

PROPRIÉTÉS DES TUBES DE PERMÉATION UTILISÉS COMME ÉTALONS POUR L'HYGIÈNE DE L'AIR

D.W. Zickert
metas, Office fédéral de métrologie et d'accréditation
Lindenweg 50, CH-3003 Bern-Wabern

Résumé

Des perméateurs commercialisés peuvent servir d'étalons pour la mesure de la concentration de quelques gaz polluants dans l'air ambiant. Leur étalonnage se fait par microgravimétrie dynamique en utilisant une balance à suspension magnétique pour déterminer le taux de perméation à différentes températures. On peut analyser en même temps le mélange des gaz produit en utilisant un appareil de mesure adéquat. Ce procédé continu permet d'établir les propriétés d'un perméateur individuel et de détecter rapidement des défauts éventuels. Le comportement des perméateurs est influencé par son histoire, c'est-à-dire par le stockage, le traitement préalable et les manipulations.

Commercially available permeation units may be used as standards for clean air measurements. They are calibrated by the determination of their permeation rates using a magnetic suspension balance. At the same time, the gas mixture produced can be analysed by an appropriate measuring instrument. This allows a better knowledge of the individual properties of each unit and therefore also a better use of the method. The behaviour of permeation units is influenced by their history, that is the storage, the handling and previous applications in practice. A very important criterion is their long-term stability.

1 La méthode de la perméation

La perméation des substances gazeuses à travers des membranes en polymère comme FEP ou PTFE s'est montrée très utile pour la fabrication des mélanges de gaz de référence. Elle permet de produire de très petites fractions de la quantité de matière. Cette possibilité joue un rôle très important pour l'analyse de l'air atmosphérique éventuellement pollué par des produits nocifs. L'application en métrologie pour l'environnement a été présentée dans [1], [2] et [3]. Elle exige une bonne connaissance du comportement des perméateurs livrés par différents fournisseurs, surtout pour des substances très agressives comme par exemple le NO₂. La manipulation inadéquate de telles unités de perméation peut causer des dommages permanents, mais parfois difficiles à détecter. Des résultats irréguliers et faux en sont la conséquence.

2 Défectuosités possibles d'un perméateur neuf

Les délais de livraison indiquent en général que la marchandise a été fabriquée sur commande et expédiée sans tarder. L'acheteur va donc stocker le perméateur dans son emballage original quelque temps jusqu'au moment de la première utilisation. Mais il peut parfois être surpris de ne pas obtenir les résultats attendus. La perte de temps et les frais supplémentaires sont en général considérables. Car

l'unité peut déjà être « altérée » dès le début : étanchéité insuffisante, membrane défectueuse au niveau microscopique, des couches absorbées, etc. Il faut donc procéder à une sorte de rodage, si possible en analysant le mélange de gaz produit pendant plusieurs jours. La microgravimétrie ne révèle pas obligatoirement les effets instantanés comme des sauts ou des fluctuations du taux de perméation (cf. fig. 1), dus aux micro-fissures ou micro-perforations partielles de la membrane.

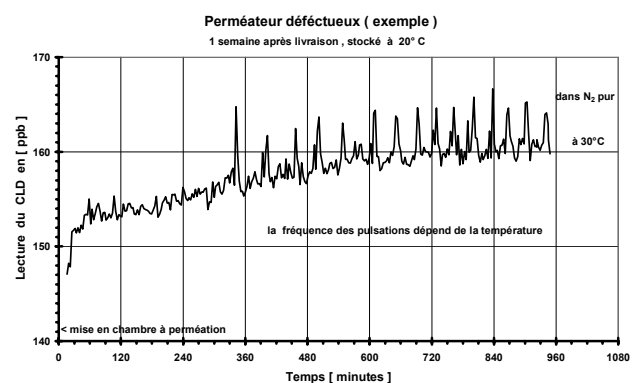


Fig. 1 : Perméateur NO₂ « Dead on Arrival »

3 Défectuosités survenant en service

Les fabricants avertissent les utilisateurs des dégâts que peuvent produire les mauvaises manipulations, telles que torsions, pressions et pliures. Ils communiquent aussi les limites de températures à respecter rigoureusement afin d'éviter des micro-fissures et des restructurations internes de la membrane. Mais de plus il faut aussi éviter toute pollution de la surface extérieure par des taches de saleté, de graisse, de sueur, d'encres volatiles et ainsi de suite. La microgravimétrie n'est plus fiable si des substances étrangères adsorbent ou désorbent en même temps à la surface du perméateur.

Pour certains perméants, l'humidité est très dangereuse car ils réagissent avec des molécules d'eau pour former des molécules plus grandes. Celles-ci demandent plus de place dans la structure fibreuse de la membrane qui devient partiellement perforée au plan microscopique. Le NO₂ est une de ces substances qui demandent un stockage strictement contrôlé par rapport à l'humidité résiduelle et un contact réduit au minimum absolu avec l'atmosphère ambiante. Un temps de réadaptation suffisamment long est nécessaire si le perméateur, dans son emballage étanche, est sorti du réfrigérateur pour être monté dans une chambre à perméation.

Malgré toutes les précautions un perméateur peut être dégradé sans cause évidente. Le taux de perméation varie de manière aléatoire et non prévisible. Mais cet effet ne

peut pas être détecté par la microgravimétrie proprement dite. Il faut l'enregistrement simultané de l'analyseur et une interprétation très critique des résultats : ce n'est pas automatiquement l'instrument de mesure qui est fautif. Par contre, dans les perméateurs NO₂ munis d'un réservoir métallique, on remarque après quelque temps un liquide noir et lourd. Il ne s'agit pas d'une déféctuosité grave. Le liquide est le métal du réservoir dissout dans le NO₂ liquide. Il ne se volatilise pas aux températures habituelles. Mais il est possible qu'il influence la perméation du NO₂ si le perméateur est utilisé en position horizontale ou verticale inversée, en touchant la surface active intérieure de la membrane.

La qualité d'une unité de perméation est douteuse si la microgravimétrie révèle un comportement non linéaire permanent ou autrement irrégulier. Plus sensibles sont les analyseurs des mélanges de gaz. Une dérive permanente ou une oscillation du signal, surtout si elle est dépendante de la température de perméation, peuvent être la conséquence d'un défaut du perméateur et non pas de l'instrument de mesure.

4 Le conditionnement des perméateurs

Les unités de perméation sont livrées et stockées dans une enceinte étanche, accompagnées en général d'un agent absorbant et d'un déshydratant. Transférée dans une chambre à perméation, l'unité doit s'adapter aux nouvelles conditions et trouver un nouvel équilibre avant de travailler de façon stable. En microgravimétrie, il y a aussi des procédés concurrents à la perméation proprement dite. Les surfaces de la membrane et du réservoir dégagent des substances et des produits chimiques adsorbés en fonction des conditions choisies dans la chambre. Cette phase de transition peut être assez longue, mais doit absolument être respectée afin d'obtenir des résultats microgravimétriques fiables.

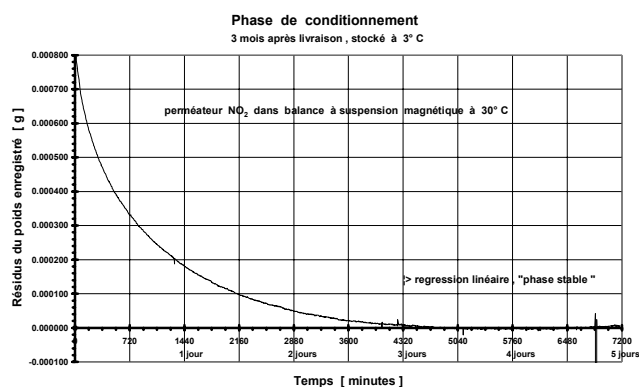


Fig. 2 : Analyse du conditionnement par résidus

Une analyse très sensible est possible par l'observation des résidus, c.-à-d. les différences entre les points actuels mesurés et les valeurs correspondantes d'une régression linéaire, qui peut être calculée en tenant compte d'une partie supposée suffisamment stable d'une mesure de longue durée (cf. fig. 2). Les critères de stabilité doivent être choisis selon les exigences en incertitudes qu'on s'impose dans un cas spécial. Les non-linéarités ou autres déformations de la courbe caractéristique « perte de masse

en fonction du temps » s'expriment aussi par la valeur numérique de l'écart-type de la régression linéaire.

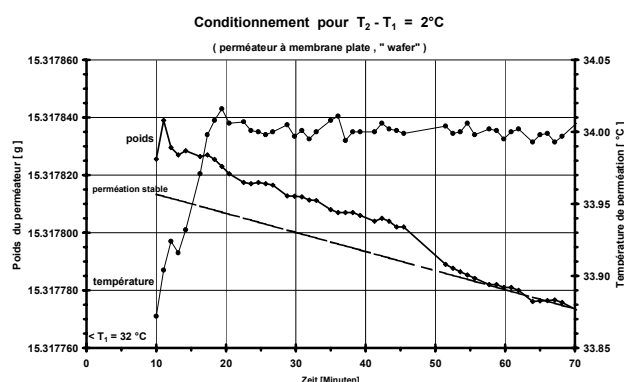


Fig. 3 : Adaptation au régime de perméation modifié

La phase de stabilisation se termine environ 24 heures après le montage dans la chambre à perméation et un débit du gaz porteur de 1 l/minute à 30 °C. Ceci est valable pour les perméateurs qui sortent de leur emballage original tenu à 20 °C quelques jours après la livraison. Il faut compter au moins 36 heures pour les perméateurs sortant du réfrigérateur où ils étaient stockés à 3 °C environ pendant un certain temps. Avant l'ouverture de l'emballage, il faut les accommoder à la température ambiante pendant 8 heures afin d'éviter toute condensation d'humidité aux surfaces. Afin de varier le taux de perméation, on peut varier la température du gaz porteur. La réaction du perméateur à une variation de 2 °C se termine en général après 1 heure suivant le début de la variation. Les différences de la construction de différents types de tubes ne jouent pas un grand rôle par rapport à la longueur totale d'une mesure complète.

5 Les perméateurs NO₂ et leur stabilité à long terme

Un perméateur est le modèle même d'un étalon consommable. Il s'use aussi pendant le stockage à température réduite et naturellement pendant son utilisation dans un appareil à perméation. Un perméateur NO₂ est le modèle d'un perméateur, dont les caractéristiques ne restent pas rigoureusement constantes à long terme. Les taux de perméation diminuent de façon monotone et presque linéaire pendant des années, comme le montre la figure 2. Le tableau 1 représente le cas des perméateurs à membrane plate ou « wafers ».

Taux nominal	Période	Diminution du t. p. par jour
150 ng/min.	3 ans	-0.03 ng/jour ou -0.020 %
320 ng/min.	3 ans	-0.05 ng/jour ou -0.015 %
540 ng/min.	2 ans	-0.06 ng/jour ou -0.010 %

Tableau 1 : Exemples pour la dérive des perméateurs NO₂

Cet effet influence fortement les incertitudes des étalonnages qui n'ont pas lieu pratiquement en même temps que les étalonnages du perméateur lui-même. Il faut donc en tout cas des réétalonnages tous les 6 mois pour déterminer la pente de la droite qui peut servir de correction mathématique dans le sens d'une extrapolation. Si elle n'est pas disponible, il faut inclure une valeur estimée dans le

calcul des incertitudes pour la dérive temporelle du taux de perméation.

L'effet est encore plus prononcé pour les perméateurs tubulaires à taux élevé. A l'extrême, il est déjà remarquable pendant l'étalonnage microgravimétrique, sous forme d'une légère non-linéarité. La courbe caractéristique s'aplatit légèrement. On a donc intérêt à raccourcir l'action de l'étalonnage ou à répéter le point de départ (température initiale) pour avoir une estimation de la dérive.

6 Conclusion finale

La méthode de la perméation est très précise pour des procédures d'étalonnage dans le domaine des immissions atmosphériques. Mais il faut tenir compte des propriétés spécifiques des perméateurs commerciaux. Un étalonnage par microgravimétrie discontinue est applicable seulement si les caractéristiques d'un perméateur utilisé sont très exactement connues. Il faut toujours observer une période suffisamment longue pour le conditionnement si les températures de perméation ont été changées.

Références

- [1] D.W. Zickert, M. Quintilii, « Etalons de mélanges de gaz. I La base réalisée par microgravimétrie dynamique », Actes de conférence, 10^{ème} Congrès International de Métrologie 2001, Saint-Louis, France.
- [2] M. Quintilii, D.W. Zickert, J.-F. Perrochet, « Etalons de mélanges de gaz. II Diffusion des valeurs étalons avec la méthode de perméation », Actes de conférence, 10^{ème} Congrès International de Métrologie, Saint-Louis, France.
- [3] D.W. Zickert, « Die schwebende Ampulle », METInfo, vol. 9, 3/2002, pp. 8, décembre 2002.