

Évaluation des capacités analytiques des fabricants de gaz à travers l'étalonnage de mélanges gazeux de dioxyde de carbone (CO₂)

Evaluation of the analytical capabilities of gas manufacturers by calibrating carbon dioxide (CO₂) gas mixtures

Tatiana MACÉ, Christophe SUTOUR, Jean-Pierre KOSINSKI, Ana SURGET et Gilles HERVOUËT

Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), 1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15, France, tatiana.mace@lne.fr.

Résumé

L'objectif de cette comparaison organisée par le Comité Français d'Accréditation (Cofrac) était de faire étalonner par différents fabricants de gaz (accrédités ou non) des mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LNE afin de s'assurer de l'homogénéité des résultats d'analyse obtenus par ces fabricants de gaz pour un même mélange gazeux et de détecter d'éventuelles anomalies.

Cette comparaison a été effectuée en utilisant trois mélanges gazeux de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'azote à différentes concentrations (1·10⁻² mol/mol, 10·10⁻² mol/mol et 20·10⁻² mol/mol), car ces mélanges gazeux sont reconnus pour être stables dans le temps.

Elle a permis de montrer que dans le cas des mélanges gazeux de CO₂ dans l'azote à 1·10⁻² mol/mol, 10·10⁻² mol/mol et 20·10⁻² mol/mol, les procédures d'analyse mises en œuvre par les fabricants conduisaient à des résultats de mesure non significativement différents des concentrations gravimétriques du LNE.

Toutefois, cette comparaison a mis en évidence le fait que certains participants avaient des incertitudes très faibles alors que d'autres participants avaient des incertitudes relativement élevées. Par conséquent, ceci mériterait que certains participants reconsidèrent leurs calculs d'incertitude en s'assurant qu'ils ont bien pris en compte toutes les sources d'incertitude.

MOTS CLÉS : COMPARAISON, ÉTALONNAGE, MÉLANGES GAZEUX GRAVIMÉTRIQUES DE DIOXYDE DE CARBONE.

Abstract

In this comparison organised by the French Accreditation Body (Cofrac), different gas manufacturers (accredited or not) have calibrated gravimetric gas mixtures prepared by LNE : the objective of this comparison was to make sure of the homogeneity of the calibration results obtained by the gas manufacturers and to detect potential problems.

This comparison was done by using three gas mixtures of carbon dioxide (CO₂) in nitrogen at different concentrations (1·10⁻² mol/mol, 10·10⁻² mol/mol and 20·10⁻² mol/mol) : these gas mixtures have been chosen, because they are stable during the time normally.

This comparison allowed to show that in the case of gas mixtures of CO₂ in nitrogen at 1·10⁻² mol/mol, 10·10⁻² mol/mol and 20·10⁻² mol/mol, the analysis procedures used by the gas manufacturers led to results of measurements which are not significantly different from the gravimetric concentrations calculated by LNE.

Nevertheless, this comparison underlined that some participants had very low expanded uncertainties, when the others had relatively high expanded uncertainties. Consequently, for some participants, the evaluation of the expanded uncertainty could be considered again to be sure that all the possible sources of uncertainty are well taken into account in the evaluation.

KEY WORDS: INTERLABORATORY COMPARISON, CALIBRATION, CARBON DIOXYDE GRAVIMETRIC GAS MIXTURES.

1. Objectif

L'objectif de cette comparaison était de faire étalonner par différents fabricants de gaz (accrédités ou non) des mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LNE.

Une telle procédure permet de s'assurer de l'homogénéité des résultats d'étalonnage obtenus par les fabricants de gaz pour un même mélange gazeux et de détecter d'éventuelles anomalies.

2. Organisation de la comparaison

2.1. Composé analysé

Pour s'affranchir d'éventuels problèmes de dérive des concentrations dans le temps, il a été décidé d'effectuer cette comparaison avec des mélanges gazeux reconnus pour être stables dans le temps : pour cette raison, il a été convenu d'utiliser des mélanges gazeux de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'azote.

Les concentrations retenues pour les mélanges gazeux ont été les suivantes :

- 1·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote ;
- 10·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote ;
- 20·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote.

Il est à noter que le LNE est accrédité par le COFRAC pour la fabrication de tels mélanges gazeux (accréditation n°2-54).

2.2. Participants

Le LNE était le laboratoire pilote pour cette comparaison qui a pu voir le jour grâce à la participation volontaire des fabricants de gaz suivants : Air Liquide, Air Products, Linde gas, Messer et Praxair.

2.3. Description des différentes étapes

Les différentes étapes de la comparaison sont décrites ci-après.

Le LNE a envoyé un lot de 3 bouteilles (à 1·10⁻² mol/mol, 10·10⁻² mol/mol et 20·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote) au premier participant qui a été chargé de l'envoyer au deuxième participant et ainsi de suite jusqu'au cinquième participant qui devait le renvoyer au LNE.

Ces mélanges gazeux ont été étalonnés par chaque fabricant de gaz qui a mis en œuvre ses propres procédures en suivant le mode opératoire suivant : réglage de l'appareil de mesure, puis réalisation de 3 mesurages indépendants (retour à zéro) sur chaque mélange gazeux. Ce mode opératoire a été effectué 3 fois à des jours différents (ex : J, J+m, J+n).

Le dernier fabricant de gaz a ensuite renvoyé le lot de 3 bouteilles au LNE pour vérification des concentrations des mélanges gazeux, afin de déceler une éventuelle dérive des concentrations dans le temps.

Pour avoir une meilleure estimation de la reproductibilité, certains fabricants ont souhaité que plusieurs opérateurs effectuent les essais.

2.4. Planification

Cette comparaison a été effectuée d'août 2003 à octobre 2004.

3. Préparation et validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques

3.1. Étalonnage avant envoi aux fabricants de gaz

Les mélanges gazeux de référence gravimétriques ont été préparés par le LNE.

La méthode de préparation des mélanges gazeux de référence est la méthode gravimétrique [1] qui consiste à introduire successivement dans une bouteille sous vide, une masse connue de chacun des constituants. Les différents constituants sont pesés sur des balances électroniques de haute précision.

12 mélanges gazeux de CO₂ dans l'azote ont été préparés par la méthode gravimétrique au cours du mois d'août 2003 :

- 4 mélanges gazeux à 1·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote ;
- 3 mélanges gazeux à 10·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote ;
- 5 mélanges gazeux à 20·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote.

Puis, des mesures physico-chimiques ont été réalisées sur ces mélanges gazeux pour pouvoir valider leur fabrication. Ces mesures ont consisté à analyser les mélanges gazeux à l'aide d'un analyseur infrarouge non dispersif MAIHAK UNOR 610 : une série de 10 mesures indépendantes (retour à zéro avec de l'azote entre chaque mesure) a été réalisée pour chaque mélange gazeux.

Pour chaque mélange gazeux, un facteur de réponse a été ensuite calculé en divisant la moyenne des 10 mesures indépendantes par la concentration gravimétrique.

Une incertitude élargie a été calculée sur chaque facteur de réponse : cette incertitude élargie tient compte des incertitudes de fabrication des mélanges gazeux et de l'incertitude de répétabilité analytique des 10 mesures indépendantes.

Puis, les facteurs de réponse obtenus ont été comparés deux à deux pour des mélanges gazeux de concentration voisine, en utilisant un critère de comparaison basé sur le calcul de l'écart normalisé, à savoir :

$$|F - F'| \leq 2 \times \sqrt{u^2(F) + u^2(F')}$$

avec :

- F et F' , les valeurs des facteurs de réponse de mélanges gazeux de concentration voisine ;

- $u^2(F)$ et $u^2(F'')$, les variances sur les facteurs de réponse de mélanges gazeux de concentration voisine.

Les mélanges gazeux de concentration voisine ont été validés entre eux lorsqu'ils respectaient le critère de comparaison défini ci-dessus.

Ce mode de vérification permet de détecter les éventuels problèmes survenus lors de la préparation des mélanges gazeux et de réformer les mélanges gazeux non validés par voie analytique.

L'ensemble des résultats obtenus lors de la préparation et de la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques est regroupé dans le tableau 1.

Tableau 1

Bilan de la validation des mélanges gazeux de référence préparés par la méthode gravimétrique par le LNE.

Référence du mélange gazeux	Concentration gravimétrique (10^{-2} mol/mol)	U ($k=2$) (10^{-2} mol/mol)	Validation
CO ₂ /N ₂ 0007	19,089	0,020	Oui
CO₂/N₂ 0009	19,875	0,020	Non
CO ₂ /N ₂ 0014	19,255	0,020	Oui
CO₂/N₂ 0015	18,145	0,019	Non
CO ₂ /N ₂ 0017	19,706	0,020	Oui
CO ₂ /N ₂ 0006	10,335	0,011	Oui
CO ₂ /N ₂ 0008	10,719	0,011	Oui
CO ₂ /N ₂ 0010	11,566	0,012	Oui
CO ₂ /N ₂ 0011	1,0172	0,0011	Oui
CO ₂ /N ₂ 0012	1,0064	0,0011	Oui
CO₂/N₂ 0013	1,0329	0,0011	Non
CO ₂ /N ₂ 0016	1,0800	0,0011	Oui

Le LNE a ensuite choisi, parmi ces bouteilles, un lot de 3 bouteilles destiné à être envoyé aux différents participants, à savoir :

- un mélange gazeux référencé CO₂/N₂ 0014 (n° 617977) à $19,255 \cdot 10^{-2}$ mol/mol ;
- un mélange gazeux référencé CO₂/N₂ 0008 (n° 617979) à $10,719 \cdot 10^{-2}$ mol/mol ;
- un mélange gazeux référencé CO₂/N₂ 0011 (n° 13001) à $1,0172 \cdot 10^{-2}$ mol/mol.

3.2. Étalonnage après envoi aux fabricants de gaz

Une fois les étalonnages effectués par les différents participants, les bouteilles ont été renvoyées au LNE qui les a titrées de nouveau pour vérifier la stabilité des concentrations en CO₂ dans le temps.

Le même mode opératoire que celui décrit au paragraphe 3.1. a été suivi pour retirer les mélanges gazeux de CO₂.

Les résultats ont montré que, globalement, les concentrations des 3 mélanges gazeux qui avaient circulé

entre les différents participants n'avaient pas évolué au cours du temps, car les concentrations analytiques mesurées avant et après l'exercice de comparaison n'étaient pas significativement différentes, au vu des incertitudes de mesure.

4. Résultats obtenus par les différents participants lors de la 1^{re} campagne de mesure

4.1. Représentation graphique des résultats

Les résultats obtenus par les différents participants sont reportés ci-après en gardant l'anonymat de chaque participant.

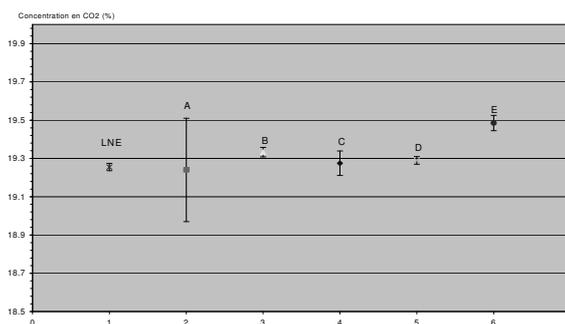


Fig. 1. - Résultats obtenus par les différents participants pour le mélange gazeux CO₂/N₂ 0014 (n° 617977) à environ $20 \cdot 10^{-2}$ mol/mol.

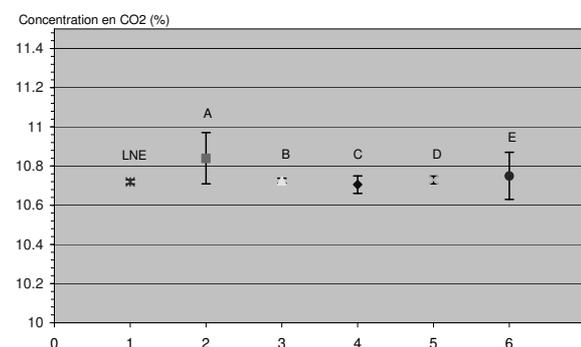


Fig. 2. - Résultats obtenus par les différents participants pour le mélange gazeux CO₂/N₂ 0008 (n° 617979) à environ $10 \cdot 10^{-2}$ mol/mol.

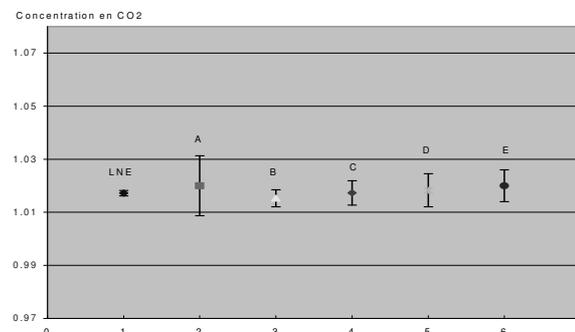


Fig. 3. - Résultats obtenus par les différents participants pour le mélange gazeux CO₂/N₂ 0011 (n° 13001) à environ $1 \cdot 10^{-2}$ mol/mol.

Ils ont été représentés graphiquement en prenant en compte la concentration gravimétrique fournie par le LNE et les concentrations analytiques obtenues par chaque participant, ainsi que les incertitudes associées.

Les résultats obtenus pour les mélanges gazeux à $1 \cdot 10^{-2}$ mol/mol, $10 \cdot 10^{-2}$ mol/mol et $20 \cdot 10^{-2}$ mol/mol de CO₂ dans l'azote sont représentés respectivement sur les figures n° 1, n° 2 et n° 3.

Les résultats obtenus ont été ensuite traités statistiquement en se basant sur la méthode décrite dans le paragraphe A.2.1.4.e du guide ISO/CEI 43-1 (1997) [2] : cette méthode permet de déterminer l'écart entre les concentrations analytiques et les concentrations gravimétriques, et donc d'évaluer la justesse des mesures effectuées par les fabricants de gaz.

4.2. Traitement statistique des résultats

Pour interpréter les résultats obtenus, un écart normalisé a été calculé en suivant la méthodologie décrite dans le paragraphe A.2.1.4.e du guide ISO/CEI 43-1 (1997) :

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{réf}^2}}$$

où U_{lab} est l'incertitude élargie associée à la valeur du participant (x) et $U_{réf}$ est l'incertitude élargie associée à la valeur de référence acceptée du laboratoire de référence (X).

Appliquée au cas présent, cette formule devient :

$$E_n = \frac{C_{Participant} - C_{LNE}}{\sqrt{U^2(C_{Participant}) + U^2(C_{LNE})}}$$

où $U(C_{LNE})$ est l'incertitude élargie associée à la concentration C_{LNE} et $U(C_{Participant})$ est l'incertitude élargie associée à la concentration du participant considéré soit $C_{Participant}$.

Si $|E_n| \leq 1$, les résultats sont considérés comme satisfaisants.

Si $|E_n| > 1$, les résultats sont considérés comme insatisfaisants.

Les écarts normalisés ont été calculés et sont reportés dans les tableaux 2, 3 et 4.

Tableau 2
Traitement statistique des résultats pour la concentration de $20 \cdot 10^{-2}$ mol/mol.

Identification du participant	$ E_n $	Conclusion
A	0,06	Satisfaisant
B	2,25	Insatisfaisant
C	0,29	Satisfaisant
D	1,12	Insatisfaisant
E	4,93	Insatisfaisant

Tableau 3
Traitement statistique des résultats pour la concentration de $10 \cdot 10^{-2}$ mol/mol.

Identification du participant	$ E_n $	Conclusion
A	1,07	Insatisfaisant
B	0,28	Satisfaisant
C	0,29	Satisfaisant
D	0,38	Satisfaisant
E	0,26	Satisfaisant

Tableau 4
Traitement statistique des résultats pour la concentration de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/mol.

Identification du participant	$ E_n $	Conclusion
A	0,24	Satisfaisant
B	0,47	Satisfaisant
C	0,02	Satisfaisant
D	0,16	Satisfaisant
E	0,43	Satisfaisant

4.3. Exploitation des résultats

L'exploitation des résultats montre que :

- pour la concentration à $20 \cdot 10^{-2}$ mol/mol de CO₂ dans l'azote, il apparaissait des écarts significatifs entre le LNE et 3 des 5 participants (participants B, D et E) ;
- pour la concentration à $10 \cdot 10^{-2}$ mol/mol de CO₂ dans l'azote, il apparaissait un écart significatif entre le LNE et 1 des 5 participants (participant A) ;
- pour la concentration à $1 \cdot 10^{-2}$ mol/mol de CO₂ dans l'azote, il n'apparaissait aucun écart significatif entre le LNE et les 5 participants.

Par ailleurs, les résultats montrent que certains participants ont des incertitudes très faibles alors que d'autres participants ont des incertitudes relativement élevées : ceci explique très probablement les résultats des 2 participants B et D pour la concentration à $20 \cdot 10^{-2}$ mol/mol de CO₂ dans l'azote qui semblent avoir sous-estimé les incertitudes sur les concentrations analytiques (en effet, certaines sources d'incertitude semblent avoir été omises).

4.4. Conclusion

Au vu des résultats obtenus, il a été décidé de faire à nouveau étalonner des mélanges gazeux de CO₂ par les 2 participants qui présentaient des écarts significatifs avec le LNE, ne pouvant pas être expliqués par une sous-estimation des incertitudes.

En conséquence, un mélange gazeux à $10 \cdot 10^{-2}$ mol/mol de CO₂ a été envoyé au participant A et un autre mélange gazeux à $20 \cdot 10^{-2}$ mol/mol de CO₂ a été envoyé au participant E à la fin du mois de juin 2004.

5. Résultats obtenus par les participants lors de la 2^e campagne de mesure

5.1. Résultats obtenus par le participant E pour un nouveau mélange gazeux à 20·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote

Il n'a plus été observé d'écart significatif entre le LNE et le participant E pour le nouveau mélange gazeux à 20·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote.

Tableau 8
Résultats obtenus entre le LNE et le participant E
(CO₂/N₂ 0007 N° 588943).

Identification du participant	Résultats obtenus (10 ⁻² mol/mol)	$ E_n $	Conclusion
LNE	19,089 ± 0,020	0,09	Satisfaisant
E	19,08 ± 0,10		

Le participant E a recherché les causes du problème survenu lors de la 1^{re} campagne de mesure. L'écart observé entre la concentration du LNE et celle du participant E était due au fait que la valeur de la concentration indiquée par le fabricant sur le certificat d'étalonnage du mélange gazeux commercial à 20·10⁻² mol/mol utilisé par le participant E pour étalonner son analyseur n'était pas conforme. En effet, la concentration réelle était bien de 20·10⁻² mol/mol, mais la valeur indiquée sur le certificat d'étalonnage était supérieure, à cause d'une erreur d'écriture : ceci explique donc la concentration trop élevée obtenue lors de l'étalonnage du mélange gazeux préparé par le LNE.

5.2. Résultats obtenus par le participant A pour un nouveau mélange gazeux à 10·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote

Il n'a plus été observé d'écart significatif entre le LNE et le participant A pour le nouveau mélange gazeux à 10·10⁻² mol/mol de CO₂ dans l'azote. L'origine de l'écart initial n'a pas pu être identifiée.

Tableau 9
Résultats obtenus entre le LNE et le participant A
(CO₂/N₂ 0006 N° 617975).

Identification du participant	Résultats obtenus (10 ⁻² mol/mol)	$ E_n $	Conclusion
LNE	10,335 ± 0,011	0,23	Satisfaisant
A	10,36 ± 0,11		

5.3. Conclusion

Les résultats obtenus lors de cette deuxième campagne de mesure montrent qu'il n'y a plus d'écart significatif

entre le LNE et les 2 participants A et E respectivement à 10·10⁻² mol/mol de CO₂ et à 20·10⁻² mol/mol de CO₂.

6. Conclusion générale

Cette intercomparaison a permis de montrer que dans le cas des mélanges gazeux de CO₂ dans l'azote à 1·10⁻² mol/mol, à 10·10⁻² mol/mol et à 20·10⁻² mol/mol, les procédures d'analyse mises en œuvre par les fabricants conduisaient à des résultats de mesure non significativement différents des concentrations gravimétriques calculées par le LNE.

Toutefois, cette comparaison a mis en évidence le fait que certains participants avaient des incertitudes très faibles alors que d'autres participants avaient des incertitudes relativement élevées.

Cette observation devrait, par conséquent, conduire certains participants à reconsidérer leurs calculs d'incertitude en s'assurant qu'ils ont bien pris en compte toutes les sources d'incertitude (méthode des 5 M).

Il est important de noter que cette démarche est assez complexe et demande un travail relativement long et approfondi.

7. Perspectives

Différentes perspectives pour de futures comparaisons ont été évoquées avec les fabricants de gaz :

- Une première proposition pourrait être l'évaluation de la capacité d'analyse des fabricants de gaz :
 - pour des mélanges gazeux multi-constituants type « Gaz naturel » ou « Gaz d'échappement »,
 - pour des mélanges gazeux de NO ou de SO₂ à 10 µmol/mol, à 100 µmol/mol et à 1 000 µmol/mol ;
- Une deuxième proposition pour de futures intercomparaisons pourrait être l'évaluation de la capacité de fabrication des gaziers en leur faisant préparer des mélanges gazeux et en les faisant ensuite analyser par le LNE.

Références

- [1] ISO 6142 (2001), « Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method ».
- [2] Guide ISO/CEI 43-1, « Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison – Partie 1 : Développement et mise œuvre de systèmes d'essais d'aptitude (édition de 1997) ».