

# Gaz de référence pour le mesurage d'émission de polluants: principes et pratique\*

Jean-François Perrochet

Depuis 1985 la Suisse approuve et vérifie officiellement des appareils mesureurs d'émissions de polluants. Les ajustages, étalonnages et contrôles réguliers de ces appareils nécessitent entre autres l'utilisation de gaz de référence raccordés à une base nationale. Il a donc fallu créer ces étalons nationaux à l'Office fédéral de métrologie (OFMET).

Les valeurs de ces gaz de référence qui servent d'étalons nationaux sont actuellement déterminées en les comparant entre eux. Ces mesures comparatives sont „horizontales“ (même concentration) et „verticales“ (différentes concentrations d'un mélange de gaz). Les principales raisons de ce choix, la réalisation de la base de l'OFMET et des résultats de divers contrôles de qualité sont décrits ci-dessous.

## Base suisse de mélanges de gaz: raisons d'un choix et traçabilité

Il y a principalement deux possibilités de créer une base de mélange de gaz. Soit des séries de mélanges sont fabriquées avec grande exactitude comme le font par exemple le National Physical Laboratory, NPL [1] et le Nederlands Meetinstituut, NMI [2], soit des mélanges de gaz sont fabriqués commercialement par méthode gravimétrique et sont soigneusement mesurés et comparés.

Cette seconde solution a été choisie par l'OFMET. Il était en effet difficile d'investir si rapidement les ressources humaines nécessaires pour établir une base d'étalons primaires digne de ce nom. De plus le savoir-faire et l'équipement nécessaire, inclus le remplissage gravimétrique existait ou se préparait déjà chez trois firmes distantes de 30 à 150 km de l'OFMET. Ces fournisseurs livraient ou se préparaient à livrer des mélanges de

gaz d'une exactitude très suffisante pour les besoins initiaux des utilisateurs. Une collaboration étroite entre ces fournisseurs et l'OFMET a permis et permet des améliorations constantes et profitables à tous. La base suisse peut se comparer avec d'autres en y introduisant quelques étalons primaires en provenance d'autres pays (NMI et NPL par exemple). Finalement, il est possible de passer en tout temps à la fabrication de mélanges sans perte du savoir-faire acquis, car des mesures comparatives doivent de toute façon être faites pour assurer la qualité métrologique.

Ce choix ne permet certes pas d'avoir une base aussi exacte qu'avec des étalons primaires mais l'exactitude recherchée était réalisable (incertitude relative de 0,5 à 1% pour des concentrations supérieures à 100 ppm).

La traçabilité est ainsi assurée par trois voies complémentaires. L'étalonnage régulier des balances utilisées avec des masses raccordées aux étalons de l'OFMET assure la traçabilité de la fabrication des mélanges. Après intercomparaison à l'OFMET une partie des bouteilles y reste (base) et l'autre repart chez les fournisseurs pour assurer la traçabilité du produit fini et le contrôle de qualité dans le cadre du Swiss Calibration Service (SCS). Finalement les étalons primaires en provenance d'autres laboratoires nationaux de métrologie et incorporés dans la base suisse permettent une intercomparaison avec des étalons d'autres pays.

## Etalons de mélange de gaz certifiés par l'OFMET et étalons nationaux de mélange de gaz

Actuellement les étalons suisses couvrent une partie des besoins de références dans le domaine des émissions de polluants, soit essentiellement  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  (propane) et  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (hexane).

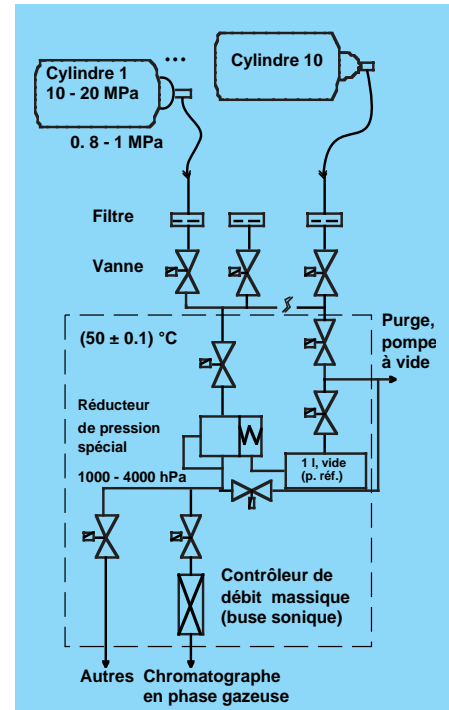
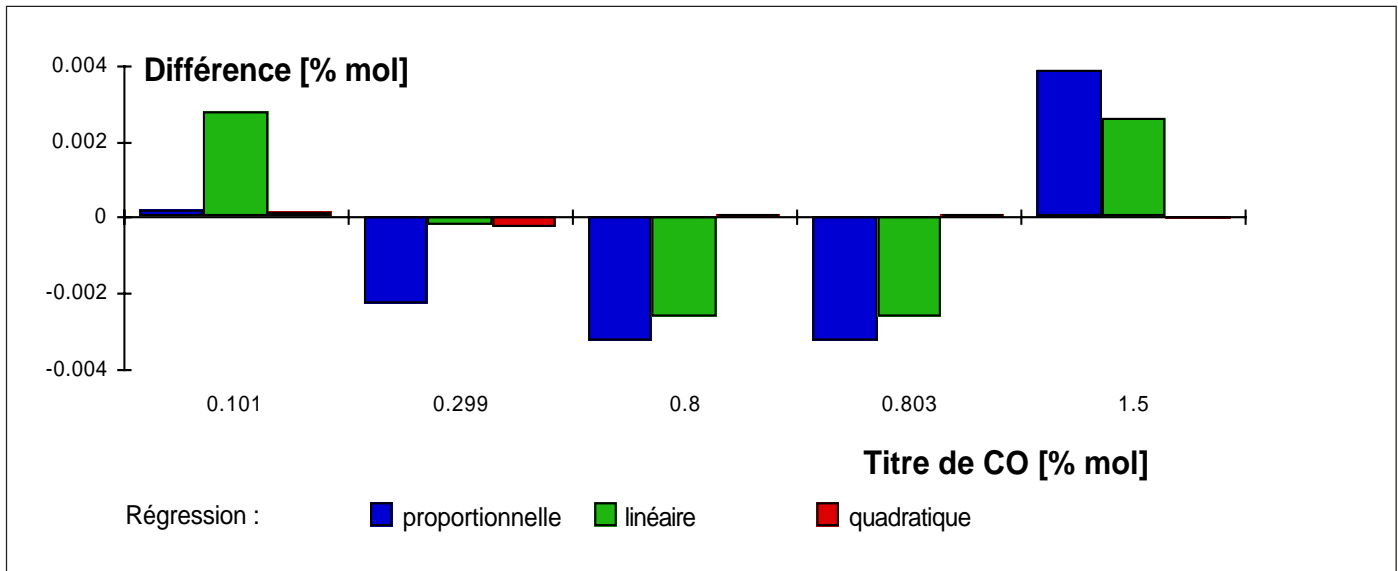


Figure 1 : Distribution et contrôle de débit des gaz de référence

L'appareillage de l'OFMET peut se décomposer en deux parties indépendantes. Premièrement le système pneumatique (figure 1) piloté par un ordinateur qui fournit un signal pour démarrer les mesures du comparateur et permet une automatisation complète d'un ou de plusieurs cycles de mesures. Deuxièmement le comparateur qui est composé actuellement d'un chromatographe en phase gazeuse, des périphériques d'acquisition de données et d'un ordinateur qui effectue le traitement des données. Le résultat d'une comparaison d'étalons ou des mesurages de mélanges se basent sur 2 à 4 groupes indépendants de mesures. Chaque groupe est mesuré à une date différente. Le principe de mesure d'un groupe indépendant se compose de l'acquisition des données qui permet l'enregistrement des indications directes du comparateur et du traitement des données, soit l'étalonnage, l'optimisation des paramètres de l'intégrateur du chromatographe (constante de l'appareil ou courbe

J-F. Perrochet: Chef de section métrologie pour l'environnement à l'OFMET



**Figure 2: Résultat d'une comparaison verticale d'étalons avec différentes régressions (Différence = valeur gravimétrique - valeur calculée par la régression).**

d'étalonnage) puis le calcul du titre de tous les mélanges de gaz (étalons et mélanges de gaz à mesurer). Le traitement ultérieur des données évite de séparer temporellement l'étalonnage de la mesure. Cela minimise les erreurs dues aux variations des paramètres d'influence (pression et température par exemple).

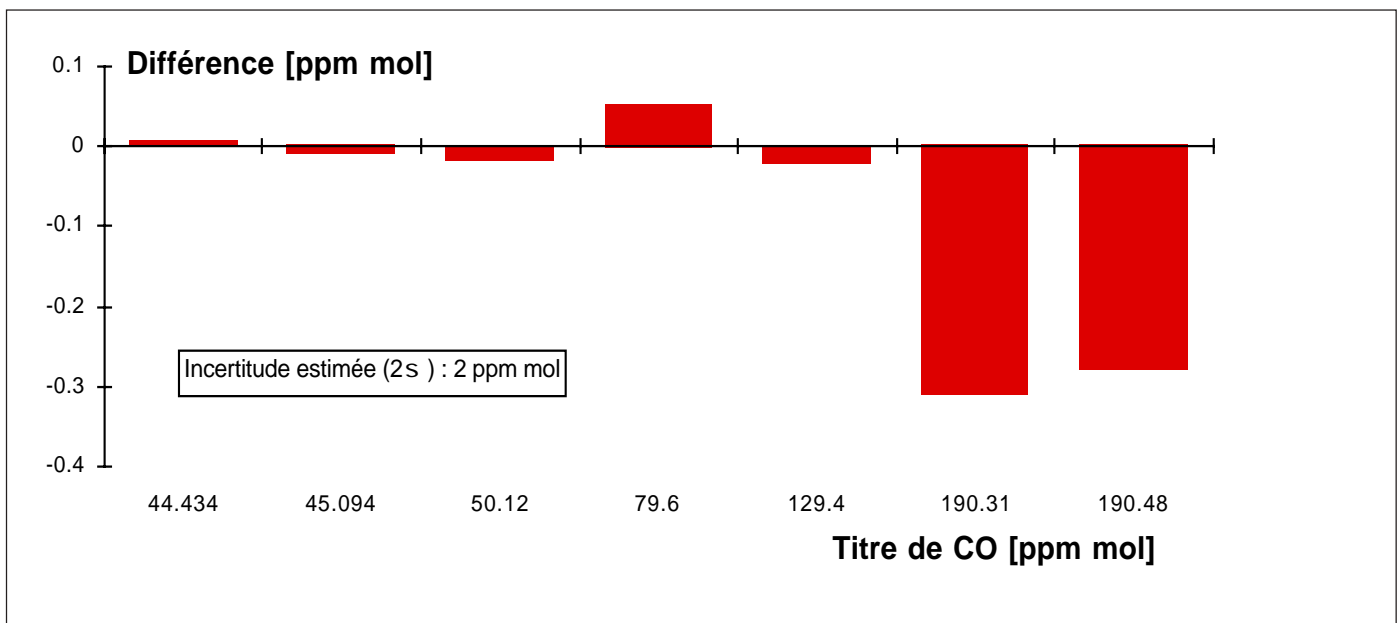
Pour la comparaison „verticale“ d'étalons, il a fallu chercher une régression polynomiale satisfaisante. Qualitativement, un polynôme du 2<sup>ème</sup> ordre a été choisi pour les régressions (figure 2). Une régression proportionnelle ou linéaire ne tenait pas

compte des effets non linéaires des méthodes d'intégration. Un polynôme d'un ordre trop élevé risquait de trop atténuer la „verticalité“ de la comparaison: par exemple avec 2 mélanges de gaz par concentration et 4 concentrations un polynôme du 3<sup>ème</sup> degré donnerait le même résultat que 4 comparaisons horizontales indépendantes. La régression est de plus pondérée pour tenir compte des incertitudes de fabrication et de mesurage.

Les mesurages sont influencés par une multitude de paramètres parfois inconnus. La stabilité des résultats à

court terme et l'intercomparaison régulière des étalons sont des indications utiles sur l'efficacité de la maîtrise des paramètres d'influence. L'écart-type expérimental de 15 à 25 injections (résultats bruts) d'un mélange de gaz est typiquement de 0,3 à 0,5 ‰ pour une série durant 4 à 6 heures et comprenant 5 à 10 cylindres différents. La figure 3 donne un exemple de reproductibilité de deux comparaisons verticales de mêmes cylindres (21 mois séparent ces 2 comparaisons).

La figure 4 permet de constater la concordance des résultats obtenus



**Figure 3: Reproductibilité de comparaisons verticales: différences de deux mesurages séparés par 21 mois (septembre 1989 et juin 1991)**

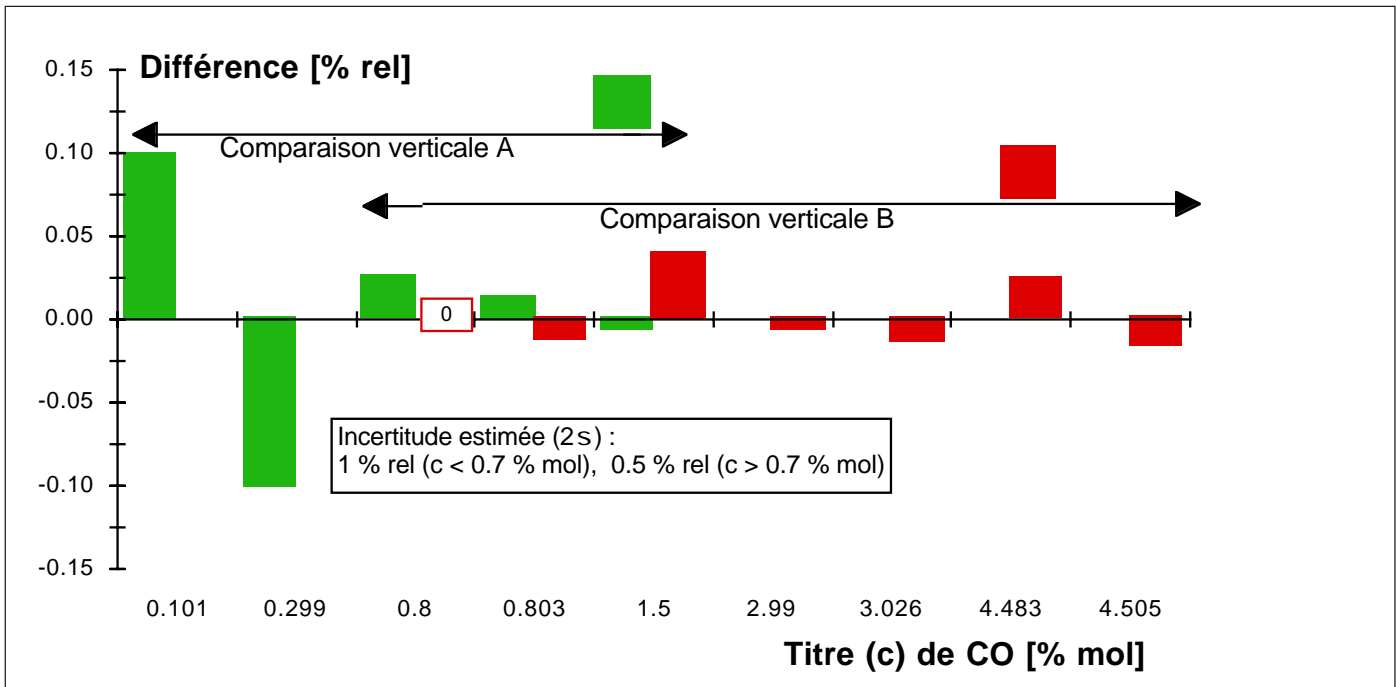


Figure 4 : Mise en évidence de la concordance de deux comparaisons verticales de CO (A et B) par comparaison des différences relatives entre valeurs gravimétriques et calculées de la partie commune de ces deux séries de résultats

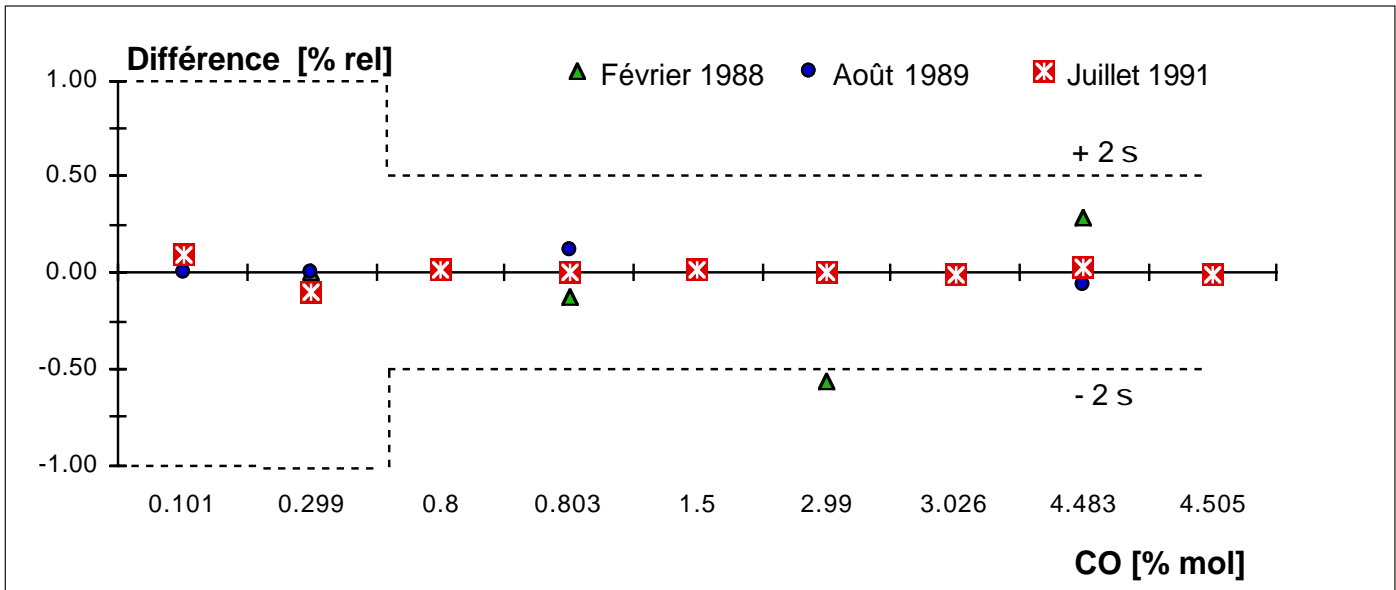


Figure 5 : Concordance de 3 comparaisons verticales d'étalons CO de l'OFMET (1988 à 1991)

lors de deux comparaisons verticales: 3 des 9 cylindres ont été utilisés dans les 2 comparaisons.

Pour les mêmes 9 cylindres la figure 5 montre la concordance temporelle des résultats: 4 cylindres ont participé aux 3 comparaisons verticales de 1988, 1989 et 1991/ 2 n'ont participé qu'à 2 comparaisons et 3 n'ont été mesurés qu'en 1991.

Finalement la comparaison „horizontale“ (contrôle SCS et renouvellement de quelques étalons de la

base OFMET) de juillet 1992 a permis de constater la bonne concordance entre la base OFMET (1 cylindre de 300 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) et les cylindres fournis par les 3 laboratoires SCS (2 cylindres de 300 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> par laboratoire) : les écarts entre les valeurs fournies (gravimétriques) et les valeurs mesurées étaient comprises entre -0,19 et +0,34 % rel (incertitude 2s: OFMET 1% rel, certificat SCS 2 % rel).

### Des émissions aux immissions: quelques considérations

Des familles d'étalons nationaux ont pu être créées pour des concentrations de mélanges de gaz utilisées dans le domaine des émissions de polluants. Actuellement l'OFMET étudie la création d'étalons nationaux pour le domaine des appareils mesureurs d'immissions. L'expérience acquise sera utile mais de nouveaux problèmes, parfois très différents de

ceux déjà rencontrés, devront être résolus. Par exemple les impuretés du gaz de complément (N<sub>2</sub> ou air) ne peuvent plus être négligés. Une pureté de 99,9999 %, peu courante, signifie une concentration globale des impuretés (10<sup>-6</sup> mol/mol) jusqu'à 10 fois supérieure à la concentration du composant désiré dans le mélange. De plus les mélanges de gaz de moins de 1 ppm peuvent poser des problèmes de stabilité. Certains utilisateurs préfèrent des concentrations supérieures au ppm et des diluteurs pour les étalonnages. L'étalon est alors un cylindre de mélange de gaz et un diluteur. Le contrôle métrologique et la traçabilité de ce dernier sont d'une importance équivalente à celle de la certification des cylindres. Une autre difficulté est due aux impuretés qui influencent le signal (effets croisés) d'un type particulier de détecteur. Ce problème à même été rencontré avec

des mélanges de CO (0,1 - 5 % mol !) utilisés pour ajuster et contrôler un modèle précis d'appareil. Une étude du Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (EMPA) a permis de déceler la présence d'une impureté mais non de la reconnaître ni de la quantifier.

## Conclusion

La comparaison de cylindres de mélanges de gaz spécialement préparés par différentes firmes et par des laboratoires de métrologie nationaux européens a permis de créer des familles de gaz servant d'étalons nationaux. Cette procédure ne permet pas d'avoir des étalons aussi exacts que des étalons primaires. Les étalons suisses ont cependant une exactitude suffisante pour les besoins des appareils mesureurs d'émissions de

polluants. De nombreux essais et la bonne collaboration avec les 3 laboratoires accrédités par le SCS pour les mélanges de gaz ont permis d'acquérir un solide savoir-faire dans un domaine inconnu à l'OFMET il y a quelques années. Ce savoir-faire sera certainement utile pour créer des étalons pour les appareils mesureurs d'immissions de polluants. ■

\* Cet article est la version française un peu résumée de „Swiss Reference Gases in Emission Measuring Instruments: Principles and Practice“ parue dans le Bulletin OIML 132/133, 1993 (pp. 11-20).

### Littérature

[1] A.J. Davenport and P.T. Woods, „The Preparation and Certification of Certified Reference Mixtures by the National Physical Laboratory“, NPL Report QU 81, Teddington / UK, December 1989.

[2] „Kalibratiefaciliteiten“, NMI, Delft/NL

Kurzfassung	Résumé	Sommario	Summary
<p>Zur Kalibrierung und Eichung von Messgeräten für Schadstoff-Emissionen stellt das Eidgenössische Amt für Messwesen Gasgemisch-Normale zur Verfügung, die im wesentlichen durch Vergleichsmessungen realisiert werden.</p> <p>Das Prinzip beruht auf einem „horizontalen“ (gleiche Konzentrationen) und einem „vertikalen“ Vergleich (Gase verschiedener Hersteller und Primär-Referenzgas anderer nationaler Metrologielabors).</p> <p>In diesem Artikel werden die Apparaturen, die Mess- und Berechnungsmethoden sowie die Resultate vorgestellt. Die Realisation nationaler Normale zur Kalibrierung von Messgeräten für Schadstoffimmissionen wird zu einer neuen Herausforderung. Perspektiven werden aufgezeigt.</p>	<p>Pour l'étalonnage et la vérification d'appareils mesureurs d'émissions de polluants l'Office fédéral de métrologie a actuellement des étalons de mélanges de gaz essentiellement basés sur des mesurages par comparaison.</p> <p>Ce principe est appliqué aux comparaisons „horizontales“ (même concentration) et „verticales“ de mélanges de gaz de diverses firmes, inclus quelques gazes de référence primaire d'autres laboratoires nationaux de métrologie.</p> <p>L'appareillage, les méthodes de mesure et de calcul et des résultats sont présentés. La réalisation d'étalons nationaux pour les appareils mesureurs d'immissions de polluants posera de nouveaux problèmes. Quelques perspectives sont décrites.</p>	<p>Per la misurazione e la verifica degli apparecchi di misurazione delle sostanze inquinanti, l'Ufficio federale di metrologia dispone attualmente di campioni di miscele gassose, attuate essenzialmente con misurazioni di comparazione.</p> <p>Tale principio si basa su confronti „orizzontali“ (concentrazioni uguali) e „verticali“ di miscele gassose di differenti produttori, compresi alcuni materiali di riferimento primario di altri laboratori nazionali di metrologia.</p> <p>In questo articolo sono presentati apparecchiature, metodi di calcolo e risultati. L'attuazione di campioni nazionali per apparecchi di misurazione delle sostanze inquinanti solleva nuove questioni. Vengono descritte alcune prospettive.</p>	<p>For calibration verification purposes of emission measuring instruments, the Swiss Federal Office of Metrology presently has standards of gas mixtures essentially based on mutual comparisons.</p> <p>This principle is applied to „horizontal“ (same concentration) and „vertical“ comparisons of gas mixtures coming from different factories, including some primary reference materials from other national metrology laboratories.</p> <p>Apparatus, measurement and calculation methods, and results are presented. The realisation of national standards for pollutant immission measuring instruments imposes a new challenge. Some of the perspectives will be described.</p>