration (ici, le SO<sub>2</sub>) dans la bouteille de gaz pendant un certain temps.

### 7.3.2. Mode opératoire

Le LNE a acheté un mélange gazeux de SO<sub>2</sub> dans l'azote à une concentration de 10,08 µmol/mol (Air Liquide - volume de 50L) pour réaliser l'étude sur la passivation des bouteilles d'Air Products.

Le mode opératoire suivi est le suivant :

- ✓ Mettre sous vide la bouteille de gaz d'Air Products jusqu'à une pression inférieure à 5.10<sup>-6</sup> mbars,
- ✓ Remplir cette bouteille jusqu'à 8 bars avec le mélange gazeux de SO<sub>2</sub> dans l'azote d'Air Liquide à une concentration de 10,08 µmol/mol,
- ✓ Noter le temps de présence du mélange gazeux de SO<sub>2</sub> dans l'azote dans la bouteille de gaz d'Air Products,
- ✓ Vider la bouteille de gaz d'Air Products jusqu'à 2 bars,
- ✓ Remplir à nouveau la bouteille de gaz d'Air Product jusqu'à 55 bars avec le mélange gazeux de SO<sub>2</sub> dans l'azote d'Air Liquide,
- ✓ Analyser dans le temps la concentration en SO<sub>2</sub> de la bouteille de gaz d'Air Products (1 semaine, 1 mois, 3 et 4 mois).
- ✓ Comparer les résultats obtenus pour la bouteille d'Air Products avec celui de la bouteille d'Air Liquide contenant le mélange gazeux mère à 10,08 µmol/mol de SO<sub>2</sub> dans l'azote.

La passivation à froid sera validée, si la concentration en SO<sub>2</sub> de la bouteille d'Air Products reste égale à la celle de la bouteille d'Air Liquide contenant le mélange gazeux à 10,08 µmol/mol de SO<sub>2</sub> dans l'azote.

Cela suppose donc que la bouteille d'Air Products ne présente pas de défaut de fabrication et que les interactions entre le SO<sub>2</sub> et la paroi de la bouteille soient faibles.

### 7.3.3. Résultats

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

N° bouteille	Temps de passivation à froid	Pression de remplissage (en bars)	Résultat d'analyse de la bouteille B10 après transfert de la bouteille mère B50 à 10,08 µmol/mol (en µmol/mol)				Ecart relatif avec la bouteille mère
			1 semaine	1 mois	3 mois	4 mois	
APE971278	Pas de passivation	47	10,07	10,04	10,05	10,05	-0,30%
APE971280	1h	51	10,06	10,04	10,05	10,05	-0,30%
APE971281	2h30	52	10,07	10,05	10,04	10,05	-0,30%
APE971276	12h	52	10,06	10,06	10,05	10,04	-0,40%
APE971283	48h	65	10,06	10,05	10,05	10,04	-0,40%

**Tableau 26 :** Mode opératoire et résultat de la passivation à froid

### 7.3.4. Conclusion

La concentration en SO<sub>2</sub> pour l'ensemble des bouteilles d'Air Product testées diminue dans le temps (10,08 µmol/mol à 10,04 – 10,05 µmol/mol soit une diminution relative de 0,3% à 0,4% de SO<sub>2</sub> par rapport à la bouteille mère) quelque soit le temps de passivation.

De plus, les concentrations en SO<sub>2</sub> ne se stabilisent qu'au bout de 3 à 4 mois à 10,04-10,05 µmol/mol.

Les résultats des essais menés sur la passivation à froid montrent donc des interactions non négligeables entre la paroi interne de la bouteille de gaz et les constituants du mélange gazeux. Par conséquent, ce traitement ne peut pas être retenu : il convient donc de poursuivre les essais sur le traitement interne des bouteilles avant fabrication du mélange gazeux.

#### **7.4. ETUDE DE LA PASSIVATION A CHAUD**

##### **7.4.1. Principe**

La passivation de la bouteille permet l'occupation des interstices/revêtement de la bouteille par le gaz de passivation (gaz pur, mélange gazeux à 10 ou 100 fois la teneur du mélange gazeux de fabrication,...). La passivation à chaud est utilisée quand les interactions entre la paroi et l'un des constituants du mélange gazeux sont fortes.

La passivation à chaud consiste à mettre une quantité du mélange de passivation dans la bouteille de gaz d'Air Products pendant un certain temps. La bouteille de gaz est ensuite chauffée pour augmenter l'adsorption de la paroi en gaz de passivation : ce dernier limitera ainsi les interactions entre la paroi et le mélange gazeux fabriqué (équilibre entre désorption et adsorption) .

L'étude de la mise au point d'un protocole pour la passivation à chaud se fait dans 4 bouteilles de gaz en parallèle. Les résultats intermédiaires obtenus pour une bouteille seront utilisés pour modifier le mode opératoire des autres bouteilles afin de gagner du temps.

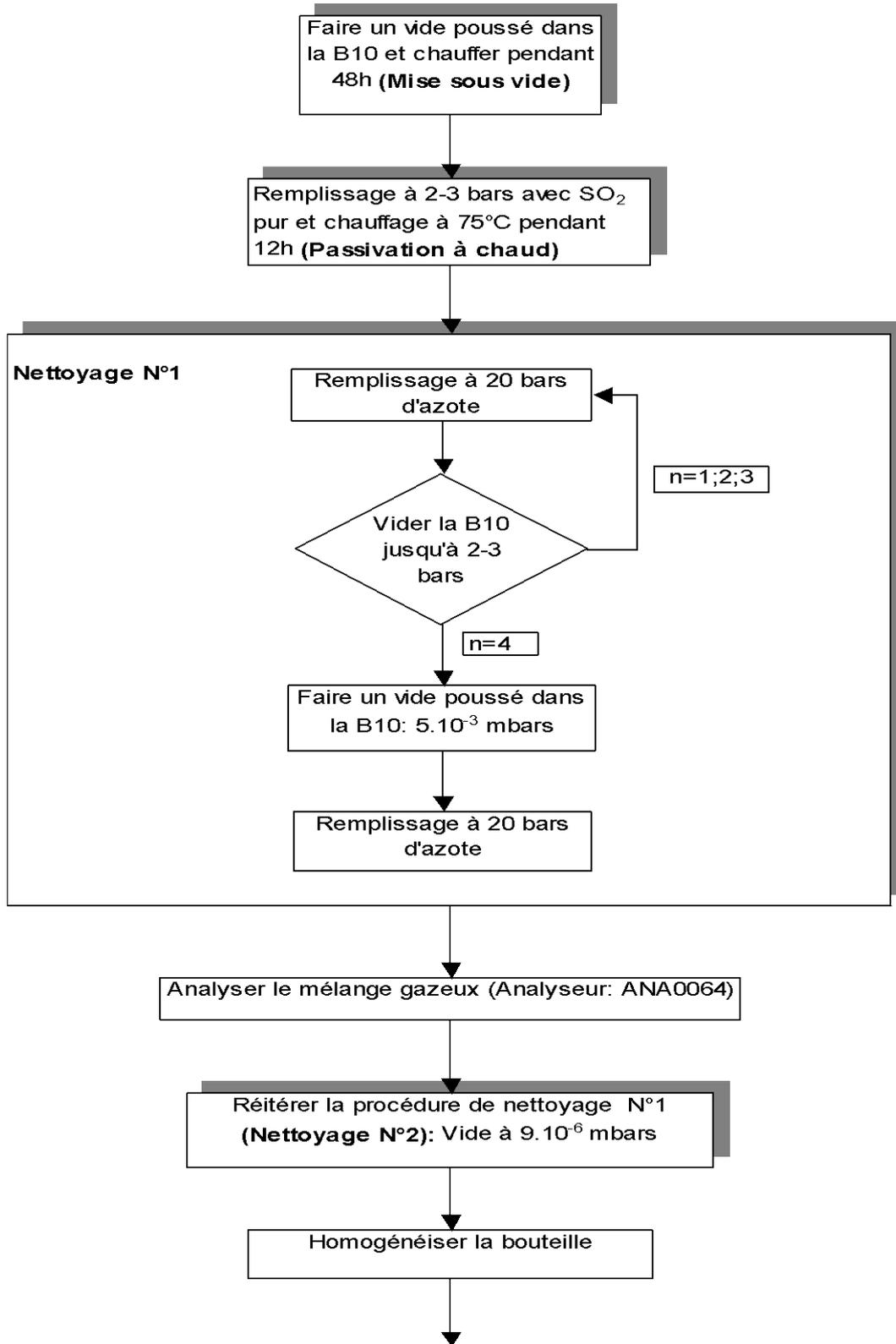
L'ensemble des modes opératoires et des interprétations des résultats sont présentés pour chaque bouteille dans les paragraphes ci-après.

La synthèse des problèmes rencontrés va permettre de proposer un protocole provisoire pour la passivation à chaud avec le SO<sub>2</sub> pur.

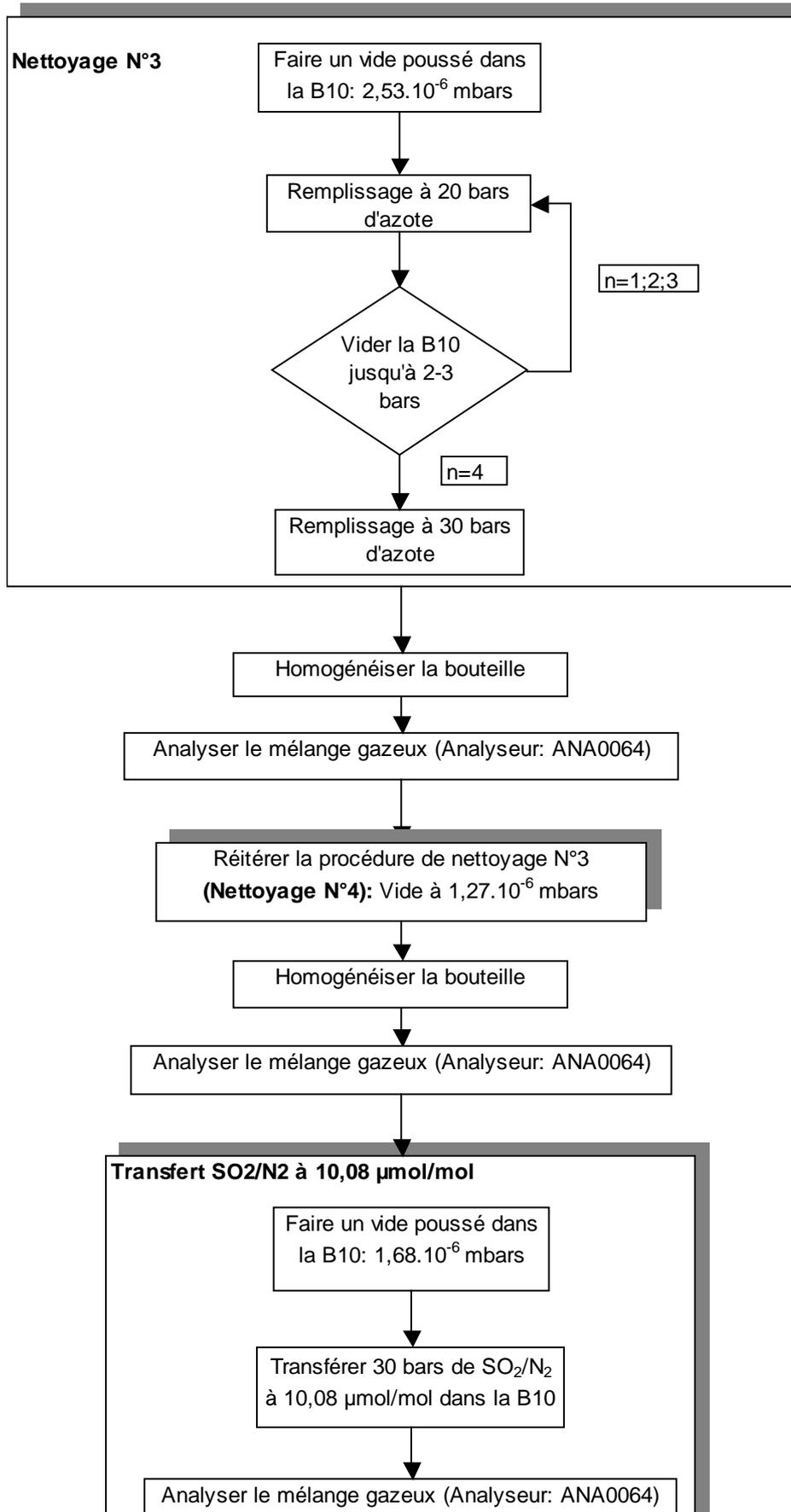
##### **7.4.2. Bouteille APE917281**

###### **7.4.2.1. Organigramme du mode opératoire**

**Suite du rapport page suivante**



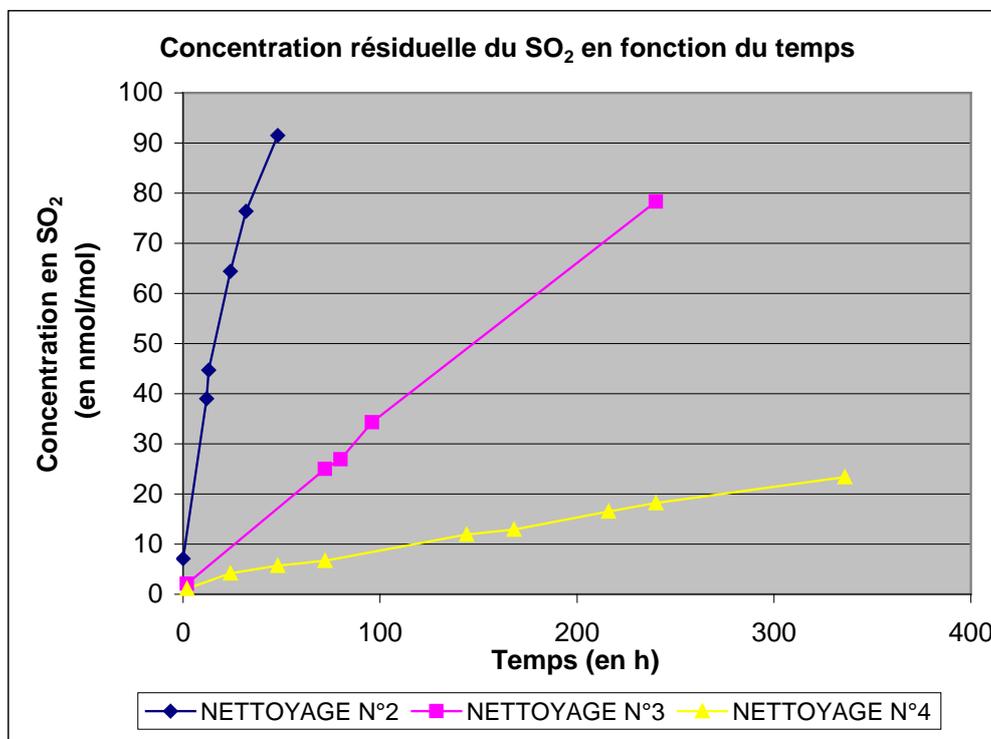
**Figure 23 :** Mode opératoire pour la bouteille APE917281 (cf. annexe 2)



**Figure 24 (suite) :** Mode opératoire pour la bouteille APE917281 (cf. annexe 2)

#### 7.4.2.2. Résultats obtenus

Les résultats des différents nettoyages de la bouteille APE917281 sont représentés sur la figure ci-après.



**Figure 24 :** Evolution de la concentration résiduelle en SO<sub>2</sub> en fonction du temps et des nettoyages pour la bouteille APE917281

#### 7.4.2.3. Interprétation des résultats et évolution du mode opératoire

##### Mise sous vide :

La bouteille est mise sous vide et chauffée à environ 65°C à l'aide d'une couverture chauffante placée sur la bouteille de gaz pendant au moins 48 h. Le chauffage sous vide permet de faciliter la désorption des molécules des anciens mélanges gazeux piégées dans les interstices de la paroi interne de la bouteille.

La bouteille de gaz est pesée pour connaître la masse de référence qui permettra d'estimer la masse de gaz adsorbée par la paroi interne pendant la passivation.

##### Passivation avec du SO<sub>2</sub> pur :

Le SO<sub>2</sub> pur (2-3 bar) est utilisé pour passer la bouteille de gaz d'Air Products. La bouteille de gaz est chauffée à 75 °C pendant 12 h.

Le chauffage provoque une augmentation de la pression dans la bouteille de gaz. Le chauffage et la pression permettent de forcer les molécules de SO<sub>2</sub> à rentrer dans les interstices de la paroi interne de la bouteille.

##### Nettoyage avec l'azote N°1 :

L'azote (env. 20 bars) est utilisé pour nettoyer la bouteille de gaz.

La bouteille est remplie avec de l'azote, puis vidée jusqu'à 2-3 bars. Cette procédure de nettoyage est réalisée 3 fois.

La bouteille de gaz est ensuite mise sous vide jusqu'à  $5.10^{-3}$  mbars

Note : Pendant la fabrication du mélange gravimétrie en  $SO_2/N_2$  de référence, la bouteille de gaz devra être pesée pour déterminer la masse résiduelle afin de connaître la masse de  $SO_2$  pur adsorbée sur la paroi interne de la bouteille. La masse résiduelle doit être prise en compte dans le calcul d'incertitude.

Après mise sous vide, la bouteille de gaz est complétée avec 20 bars d'azote afin de réaliser les analyses du  $SO_2$  résiduel. Cette analyse permet de déterminer l'efficacité du nettoyage (critère : concentration en  $SO_2$  inférieure à 20 nmol/mol) et la stabilité de la passivation (pas d'augmentation rapide de la concentration en  $SO_2$  dans la bouteille au cours du temps).

L'analyse en  $SO_2$  de la bouteille de gaz Air Products montre que le nettoyage a été inefficace, puisqu'une concentration en  $SO_2$  de 17,06  $\mu\text{mol/mol}$  a été analysée après un premier nettoyage.

Une mise sous vide de la bouteille de gaz à  $5.10^{-6}$  mbars n'est pas suffisante pour un nettoyage efficace des résidus de  $SO_2$  dans la bouteille.

#### Nettoyage avec de l'azote N°2 :

Un nouveau cycle de nettoyage est testé : mise sous vide entre  $1.10^{-5}$  à  $8.10^{-6}$  mbars et nettoyage avec l'azote (3 fois 20 bar d'azote), puis compléter la bouteille avec 20 bars d'azote pour réaliser des analyses au cours du temps.

Le cycle de nettoyage a permis de diminuer la concentration en  $SO_2$  de l'ordre de grandeur du  $\mu\text{mol/mol}$  au nmol/mol. Un vide plus poussé de la bouteille de gaz d'Air Products permet d'améliorer l'efficacité du nettoyage.

Cependant, l'analyse au cours du temps montre un relargage rapide en  $SO_2$  de la paroi interne dans la bouteille (7,1 nmol/mol à 91,5 nmol/mol en 2 jours).

Ces résultats montrent que la passivation à chaud n'est pas stable et peut poser problème après la fabrication d'un mélange gazeux, car il y a une forte probabilité que la concentration du mélange gazeux augmente au cours du temps à cause du relargage de  $SO_2$ .

La passivation à chaud (augmentation de la concentration en  $SO_2$  au cours du temps) pose le problème inverse de la passivation à froid (diminution de la concentration en  $SO_2$  au cours du temps).

#### Nettoyage avec de l'azote N°3 :

La procédure suivie a consisté à mettre sous vide la bouteille (vide de l'ordre de grandeur  $10^{-6}$  mbars), à effectuer un nettoyage (3 fois 20 bar d'azote) de la bouteille et à la remplir ensuite à 30 bars d'azote pour réaliser des analyses au cours du temps.

Après le nettoyage, la bouteille est homogénéisée pendant 2h et analysée en  $SO_2$ . Après homogénéisation, l'analyse en  $SO_2$  de la bouteille (2,1 nmol/mol) montre l'efficacité du nettoyage.

Le cycle de nettoyage effectué ne permet pas de répondre au critère d'efficacité de nettoyage et de stabilité au cours du temps de la passivation (2,1 nmol/mol à 78,3 nmol/mol en 10 jours).

#### Nettoyage avec de l'azote N°4 :

La bouteille de gaz est mise sous vide pendant la nuit sans chauffer ; elle est ensuite nettoyée avec de l'azote (3 fois 20 bar) et remplie avec de l'azote (30 bars) pour réaliser des analyses au cours du temps.

Ce cycle de nettoyage permet de se rapprocher du critère d'efficacité fixé (concentration de SO<sub>2</sub> de 23,4 nmol/mol, ce qui est légèrement supérieur à 20 nmol/mol) et de stabilité au cours du temps de la passivation (1,1 nmol/mol à 23,4 nmol/mol en 14 jours).

Transfert de SO<sub>2</sub> à 10,08 µmol/mol (cf. annexe 6) :

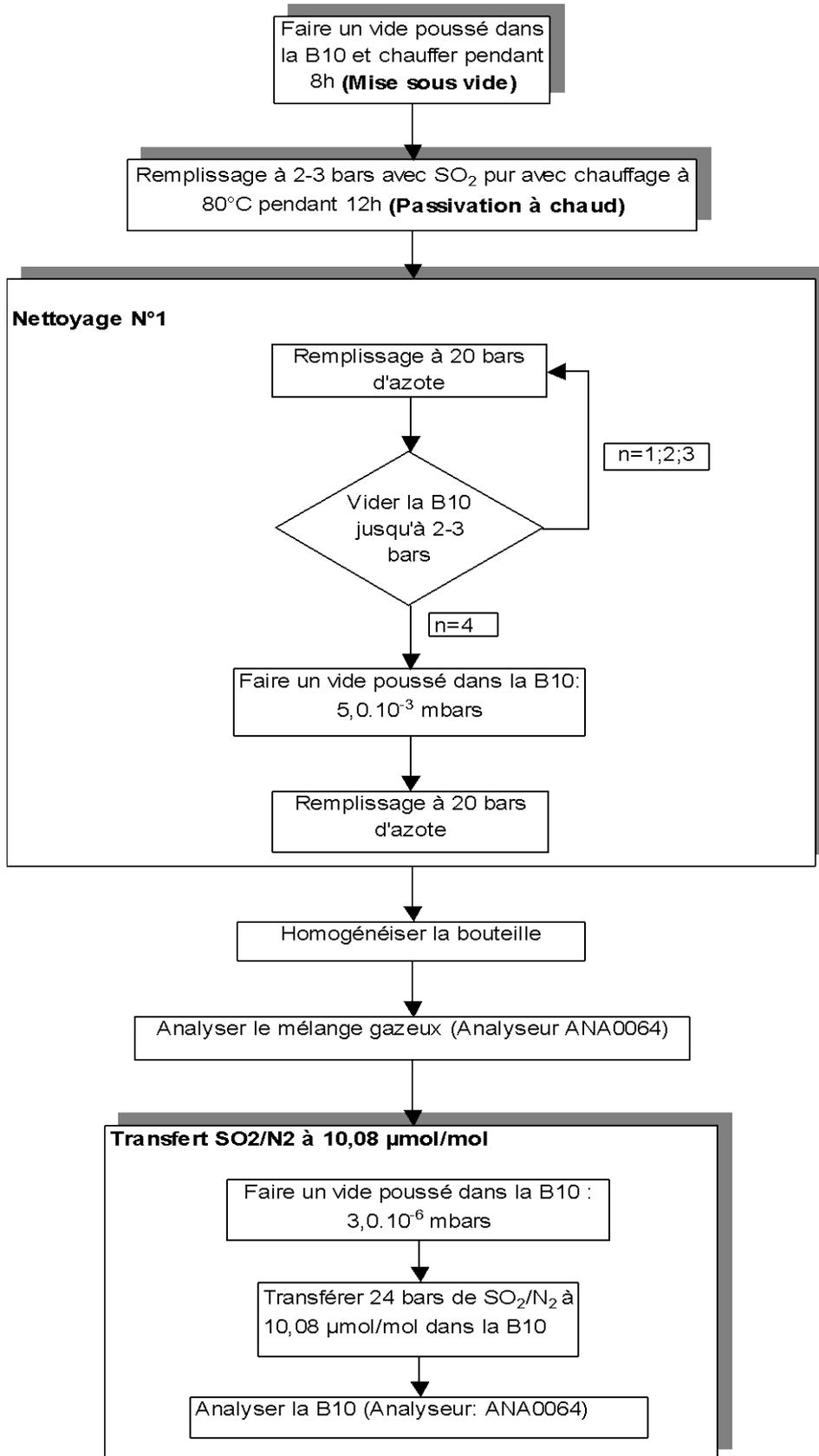
Le mélange gazeux d'une bouteille de gaz d'Air Liquide de concentration 10,08 µmol/mol en SO<sub>2</sub> est transféré dans une bouteille de gaz d'Air Products passivée pour déterminer si le mélange gazeux transféré reste stable dans le temps afin de valider la méthode de passivation à chaud. Le résultat de l'analyse en SO<sub>2</sub> de la bouteille d'Air Products (10,00 µmol/mol) n'est pas comparable à la concentration nominale de la bouteille d'Air Liquide (10,08 µmol/mol).

La mise sous vide à  $1,68 \cdot 10^{-6}$  mbars n'est donc pas adaptée, car il semble qu'un vide poussé détruit l'effet de la passivation à chaud.

### **7.4.3. Bouteille APE917283**

#### 7.4.3.1. Organigramme du mode opératoire

**Suite du rapport page suivante**



**Figure 25 :** Mode opératoire pour la bouteille APE917283 (cf. annexe 3)

#### 7.4.3.2. Interprétation des résultats et évolution du mode opératoire

Même mode opératoire que pour la bouteille APE917281 (cf. paragraphe 7.4.2.3)

##### Passivation avec SO<sub>2</sub> :

Même mode opératoire que pour la bouteille APE917281 (cf. paragraphe 7.4.2.3)

##### Nettoyage avec de l'azote N°1 :

Même mode opératoire que pour la bouteille APE917281 (cf. paragraphe 7.4.2.3)

##### Transfert de SO<sub>2</sub> à 10,08 µmol/mol (cf. annexe 6) :

Le mélange gazeux d'une bouteille de gaz d'Air Liquide de concentration 10,08 µmol/mol en SO<sub>2</sub> est transféré dans la bouteille de gaz d'Air Products passivée pour déterminer si le mélange gazeux est stable dans le temps afin de valider la méthode de passivation à chaud. Le résultat de l'analyse en SO<sub>2</sub> de la bouteille d'Air Products est comparable à la concentration de la bouteille d'Air Liquide pendant un certain temps.

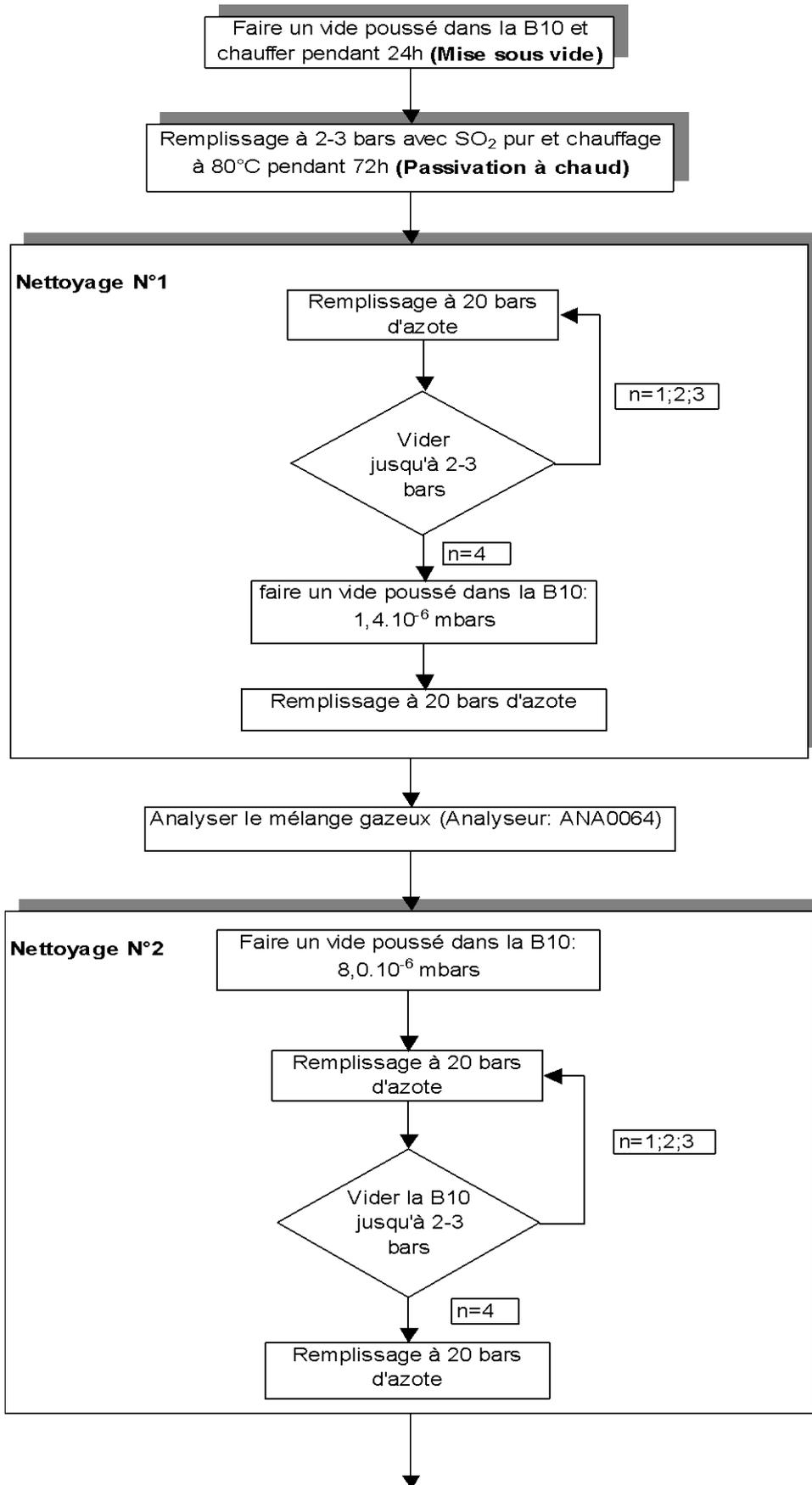
Par contre, la concentration en SO<sub>2</sub> dans la bouteille d'Air Products augmente rapidement quand la pression diminue (<10 bars). Comme la pression de la bouteille de gaz semble être un facteur important sur la stabilité au cours du temps de la concentration du mélange gazeux de SO<sub>2</sub>, il est décidé de modifier la condition limite d'utilisation (pression limite d'utilisation de 20 bars au lieu de 10 bars initialement) pour limiter l'influence du relargage du SO<sub>2</sub> adsorbé sur la paroi interne sur la concentration.

Une nouvelle procédure est testée en réalisant une passivation à chaud avec une concentration de 10 µmol/mol en SO<sub>2</sub> à la place du SO<sub>2</sub> pur pour essayer de résoudre le problème du relargage en SO<sub>2</sub>.

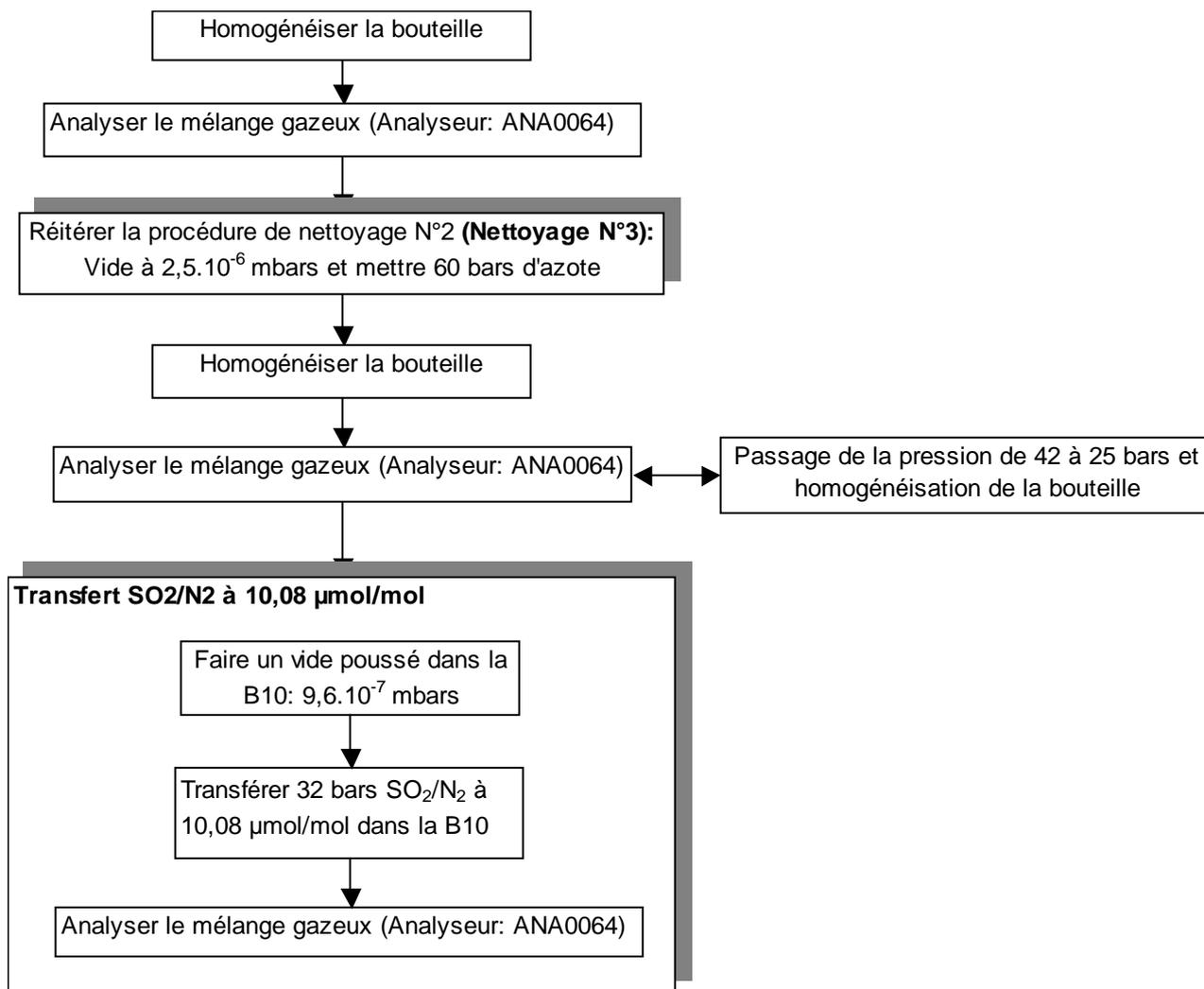
#### **7.4.4. Bouteille APE917276**

##### 7.4.4.1. Organigramme du mode opératoire

**Suite du rapport page suivante**



**Figure 26 :** Mode opératoire pour la bouteille APE917276 (cf. annexe 4)

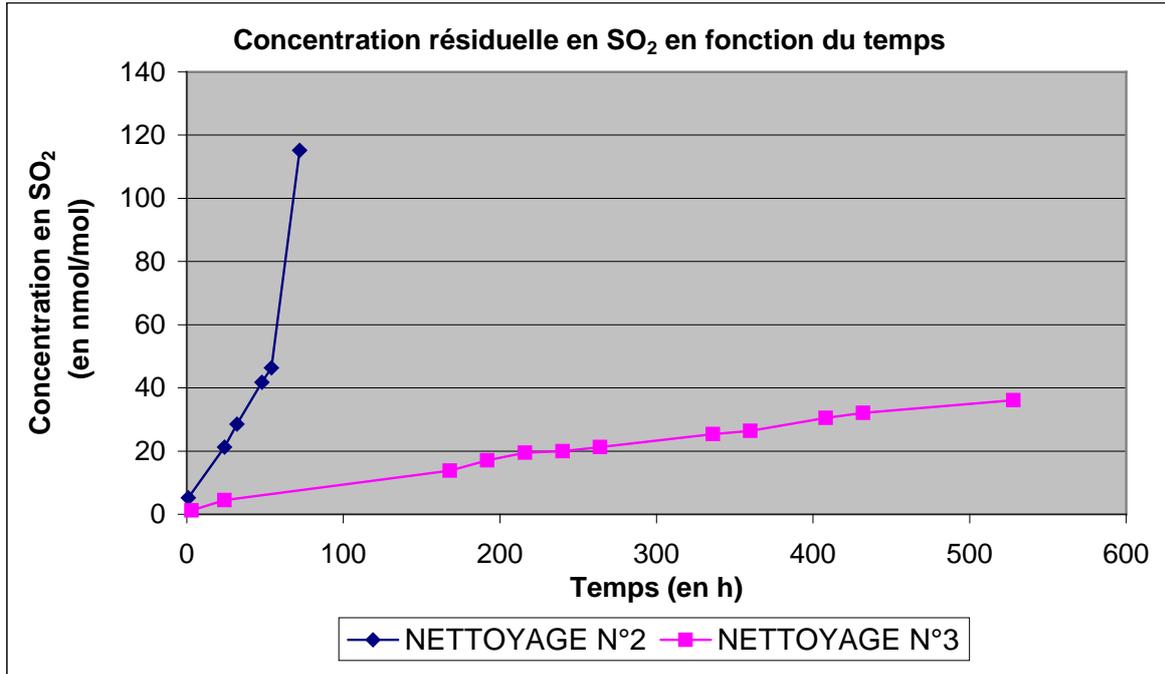


**Figure 26 (suite) :** Mode opératoire pour la bouteille APE917276 (cf. annexe 4)

#### 7.4.2.2. Résultats obtenus

Les résultats des différents nettoyages de la bouteille APE917281 sont représentés sur la figure ci-après.

Suite du rapport page suivante



**Figure 27 :** Evolution de la concentration résiduelle en SO<sub>2</sub> en fonction du temps et des nettoyages pour la bouteille APE917276

#### 7.4.4.3. Interprétation des résultats et évolution du mode opératoire

##### Mise sous vide :

Même mode opératoire que pour la bouteille APE917281 (cf. paragraphe 7.4.2.3)

##### Passivation avec SO<sub>2</sub> :

Même mode opératoire que pour la bouteille APE917281 (cf. paragraphe 7.4.2.3)

##### Nettoyage avec de l'azote N°1 :

La bouteille de gaz est mise sous vide jusqu'à  $1,4 \cdot 10^{-6}$  mbars. L'analyse en SO<sub>2</sub> de la bouteille de gaz d'Air Products montre que le nettoyage a été inefficace (1,258  $\mu$ mol/mol).

La mise sous vide doit être augmentée pour améliorer l'efficacité du nettoyage de la bouteille de gaz (hypothèse de travail :  $10^{-6}$  mbars) et réduire le nombre de cycles de nettoyage.

##### Nettoyage avec l'azote N°2 :

Le cycle de nettoyage ne permet pas de répondre au critère d'efficacité de nettoyage et de stabilité au cours du temps de la passivation (5,2 nmol/mol à 115,2 nmol/mol en 3 jours).

##### Nettoyage avec l'azote N°3 :

Le cycle de nettoyage ne permet pas de répondre au critère de d'efficacité de nettoyage et de stabilité au cours du temps de la passivation (1,2 nmol/mol à 36,1 nmol/mol en 22 jours).

La diminution volontaire de la pression (42 bars à 25 bars) a été réalisée pour mettre en évidence une éventuelle influence de la pression du gaz dans la bouteille sur la désorption des molécules de SO<sub>2</sub> de la paroi interne de la bouteille : les résultats ne montrent pas de variation significative de la concentration en SO<sub>2</sub> dans la bouteille de gaz d'Air Products (20 nmol/mol - 19,5 nmol/mol). Le changement de pression n'a pas influencé l'adsorption/désorption du SO<sub>2</sub> entre la paroi interne de la bouteille de gaz et le gaz analysé.

Au dessus de 20 bars, la pression ne semble pas jouer de rôle majeur dans la désorption du SO<sub>2</sub> de la paroi dans l'azote.

Transfert de SO<sub>2</sub> à 10,08 µmol/mol (cf. annexe 6) :

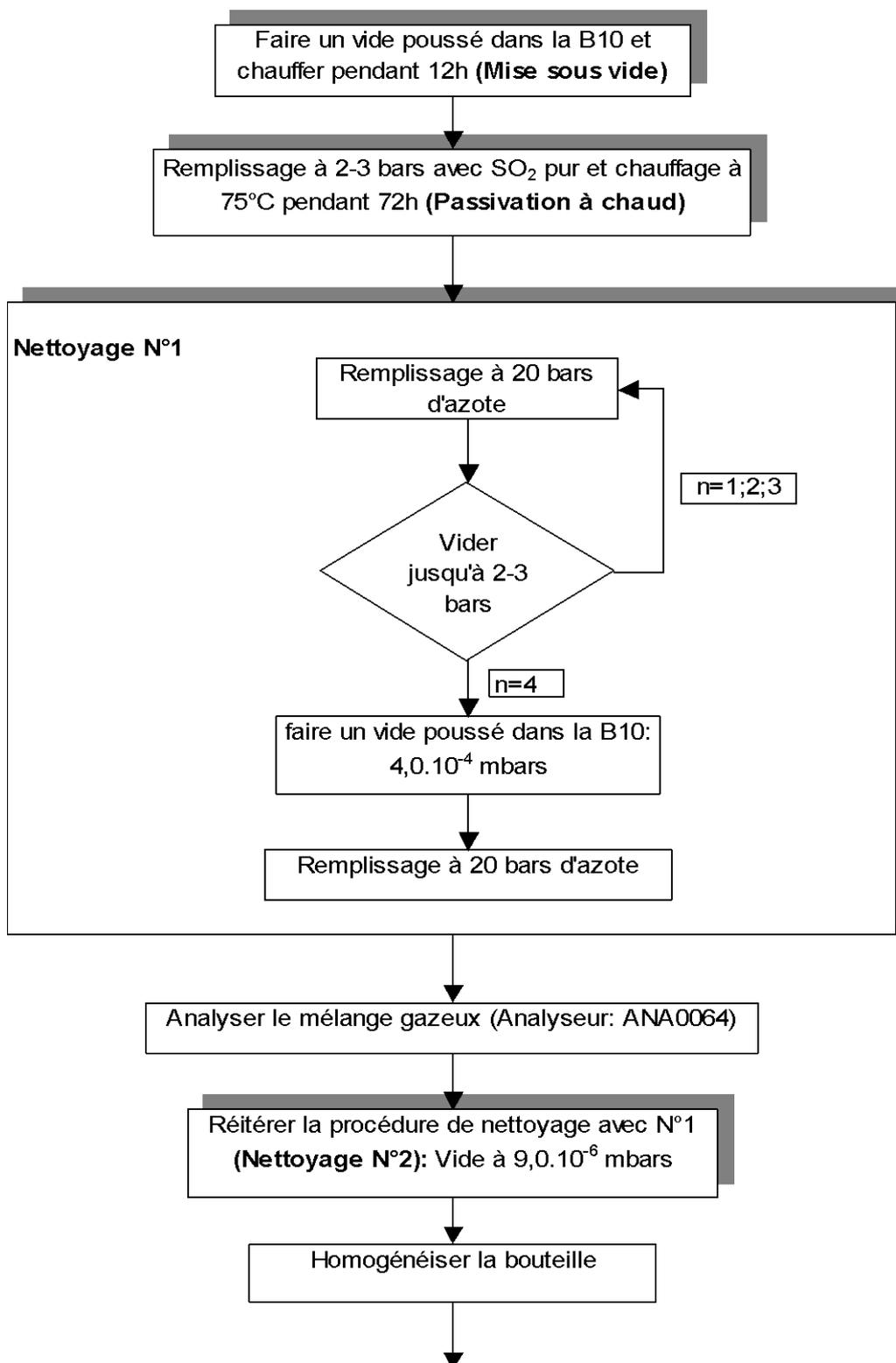
Le gaz d'une bouteille d'Air Liquide de concentration 10,08 µmol/mol en SO<sub>2</sub> est transféré dans la bouteille de gaz d'Air Products passivée pour déterminer si le mélange gazeux est stable dans le temps et ainsi valider la méthode de passivation à chaud.

Le résultat de l'analyse en SO<sub>2</sub> de la bouteille d'Air Products (10,05 µmol/mol) est significativement différent de la concentration de la bouteille d'Air Liquide (10,08 µmol/mol). De plus, la concentration en SO<sub>2</sub> de la bouteille de gaz d'Air Products diminue au cours du temps.

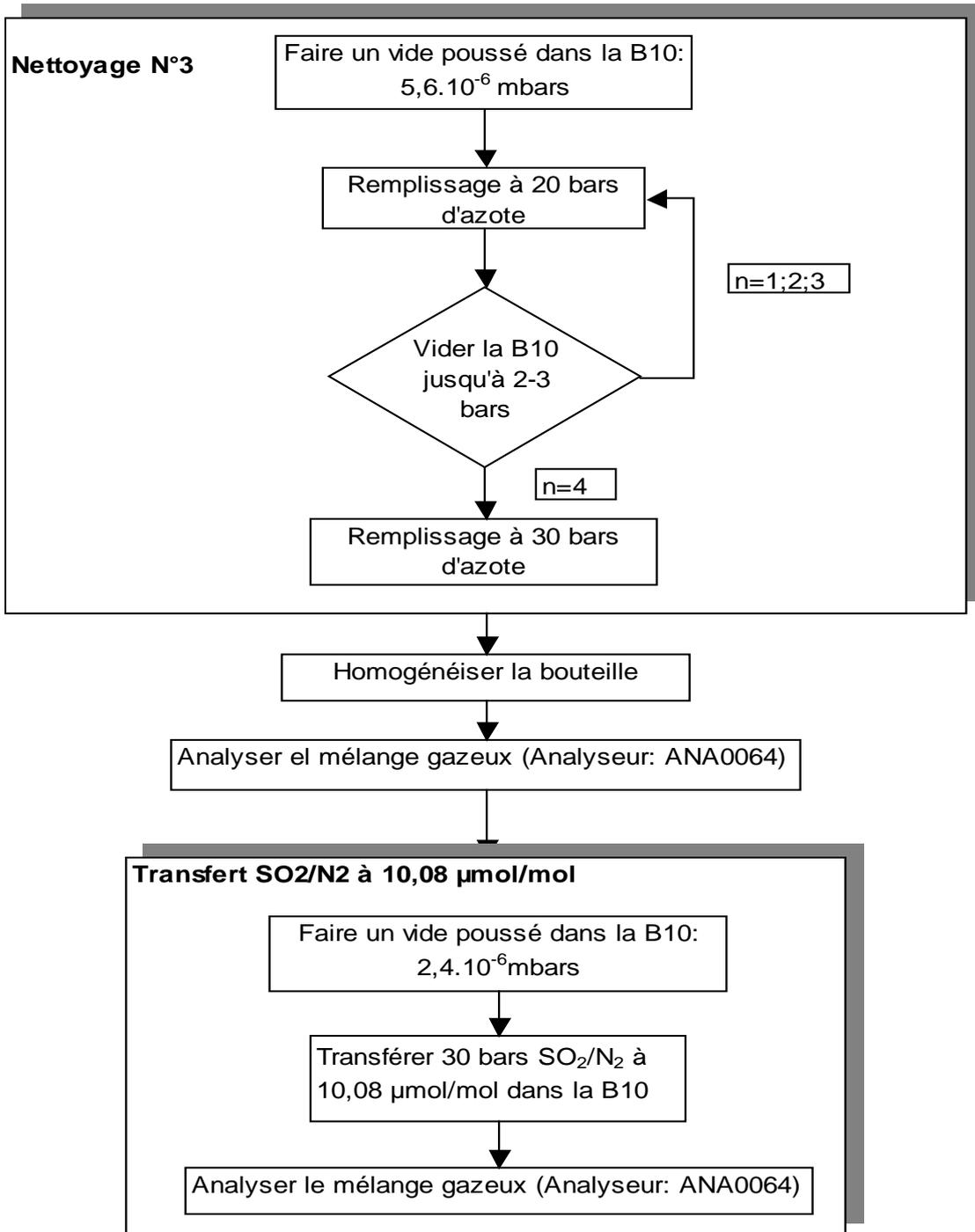
La mise sous vide à  $9,63 \cdot 10^{-7}$  mbars n'est pas adaptée, car elle a détruit le traitement de la passivation à chaud.

**7.4.5. Bouteille APE917278**

7.4.5.1. Présentation des résultats

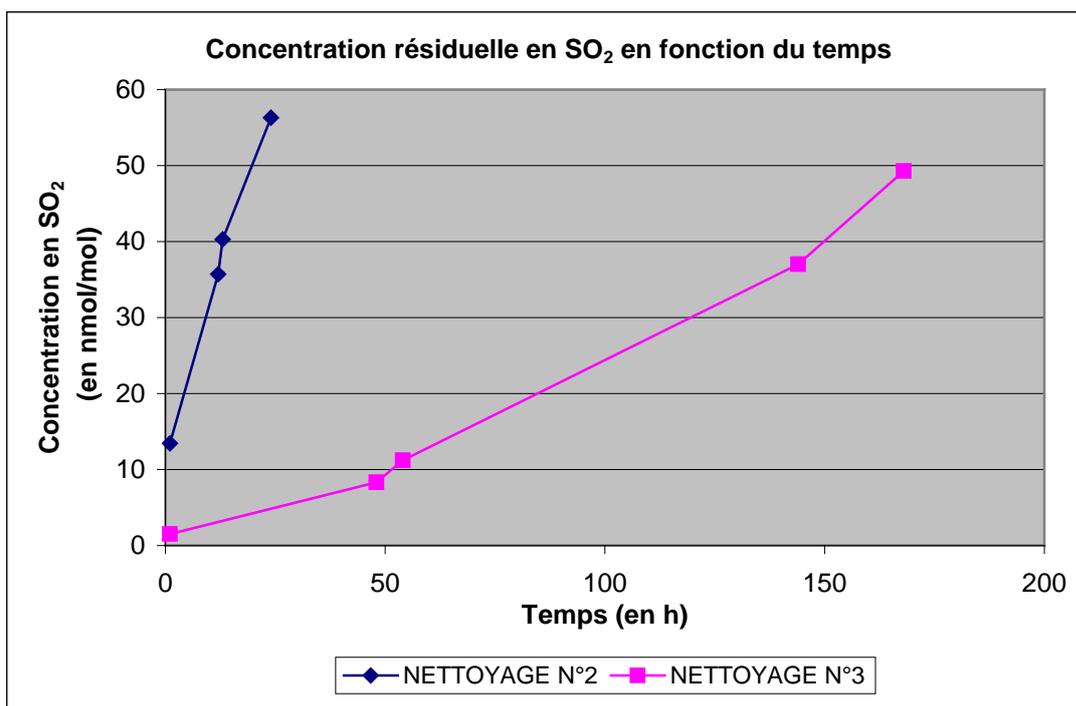


**Figure 28 :** Mode opératoire pour la bouteille APE917278 (cf. annexe 5)



**Figure 28 (suite)** : Mode opératoire pour la bouteille APE917278 (cf. annexe 5)

#### 7.4.5.2. Résultats obtenus



**Figure 29** : Evolution de la concentration résiduelle en SO<sub>2</sub> en fonction du temps et des nettoyages pour la bouteille APE917278

#### 7.4.5.3. Interprétation des résultats et évolution du mode opératoire

##### Mise sous vide :

Même mode opératoire que pour la bouteille APE917281 (cf. paragraphe 7.4.2.3)

##### Passivation avec SO<sub>2</sub> :

Même mode opératoire que pour la bouteille APE917281 (cf. paragraphe 7.4.2.3)

##### Nettoyage avec de l'azote N°1 :

La bouteille de gaz est mise sous vide jusqu'à  $4 \cdot 10^{-4}$  mbars. L'analyse en SO<sub>2</sub> de la bouteille de gaz d'Air Products montre que le nettoyage a été inefficace (1,268 µmol/mol).

##### Nettoyage avec de l'azote N°2 :

Le cycle de nettoyage ne permet pas de répondre au critère d'efficacité du nettoyage et de stabilité au cours du temps de la passivation (13,5 nmol/mol à 56,3 nmol/mol en un jour).

##### Nettoyage avec de l'azote N°3 :

Le cycle de nettoyage ne permet pas de répondre au critère d'efficacité de nettoyage et de stabilité au cours du temps de la passivation (1,5 nmol/mol à 49,3 nmol/mol en 7 jours).

##### Transfert de SO<sub>2</sub> à 10,08 µmol/mol (cf. annexe 6) :

Le gaz d'une bouteille de gaz d'Air Liquide de concentration 10,08 µmol/mol en SO<sub>2</sub> est transféré dans la bouteille de gaz d'Air Products passivée pour déterminer si le mélange gazeux est stable dans le temps et pour valider la méthode de passivation à chaud.

Le résultat de l'analyse en SO<sub>2</sub> de la bouteille d'Air Products (10,09 µmol/mol) est comparable à la concentration de la bouteille d'Air Liquide (10,08 µmol/mol).

Toutefois, la concentration en SO<sub>2</sub> de la bouteille de gaz d'Air Products diminue au cours du temps, ce qui met en évidence qu'un vide à  $2,40 \cdot 10^{-6}$  mbars est trop poussé et détruit la passivation à chaud réalisée précédemment. La remontée des concentrations de SO<sub>2</sub> analysées est probablement liée à une baisse de la pression du gaz dans la bouteille favorisant la désorption des molécules de SO<sub>2</sub> de la paroi interne de la bouteille.

#### Nettoyage avec de l'azote N°4 :

La bouteille de gaz d'Air Products est mise sous vide à  $3,4 \cdot 10^{-6}$  mbars. 150 bars d'azote sont rajoutés dans la bouteille de gaz pour effectuer une étude de stabilité dans le temps (plusieurs semaines).

La bouteille est considérée comme stable au bout de 38 jours (11,5 nmol/mol) - 49 jours (11,4 nmol/mol).

Le cycle de nettoyage permet de répondre au critère d'efficacité de nettoyage (concentration en SO<sub>2</sub> de 11,4 nmol/mol, ce qui est inférieur à 20 nmol/mol) et de stabilité au cours du temps de la passivation (6,3 nmol/mol à 11,4 nmol/mol en 49 jours).

### **7.5. DEFINITION D'UN PROTOCOLE PROVISOIRE DE LA PASSIVATION A CHAUD AVEC DU SO<sub>2</sub>**

A partir des essais réalisés, il est proposé un protocole provisoire de passivation à chaud avec du SO<sub>2</sub> pur.

#### Mise sous vide :

- Mettre sous vide la bouteille de gaz avec une pression inférieure à  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar,
- Chauffer la bouteille de gaz à 75-80°C (thermostat 6) pendant 24h.

#### Passivation avec du SO<sub>2</sub> pur :

- Evacuer jusqu'à 2-3 bar de SO<sub>2</sub> pur dans la bouteille de gaz,
- Chauffer la bouteille de gaz à 75-80°C (thermostat 6) pendant 24h.

#### Nettoyage avec l'azote N°1 :

- Effectuer 3 rinçages avec 20 bars d'azote de la bouteille,
- Mettre sous vide la bouteille de gaz avec une pression comprise entre  $1 \cdot 10^{-6}$  et  $3 \cdot 10^{-6}$  mbar,
- Rajouter 150 bars d'azote.

#### Etude de l'efficacité du nettoyage :

- Analyse du SO<sub>2</sub> tous les cinq jours pendant 2 mois en notant la pression pour déterminer l'efficacité du nettoyage (la concentration en SO<sub>2</sub> doit être inférieure à 20 nmol/mol) et la stabilité au cours du temps de la passivation.

#### Transfert de SO<sub>2</sub> à 10,08 µmol/mol :

- Faire un vide supérieur à  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar dans la bouteille de gaz,
- Rajouter 40 bars d'un mélange gazeux du commerce à 10,08 µmol/mol de SO<sub>2</sub> dans l'azote,
- Analyser la concentration de SO<sub>2</sub> tous les dix jours en notant la pression pendant 2 mois.

### **7.6. CONCLUSION**

Cette étude a pour objectif le développement des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO<sub>2</sub> de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol.

L'élément clé de la fabrication de ces mélanges gazeux gravimétriques est le traitement de la surface interne de la bouteille de gaz avant la fabrication, car il va conditionner la stabilité de la concentration du mélange gazeux fabriqué au cours du temps.

Par conséquent, l'étude menée en 2011 a porté sur la mise au point d'une procédure de traitement des bouteilles basée sur la passivation à chaud des bouteilles avec du gaz SO<sub>2</sub> pur : ce traitement permet une passivation correcte de la bouteille avec peu de relargage du SO<sub>2</sub> et qui semble être stable dans le temps.

Toutefois, cette procédure de passivation à chaud avec du gaz SO<sub>2</sub> présente un certain nombre de contraintes explicitées ci-après :

- ✓ Nécessité de réaliser un certain nombre de cycles de nettoyage pour répondre à nos critères : efficacité du nettoyage (concentration en SO<sub>2</sub> inférieure à 20 nmol/mol et stabilité au cours du temps de la passivation),
- ✓ Temps relativement long pour faire le vide après la passivation à chaud (6 heures),
- ✓ Problème de relargage du SO<sub>2</sub> à faible de pression (pression inférieure 20 bars),
- ✓ Influence de la pression de la mise sous vide sur le relargage difficilement maîtrisable,
- ✓ Difficulté de conservation de la passivation en SO<sub>2</sub> après les cycles de nettoyage (nécessité de ne pas descendre en dessous de  $5 \cdot 10^{-6}$  mbars),
- ✓ Préparation/nettoyage de la rampe de fabrication (temps pour faire le vide, chauffage des tuyaux..),
- ✓ Nombre d'analyses en SO<sub>2</sub> à effectuer pour déterminer l'équilibre entre l'adsorption et la désorption de la paroi interne de la bouteille en SO<sub>2</sub>.

Ces problèmes conduisent pour l'instant à des temps de préparation importants de la bouteille de gaz avant fabrication du mélange gazeux gravimétrique de SO<sub>2</sub> dans l'azote (plusieurs semaines) qu'il conviendra d'optimiser.

Néanmoins, ce traitement étant à ce jour le plus performant, la suite de l'étude consistera en 2012 à préparer des mélanges gazeux à 10 µmol/mol dans des bouteilles traitées ainsi afin de confirmer ou non l'efficacité de ce traitement.

## **8. ANNEXES**

## 8.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011

### **ETUDE N° 1/1 : MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE**

**Responsable de l'étude : LNE**

#### **Objectif**

L'objectif de cette étude est d'assurer un bon niveau de performances métrologiques pour l'ensemble des étalons de référence nationaux (SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, COV) utilisés pour effectuer le raccordement des étalons des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA).

#### **Contexte et travaux antérieurs**

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 AASQA. 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 mettant en place 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 dans l'espace. 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 NO<sub>2</sub> et le SO<sub>2</sub>, 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.

### **Travaux proposés pour 2011**

#### **1) *Maintien des étalons de référence (Activités pérennes)***

Pour 2011, dans le cadre du maintien des étalons de référence, le LNE propose de poursuivre les activités récurrentes permettant d'assurer un bon niveau de performances métrologiques pour l'ensemble des étalons de référence servant au raccordement des étalons des AASQA :

- Préparation et validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques pour des composés tels que le NO, le CO et les BTX (benzène, toluène et o-xylène),
- Analyse des impuretés majeures dans les composés purs (NO, air, azote...) utilisés pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- Maintien de 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...),
- Réalisation de la pesée mensuelle des tubes à perméation pour déterminer leur débit de perméation,
- Vérification hebdomadaire du bon fonctionnement des tubes à perméation de SO<sub>2</sub> en les comparant entre eux (Tubes classiques pesés tous les mois ou tube de la balance à suspension électromagnétique),
- Vérification annuelle de la justesse du comparateur de masse,
- Maintien des 2 photomètres de référence NIST (Etalonnage des capteurs de pression et de température, étalonnage en fréquence, analyse mensuelle de l'air zéro alimentant les photomètres...),
- Comparaison semestrielle entre les 2 photomètres de référence NIST...

#### **2) *Finalisation du développement d'étalons de référence pour le p-xylène, le m-xylène et l'éthylbenzène (Etude sur 5 ans : 2007-2011)***

En 2007, les AASQA ont fait part au LCSQA de leur besoin d'étalonnage en p-xylène, en m-xylène et en éthylbenzène.

Le raccordement des AASQA en p-xylène, en m-xylène et en éthylbenzène comprend 2 étapes :

- Le développement d'étalons de référence de p-xylène, de m-xylène et d'éthylbenzène :

- ✓ Mise en place d'une méthode de fabrication de mélanges gazeux contenant d'une part les 3 xylènes (o-xylène, m-xylène et p-xylène) et d'autre part, l'éthylbenzène par gravimétrie;
- ✓ Développement d'une méthode analytique de validation de la préparation de ces mélanges gazeux;
- La mise en place d'une méthode d'analyse des mélanges gazeux des AASQA à partir des étalons de référence.

**Les essais menés en 2007** ont consisté à préparer des mélanges gazeux de référence d'éthylbenzène, de p-xylène et de m-xylène dans l'azote à environ 2  $\mu\text{mol/mol}$  par la méthode gravimétrique de façon indépendante, c'est à dire en utilisant des composés purs différents. Concernant l'éthylbenzène, l'analyse chromatographique montrait des concentrations gravimétriques et analytiques non significativement différentes, ce qui permettait de valider la préparation des mélanges gazeux. Par contre, des difficultés ont été rencontrées lors de la fabrication des mélanges gazeux de p-xylène et de m-xylène, ce qui a conduit à préparer un certain nombre de mélanges gazeux en apportant des modifications à la procédure de fabrication : ces modifications ont permis d'obtenir des mélanges gazeux validés (concentrations gravimétriques et analytiques non significativement différentes par analyse chromatographique).

**L'étude de 2008** a porté sur le développement de la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de p-xylène, de m-xylène et d'éthylbenzène utilisés par les AASQA, basée sur l'utilisation des mélanges gazeux de référence développés précédemment. Le LNE a donc fait l'acquisition d'un nouveau chromatographe en phase gazeuse 450-GC (VARIAN) 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 en raison de l'incompatibilité entre l'injection par thermodésorption et la colonne de type CP-xylène pourtant vendue par le fabricant pour cette application. Des essais ont été effectués en mettant en œuvre une solution alternative qui consiste à utiliser une autre colonne de type CP-wax et de l'hydrogène comme gaz vecteur, ce qui permettait d'obtenir des résultats satisfaisants au niveau de la séparation des composés et de la répétabilité des analyses : toutefois, les durées d'analyses étaient très supérieures à celles obtenues avec la colonne CP-xylène.

**La poursuite des essais en 2009** a porté sur l'optimisation de la méthode chromatographique afin d'obtenir une bonne séparation des six composés (Benzène, toluène, éthylbenzène et les 3 xylènes) en un temps acceptable grâce à l'installation d'une vanne cryogénique sur le four et au changement du type de piège. La méthode a été ensuite caractérisée en validant la linéarité de cette méthode sur un domaine de concentration restreint correspondant au protocole d'étalonnage utilisé, en déterminant les limites de détection et de quantification et en commençant l'étude de reproductibilité. Néanmoins, l'avancée de cette étude a été fortement perturbée par des problèmes de communication informatique provoquant parfois l'arrêt du chromatographe en cours d'analyses. Fin décembre 2009, le fabricant est intervenu pour essayer de résoudre ce problème de communication, mais le changement d'une carte électronique a endommagé le chromatographe qui a dû être repris par le fabricant pour réparation et a été restitué au LNE en juin 2010.

Au vu des nombreux dysfonctionnements rencontrés sur le chromatographe en phase gazeuse avec détection FID (VARIAN) et des temps d'analyse relativement longs (de l'ordre de la  $\frac{1}{2}$  heure), le LNE a décidé de s'équiper **en 2010** d'un chromatographe nouvelle génération (CompactGC de la société Interscience) qui semblent avoir de bonnes performances métrologiques (répétabilité, reproductibilité, linéarité..) et des temps de réponse très faibles (quelques minutes). Cet appareil a été livré en septembre 2010. Une période de formation a été nécessaire pour comprendre son fonctionnement et s'approprier le logiciel relativement complexe d'utilisation. **Les premiers essais effectués en 2010** sur

ce nouvel appareil ont consisté à optimiser les conditions opératoires (températures, débits, temps d'analyse...) pour pouvoir séparer correctement l'ensemble des BTEX.

**Pour 2011**, le LNE propose de poursuivre les essais commencés en 2010 pour caractériser métrologiquement le chromatographe nouvelle génération (CompactGC d'Interscience) et finaliser la méthode d'étalonnage des BTEX avec ce nouvel appareil. De plus, pour être conforme aux exigences du système d'assurance qualité, le LNE rédigera les procédures et les fonds de calcul et estimera les incertitudes associées aux concentrations mesurées pour les mélanges gazeux lors des étalonnages.

Par ailleurs, le LNE n'a pas pu fabriquer d'autres mélanges gazeux que ceux préparés en 2007-2008, à cause des nombreux dysfonctionnements analytiques explicités dans les paragraphes ci-dessus : en effet, depuis 2008, les travaux du LNE se sont focalisés essentiellement sur la résolution de ces problèmes techniques.

**Pour 2011**, le LNE propose donc de préparer de nouveaux mélanges gravimétriques en utilisant le comparateur de masse, de les valider par rapport à des mélanges gazeux de référence d'un autre Laboratoire National de Métrologie, à savoir le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre, de finaliser les procédures et les fonds de calcul et d'estimer les incertitudes sur les concentrations gravimétriques. De plus, la stabilité des concentrations des mélanges gazeux devra être suivie dans le temps, pour déterminer leur durée de validité.

L'objectif est de pouvoir réaliser des étalonnages de BTEX pour les AASQA dès l'été 2011 en accord avec le guide de recommandations sur le benzène.

### **3) *Poursuite du développement d'étalons de référence pour le formaldéhyde (Etude sur 4 ans : 2009-2012)***

En 2009, il a été décidé de procéder au développement d'étalons de référence pour le formaldéhyde. Il est à noter que la mesure du formaldéhyde fait actuellement partie des axes de développement des autres laboratoires nationaux de métrologie tels que le NPL (Angleterre), le VSL (Hollande)...

***Les essais menés en 2009*** ont consisté à développer la méthode d'analyse du formaldéhyde. Le LNE s'est donc équipé d'un chromatographe en phase gazeuse GC450 VARIAN comprenant un méthaniseur et une détection FID pour réaliser l'analyse du formaldéhyde. Tout au long de l'année 2009, de nombreux dysfonctionnements ont été observés et de nombreuses modifications ont dû être réalisées par le fabricant. Toutefois, l'ensemble des essais réalisés avec ce chromatographe n'ont pas permis d'arriver à une solution satisfaisante pour l'analyse du formaldéhyde à basse concentration et 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).

***L'année 2010*** a consisté à réaliser une bibliographie sur les moyens analytiques pouvant être utilisés pour faire les analyses de formaldéhyde. Les recherches bibliographiques montrent que très peu d'appareils permettent de faire des mesures à des concentrations de l'ordre de quelques nmol/mol. Seul le spectromètre CW-QCL de la société Aerodyne Research présente les performances techniques requises en terme de répétabilité et de sensibilité : par conséquent, cet appareil a été acheté en septembre 2010 et devrait être livré en avril 2011.

**Pour 2011**, le LNE propose de développer la méthode d'analyse du formaldéhyde en mettant en œuvre le spectromètre et en générant le formaldéhyde avec le système de perméation. L'étude sera menée de la façon suivante:

- ✓ Prise en mains du spectromètre (installation, formation avec le fabricant, appropriation du logiciel...),
- ✓ Optimisation des conditions opératoires : détermination du trajet optique optimum, réglage des lasers, détermination du temps de stabilité avant analyse...,
- ✓ Développement de la méthode analytique et détermination de ses caractéristiques métrologiques (répétabilité, reproductibilité, linéarité),
- ✓ Estimation des incertitudes de mesure.

**4) Nouvelle étude : Développement d'étalons de référence gravimétriques pour le dioxyde de soufre (Etude sur 2 ans : 2011-2012)**

Pour générer les mélanges gazeux de référence, plusieurs méthodes peuvent être utilisées : la dilution dynamique de mélanges gazeux de référence préparés par gravimétrie, la méthode de perméation... Le LNE a commencé à développer des étalons de référence dans le cadre de la qualité de l'air dès 1991. A l'époque, le traitement des bouteilles de gaz n'était pas optimisé comme à l'heure actuelle, ce qui dans le cas du composé  $\text{SO}_2$  qui est très réactif, avait pour conséquence un manque de stabilité des concentrations au cours du temps (diminution des concentrations en fonction du temps pouvant s'expliquer par exemple par une adsorption du  $\text{SO}_2$  sur les parois) : de ce fait, le développement de mélanges gazeux de référence en bouteille par la méthode gravimétrique ne semblait pas adapté au composé  $\text{SO}_2$ . Pour ces raisons, le LNE s'est basé sur la méthode de la perméation pour générer des mélanges gazeux de référence de  $\text{SO}_2$ .

Toutefois, d'autres laboratoires comme le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre génèrent actuellement ces mélanges gazeux de référence par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques de  $\text{SO}_2$  en bouteille.

Par conséquent, pour 2011, le LNE propose de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de  $\text{SO}_2$  de l'ordre de  $10 \mu\text{mol/mol}$  destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en  $\text{SO}_2$  de l'ordre de  $100 \text{ nmol/mol}$  : cette méthode sera comparée avec la méthode actuelle par perméation. Ceci permettra au LNE de disposer d'une méthode de référence qui devrait conduire à des incertitudes plus faibles. De plus, l'avantage de disposer de 2 méthodes de référence est qu'en cas de dysfonctionnements avérés sur l'une des méthodes, il est possible de mettre tout de suite en œuvre la seconde, évitant ainsi les arrêts des étalonnages.

**5) Nouvelle étude : Amélioration de la méthode de génération des mélanges gazeux de référence de  $\text{SO}_2$  par perméation (Etude sur 1 an : 2011)**

De récents exercices d'intercomparaison menés au niveau international montrent des différences significatives entre des résultats d'étalonnage obtenus en utilisant des étalons de référence gravimétriques et des étalons de référence générés par perméation pour le  $\text{SO}_2$  (ceci est également valable pour le  $\text{NO}_2$ ) : les raisons des écarts observés n'ont pour l'instant pas pu être expliqués. Par conséquent, le LNE propose pour 2011 de s'intéresser de nouveau à la méthode de génération des étalons de référence par perméation en reprenant la procédure de pesée des tubes à perméation (utilisation d'une balance plus précise, détermination de la pureté du  $\text{SO}_2$  pur des tubes à perméation...), en reconsidérant le calcul des débits de perméation et en y associant un nouveau calcul d'incertitude.

**Renseignements synthétiques**

<b>Titre de l'étude</b>	<b>Maintien des étalons de référence</b>
Personne responsable de l'étude	Christophe Sutour (LNE)
Travaux	Pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 750
Heures de technicien	LNE : 2500
Document de sortie attendu	Rapport d'étude
Lien avec le tableau de suivi CPT	-
Lien avec un groupe de travail LCSQA	-
Matériel acquis pour l'étude	Chaîne de mesure des débits Balance pour la pesée des tubes à perméation Fourniture de gaz

**8.2. ANNEXE 2 : MODE OPERATOIRE ET RESULTATS DE LA PASSIVATION A CHAUD POUR LA BOUTEILLE APE917281**

<b>MISE SOUS VIDE</b>	Chauffage	Thermostat 5
	Température de la bouteille	65°C
	Temps	48-72h
<b>PASSIVATION avec SO<sub>2</sub> pur</b>	Température du laboratoire	23°C
	Pression de la rampe avant remplissage	2,51.10 <sup>-6</sup> mbars
	Nombre de rinçages de la rampe	6
	Masse de la bouteille sous vide	13802,2 g
	Masse de la bouteille avec SO <sub>2</sub>	13892,3 g
	Masse de SO <sub>2</sub> dans la bouteille	90,1 g (2-3 bars)
	Temps de chauffage	12h
	Chauffage	Thermostat 6
	Température de la bouteille	75°C
<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°1</b>	Pression de la rampe avant remplissage	8.10 <sup>-7</sup> mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Vide	5.10 <sup>-3</sup> mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	20 bars
	Analyse du SO <sub>2</sub>	17,06 µmol/mol
<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°2</b>	Pression de la rampe avant remplissage	9.10 <sup>-6</sup> mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Vide	9.10 <sup>-6</sup> mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	20 bars
	Analyse du SO <sub>2</sub>	7,1 nmol/mol
	Analyse du SO <sub>2</sub> 12h après	39,0 nmol/mol
	Homogénéisation de la bouteille 1h + analyse (Analyseur ANA0064)	44,7 nmol/mol
	Analyse <b>+1J</b> (Analyseur ANA0064)	64,4 nmol/mol
	Analyse <b>+1J+8h</b> (Analyseur ANA0064)	76,4 nmol/mol
	Analyse <b>+2J</b> (Analyseur ANA0064)	91,5 nmol/mol
	Pression de la bouteille en fin d'analyse	4,5 bars
<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°3</b>	Analyse du SO <sub>2</sub>	91,5 nmol/mol
	Pression de la rampe avant remplissage	5.10 <sup>-6</sup> mbars
	Vide	2,53.10 <sup>-6</sup> mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Pression de la bouteille pour analyse	30 bars
	Homogénéisation de la bouteille 2h +analyse	2,1 nmol/mol
	Analyse <b>+3J</b> (Analyseur ANA0064)	25 nmol/mol
	Analyse <b>+3J+8h</b> (Analyseur ANA0064)	26,9 nmol/mol
	Analyse <b>+4J</b> (Analyseur ANA0064)	34,3 nmol/mol
	Analyse <b>+10J</b> (Analyseur ANA0064)	78,3 nmol/mol
	Pression de la bouteille à la fin de l'analyse	4,96.10 <sup>-6</sup> mbars
	Pression de la bouteille en fin d'analyse	5,6 bars

**Tableau 27** : Mode opératoire et résultats de la passivation à chaud pour la bouteille APE917281

<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°4</b>	Vide dans la bouteille pendant la nuit	1,27.10 <sup>-6</sup> mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	30 bars
	Homogénéisation de la bouteille 2h +analyse	1,1 nmol/mol
	Analyse <b>+1J</b> (Analyseur ANA0064)	4,2 nmol/mol
	Analyse <b>+2J</b> (Analyseur ANA0064)	5,7 nmol/mol
	Analyse <b>+3J</b> (Analyseur ANA0064)	6,7 nmol/mol
	Analyse <b>+6J</b> (Analyseur ANA0064)	11,9 nmol/mol
	Analyse <b>+7J</b> (Analyseur ANA0064)	12,9 nmol/mol
	Analyse <b>+9J</b> (Analyseur ANA0064)	16,5 nmol/mol
	Analyse <b>+10J</b> (Analyseur ANA0064)	18,2 nmol/mol
	Analyse <b>+14J</b> (Analyseur ANA0064)	23,4 nmol/mol

<b>TRANSFERT de SO<sub>2</sub> à 10,08 µmol/mol</b>	Analyse du SO <sub>2</sub>	23,4 nmol/mol
	Pression de la rampe avant remplissage	4,30.10 <sup>-6</sup> mbars
	Vide	1,68.10 <sup>-6</sup> mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	33 bar (389g)
	Homogénéisation de la bouteille 2h +analyse <b>1J</b> (Analyseur ANA0064)	10,00 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,09 µmol/mol
	Analyse <b>+2J</b> (Analyseur ANA0064)	10,02 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,08 µmol/mol
	Analyse <b>+J27</b> (Analyseur ANA0064)	9,99 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,08 µmol/mol
	Pression de la bouteille en fin de vie	21 bar

**Tableau 27 (suite) :** Mode opératoire et résultats de la passivation à chaud pour la bouteille APE917281

**8.3. ANNEXE 3 : MODE OPERATOIRE ET RESULTATS DE LA PASSIVATION A CHAUD POUR LA BOUTEILLE APE917283**

<b>MISE SOUS VIDE</b>	Chauffage	Thermostat 5
	Température de la bouteille	65°C
	Vide dans la bouteille	$2,80 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Temps	8h
<b>PASSIVATION avec SO<sub>2</sub> pur</b>	Température du laboratoire	21,4°C
	Pression dans la rampe avant remplissage	$4,74 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Nombre de rinçages de la rampe	6
	Masse de la bouteille sous vide	13793,5 g
	Masse de la bouteille avec SO <sub>2</sub>	13865,3 g
	Masse de SO <sub>2</sub> dans la bouteille	71,8 g (2-3 bars)
	Temps de chauffage	12 h
	Chauffage	Thermostat 6
	Température de la bouteille	80°C
<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°1</b>	Pression de la rampe avant remplissage	$2,91 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Vide	$5 \cdot 10^{-3}$ mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	20 bars
	Analyse du SO <sub>2</sub>	14,91 µmol/mol
	Homogénéisation de la bouteille 1h (Analyseur ANA0064)	14,85 µmol/mol
	Analyse <b>+1J</b> (Analyseur ANA0064)	14,94 µmol/mol
	Analyse <b>+2J</b> (Analyseur ANA0064)	14,92 µmol/mol
	Analyse <b>+3J</b> (Analyseur ANA0064)	14,94 µmol/mol
	Pression de la bouteille en fin d'analyse	2,9 bar
<b>TRANSFERT DE SO<sub>2</sub> A 10,08 µMOL/MOL</b>	Analyse du SO <sub>2</sub>	14.94 µmol/mol
	Pression de la rampe avant remplissage	$5 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Vide	$3 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse avec 10,08 µmol/mol	24 bars
	Homogénéisation de la bouteille 3h/1h +analyse	10,08 µmol/mol
	Contrôle du réglage de l'analyseur	10,09 µmol/mol
	Analyse <b>+6J</b> (Analyseur ANA0064) avec homogénéisation de la bouteille 30 min	10,09 µmol/mol
	Contrôle du réglage de l'analyseur	10,10 µmol/mol
	Analyse <b>+7J</b> (Analyseur ANA0064)	10,08 µmol/mol
	Contrôle du réglage de l'analyseur	10,08 µmol/mol
	Analyse <b>+9J</b> (Analyseur ANA0064)	10,08µmol/mol
	Contrôle du réglage de l'analyseur	10,08 µmol/mol
	Analyse <b>+21J</b> (Analyseur ANA0064)	10,14 µmol/mol
	Contrôle du réglage de l'analyseur	10,09 µmol/mol
	Analyse <b>+45J</b> (Analyseur ANA0064)	10,24 µmol/mol (0 bars)
Contrôle du réglage de l'analyseur	10,08 µmol/mol	

**Tableau 28** : Mode opératoire et résultat de la passivation à chaud pour la bouteille APE917283

**8.4. ANNEXE 4 : MODE OPERATOIRE ET RESULTATS DE LA PASSIVATION A CHAUD POUR LA BOUTEILLE APE917276**

<b>MISE SOUS VIDE</b>	Chauffage	Thermostat 5
	Température de la bouteille	65°C
	Vide dans la bouteille	$1,77 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Temps	24h
<b>PASSIVATION avec SO<sub>2</sub> pur</b>	Température du laboratoire	20,6
	Pression de la rampe avant remplissage	$2,31 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Nombre de rinçages de la rampe	6
	Masse de la bouteille sous vide	13821,3 g
	Masse de la bouteille avec SO <sub>2</sub>	13901,9 g
	Masse de SO <sub>2</sub> dans la bouteille	80,6 g (2-3 bars)
	Temps de chauffage	72h
	Chauffage	Thermostat 6
	Température de la bouteille	80°C
<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°1</b>	Pression de la rampe avant remplissage	$1,12 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Vide	$1,4 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	20 bars
	Analyse du SO <sub>2</sub>	1,258 µmol/mol
<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°2</b>	Analyse du SO <sub>2</sub>	1,268 µmol/mol
	Pression de la rampe avant remplissage	$5 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Vide	$8 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	20 bars
	Homogénéisation de la bouteille 1h (Analyseur ANA0064)	5,2 nmol/mol
	Analyse <b>+1J</b> (Analyseur ANA0064)	21,3 nmol/mol
	Analyse <b>+1J+8h</b> (Analyseur ANA0064)	28,5 nmol/mol
	Analyse <b>+2J</b> (Analyseur ANA0064)	41,8 nmol/mol
	Analyse <b>+2J+ 6h</b> (Analyseur ANA0064)	46,4 nmol/mol
	Analyse <b>+3J</b> (Analyseur ANA0064)	115,2 nmol/mol
	Pression de la bouteille en fin d'analyse	3,6 bars

**Tableau 29** : Mode opératoire et résultat de la passivation à chaud pour la bouteille APE917276

<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°3</b>	Analyse du SO <sub>2</sub>	115,2 nmol/mol
	Pression de la rampe avant remplissage	3,80.10 <sup>-6</sup> mbars
	Vide	2,53.10 <sup>-6</sup> mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	60 bars
	Homogénéisation de la bouteille 3h +analyse	1,2 nmol/mol
	Analyse <b>+1J</b> (Analyseur ANA0064)	4,5 nmol/mol
	Analyse <b>+7J</b> (Analyseur ANA0064)	13,8 nmol/mol
	Analyse <b>+8J</b> (Analyseur ANA0064)	17,1 nmol/mol
	Analyse <b>+9J</b> (Analyseur ANA0064)	19,5 nmol/mol
	Analyse +10J (Analyseur ANA0064) (42bars)	20 nmol/mol
	Passage de la pression de 42 bars à 25 bars + homogénéisation de la bouteille	19,5 nmol/mol
	Analyse <b>+11J</b> (Analyseur ANA0064)	21,3 nmol/mol
	Analyse <b>+14J</b> (Analyseur ANA0064)	25,4 nmol/mol
	Analyse <b>+15J</b> (Analyseur ANA0064)	26,4 nmol/mol
	Analyse <b>+17J</b> (Analyseur ANA0064)	30,5 nmol/mol
	Analyse <b>+18J</b> (Analyseur ANA0064)	32,1 nmol/mol
Analyse <b>+22J</b> (Analyseur ANA0064)	36,1 nmol/mol	

<b>TRANSFERT de SO<sub>2</sub> à 10,08 µmol/mol</b>	Analyse du SO <sub>2</sub>	36,21 nmol/mol
	Pression de la rampe avant remplissage	4,60.10 <sup>-6</sup> mbars
	Vide	9,63.10 <sup>-7</sup> mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse avec 10,08 µmol/mol	32,4 bar
	Homogénéisation de la bouteille 2h + analyse 1J (Analyseur ANA0064)	10,05 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,09 µmol/mol
	Analyse <b>+2J</b> (Analyseur ANA0064)	10,04 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,08 µmol/mol
	Analyse <b>+J27</b> (Analyseur ANA0064)	10,02 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,08 µmol/mol
	Pression de la bouteille en fin de vie	22,6 bar

**Tableau 29 (suite) :** Mode opératoire et résultat de la passivation à chaud pour la bouteille APE917276

**8.5. ANNEXE 5 : MODE OPERATOIRE ET RESULTATS DE LA PASSIVATION A CHAUD POUR LA BOUTEILLE APE917278**

<b>MISE SOUS VIDE</b>	Chauffage	Thermostat 5
	Température de la bouteille	65°C
	Vide	$1,77 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Temps	12h
<b>PASSIVATION avec SO<sub>2</sub> pur</b>	Température du laboratoire	20,8°C
	Pression de la rampe avant remplissage	$2,68 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Nombre de rinçages de la rampe	6
	Masse de la bouteille sous vide	13813 g
	Masse de la bouteille avec SO <sub>2</sub>	13876 g
	Masse de SO <sub>2</sub> dans la bouteille	63 g (2-3 bars)
	Temps de chauffage	72h
	Chauffage	Thermostat 6
Température de la bouteille	75°C	
<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°1</b>	Pression de la rampe avant remplissage	$4,17 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Vide	$4 \cdot 10^{-4}$ mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	20 bars
	Analyse du SO <sub>2</sub>	1,268 µmol/mol
<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°2</b>	Pression de la rampe avant remplissage	$2 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Vide	$9 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	20 bars
	Analyse du SO <sub>2</sub>	13,5 nmol/mol
	Analyse du SO <sub>2</sub> +12h (Analyseur ANA0064)	35,7 nmol/mol
	Homogénéisation de la bouteille 1h (Analyseur ANA0064)	40,3 nmol/mol
	Analyse+1J (Analyseur ANA0064)	56,3 nmol/mol
<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°3</b>	Analyse du SO <sub>2</sub>	56,3 nmol/mol
	Pression de la rampe avant remplissage	$4 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Vide	$5,60 \cdot 10^{-6}$ mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Pression de la bouteille lors de l'analyse	20 bars
	Homogénéisation de la bouteille 1h + analyse (Analyseur ANA0064)	1,5 nmol/mol
	Analyse +2J (Analyseur ANA0064)	8,3 nmol/mol
	Analyse +2J+ 6h (Analyseur ANA0064)	11,2 nmol/mol
	Analyse +6J (Analyseur ANA0064)	37,0 nmol/mol
	Analyse +7J (Analyseur ANA0064)	49,3 nmol/mol
Pression de la bouteille en fin d'analyse	3,0 bars	

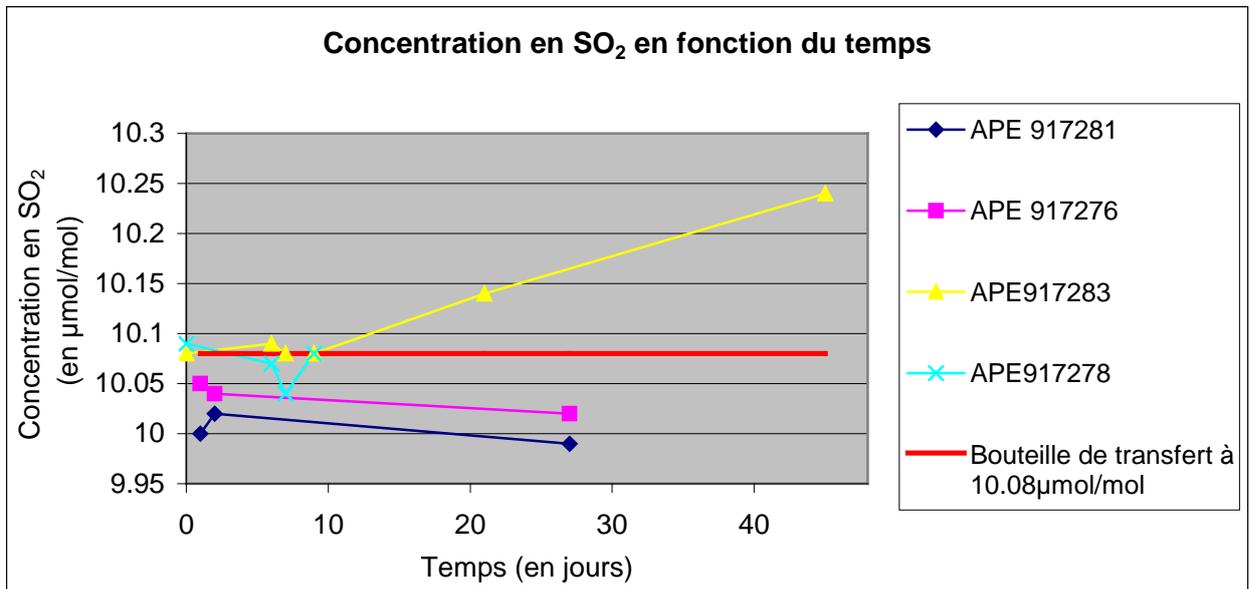
**Tableau 30** : Mode opératoire et résultat de la passivation à chaud pour la bouteille APE917278

<b>TRANSFERT de SO<sub>2</sub> à 10,08 µmol/mol</b>	Analyse du SO <sub>2</sub>	49,3 nmol/mol
	Pression de la rampe avant remplissage	4,5.10 <sup>-6</sup> mbars
	Vide	2,40.10 <sup>-6</sup> mbars
	Rinçage à l'azote à 20 bars	x3
	Pression de la bouteille pour analyse avec 10,08 µmol/mol	25 bars
	Homogénéisation de la bouteille 3h/1h + analyse	10,09 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,09 µmol/mol
	Analyse <b>+6J</b> (Analyseur ANA0064) - homogénéisation de la bouteille 0,5h	10,07 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,10 µmol/mol
	Analyse <b>+7J</b> (Analyseur ANA0064)	10,04 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,08 µmol/mol
	Analyse <b>+9J</b> (Analyseur ANA0064)	10,08 µmol/mol
	Contrôle du réglage	10,08 µmol/mol

<b>NETTOYAGE avec de l'azote N°4</b>	Pression de la rampe avant remplissage	8.10 <sup>-6</sup> mbars
	Vide	3,4.10 <sup>-6</sup> mbars
	Pression de la bouteille à 150 bars lors de l'analyse	150 bars
	Homogénéisation de la bouteille 2h + analyse <b>+3J</b>	6,5 nmol/mol
	Analyse <b>+4J</b> (Analyseur ANA0064)	6,3 nmol/mol
	Analyse <b>+6J</b> (Analyseur ANA0064)	6,5 nmol/mol
	Analyse <b>+10J</b> (Analyseur ANA0064)	7,4 nmol/mol
	Analyse <b>+12J</b> (Analyseur ANA0064)	8,2 nmol/mol
	Analyse <b>+14J</b> (Analyseur ANA0064)	8,1 nmol/mol
	Analyse <b>+38J</b> (Analyseur ANA0064)	11,5 nmol/mol
	Analyse <b>+49J</b> (Analyseur ANA0064)	11,4 nmol/mol

**Tableau 30 (suite) :** Mode opératoire et résultat de la passivation à chaud pour la bouteille APE917278

**8.6. ANNEXE 6 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU SO<sub>2</sub> EN FONCTION DU TEMPS POUR LES BOUTEILLES DE GAZ CONTENANT 10,08 μMOL/MOL DE SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>**



**Figure 30 :** Evolution de la concentration du SO<sub>2</sub> en fonction du temps pour les bouteilles de gaz contenant 10,08 μmol/mol de SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>