



HAL
open science

Intercomparaison d'analyseurs vis-à-vis de polluants automobiles réglementés et non réglementés

François Odet

► **To cite this version:**

François Odet. Intercomparaison d'analyseurs vis-à-vis de polluants automobiles réglementés et non réglementés. Autre. 2016. dumas-01876400

HAL Id: dumas-01876400

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01876400>

Submitted on 18 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET MÉTIERS
CENTRE RÉGIONAL DE ROUEN

Mémoire ingénieur du cycle ingénieur CYC32 spécialité MESURE-ANALYSE
OPTION INSTRUMENTATION QUALITÉ

Présenté par ODET François

*Intercomparaison d'analyseurs vis-à-vis de polluants automobiles
réglementés et non réglementés.*

Soutenu le mardi 29 novembre 2016

Composition du jury

Président	M. Marc HIMBERT	Professeur CNAM Paris, chaire de métrologie
Membres	M. François TRÉCOURT	Professeur CNAM Rouen
	M. Mathias LEFLAMAND	Chef de projets CERTAM
	M. David PRÉTERRE	Chef de projets CERTAM
	M. Frantz GOURIOU	Chef de projets CERTAM
	Mme Judicaelle CAZIN	Responsable validation, qualification et métrologie JANSSEN-CILAG

Remerciements

Je tiens à remercier dans un premier temps, toute l'équipe pédagogique du CNAM et les intervenants professionnels responsables de la formation d'ingénieur en mesures et analyse option instrumentation qualité pour avoir assuré la partie théorique de celle-ci.

Je remercie Monsieur Marc HIMBERT, responsable national du cycle ingénieur CYC32 en tant que président du jury. Je remercie également Messieurs François TRÉCOURT, tuteur du CNAM, pour m'avoir dirigé dans mes travaux de recherche et rédactionnels ainsi que Mathias LEFLAMAND qui a été mon maître de stage au CERTAM pour l'aide et les conseils concernant les missions évoquées dans ce mémoire.

Frédéric DIONNET Directeur du CERTAM et Pascal RAYMOND DRH pour avoir accepté de réaliser mon stage au sein du CERTAM et m'avoir accordé toutes leurs confiances.

Je tiens à remercier tout particulièrement et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant ces neuf mois au sein du CERTAM :

David PRÉTERRE, Frantz GOURIOU et Lionel ROBIN pour m'avoir transmis une partie de leurs connaissances en toxicologie, particules fines et de spectrométrie infrarouge. Julien HINAULT pour avoir pris sur son temps afin de réaliser les tests sur gaz moteur ainsi que Sylvain PREVET pour la création des cycles et paramétrage sur le logiciel PUMA.

Je tiens aussi à remercier Robin ITALIANA pour avoir pris sur son temps lorsque je me suis trouvé bloqué dans l'utilisation du banc de test. Hervé TOCQUEVILLE, Sarah GODEFROY, Denis LARGESSE, Denis FARIN pour l'aide apporté en mécanique et notamment dans la réalisation du diviseur et de la fourniture des gaz étalons.

Ainsi qu'à l'ensemble du personnel pour leur accueil sympathique et leur coopération professionnelle et les aides dès que j'en avais besoin tout au long de ces neuf mois pour m'intégrer rapidement au sein du CERTAM.

Je remercie mon employeur, société JANSSEN-CILAG de m'avoir accordé une absence de neuf mois de mon poste de travail.

*Intercomparaison d'analyseurs vis-à-vis de polluants automobiles
réglementés et non réglementés*

Glossaire

ACI.....	Air Comprimé Instrument
APE.....	Agence de Protection de l'Environnement
AVL.....	Anstalt für Verbrennungskraftmaschinen List
BNC.....	Bayonet Neill–Concelman Connector
CAN.....	Convertisseur Analogique Numérique
CAS.....	Chemical Abstracts Service number
CERTAM.....	Centre d'Étude et de Recherche Technologique en Aérothermique et Moteurs
CFC.....	ChloroFluoroCarbures
CLD.....	ChimiLuminescence Detecteur
CMR.....	Cancérogènes, Mutagènes toxique pour la Reproduction
CNA.....	Convertisseur Numérique Analogique
CNRS.....	Centre National de la Recherche Scientifique
CORIA.....	COMPLEXE de Recherche Interprofessionnel en Aérothermochimie
COS.....	Oxysulfure de carbone
COV.....	Composés Organiques Volatils
CQME.....	Cycle de Qualification Métrologie moteur Essence
CRITT.....	Centre Régional d'Innovation et de Transfert Technologique
CSV.....	Comma Separated Values
DéNOx.....	Élimination des NOx
E.SA.....	Établissement SA, Voir
EC.....	European Community number
ELPI.....	Electrical Low Pressure Impactor
EUDC.....	Extra Urban Driving Cycle
EV.....	Électro-Vanne
FAP.....	Filtre À Particules
FID.....	Flame Ionization detector
FIR.....	Fiche Individuelle de Résultats
FTIR.....	Fourier Transform IR
FTUV.....	Fourier Transform UV
GMP.....	Groupe Moto Propulseur
HCFC.....	HydroChloroFluoroCarbures
IHM.....	Interface Homme Machine
INRS.....	Institut National de Recherche et de Sécurité
IUPAC.....	International Union of Pure and Applied Chemistry
LASER.....	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
NDIR.....	Non Dispersive IR sensor
NMC.....	Not Methan Carbon
NOx.....	Oxydes d'azote totaux
Nox-trap.....	Piège pour NOx
P&ID.....	Piping and Instrumentation Diagram
PMD.....	Para Magnetic Detector
PSP.....	Portable gas Sample Probe
Pt100.....	sondes de température à base de platine 100 Ω
PUMA.....	Prüfstandsautomatisierung (logiciel d'acquisition de données de la sté AVL™)
RDM.....	Régulateur Débit Massique
RJ45.....	Registered Jack 45
SAE.....	Society of Automotive Engineers
SCR.....	Selective Catalytic Reduction
SMPS.....	Scanning Mobility Particle Sizer

<i>UDC</i>	<i>Urban Driving Cycle</i>
<i>UMR</i>	<i>Unité Mixte de Recherche</i>
<i>USB</i>	<i>Universal Serial Bus</i>
<i>VBA</i>	<i>Visual BASIC for Applications</i>
<i>VGA</i>	<i>Video Graphics Array</i>
<i>VLE</i>	<i>Valeur Limite d'Exposition</i>
<i>VME</i>	<i>Valeur Moyenne d'Exposition</i>

Sommaire

INTRODUCTION	8
1. APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE DES POLLUANTS AUTOMOBILES.....	11
1.1. Origines humaines des polluants	11
1.2. Origines naturelles des polluants	11
1.3. Toxicité des polluants	12
1.4. Conclusion	24
2. APPAREILLAGE D'ANALYSE	25
2.1. HORIBA	25
2.2. FTIR AVL.....	26
2.3. FTIR GASMET	26
2.4. FTIR UV	27
2.5. Implantation du matériel	27
2.6. Conclusion	29
3. DIVISEUR DE GAZ.....	30
3.1. Construction.....	37
3.2. Qualification	41
3.3. Caractérisation	42
3.4. Conclusion	47
4. INTERFACE COMMUNE AUX ANALYSEURS	48
4.1. Conception	48
4.2. Validation de la régulation de débit	55
4.3. Conclusion	60
5. OUTIL DE POST TRAITEMENT DES DONNÉES	62
5.1. Extracteur	63
5.2. Filtres	63
5.3. Exploitation des données	66
5.4. Points vérifiés.....	68
5.5. Résultats de la vérification métrologique	71
5.6. Conclusion	74
6. CAMPAGNE D'ESSAIS SUR GAZ ÉTALON	75
6.1. Utilisation d'un seul gaz étalon.....	75
6.2. Utilisation de deux gaz étalons en mélange homogène	77
6.3. Matrice de traçabilité	79

6.4.	Bilan de la campagne d'essais	80
6.5.	Études préliminaires.....	81
6.6.	Vérifications nécessaires avant le lancement d'un essai.....	87
6.7.	Critères métrologiques d'intercomparaison.....	88
7.	RÉSULTAT DE L'INTER-COMPARAISONS DES BAIES D'ANALYSE.....	90
7.1.	CO ₂	91
7.2.	NO _x	95
7.3.	NH ₃	99
7.4.	SO ₂	102
7.5.	NO ₂	105
7.6.	SYNTHÈSE	108
8.	PROBLÉMATIQUES CONCERNANT L'ANALYSE D'UN GAZ MOTEUR.....	109
	CONCLUSION	114
	ANNEXES.....	115
	Tables des illustrations.....	171

INTRODUCTION

Ces dernières années, les Groupes Moto Propulseurs (GMP) modernes se sont complexifiés dans l'automobile pour répondre à des exigences environnementales, réglementaires et d'agrément toujours plus forts, aujourd'hui le challenge est multiple :

- progresser à la fois sur l'efficacité des systèmes de post-traitement pour répondre aux futures normes ;
- travailler sur le coût de ces systèmes qui représentent une part importante du coût de revient d'un moteur complet ;
- anticiper les nouveaux modes de fonctionnement qui seront spécifiques aux GMP hybridés.

a) Présentation du CERTAM

Le CERTAM est un CRITT (Centre Régional d'Innovation et de Transfert Technologique). Il a pris naissance en 1991 au sein d'un laboratoire du CNRS (CORIA UMR 6614) avec le soutien de la Région Haute-Normandie, du Ministère de la Recherche et de la Technologie, du CNRS, du Conseil Général de Seine Maritime ainsi que de l'Europe. Conformément à ses statuts, les objectifs du CERTAM sont au nombre de trois :

- promouvoir en région Haute Normandie une structure de recherche puissante dans le domaine des moteurs à combustion interne et de la qualité de l'air afin de participer à l'essor scientifique et économique de la région ;
- établir des liens avec l'industrie afin d'assurer un échange entre la recherche académique et le développement industriel ;
- développer une plate-forme européenne de recherche scientifique et technologique alliant les équipes publiques et privées pour potentialiser les énergies sur le thème du moteur propre et de la qualité de l'air.

Le CERTAM est une association loi 1901, ayant réalisé en 2015 un chiffre d'affaires de 3,2M€ pour un effectif de 22 titulaires et 4 apprentis.

b) Activité du CERTAM

L'activité du CERTAM regroupe du conseil et de l'expertise ainsi que des essais sur banc moteur dans les domaines suivants :

- caractérisation des émissions moteur réglementées et non réglementés ;
- post-traitement des émissions FAP, DéNO_x ;
- aérodynamique interne, frottements ;
- métrologie des particules (SMPS, ELPI, ...) ;
- métrologie LASER sur banc (champs de vitesse, turbulence ...) ;
- qualité de l'air.

c) Rôle et missions du CERTAM

Le CERTAM apporte son expertise et ses moyens d'essais aux constructeurs de moteurs thermiques et travaille à la maîtrise des émissions polluantes à l'échappement, évalue et met au point des solutions complètes de post-traitement pour moteurs essence et diesel sur les gaz réglementés comme : les hydrocarbures totaux (HC_T), les oxydes d'azotes totaux (NO_x), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂).

L'utilisation de nouveaux carburants oxygénés et des systèmes de post-traitement génèrent des espèces chimiques gazeuses complexes dont on connaît les potentiels toxicologiques. En marge des caractérisations réglementaires, les futures normes vont s'intéresser à un certain nombre d'espèces chimiques polluantes pas encore réglementées comme :

- les produits secondaires de la DéNO_x (SCR et NO_x-trap) : NH₃, N₂O, HNCO, NO₂, SO₂ ;
- les produits liés à de nouveaux carburants (CH₄) et mode de combustion (COV).

d) Missions de mon stage

Depuis de nombreuses années, le CERTAM s'est doté d'appareils d'analyses de gaz ciblés sur des espèces chimiques polluantes aujourd'hui non réglementées. Ces appareils utilisent des principes de mesures complexes (diode LASER, spectrométrie de masse, spectrométrie d'absorption IR et UV).

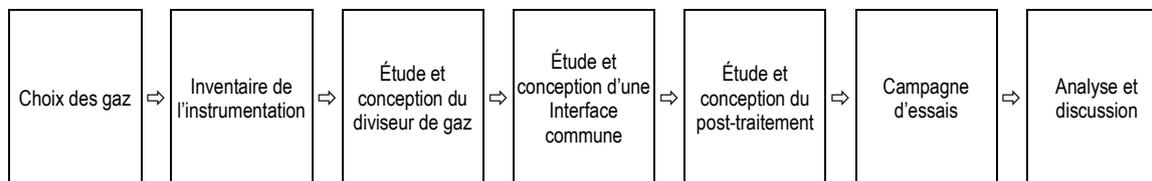
Ma mission a été de réaliser une intercomparaison de baies d'analyse sur des gaz réglementés et non réglementés. Pour appréhender la problématique, j'ai d'abord listé cinq grandes étapes (cf. Figure 1).

- 1) Fournir une concentration connue d'un gaz étalon ;
- 2) Faire mesurer simultanément cette concentration de gaz par plusieurs baies d'analyse ;
- 3) Saisir dans un fichier les concentrations affichées par chacune des baies ;
- 4) Analyser les données pour récupérer les informations utiles ;
- 5) Mettre sous la forme d'un rapport les résultats de l'intercomparaison.



Figure 1 : description du processus à mettre en place pour réaliser la mission de mon stage

Ce mémoire présente les 7 étapes que j'ai dû réaliser pour réussir cette intercomparaison. Il débute par une étude bibliographique des polluants automobiles gazeux puis décrit les instruments de mesures qui sont usuellement utilisés au CERTAM. Ensuite, il détaille l'étude et la conception du dispositif qui va permettre de résoudre la problématique d'une intercomparaison de trois puis quatre baies d'analyse. Une fois les moyens techniques créés et validés, il s'en suit la campagne d'essais avec des gaz étalons réglementés et non réglementés dans un premier temps puis avec un gaz moteur dans un second temps. Les 7 étapes sont représentées par le diagramme ci-dessous qui servira de guide tout au long de ce mémoire.



1. APPROCHE BIBLIOGRAPHIQUE DES POLLUANTS AUTOMOBILES

Définition : « Les polluants de l'air sont des agents chimiques, physiques ou biologiques qui affectent à court ou à long terme la santé des êtres vivants et des écosystèmes (en se déposant sur les sols et les végétaux ou dans l'eau) ».

Les polluants présents dans l'air que nous respirons peuvent mettre en danger la santé humaine, les écosystèmes, influencer le climat. En s'appuyant sur l'un des grands principes régissant l'organisation de la prévention qui est de combattre les risques à la source, il est important de connaître les origines des polluants.

Selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) dans ses lignes directrices relatives à l'air (synthèse de l'évaluation des risques, mise à jour 2005) : « Le fait de respirer de l'air pur est considéré comme une condition essentielle de la santé et du bien-être de l'homme. Cependant la pollution de l'air continue de faire peser une menace importante sur le plan sanitaire partout dans le monde. [...] Plus de 2 millions de décès prématurés peuvent chaque année être attribués aux effets de la pollution de l'air extérieur dans les villes et de l'air à l'intérieur des habitations [...] (Source : <http://www.airparif.asso.fr/pollution/effets-de-la-pollution-generalites> - consulté le 18 juillet 2016).

1.1. Origines humaines des polluants

- les transports et surtout le trafic routier ;
- les bâtiments (chauffage au bois, au fioul) ;
- l'agriculture par l'utilisation d'engrais azotés, de pesticides et les émissions gazeuses d'origine animale ;
- le stockage, l'incinération et le brûlage à l'air libre des déchets ;
- les industries et la production d'énergie...

1.2. Origines naturelles des polluants

- éruptions volcaniques qui envoient dans l'atmosphère d'énormes quantités de gaz dioxyde de soufre (SO₂) ainsi que des particules ;
- les plantes qui produisent des pollens, dont certains sont responsables d'allergies respiratoires ;

- Les substances organiques volatiles qui contribuent à la formation de l'ozone troposphérique ;
- la foudre qui émet des oxydes d'azote et de l'ozone ;
- les incendies qui produisent des particules fines comme les suies et des gaz (NO_x, CO, CO₂...);
- l'érosion qui produit des poussières minérales reprises par le vent et déposées quelquefois très loin de leur lieu d'origine.

1.3. Toxicité des polluants

1.3.1. Conséquences sur l'Homme

Les effets à long terme de la pollution de l'air extérieur sont dus à une exposition régulière et sur une longue période, même à des niveaux modérés de pollution. Les polluants peuvent provoquer des maladies graves comme :

- des cancers ;
- une diminution de la capacité respiratoire ;
- des maladies cardiovasculaires ;
- de l'asthme...

Une exposition prolongée à un air pollué peut accroître le risque de sensibilisation à des allergènes et aggraver les symptômes d'allergie respiratoire. L'inhalation de particules fines peut déclencher une réaction inflammatoire des vaisseaux sanguins, nuire à la fonction cardiaque et être ainsi à l'origine de problèmes cardiovasculaires (infarctus, troubles du rythme cardiaque...). Elle peut également être nocive pour les systèmes nerveux et endocrinien.

1.3.2. Conséquences sur l'environnement

La pollution liée à la motorisation diesel, la pollution particulaire et la pollution atmosphérique extérieure dans son ensemble ont été classées comme cancérigènes certains pour l'homme par le Centre international de recherche sur le cancer en juin 2012 et octobre 2013 (particules de l'air extérieur et pollution dans son ensemble) - source ademe.fr [1] [2].

Certains d'entre eux dégradent la couche d'ozone stratosphérique qui nous protège du rayonnement solaire ultraviolet (CFC et HCFC, interdit depuis 1987). Le dioxyde d'azote (NO₂), l'ozone troposphérique (O₃) et les particules sont des polluants de l'air extérieur qui jouent un rôle dans l'effet de serre.

Les particules sont des polluants complexes, couramment classées par taille, en fonction de leur diamètre :

- PM10 : particules de moins de 10 micromètres de diamètre ;
- PM2.5 : particules de moins de 2,5 micromètres de diamètre.

Les gaz à effet de serre sont indispensables à la vie sur Terre. Mais l'augmentation rapide de leurs taux affecte à long terme le climat en conservant une plus grande partie du rayonnement solaire renvoyé par la Terre vers l'espace.

Les principaux gaz à effet de serre sont :

- CO₂ : le dioxyde de carbone ;
- CH₄ : le méthane ;
- N₂O : le protoxyde d'azote ;
- O₃ : l'ozone ;
- Vapeur d'eau, mais non impliqué dans le changement climatique.

Dans les polluants, il faut distinguer deux types de source :

- les polluants primaires sont directement émis par des sources de pollution ;
- les polluants secondaires sont formés dans l'air à partir de polluants primaires.

Les particules peuvent être à la fois des polluants primaires (directement émises sous forme particulaire dans l'atmosphère) et secondaires (générées dans l'atmosphère à partir de précurseurs gazeux). L'ozone présent dans la troposphère est un polluant secondaire, formé à partir de polluants tels que les NO_x.

1.3.3. Évaluation de la toxicité des polluants

Une méthodologie est nécessaire afin d'établir une liste la plus exhaustive possible des polluants ayant le plus fort impact sur l'homme et sur l'environnement. La méthodologie

utilisée est présentée sous la forme d'un processus faisant apparaître les sources nécessaires pour chacune des étapes.

La première étape du processus a été d'établir une liste des principales espèces chimiques présentes dans les gaz d'échappement. La constitution de cette liste a été rendue possible en se rapprochant des sources suivantes :

- une documentation SAE de 1998 [3] ;
- dossiers techniques des constructeurs d'analyseurs (exemple : société AVL [4]) ;
- le site de l'agence de protection de l'environnement (APE) [5] ;
- l'expérience et les connaissances des techniciens et ingénieurs du CERTAM...

La deuxième étape a été de trouver des bases de données donnant des caractéristiques physico-chimiques et des informations sur la toxicité sur l'homme et l'environnement.

La troisième étape a été de déterminer les informations utiles pour l'évaluation des espèces chimiques et de constituer une base de données spécifique pour le CERTAM.

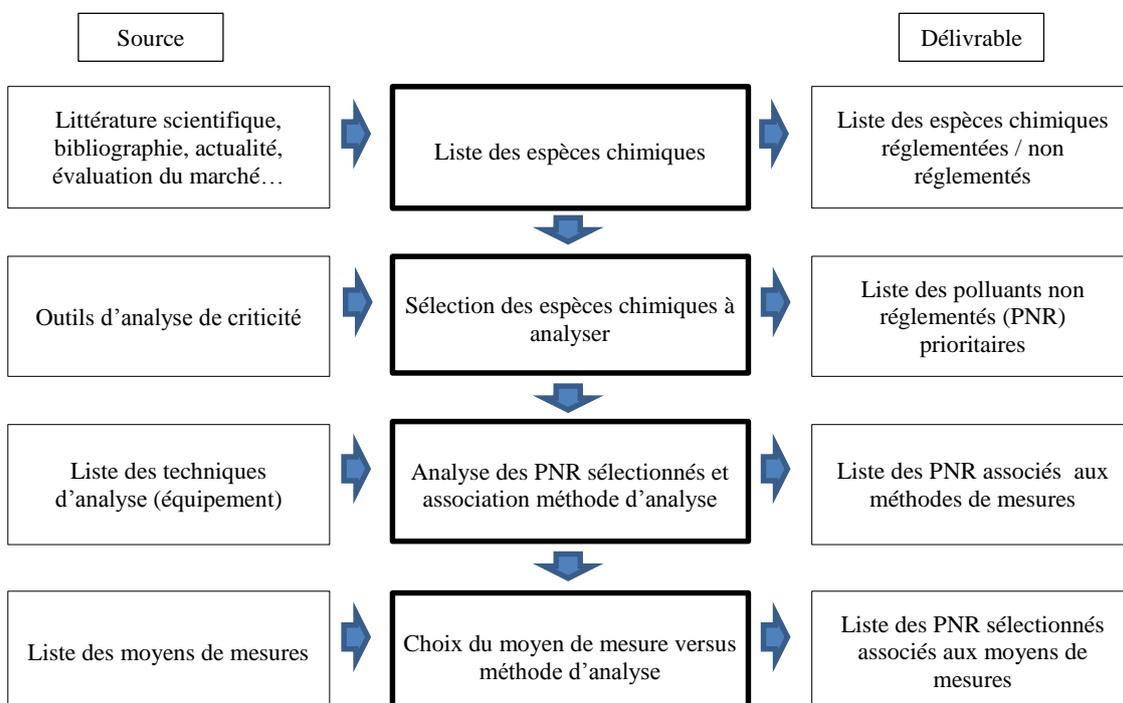
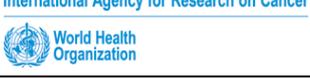


Figure 2 : méthodologie dans l'évaluation de la toxicité des polluants

1) Liste des bases de données consultées

Le Tableau I ci-dessous liste toutes les bases de données que j'ai consultées pour dans le cadre de ce mémoire.

Tableau I : liste des bases de données

Nom des bases de données	Adresses internet
	http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/
	http://cameochemicals.noaa.gov/
	http://www.chemhat.org/
	http://toxnet.nlm.nih.gov/
	http://www.chemspider.com
	https://www.ebi.ac.uk
	http://monographs.iarc.fr
	http://risctox.istas.net
	http://www.chemicalbook.com/
	http://www.molbase.com/
Spectrométrie	
	http://webbook.nist.gov/chemistry/

La consultation de toutes les bases de données citées dans le Tableau I ne permet pas l'accès rapide aux informations nécessaire à la caractérisation des espèces chimiques. J'ai réalisé une évaluation de chacune des bases de données et deux d'entre elle

2) Bases de données sélectionnées pour la caractérisation des espèces chimiques

- **PuBChem** [6] : très complet, aussi bien en information qu'en nombre de composants, ce site permet à partir d'un nom d'obtenir la définition au format IUPAC [7]. Il permet en outre de fournir la formule chimique, une image de la structure en 2D et 3D et le référencement utilisé par d'autres organismes. En dehors du numéro d'identification propre au site PuBChem, cette base de données fournit les numéros CAS [8] et EC [9].
- **Risctox** [10] : facile d'utilisation, cette base de données utilise le nom ou les numéros CAS, EC et donne les informations sur la toxicité de l'espèce chimique interrogée ainsi que son impact sur l'environnement suivant les réglementations européennes, américaine et d'autres pays.

3) Procédure à suivre pour constituer la base de données interne au CERTAM

La procédure décrite sous la forme d'un organigramme est présentée à la Figure 3 ci-dessous et un exemple de cette base est disponible en annexe [1].

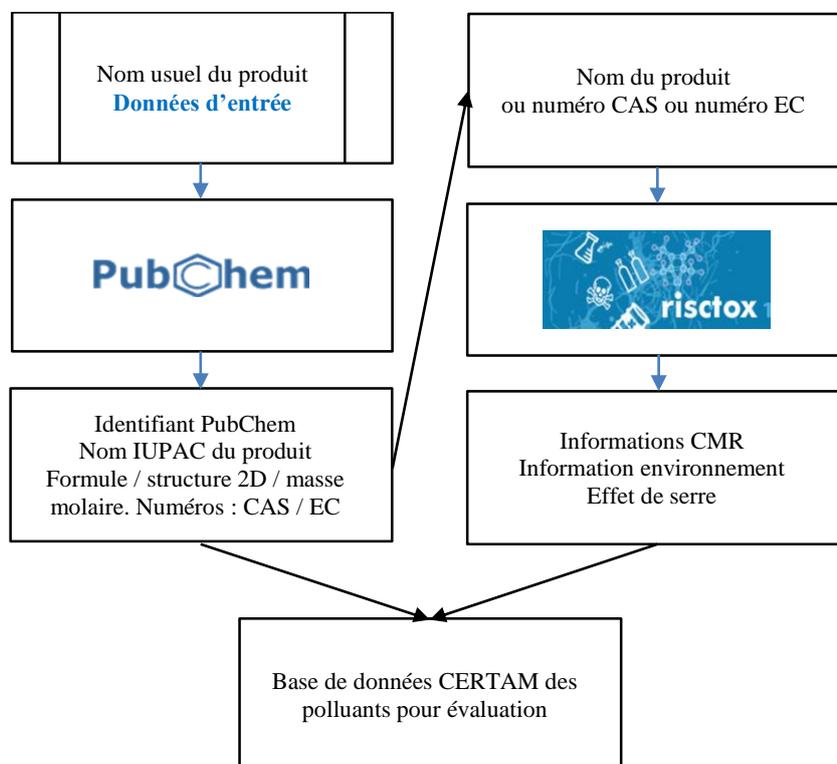


Figure 3 : procédure pour renseigner la base de données interne du CERTAM

Ci-dessous les informations retenues pour caractériser les espèces chimiques sont :

Tableau II : informations retenues pour caractériser les espèces chimiques

<ul style="list-style-type: none"> - nom de l'élément ; - formule chimique de l'élément ; - le numéro PubChem ; - le numéro EC ; - le niveau neurotoxique ; - valeurs VME et/ou VLE ; 	<ul style="list-style-type: none"> - source du polluant ; - la masse molaire ; - le numéro CAS ; - son classement CMR ; - son impact sur l'environnement ; - la quantité émise en « g/km » à l'échappement.
---	---

La liste émise par l'agence américaine « *Environnement Protection Agency (EPA)* » [5] donne la quantité de polluants émise pour plus de 1000 espèces chimiques.

Cette première information va permettre d'utiliser la méthode quantitative de classification ABC [11] découlant du principe de Pareto (phénomène empirique constatant qu'environ 80 % des effets sont produit par 20 % des causes).

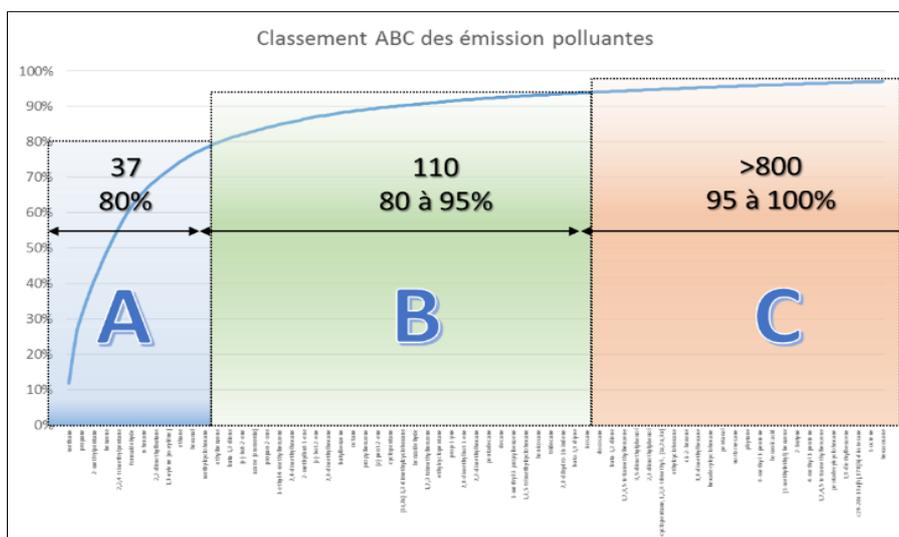


Figure 4 : classement ABC des polluants

Les espèces chimiques peuvent être :

- émises en grande quantité, mais sans conséquence pour l'homme et l'environnement ;
- émises en faible quantité et être dangereux à faible dose.

Les zones A et B représentent 147 espèces chimiques et correspondent à 95% de la masse totale émise par kilomètre à la sortie d'un pot d'échappement d'un véhicule essence ou diesel.

Par conséquent, j'ai ajouté à ces 147 espèces chimiques trois autres critères qui sont :

- classement CMR [12] ;
- l'impact neurotoxique ;
- l'impact environnemental.

4) Le classement CMR et neurotoxicité

Le classement CMR donne l'impact de dangerosité sous forme de trois catégories (C, M, R), la dangerosité au contact de l'Homme va dépendre du volume présent dans l'atmosphère et la durée à son exposition. Les critères VLEP et VME déterminant les niveaux à ne pas dépasser. La base de données RISCTOX [10] a fourni des informations sur la classification CMR. Les critères VME et VLEP proviennent d'un document N° ED984 de l'INRS [13].

- **C. Cancérogènes** : substances et mélanges qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent provoquer un cancer ou en augmenter la fréquence ;
- **M. Mutagènes (M)** : substances et mélanges qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire des défauts génétiques héréditaires ou en ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture ou porter atteinte aux fonctions ou capacités reproductives augmenter la fréquence ;
- **R. Toxiques pour la Reproduction** : substances et mélanges qui, par inhalation.
- **VLEP** : Niveaux de concentration dans l'atmosphère de travail de certains polluants définis pour prévenir la survenue de pathologies d'origine professionnelle dues à l'exposition à un polluant dangereux. Ces valeurs sont fixées par le ministère chargé du Travail qui les révisé en fonction de l'état des connaissances [14].
- **VME** : Il s'agit de la concentration maximale admissible, pour une substance donnée, dans l'air du lieu de travail, où le travailleur est amené à travailler. À noter que les valeurs limites de moyenne d'exposition ont été remplacées par les VLEP. 8 heures [15].

5) Détermination des espèces chimiques les plus toxiques

À chacune des caractéristiques spécifiées au §4), une pondération a été attribuée proportionnel à son effet. Le Tableau III donne les valeurs utilisées. L'évaluation d'une espèce chimique a été déterminée par le produit de chacune des pondérations suivant la formule suivante :

$$\text{Résultat} = (\text{classement CMR}) * (\text{neurotoxique}) * (\text{impact sur l'environnement}) * (\text{VME}) * (\text{VLEP})$$

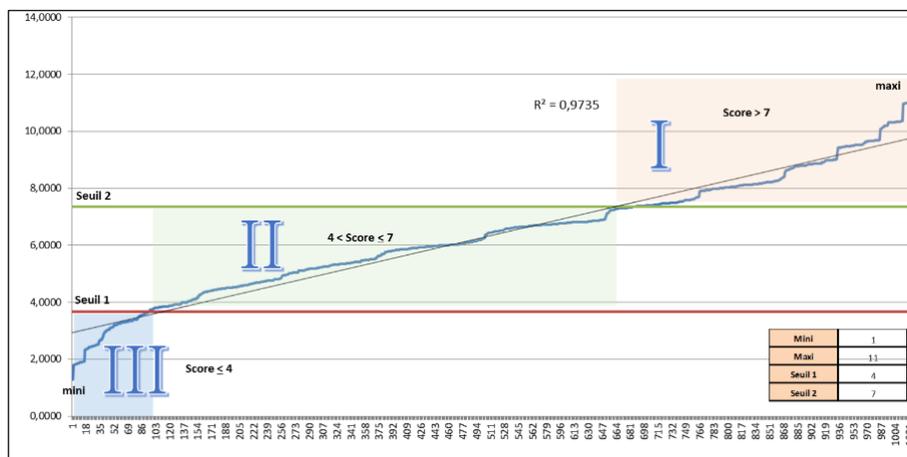
Équation 1 : calcul de la pondération de la toxicité

Les valeurs correspondantes aux critères de l'Équation 1 sont répertoriées dans le Tableau III ci-dessous.

Tableau III : pondération des toxicités

classement CMR.		neurotoxique		Impact sur l'environnement		VME (ppm)		VLEP. (ppm)	
	0,10		0,20		0,30	/	0,40	/	0,50
NON	1,10	NON	1,20	NON	1,30	500	1,40	500	1,50
	2,10		2,20		2,30	100	2,40	100	2,50
OUI	5,10		5,20	OUI	5,30	10	5,40	10	5,50
	10,10	OUI	10,20		10,30	1	10,40	1	10,50

J'ai pu de cette façon tracer la répartition de la toxicité des espèces chimiques puis j'ai divisé en trois parties égales les scores afin de créer trois groupes. Le graphique de la Figure 5 ci-après représente cette répartition.



Groupe I : score supérieur à 7 ;	Groupe II : score compris entre 4 et 7 ;	Groupe III : score inférieur à 4.
Le score ayant la plus forte valeur correspond à l'impact le plus important		

Figure 5 : répartition des résultats

1.3.4. Méthode de sélection des gaz à étudier

À partir des résultats obtenus lors du classement ABC (Figure 4) et le classement de toxicité (Figure 5), j'ai constitué la matrice de décision de la Figure 6. L'interception des deux premières colonnes (présences fortement probable) avec les deux lignes (toxicité hautement probable), donne la liste des espèces chimiques à analyser en priorité.

53 espèces prioritaires		CLASSEMENT		
		A	B	C
Pondération toxicité	I	9	1	1
	II	17	26	594
	III	16	80	256

Figure 6 : matrice de décision

1.3.5. Espèces chimiques prioritaires pour le CERTAM

La méthodologie et les résultats de mon étude ont été présentés à l'équipe du CERTAM. J'ai confronté ma liste avec les espèces chimiques prioritaires pour les activités du CERTAM et il en est ressorti les espèces chimiques suivantes (les couleurs correspondent à des familles de polluants) :

- ■ l'ammoniac ;
- ■ BTX : Benzène – Toluène – m-Xylène – o-Xylène – p-Xylène ;
- ■ Les aldéhydes : formaldéhyde – acétaldéhyde – acroléine – benzaldéhyde ;
- ■ Les cétones : méthyléthylcétone (butanone) – propan-2-one (acétone) ;
- Les produits soufrés : hydrogen sulfide – sulfur dioxide – carbonyl sulfide (non présents dans le Tableau IV)

À partir de ces éléments, j'ai constitué le Tableau IV ci-dessous où sont encadrées les espèces chimiques prioritaires pour le CERTAM.

Tableau IV : liste des 53 produits prioritaires sur 1000 listés

A. I.	A.II.		B.I.	B.II		
toluene	2-methylpentane	2,3-dimethylbutane	naphthalene	1,2-xylene (o-xylène)	2,3,3-trimethylpentane	3-methyloctane
benzene	ethene (éthylène)	acetaldehyde		1,4-xylene (p-xylène)	2,3-dimethylhexane	2,2-dimethylhexane
2-methoxy-2-methylpropane	2,2,4-trimethylpentane	2,4-dimethylpentane		buta-1,3-diene	styrene	4-methylheptane
ethylbenzene	pentane	2-methylhexane		heptane	2-methyloctane	nonane
formonitrile (hydrogene cyanide)	formaldehyde	methylcyclohexane		cyclohexane	octane (n-octane)	
prop-2-enal (acroleine)	3-methylpentane	3-methylhexane		azane (ammonia)	2,5-dimethylhexane	
(e)-4-octene	n-hexane			propan-2-one (acétone)	3-ethylhexane	
ozone	2,3-dimethylpentane			3-methylheptane	4-methyloctane	
tetrachloroethylene	2,2-dimethylbutane		tetrachloroethylene	nitrous oxide	1,4-dimethylcyclohexane	
	1,3-xylene (m-xylène)			2,4-dimethylhexane	benzaldehyde	
	2,3,4-trimethylpentane			2-methylheptane	3-ethylpentane	

À partir de la documentation technique des analyseurs, j'ai associé la liste des espèces chimiques capables d'être mesurées à la liste des produits prioritaires.

Cette analyse est présentée dans le Tableau V ci-dessous.

Tableau V : association des espèces chimiques mesurées par analyseur

Espèce chimique	Numéro CAS	Formule	GASMET ¹	AVL ²	HORIBA ³
Toluène	108-88-3	C ₇ H ₈	✓		
Benzène	71-43-2	C ₆ H ₆	✓		
Hydrogène cyanide	74-90-8	HCN	✓	✓	
Éthylbenzène	100-41-4	C ₈ H ₁₀	✓		
Éthylène	74-85-1	C ₂ H ₄	✓	✓	
Acétaldéhyde	75-07-0	C ₂ H ₄ O	✓		
Formaldéhyde	50-00-0	CHOH	✓	✓	
m-Xylène	108-38-3	C ₈ H ₁₀	✓		
Iso pentane	78-78-4	C ₅ H ₁₂	✓		
n-Propène	115-07-1	C ₃ H ₆	✓	✓	
Méthane	74-82-8	CH ₄	✓	✓	
Éthanol	64-17-5	C ₂ H ₅ OH	✓		
Acétylène	74-86-2	C ₂ H ₂	✓	✓	
Méthanol	67-56-1	CH ₃ OH	✓		
Éthane	74-84-0	C ₂ H ₆	✓	✓	
Propane	74-98-6	C ₃ H ₈	✓		
p-Xylène	106-42-3	C ₈ H ₁₀	✓		
n-Octane	111-65-9	C ₈ H ₁₈	✓		
o-Xylène	95-47-6	C ₈ H ₁₀	✓		
1,3-Butadiène	106-99-0	C ₄ H ₆	✓	✓	
Ammoniac	7664-41-7	NH ₃	✓	✓	
Protoxyde d'azote	10024-97-2	N ₂ O	✓	✓	
Dioxyde de soufre	05/09/7446	SO ₂	✓	✓	

¹ Cf. §2.3 page 25 -

² Cf. §2.2 page 24

³ Cf. §2.1 page 24

Espèce chimique	Numéro CAS	Formule	GASMET ¹	AVL ²	HORIBA ³
Dioxyde de carbone	124-38-9	CO ₂	✓	✓	✓
Acide acétique	64-19-7	CH ₃ COOH	✓		
Acide isocyanique	75-13-8	HNCO	✓	✓	
acide formique	64-18-6	HCOOH	✓		
Monoxyde de carbone	630-08-0	CO	✓	✓	✓
Carbone oxysulfide	463-58-1	COS		✓	
Dioxyde d'azote	10102-44-0	NO ₂	✓	✓	
Oxyde d'azote	10102-43-9	NO	✓	✓	

1.3.6. Sélection des gaz étalons pour essais

Pour sélectionner les gaz d'essais, j'ai choisi les espèces chimiques communes à chaque analyseur qui a servi de cahier des charges pour un appel d'offres auprès de la société Air Liquide.

Tableau VI : liste préférentielle des gaz à tester

nom	cible (ppm)	CAS#	formule	volume bouteille	pression (bar)	concentration bouteille (ppm)
Acétaldéhyde	20	75-07-0	C ₂ H ₄ O	20	150	200
Ammoniac	100	7664-41-7	NH ₃	50	150	500
Benzène	100	71-43-2	C ₆ H ₆	20	71	1000
Éthanol	1000	64-17-5	C ₂ H ₅ OH	20	20	6000
Formaldéhyde	20	50-00-0	CHOH	20	26	200
Dioxyde azote	500/1000	10102-44-0	NO ₂	20	40	5000
Protoxyde d'azote	30	10024-97-2	N ₂ O	20	150	200
Dioxyde de soufre	200	2025884	SO ₂	20	150	1000
Toluène	200	108-88-3	C ₇ H ₈	20	5	1000

Le choix définitif a été fait en fonction du coût, du délai et de la faisabilité auprès du fournisseur. En complément à ces gaz, il a été ajouté dans l'étude, les gaz employés au CERTAM. Le tableau ci-après résume l'ensemble des espèces chimiques qui ont été utilisés

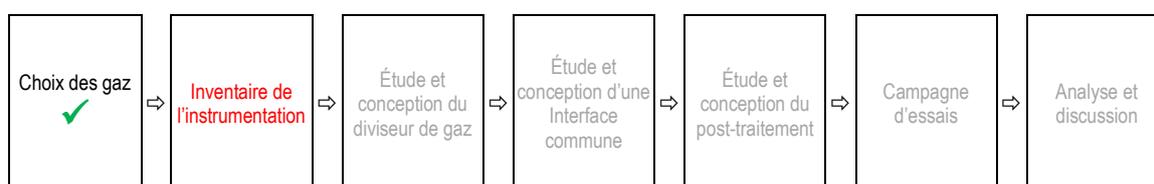
lors de cette intercomparaison avec les incertitudes issues des certificats d'analyse joint avec les bouteilles de gaz étalons.

Tableau VII : liste des gaz utilisés pour les tests d'inter comparaison

Nom gaz	Concentration bouteille	Incertitude (certificats d'analyse fournisseur)
CO ₂	99,90%	0,10%
C ₃ H ₈	4500 ppm et 900 ppm	22,5 ppm / 4,5 ppm
CH ₄	1000 ppm	5 ppm
CO	1800 ppm	9 ppm
CO / CO ₂	6,01% / 18%	0,1%
O ₂ / CO ₂	23% / 14,99	0,1%
NO _x	915 ppm et 4500 ppm	9,15 ppm / 45 ppm
NH ₃	500 ppm	1%
N ₂ O	200 ppm	4,1 ppm
NO ₂	5150 ppm	150 ppm
SO ₂	1000 ppm	50 ppm
C ₆ H ₆	923 ppm	46 ppm

1.4. Conclusion

La première étape m'a permis d'établir une liste de dix espèces chimiques qui me serviront pour réaliser l'intercomparaison des analyseurs. Une partie de ces gaz est disponible au CERTAM, une partie doit être commandée auprès de la société Air Liquide. L'étape suivante va être dédiée au rescencement des baies d'analyse disponibles au CERTAM et de sélectionner celles qui seront utilisées pour l'intercomparaison.



2. APPAREILLAGE D'ANALYSE

Dans le secteur de l'automobile, les technologies d'analyse doivent être réglementées, parmi l'inventaire des instruments de mesure que je vais avoir à intercomparer, seule la baie HORIBA est réglementée.

2.1. HORIBA

La baie HORIBA MEXA-7100DEGR est composée de plusieurs modules spécialisés en fonction des espèces chimiques à mesurer. Ci-dessous le résumé des technologies utilisées en fonction des espèces chimiques. La détection est essentiellement en infrarouge proche (nombre d'onde allant de 3300 à 12820 cm^{-1}). L'analyseur est composé des modules suivant :

- Un capteur chimiluminescence (CLD) pour la mesure des NO_x ;
- Un capteur par infrarouge non dispersif (NDIR) pour le CO et CO_2 ;
- Un capteur paramagnétique (PMD) pour l'oxygène ;
- Un capteur par ionisation de flamme (FID) pour les HC totaux.

Tableau VIII : principales caractéristiques de la baie HORIBA MEXA_7100D EGR



Molécule	Technologie du capteur	Gamme de mesure	Temps de réponse (10% à 90%)	Commentaire
CO_2	NDIR ⁴	0,5%, 20%	< 1,2 s	à 2 L.min ⁻¹
CO	NDIR	50ppm, 5000ppm	< 2 s	à 3 L.min ⁻¹
O_2	PMD	1%, 25%	< 1,5% (>5%)	< 2% (< 5%)
NO_x	CLD	10ppm, 10000ppm	< 1,5 s	n/a
HC _{totaux}	FID	10ppm, 5000ppm	< 1,5 s	+ cutter pour NMC

Les annexes [2], [3], [4], [5] donnent le principe de fonctionnement des capteurs NDIR, PMD, CLD et FID.

⁴ Sur la seconde entrée ERG.

2.2. FTIR AVL

Le capteur principal de la baie FTIR SESAM utilise la technologie de détection infrarouge avec traitement par transformée de Fourier et interféromètre de Michelson. Les analyseurs suivant complètent la baie d'analyse :

- Un capteur chimiluminescence (CLD) pour la mesure des NO_x ;
- Un capteur par infrarouge non dispersif (NDIR) pour le CO et CO₂ ;
- Un capteur paramagnétique (PMD) pour l'oxygène ;
- Un capteur par ionisation de flamme (FID) pour les HC totaux.

Tableau IX : principales caractéristiques de la baie FTIR AVL SESAM



Molécule	Technologie du capteur	Gamme de mesure	Temps de réponse (10% à 90%)	Commentaire
cf. Tableau V page 22	FTIR	/	< 300 ms	Résolution spectrale : 0,5 cm ⁻¹ à 1 Hz. Plage du spectre : 700 à 3600 cm ⁻¹
O ₂	PMD	0%, 25%	< 4 s	/
CO ₂	NDIR	0% à 100%	5 s	Plage IR : 2,5 à 8μ
HC _{totaux}	FID	3ppm 100000ppm	< 1,5 s	À 80 L.min ⁻¹

L'annexe [6] donne le principe de fonctionnement d'un analyseur FTIR.

2.3. FTIR GASMET

La baie FTIR GASMET DX est composée d'un seul module.



Tableau X : principales caractéristiques de la baie FTIR GASMET DX

Molécule	Technologie du capteur	Gamme de mesure	Temps de réponse (10% à 90%)	Commentaire
cf. Tableau V page 22	FTIR	50ppm, 10000ppm	Pas d'information	Logiciel CALMET

2.4. FTIR UV

La baie FTUV E.SA utilisée pour la mesure de l'ammoniac dans le domaine spectral dans l'ultra-violet.



Tableau XI: principales caractéristiques de la baie FTUV E. SA

Molécule	Technologie du capteur	Gamme de mesure	Temps de réponse (10% à 90%)	Commentaire
NH ₃	FTUV	100ppm / 500ppm	< 2 s	spectre : 190-210 nm

2.5. Implantation du matériel

La mise en œuvre d'une baie d'analyse pour la mesure d'un gaz demande tout un ensemble d'équipement satellite. Le schéma ci-dessous donne un exemple de l'implantation pour la baie FTIR AVL SESAM.

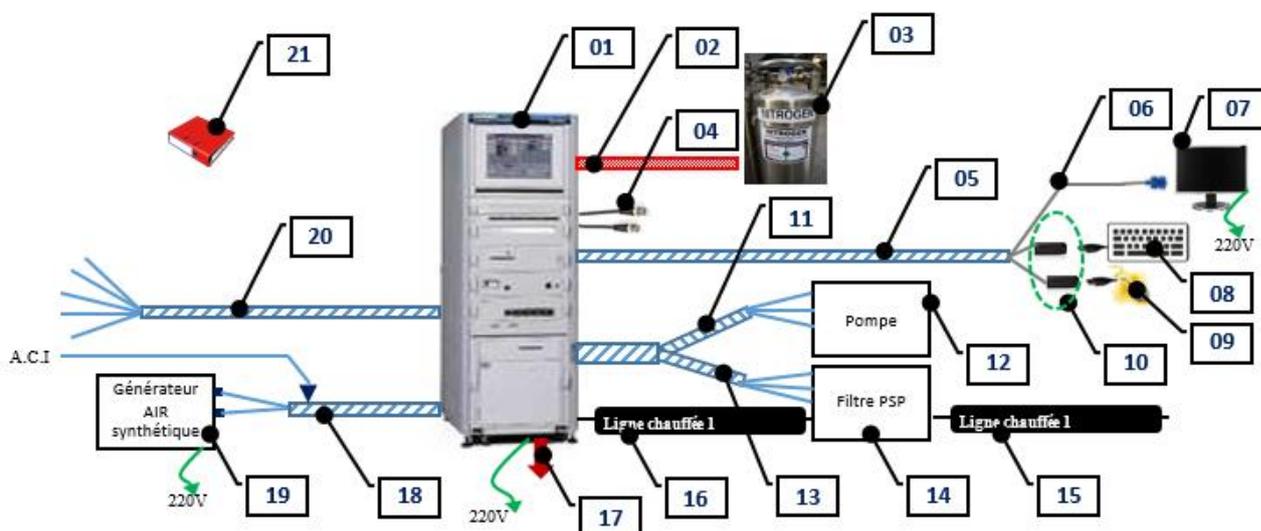


Figure 7 : baie d'analyse FTIR AVL SESAM avec tous ses éléments satellites

Ci-dessous le Tableau XII listant tous les éléments nécessaires pour faire fonctionner la baie d'analyse FTIR AVL SESAM.

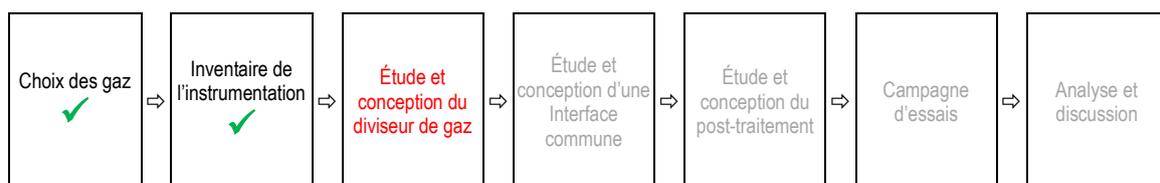
Tableau XII : liste des éléments la baie FTIR AVL SESAM

Légende
1. Baie AVL SESAM et son câble d'alimentation 220V
2. Tuyau d'alimentation de la l'azote liquide
3. Bonbonne d'azote liquide (si applicable)
4. Deux cordons <i>BNC</i>
5. Un toron de câbles pour l'informatique comprenant :
6. Un cordon <i>VGA</i> . raccordé à l'écran informatique
7. L'écran informatique et son cordon d'alimentation 220 V
8. Clavier <i>USB</i>
9. Souris <i>USB</i>
10. Deux câbles informatiques <i>RJ45</i> + convertisseur vers <i>USB</i>
11. Un toron de « tuyaux et câbles » vers la pompe [12]
12. Pompe sur châssis
13. Un toron de « tuyaux et câbles » vers le filtre [14]
14. Filtre céramique chauffé modèle PSP sur châssis
15. Une ligne chauffée du filtre vers le point de prélèvement
16. Une ligne chauffée du filtre vers la baie
17. Évacuation des gaz d'échappement
18. Toron de tuyaux vers générateur d'air [19] et raccord <i>ACI</i>
19. Générateur d'air avec son cordon 220V
20. Toron de tuyaux pour le raccordement des gaz étalons et de fonctions
21. Un classeur comprenant la documentation technique
22. Récipient et entonnoir de remplissage de l'azote

2.6. Conclusion

Cette seconde étape a fait l'inventaire des différentes baies d'analyse qui vont être comparées entre elles. Le choix des gaz fait et la liste des baies d'analyse connue, j'ai dû rechercher le meilleur moyen pour générer dix concentrations différentes pour chacune des dix espèces chimiques. Acheter dix bouteilles de gaz étalons à des concentrations connues n'est pas économiquement viable, car aurai nécessité 100 bouteilles au prix moyen de 400 € soit un budget d'environ 40 000 €.

J'ai donc opté pour l'utilisation d'un seul gaz étalon par espèce chimique que je vais ensuite diluer à façon pour obtenir les concentrations voulues. Ce choix a réduit le budget en gaz étalons à environ 4 000 €. C'est donc cette solution qui a été validée et qui va être présentée au paragraphe suivant.



3. DIVISEUR DE GAZ

Ce paragraphe est divisé en quatre étapes, celles-ci sont représentées sous la forme d'un processus à la Figure 8 ci-dessous.



Figure 8 : processus de la conception du diviseur de gaz

Postulat : à partir de maintenant et dans tout ce mémoire, les gaz étalons et moteurs seront considérés comme des gaz parfaits. Par conséquent le volume molaire est de 22,414 litres aux conditions normales de pression (101 325 Pa) et température (273,15 K). Ce postulat permet d'avoir le débit volumique égal au débit massique.

La problématique à résoudre est d'envoyer une concentration connue et stabilisée d'un gaz étalon à trois ou quatre analyseurs simultanément afin de les comparer entre eux. Pour cela, il est nécessaire de comprendre le fonctionnement de la dilution.

Le principe du diviseur repose sur la dilution de n_1 moles d'un gaz 1 dans n_2 moles d'un gaz 2. Au final il y a n_1 moles d'un gaz 1 dans l'ensemble $n_1 + n_2$ moles des gaz 1 et 2. Les débits volumiques étant proportionnels à la quantité molaire, le coefficient de dilution Z peut s'écrire sous la forme (où Q_1 est le gaz à diluer).

$$Z = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

Q_1, Q_2 : débits volumiques

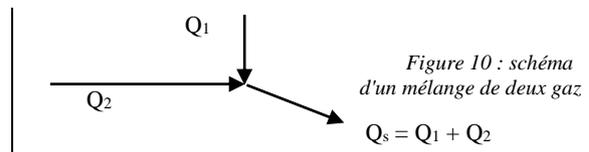


Figure 9 : relation entre les débits et le coefficient de dilution

Figure 10 : schéma d'un mélange de deux gaz
 $Q_s = Q_1 + Q_2$

Pour dimensionner le diviseur de gaz, il faut que le débit en sortie du diviseur soit supérieur de 1 à 2 litres par minute à la somme des débits d'aspiration des analyseurs. Si cette règle n'est pas respectée, les analyseurs vont aspirer l'air ambiant et la mesure sera faussée.

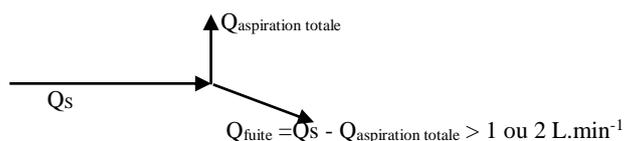


Figure 11 : règle à respecter pour le calcul du débit total du diviseur de gaz

Les débits d'aspiration de chacune des baies qui vont être utilisées sont répertoriés dans le Tableau XIII Ci-dessous.

Tableau XIII : liste des débits d'aspiration par analyseur

Analyseur	Débit d'aspiration (L.min ⁻¹)
HORIBA	12
FTIR GASMET DX ou CX	4
FTIR AVL	12
FTUV AVL	12

Nota : du moment qu'un analyseur a un débit de 12 litres par minute, il y a dilution. Exemple : si le débit du gaz à mesurer est de 1 litre par minute maximum, le coefficient de dilution est de 12 au minimum. Par conséquent les coefficients de 2,5 et 4,6 sont impossibles à réaliser dans ce cas de figure.

La réalisation du diviseur a demandé quatre RDM (Régulateur Débit Massique) pour les quatre fonctions suivantes :

- Injecter le gaz à diluer (RDM1) ;
- Réaliser une première dilution (RDM2) ;
- Réaliser une seconde dilution pour les fortes dilutions (RDM3) ;
- Injecter un gaz interférent (RDM4).

À partir de ces éléments l'élaboration générale du diviseur est présentée à la Figure 12.

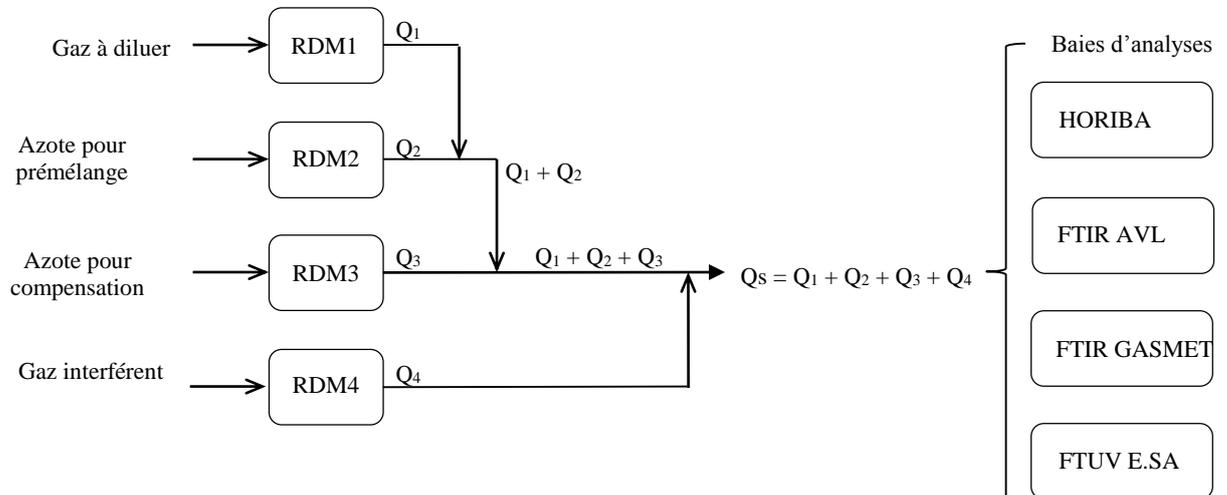


Figure 12 : synoptique du diviseur de gaz

À partir de la relation (Figure 9) et des concentrations des bouteilles étalons, j'ai pu déterminer les coefficients de dilution pour m'approcher des cibles du Tableau VI.

La colonne cible est un seuil à encadrer, j'ai donc déterminé les concentrations minimum et maximum de la façon suivante :

$$Concentration_{Mini} = \frac{Concentration_{cible}}{10}$$

$$Concentration_{Maxi} = 2 \times Concentration_{cible}$$

Équation 2 : détermination des limites cibles haute et basse

À partir de ces équations, j'ai calculé les valeurs théoriques du coefficient de dilution pour le futur diviseur de gaz.

Le Tableau XIV ci-dessous résume les informations qui me seront utiles pour la suite.

Tableau XIV : estimation des coefficients de dilution

Nom du GAZ	Cible (ppm)	Concentration Mini/Maxi (ppm)	Z _{mini} / Z _{maxi}	Concentration bouteille (ppm)
CO ₂	n/a	n/a	n/a	99,9%
C ₃ H ₈	n/a	n/a	n/a	4500 et 900
CH ₄	n/a	n/a	n/a	1000
CO	n/a	n/a	n/a	1800
CO/CO ₂	n/a	n/a	n/a	6,01% et 18%
O ₂ /CO ₂	n/a	n/a	n/a	23% et 14,99%
NO _x	n/a	n/a	n/a	915 et 4500
NH ₃	100	10/200	2,5/50	500
N ₂ O	n/a	n/a	n/a	200
NO ₂	500/1000	50/2000	2,575/103	5150
SO ₂	200	20/400	2,5/50	1000
C ₆ H ₆	100	10/200	4,6/92,3	923

Pour réaliser le diviseur de gaz, j'ai dû utiliser des débitmètres massiques présents au CERTAM. Les débits m'ont donc été imposés. Le Tableau XV ci-dessous en fait l'inventaire.



Figure 13 : débitmètre massique Bronkhorst type EL-FLOW

Tableau XV : valeurs maxi des débitmètres

Débitmètre	Gamme (L.min ⁻¹)
Bronkhorst type EL-FLOW	5
	10
	50

La construction du diviseur de gaz se compose essentiellement de débitmètres massiques thermiques dont le principe de mesure est le suivant :

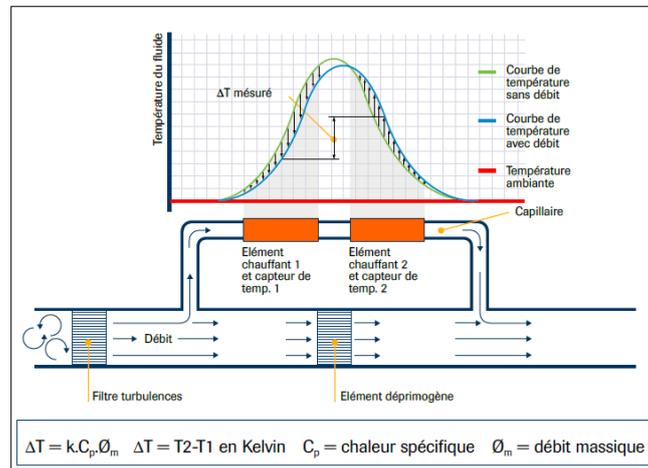


Figure 14 : schéma de principe du débitmètre massique

Une partie du flux gazeux traverse un tube capillaire en acier inoxydable pourvu de capteurs de température. Ce capillaire est chauffé et il en résulte un écart entre les températures mesurées T1, T2 et cet écart est directement proportionnel au débit massique.

$$\Delta T = k \cdot C_p \cdot \Phi_m$$

C_p : chaleur massique spécifique au gaz
 Φ_m : débit massique

Figure 15 : relation entre débit massique et écart de température

À ce niveau de l'étude, une incohérence entre l'unité utilisée par le constructeur (débit massique) et mes calculs (débit volumique) doit être levée. La résolution de ce problème passe par la documentation technique de Bronkhorst où il est noté que les débits sont donnés en Normo litre.

Le normo litre ou normo mètre cube, est une unité de mesure de quantité de gaz qui correspond au contenu d'un volume d'un mètre cube, pour un gaz se trouvant dans les conditions normales de température et de pression (0°C et 101 325 Pa).

Dans toute l'étude, j'utilise l'hypothèse que je travaille avec des gaz parfaits, alors l'utilisation de cette unité donnant un résultat à volume et température constants permet d'écrire en utilisant l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT \text{ où } V = \frac{m}{\rho} \Rightarrow m = n \cdot R \cdot \frac{T}{P} \cdot \rho \quad \left\{ \begin{array}{l} P : \text{pression (bar)} \\ V : \text{volume (m}^3\text{)} \\ n = \text{nombre de mole} \\ T : \text{température (K)} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} R = \text{constante des gaz parfaits } 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ m = \text{masse du gaz (kg)} \\ \rho = \text{masse volumique du gaz kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{array} \right.$$

Équation 3 : équation des gaz parfaits

Aux conditions normales T et P sont constants, R est la constante des gaz parfaits, ρ est constant pour un gaz donné alors la masse est proportionnelle au débit molaire qui est lui-même proportionnel au débit volumique.

$$Q_m = Q_v \cdot \left[R \cdot \frac{T}{P} \cdot \rho \right] = Q_v \cdot K \quad \left\{ \begin{array}{l} K = \text{constante pour un gaz donné} \\ Q_m = \text{débit massique (kg} \cdot \text{min}^{-1}\text{)} \\ Q_v = \text{débit volumique (m}^3 \cdot \text{min}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

Équation 4 : relation en débit massique et débit volumique aux conditions normales pour un gaz donné

Pour le reste de ce mémoire, je n'utiliserai donc que le débit volumique en litre par minute afin de simplifier la compréhension.

1) Facteur de conversion d'un gaz pur non dilué

Le débitmètre massique utilisé est calibré pour un gaz donné lors de son achat. Pour l'utiliser sur un autre gaz, il doit être retourné au fournisseur. Mais, ayant à tester dix gaz, cette solution n'est pas envisageable d'un point de vue délai et coût. J'ai donc recherché une solution pour éviter cette contrainte. La réponse consiste à utiliser un facteur de conversion qui modifiera la valeur de la consigne pour obtenir le bon débit. L'utilisation de la formule ci-dessous (Équation 5) permet de faire la correction. Le coefficient de conversion sera un paramètre du fichier des paramètres d'essais. L'annexe [7] fournit la liste des coefficients de conversion pour les principaux gaz.

$$Rdm1_C_Cor = \frac{Rdm1_C_B}{Rdm1_Coef}$$

Équation 5 : conversion de la consigne en fonction de la nature du GAZ

En utilisant cette relation, le « débitmètre mono gaz » est transformé en « débitmètre multigaz ». Les débitmètres RDM2 et RDM3 régulant que de l'azote, le facteur de conversion est toujours égal à un.

2) Facteur de conversion d'un gaz pur dilué

Le gaz étalon n'est pas un gaz considéré pur, car il est mélangé avec de l'azote pour obtenir la concentration demandée. Le mélange de ces deux gaz va modifier le facteur de conversion proportionnellement à sa concentration. Il faut donc pour chaque concentration des bouteilles étalons calculer le facteur de conversion du mélange. Pour cela, je me suis servi de la relation fournie dans la documentation technique Bronkhorst (ci-dessous).

$$\frac{1}{C_{\text{mélange}}} = \frac{V_1}{C_1} + \frac{V_2}{C_2} + \dots + \frac{V_n}{C_n} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{\text{mélange}} = \text{facteur de conversion du mélange} \\ C_n = \text{facteur de conversion de chaque gaz} \\ V_n = \text{volume propre à chaque gaz dans le mélange en \%} \end{array} \right.$$

Équation 6 : relation permettant de calculer le facteur de conversion d'un mélange complexe (documentation Bronkhorst)

Après avoir calculé le facteur de conversion du mélange pour tous les gaz, j'ai constaté que celui-ci est proche de un du fait des faibles concentrations demandées. Le Tableau XVI ci-dessous montre le résultat pour le protoxyde d'azote à 200ppm.

Tableau XVI : exemple calcul facteur de conversion du mélange N₂O dans de l'azote

	AZOTE	N ₂ O
Volume (%)	V ₁ = 99,98%	V ₂ = 0,02%
Facteur gaz pur	C ₁ = 1	C ₂ = 0,71
$\frac{\text{Volume (\%)}}{\text{Facteur gaz pur}}$	$\frac{V_1}{C_1} = 0,9998$	$\frac{V_2}{C_2} = 0,00028$

$$\frac{1}{C_{\text{mélange}}} = \frac{V_1}{C_1} + \frac{V_2}{C_2} = 1,000081$$

$$C_{\text{mélange}} = 0,99998 \text{ que j'arrondi à } 1$$

Bien que le facteur de conversion du protoxyde d'azote (N₂O) soit de 0,71, le facteur de conversion du mélange pour une concentration de 200ppm est de 1. L'utilisation d'un gaz étalon à faible concentration a l'avantage d'obtenir un coefficient de conversion du mélange proche de 1. De cette constatation, je n'ai pas pris en compte l'incertitude liée au facteur de conversion.

3) Principe du débitmètre

D'après le théorème de Bernoulli, le débit est fonction de la pression au bornes d'un organe déprimogène est de la forme :

$$Q = k * \sqrt{\Delta P}$$

$Q = \text{débit (kg.min}^{-1}\text{)}$

$k \text{ est une constante}$

$P = \text{pression (bar)}$

Équation 7 : équation de Bernoulli (relation entre débit et différence de pression)

L'équation de Bernoulli me renseigne sur l'importance d'avoir une différence de pression suffisante pour maintenir le débit.

3.1. Construction

3.1.1. Cahier des charges pour la construction du diviseur de gaz

À partir des éléments vus précédemment, j'ai pu rédiger un cahier des charges sous la forme d'une liste de matériel et des ressources qui me seront nécessaire à la réalisation du diviseur. Ce diviseur sera connecté au banc d'essais et piloté informatiquement par un logiciel métier PUMA de la société AVL qui a réalisé le banc moteur.

Tableau XVII : liste du matériel et ressource nécessaire au projet

N°	Description de la fonction
1	un boîtier pour mettre les débitmètres, alimentations, raccords, vannes, tuyauteries
2	quatre débitmètres pour réaliser les fonctions suivantes
3	régulation débit du gaz à diluer (5 L.min ⁻¹)
4	régulation débit du gaz interférent (5 L.min ⁻¹)
5	régulation débit d'azote pour pré-mélange (10 L.min ⁻¹)
6	régulation débit d'azote pour compenser l'aspiration des baies (50 L.min ⁻¹)
7	une électrovanne permettant de gérer l'alimentation de l'azote
8	des alimentations 5V, 4A et -15V, 1A pour les débitmètres
9	des borniers pour le relayage, câblage électrique interne

N°	Description de la fonction
10	deux sondes de température Pt100
11	deux capteurs de pression
12	des liaisons reliant les débitmètres aux alimentations et à l'interface PUMA
13	quatre cordons pour les sorties analogiques (consigne débitmètre)
14	quatre cordons pour les entrées analogiques (lecture de la valeur du débit)
15	un cordon pour la commande de l'électrovanne
16	la disposition d'une cellule de test moteur
17	des bouteilles de gaz étalon
18	des bouteilles d'azote pour être autonome
19	la possibilité d'utiliser le logiciel PUMA pour faire les acquisitions
20	une baie d'analyse HORIBA (déjà en place)
21	la baie d'analyse GASMET de technologie FIR (déjà en place)
22	une baie d'analyse AVL de technologie FTIR
23	la création des voies analogiques et digitales spécifiques à mon application
24	la création d'un masque pour créer les paramètres d'essais
25	la création d'un masque d'interface entre PUMA et le diviseur de gaz
26	une formation minimum pour utilisation PUMA en toute autonomie

3.1.2. Élaboration d'un schéma P&ID (Piping and Instrumentation Diagram)

À partir du synoptique (Figure 12), j'ai dessiné le P&ID (disponible à l'annexe [8]) afin de lancer la construction.

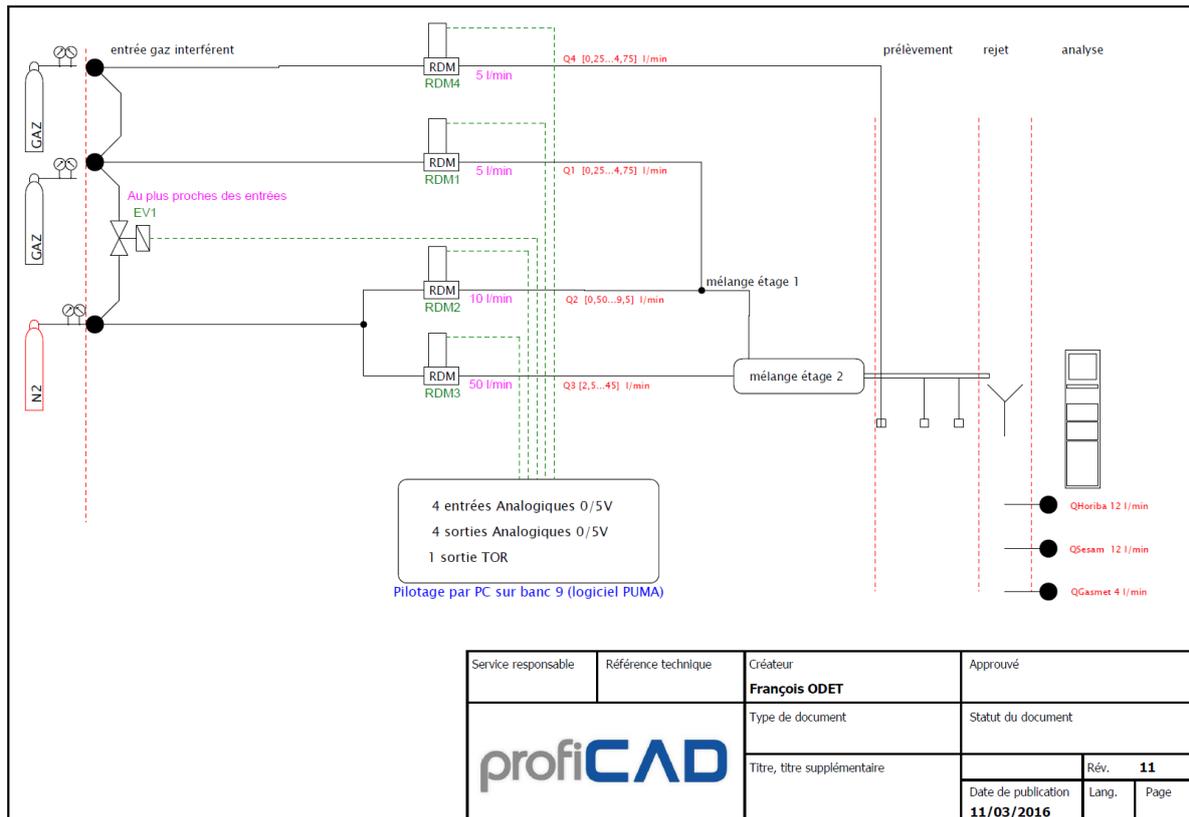


Figure 16 : schéma du diviseur de gaz – Cf. annexe [8]

Toute la réalisation de ce diviseur de gaz a été confiée à Hervé TOCQUEVILLE qui est technicien de montage au CERTAM pour l'instrumentation des moteurs pour les essais sur les bancs de test. Ci-après les vues du diviseur réalisé avec les principaux éléments identifiés.

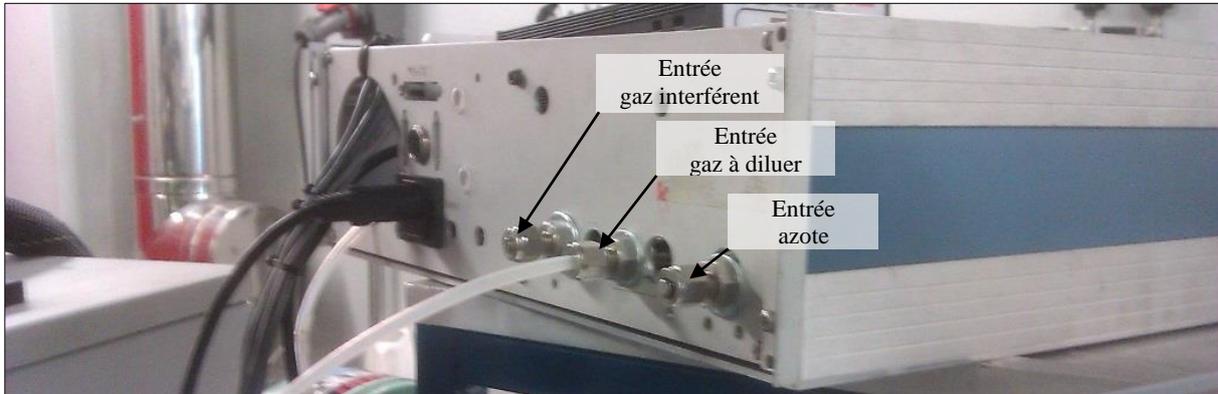


Figure 17 : face arrière du diviseur de gaz pour les raccordements

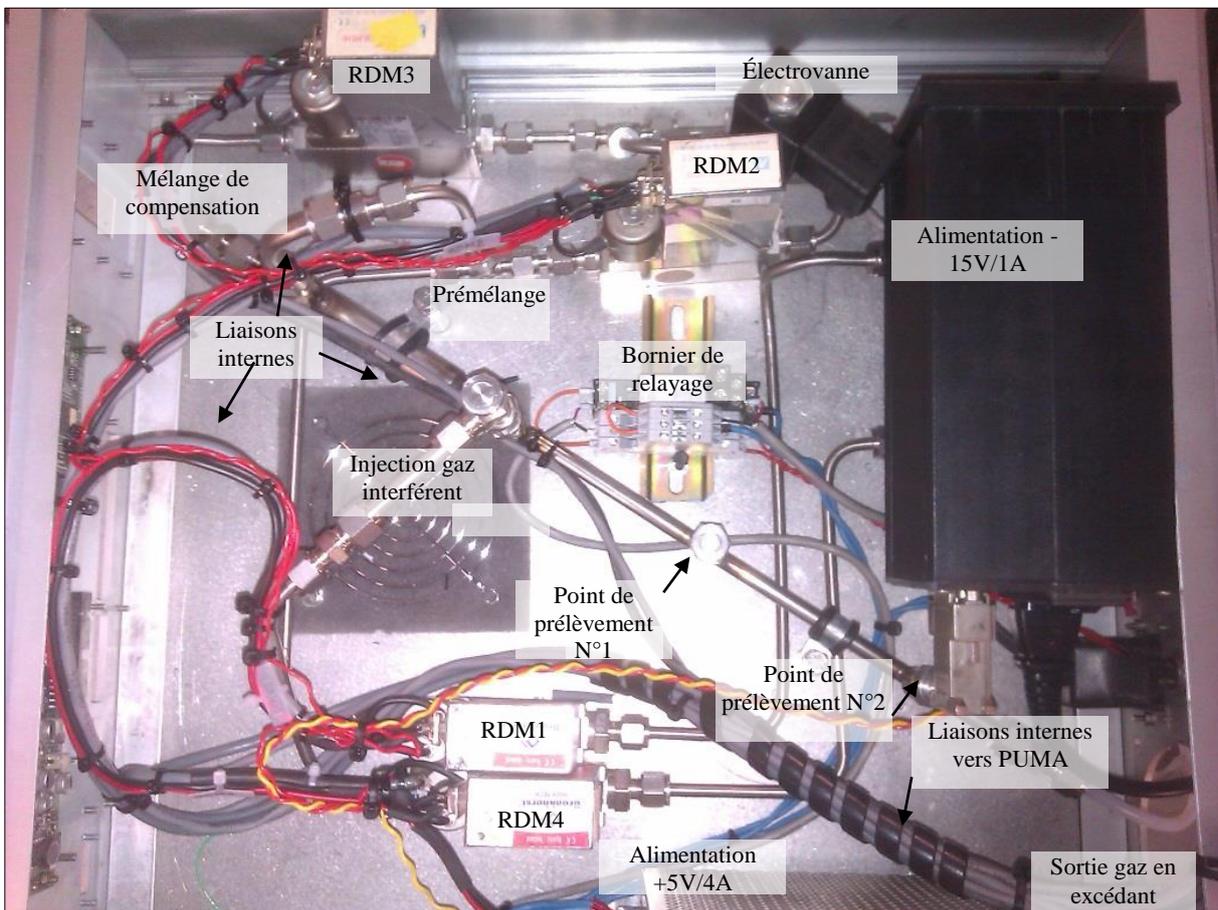


Figure 18 : vue intérieure du diviseur de gaz

3.2. Qualification

3.2.1. Qualification d'Installation du diviseur de gaz (QI)

Avant d'utiliser le diviseur de gaz, j'ai d'abord procédé à sa qualification.

Cette étape consiste à vérifier que le matériel a été monté conformément au plan de construction, le Tableau XVIII ci-dessous reprend les principaux points vérifiés

Tableau XVIII : principaux points vérifiés en QI

Phase de test	Point vérifié	Résultat	Commentaire / action
QI	débitmètres au bon endroit	conforme	n/a
QI	raccordement entre débitmètres	conforme	n/a
QI	raccordement façade arrière	conforme	n/a
QI	identifications	non conforme	identifications faites
QI	liaisons diviseur vers console PUMA	conforme	n/a
QI	commande électrovanne	conforme	n/a

Le résultat de la qualification d'installation étant satisfaisant, il est possible de passer à l'étape suivante qui est la qualification opérationnelle.

3.2.2. Qualification Opérationnelle du diviseur de gaz (QO)

La deuxième étape du processus de qualification et de vérifier les fonctionnalités dynamiques du diviseur de gaz. Cette étape porte le nom de qualification opérationnelle « QO ». Pour le diviseur de gaz, les vérifications suivantes ont été réalisées :

Tableau XIX : liste des principaux points de qualification vérifiés

Phase de test	Point vérifié	Résultat	Commentaire / action
QO	Mise sous tension	Non conforme	Manque du -15V pour les débitmètres
QI	Ajout alimentation -15 V et test	Conforme	n/a
QO	Pilotage de l'électrovanne	Non Conforme	Mauvais numéro de borne fourni pour le raccordement à la baie PUMA

Phase de test	Point vérifié	Résultat	Commentaire / action
QI	Modification n° borne et test	Conforme	n/a
QO	Mise sous tension des sorties analogiques et vérification de 0V pour une consigne à sa valeur MINI	Conforme	Connecteurs non raccordés aux débitmètres pour ce test
QO	Vérification du 5V pour une consigne à sa valeur MAXI	Conforme	n/a
QO	Raccordement de la sortie analogique à l'entrée analogique	Non conforme	Mesure du débit égal au double de la consigne : erreur du coefficient de conversion. entre le 0/5 V et les valeurs de pleine échelle 5 l/min, 10 l/min
QI	Modification paramètres et test	Conforme	n/a
QO	Vérification que l'interface IHM pilote les bons débitmètres	Conforme	n/a

Le résultat de la qualification opérationnelle étant satisfaisant, il est possible de passer à l'étape suivante qui est la validation du processus.

3.3. Caractérisation

Pour utiliser ce diviseur de gaz, il est nécessaire de déterminer son intervalle de confiance (IC), celui-ci est déterminé en tenant compte de toutes les incertitudes mesures. J'ai répertorié les trois sources d'incertitude suivantes :

- Incertitude liée au gaz étalon ;
- Incertitude liée au RDM Bronkhorst ;
- Incertitude liée au coefficient de conversion des RDM Bronkhorst.

3.3.1. Incertitude liée au gaz étalon

Le Tableau XX ci-dessous récapitule les incertitudes de mesure des gaz étalons utilisés. Les tolérances sont issues du certificat d'analyse joint aux bouteilles de gaz étalons).

Tableau XX : incertitude sur les gaz utilisés

Nom de l'élément	Concentration et incertitude (certificats d'analyse fournisseur)
CO ₂	15 ±0,1%
C ₃ H ₈	900 ±4,5ppm

Nom de l'élément	Concentration et incertitude (certificats d'analyse fournisseur)
CH ₄	1000 ±5ppm
NO _x	915 ±9,15ppm
CO	1800 ±9ppm
NH ₃	500 ±5ppm
N ₂ O	205,6 ±4,1ppm
NO ₂	5150 ±150ppm
SO ₂	1000 ±50ppm
C ₆ H ₆	923 ±46ppm

L'incertitude sur les gaz étant variable, cette donnée sera donc à saisir lors du départ d'un cycle.

3.3.2. Incertitude liée au RDM Bronkhorst

La documentation technique de Bronkhorst (Cf. annexe [9]) donne la spécification suivante pour le calcul de l'incertitude :

$$\text{Incertitude de mesure} = (\pm 0,5\% \text{ de la mesure}) + (\pm 0,1\% \text{ de la pleine échelle})$$

Équation 8 : incertitude des débitmètres Bronkhorst

- L'incertitude sur la mesure sera un calcul en temps réel à l'aide de formules paramétrées dans le logiciel PUMA ;
- l'incertitude sur la pleine échelle (PE) est fixe et dépend du débitmètre utilisé, les valeurs calculées sont répertoriées dans le Tableau XXI ci-dessous.

Tableau XXI : incertitude sur la pleine échelle des débitmètres utilisés

débitmètre	pleine échelle (L.min ⁻¹)	Incertitude (L.min ⁻¹)
RDM1	5	0,005
RDM2	10	0,01
RDM3	50	0,05
RDM4	5	0,005

3.3.3. Incertitude liée au coefficient de conversion des RDM Bronkhorst

La relation entre le signal de sortie et le débit massique est donnée par la formule suivante :

$$V_{signal} = K \cdot C_p \cdot \Phi_m = K \cdot C_p \cdot \rho \cdot \Phi_v$$

$\left\{ \begin{array}{l} V_{signal} = \text{signal de sortie} \\ K = \text{constante} \\ \rho = \text{masse volumique du gaz aux conditions normales} \\ C_p = \text{chaleur spécifique} \\ \Phi_m = \text{débit massique} \\ \Phi_v = \text{débit volumique} \end{array} \right.$

Équation 9 : relation entre signal et débit massique (documentation technique Bronkhorst)

Dès que la valeur de la chaleur spécifique où la masse volumique du gaz change, le signal est modifié. Il convient donc de corriger la valeur du débit massique par le coefficient suivant :

$$K = \frac{C_{p1} \cdot \rho_1}{C_{p2} \cdot \rho_2}$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{indice 1} = \text{conditions d'étalonnage précédentes} \\ \text{indice 2} = \text{nouvelles conditions d'étalonnage} \end{array} \right.$

Équation 10 : coefficient de conversion (documentation technique Bronkhorst)

L'utilisation d'un coefficient de conversion différent de 1 génère une incertitude supplémentaire, le Tableau XXII ci-dessous tirée de la documentation technique de Bronkhorst disponible à l'annexe [9] donne les corrections à apporter.

Tableau XXII : erreur liée au coefficient de conversion suivant documentation technique Bronkhorst

L'erreur générée par le facteur de conversion peut être estimé à :		
Si le facteur de conversion	> 1	2% x facteur de conversion
	< 1	2% / facteur de conversion

3.3.4. Incertitude générale

L'incertitude générale sur la concentration des paliers est déterminée à partir de l'équation du facteur de dilution (Équation 11 ci-dessous). Le débitmètre RDM4 est utilisé uniquement pour la configuration avec un gaz interférent, dans le calcul de l'incertitude générale $Q_4 = 0$.

$$[GAZ_{dilué}] = \frac{[GAZ_{avant dilution}]}{Z}$$

$\left\{ \text{Avec } Z = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{Q_1} \right.$

Équation 11 : formules générales pour calculer la concentration après dilution

À partir de ces équations, j'ai déterminé la relation entre le coefficient de dilution et les débits de chaque RDM. L'expression spécifique au montage est présentée ci-après.

$$[GAZ_{dilué}] = [GAZ_{avant dilution}] \times \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2 + Q_3}$$

Équation 12 : formule spécifique au montage intégrant les débits qui servent à la dilution

À partir de l'Équation 12, j'ai utilisé la méthode des dérivées logarithmiques pour déterminer l'incertitude relative (Équation 13).

$$\frac{\Delta[GAZ_{dilué}]}{[GAZ_{dilué}]} = \left\{ \frac{\Delta[GAZ_{avant dilution}]}{[GAZ_{avant dilution}]} \right\} + \left\{ \frac{\Delta Q_1}{Q_1} \right\} + \left\{ \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \right\}$$

Équation 13 : formule de calcul de l'incertitude relative sur la concentration du gaz après dilution

De cette formule j'ai constaté les points suivants :

- en admettant que l'incertitude sur les débits soit faible, voire nulle, l'incertitude sur le gaz dilué sera au minimum celle du gaz étalon (l'incertitude du gaz est fourni par le certificat fournisseur (modèle à l'annexe [10]) ;
- l'incertitude générale augmente avec le nombre de débitmètres utilisé ;
- le terme ΔQ_1 est présent deux fois, ce qui signifie que l'incertitude dépend de la précision du débitmètre Q_1 , pour réduire son effet il faudra de préférence utiliser de faible débit pour le gaz étalon à diluer.

À partir de l'Équation 11 et en prenant les valeurs extrêmes pour le coefficient de dilution, j'ai déterminé l'erreur relative de mon diviseur de gaz.

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \left\{ \frac{\Delta Q_1}{Q_1} \right\} + \left\{ \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_2 + \Delta Q_3}{Q_1 + Q_2 + Q_3} \right\}$$

Équation 14 : formule de calcul de l'incertitude relative du coefficient de dilution

Cette équation correspond au second membre de l'Équation 13. Le tableau ci-dessous donne un exemple de l'erreur relative obtenue dans chaque extrémité du coefficient de dilution.

Tableau XXIII : calcul des erreurs relatives liées au diviseur de gaz

	Q_1	ΔQ_1	Q_2	ΔQ_2	Q_3	ΔQ_3	Z	$\frac{\Delta Z}{Z}$
Dilution mini	1,05	0,01025	3,1	0,0255	2,5	0,0625	6,3	2,4%
Dilution maxi	0,25	0,00625	9,1	0,0555	47,5	0,2875	227,4	3,2%

L'incertitude relative m'a permis de calculer les valeurs des limites haute et basse dans lesquelles le résultat de mesure sera accepté. Les relations utilisées sont les suivantes :

$$[GAZ_{dilué}]_{limite\ haute} = [GAZ_{dilué}] + k * \Delta[GAZ_{dilué}]$$

$$[GAZ_{dilué}]_{limite\ basse} = [GAZ_{dilué}] - k * \Delta[GAZ_{dilué}]$$

Équation 15 : calcul des limites haute et basse de la concentration du gaz dilué

Dans ces équations apparaît le terme « k ». Ce terme correspond au coefficient d'élargissement métrologique. Il sert à déterminer l'intervalle de confiance (IC) à un niveau de confiance « p ». Ci-après les valeurs du niveau de confiance correspondant à la valeur du coefficient d'élargissement « k ».

Tableau XXIV : liste des valeurs possibles pour le coefficient d'élargissement k

Valeur du coefficient d'élargissement	Niveau de confiance p
k = 1	68%
k = 2	95%
k = 3	99%

Pour l'étude et en accord avec le CERTAM, la valeur du coefficient d'élargissement choisi est k = 3. De cette manière, si un résultat se trouve au-delà des limites haute et basse l'erreur de refuser un résultat bon (erreur de type I) sur un test bilatéral est de 0,5% au lieu de 2,5% dans le cas où k = 2.

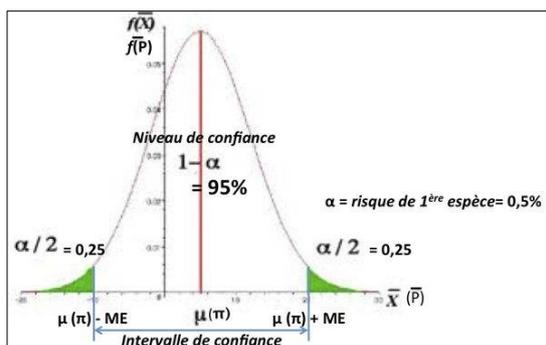
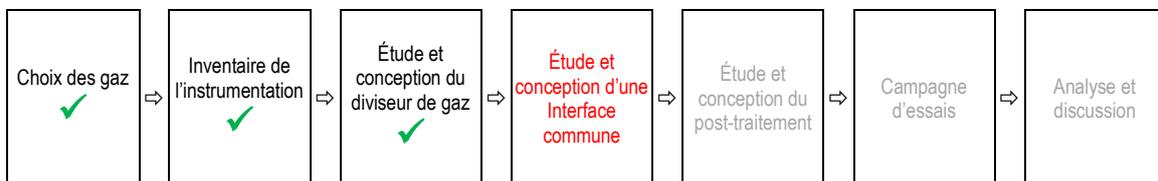


Figure 19 : illustration de l'intervalle de confiance pour k=2

source: <http://www.ilovestatistics.be/inference/intervalle-confiance.html> (16/06/2016)

3.4. Conclusion

La troisième étape a défini la conception, construction et qualification du diviseur de gaz. Une estimation de l'incertitude de mesure du dispositif clôture ce paragraphe. J'ai estimé à 200 au minimum le nombre d'essais. L'inter-comparaison des baies d'analyse interdit toutes différences dans le déroulement des essais, il faut donc une répétabilité accrue que seule l'automatisation peut donner. Par conséquent, j'ai créé une interface informatique pour automatiser le pilotage, l'étape suivante présente cette étude.



4. INTERFACE COMMUNE AUX ANALYSEURS

Afin de faire une intercomparaison des baies d'analyse, je dois envoyer une valeur de concentration connue à l'aide du diviseur de gaz présenté au chapitre précédent, c'est-à-dire, générer des signaux de consigne proportionnels aux concentrations. Pour réaliser cette opération, j'ai dû faire le choix entre deux méthodes :

- L'utilisation de quatre boîtiers de commande manuelle ;
- l'utilisation du logiciel PUMA pour automatiser les essais.



Figure 20 : boîtier de commande manuel des débitmètres (FM2000)

L'utilisation d'un boîtier de commande manuelle entraîne de modifier les quatre seuils en suivant une table préétablie. Cette méthode ne permet pas d'optimiser la consommation de gaz, ni la répétabilité de la consigne. J'ai donc opté pour la création d'une interface informatique permettant d'automatiser les opérations.

4.1. Conception

Pour faire fonctionner le diviseur de gaz de façon automatique, j'ai demandé à un expert de la programmation PUMA de me réaliser l'interface homme-machine (IHM) qui puisse correspondre à mes attentes. La Figure 21 décrit cette interface (copie en annexe [11]).

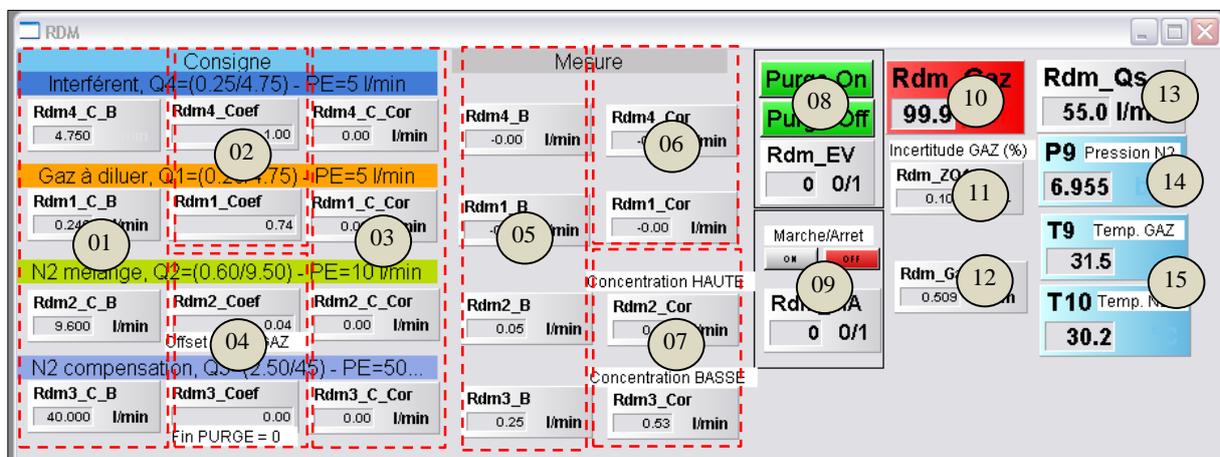


Figure 21 : interface IHM du diviseur de gaz

Les fonctionnalités de l'interface sont répertoriées dans le Tableau XXV où les numéros correspondent à ceux de la Figure 21.

Tableau XXV : liste des fonctionnalités de l'interface du diviseur de gaz

N°	Description de la fonction	Mode de marche
01	Consigne des débits de chaque débitmètre	Automatique
02	Coefficient de correction lié à la nature du gaz utilisé	Automatique
03	Consigne des débits de chaque débitmètre corrigé	Automatique
04	RDM2_coef : champ permettant de corriger un décalage du zéro	Automatique
05	RDM3_coef : champ utilisé comme déclencheur pour valider efficacité de la purge	Manuel
06	Valeurs lues du débit des gaz Q ₁ et Q ₄ par le débitmètre	Automatique
07	Incertitude (limites haute et basse à $\pm 3\sigma$) de la concentration du gaz dilué	Automatique
08	Commande de l'électrovanne (EV) d'alimentation en azote	Automatique
	Commande utilisée dans un programme pour autoriser l'enregistrement	Manuel
09	Commande marche/arrêt générale de l'interface	Automatique
10	Valeur de la concentration de l'étalon avant dilution	Automatique
11	Valeur du coefficient de dilution	Automatique
12	Valeur de la concentration du gaz en sortie du diviseur	Automatique
13	Valeur du débit total en sortie du diviseur de gaz	Automatique
14	Capteur de pression de l'azote	Automatique
15	Optionnel : possibilité de mesurer deux températures (gaz, ambiance...)	Automatique

Après paramétrage du logiciel PUMA, l'acquisition des données est automatisée. Tout au long des cycles d'essais il est possible de suivre en temps réel l'évolution de quatre signaux à l'aide d'un enregistreur.

Cette fonctionnalité est importante afin de surveiller la dérive de paramètres critiques comme la pression en azote et débit de sortie. La Figure 22 ci-dessous donne un exemple de l'enregistreur (copie disponible à l'annexe [12]).

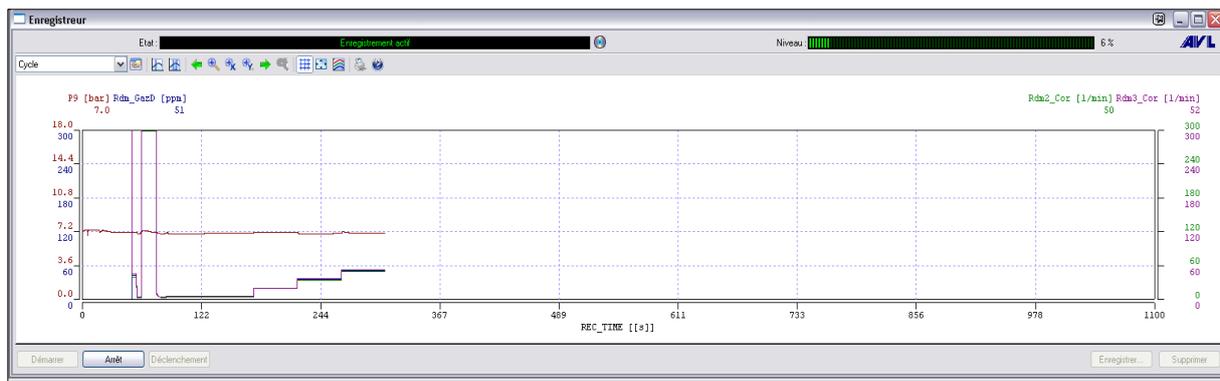


Figure 22 : exemple de la surveillance de la pression en azote lors d'un enregistreur PUMA

4.1.1. Interface PUMA

L'interface IHM, l'enregistreur font partie de l'environnement PUMA⁵ constituant le poste de commande. J'ai identifié les principales fenêtres qui m'ont été utiles pour ces essais La Figure 23 ci-dessous montre l'organisation des écrans (copie disponible en annexe [13]).



Figure 23 : interface opérateur PUMA

⁵ PUMA est un logiciel de gestion d'essais moteur sur banc, communément utilisé le monde de l'automobile.

Les fonctionnalités sont décrites dans le Tableau XXVI ci-dessous.

Tableau XXVI : description de l'interface opérateur PUMA

ID	Description
1	Cycle utilisé avec les paramètres d'essais
2	Déroulement des étapes des paramètres d'essais
3	Fenêtre de commande du système de ventilation
4	Interface Homme Machine (IHM)
5	Report des mesures de la baie FTIR AVL
6	Report des mesures de la baie HORIBA
7	Enregistreur temps réel

4.1.2. Interface GASMET

La baie d'analyse GASMET est un équipement portable et indépendant des baies HORIBA et AVL. Cette baie d'analyse ne communique pas avec le logiciel PUMA. C'est un ordinateur dédié qui fait l'acquisition des données de cette FTIR. La synchronisation au lancement de l'essai se fait manuellement (copie d'écran disponible à l'annexe [14]).

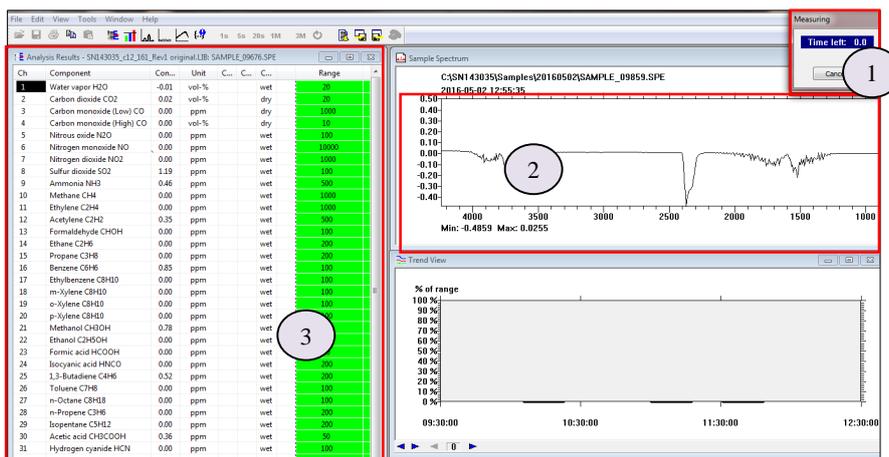


Figure 24 : interface de commande de la FTIR GASMET DX

L'interface utilisateur est simple par rapport au poste de commande du logiciel PUMA, la description des fenêtres principales est répertoriée dans le Tableau XXVII ci-dessous.

Tableau XXVII : description logicielle CALMET de la FTIR GASMET

ID	Description
1	Cycle en cours d'enregistrement
2	Spectre de l'échantillon en cours d'analyse
3	Résultat de la concentration des éléments analysés

4.1.3. Conception du fichier des paramètres d'essais

C'est dans ce fichier où seront saisis les paramètres permettant de réaliser la dilution désirée. En plus des valeurs de consigne, ce fichier comporte les informations de durée des paliers. Il m'a été nécessaire de réaliser autant de fichiers des paramètres d'essais que de gaz à tester, car la valeur des consignes va dépendre du facteur de conversion.

1) Description du signal de commande

Le signal est composé de neuf paliers montants, d'un palier « sommet » et de neuf paliers descendant.

- L'utilisation d'un signal symétrique permet de prendre en compte un effet d'hystérésis.
- La décomposition du signal en dix seuils de concentration permet de tester le plus grand nombre de gammes des analyseurs ;
- Le passage en dix paliers permet aussi de réduire le temps d'ouverture des vannes de régulation des débitmètres d'un palier à un autre ;
- La durée des paliers a été déterminée en tenant du temps minimal nécessaire à la stabilisation du débit en sortie du régulateur (~ 3 secondes). Une fois que le débit est stabilisé la durée est calculée pour avoir au minimum 21 points de mesure par la baie GASMET DX (la baie GASMET fait en moyenne une acquisition toutes les 2 secondes) ce qui donne une durée de 42 secondes. La somme des deux durées donne un temps total de 45 secondes.

La durée du palier est optimisée pour économiser la consommation de gaz dans un but économique d'une part et afin d'avoir la possibilité d'exécuter plusieurs fois le même essai.

2) Impulsion de synchronisation

Le pilotage automatique par le logiciel PUMA, commande les baies HORIBA, FTIR AVL SESAM, FTUV E.SA, la baie FTIR GASMET sera commandée manuellement, ce qui va entraîner un décalage lié à l'intervention humaine.

De même, les lignes chauffées permettant d'alimenter les baies d'analyse ont toutes une longueur différente, il va alors se produire des retards d'où une désynchronisation des signaux après acquisition des données.

Pour résoudre ce problème, j'ai ajouté un signal facile à distinguer lors du post-traitement, ce signal porte le nom de « impulsion de synchronisation » sur la Figure 25 ci-après.

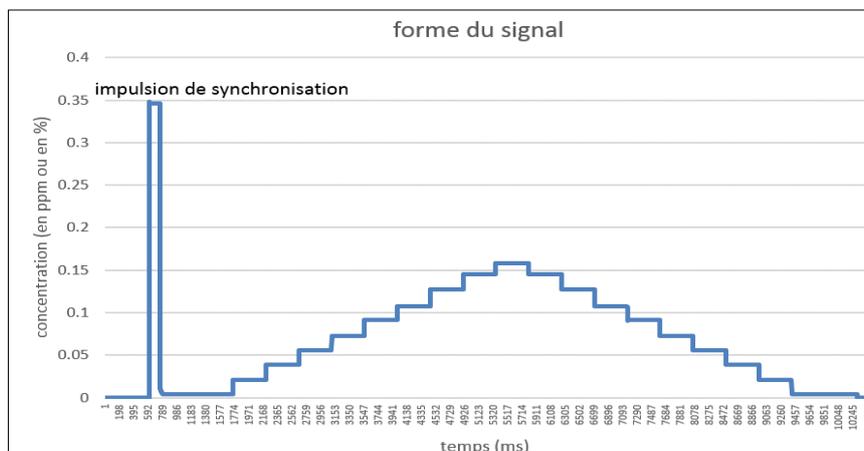


Figure 25 : forme du signal à créer

3) Valeurs de concentration de chaque palier

Pour finaliser le fichier des paramètres d'essais, il faut déterminer les coefficients de dilution et par conséquent les consignes de débit pour chaque débitmètre ainsi que la durée des paliers pour que le signal ait la forme de marches montante et descendante.

4.2. Validation de la régulation de débit

4.2.1. Seuil de déclenchement des débitmètres

Lors des premiers essais pour vérifier le bon fonctionnement des débitmètres, un programme de caractérisation a été réalisé.

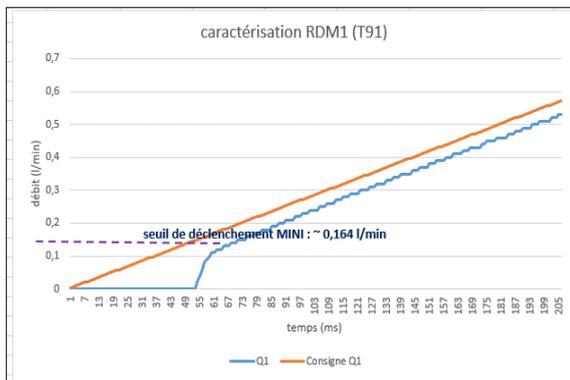


Figure 26 : caractérisation du débitmètre RDM1

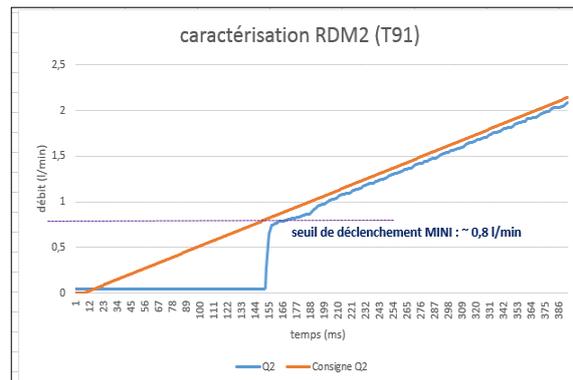


Figure 27 : caractérisation du débitmètre RDM2

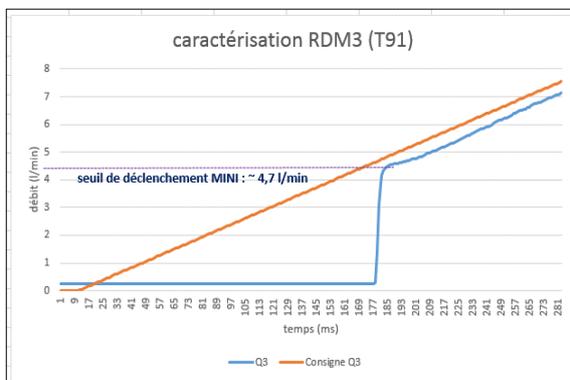


Figure 28 : caractérisation du débitmètre RDM3

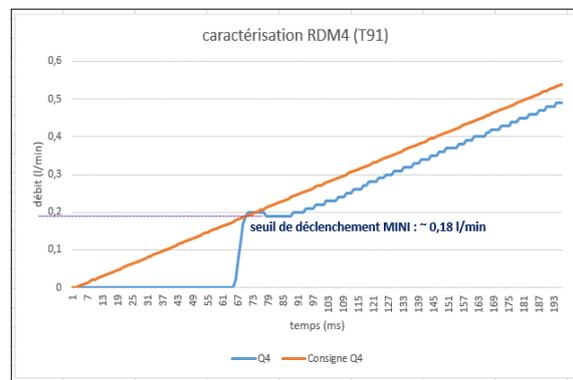


Figure 29 : caractérisation du débitmètre RDM4

Ces essais montrent que les débitmètres utilisés ne se déclenchent pas en dessous d'un seuil minimum de consigne. Il faut par conséquent tenir compte de ce point dans le fichier des paramètres d'essais.

Le tableau ci-dessous répertorie les seuils de déclenchement de chacun des débitmètres.

Tableau XXIX : comparaison entre seuil de déclenchement réel et consigne mini calculée

Référence du débitmètre	Pleine échelle du débit mètre (L.min ⁻¹)	Seuil de déclenchement (L.min ⁻¹)	consigne mini calculée (L.min ⁻¹)	conclusion
RDM1	5	0,16	0,25	conforme
RDM2	10	0,8	1,1	conforme
RDM3	50	4,7	2,5	conforme
RDM4	5	0,18	n/a	n/a

4.2.2. Consigne maximale du débit total d'azote du diviseur de gaz

Lors des essais de caractérisation, un autre problème est apparu. La consigne du débitmètre RDM3 ne parvenait plus à suivre la consigne demandée pour un débit proche de 47,5 litres par minute.

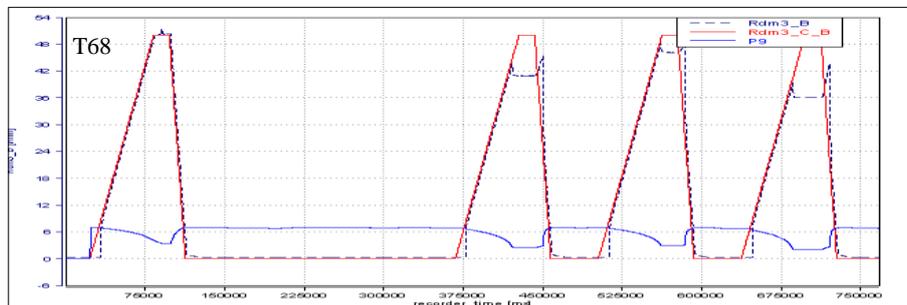


Figure 30 : évolution du débit Q_3 et P_9 sans tenir compte du débit maxi d'azote

Pour déterminer la cause, j'ai ajouté la mesure de pression d'azote en sortie de la bouteille (P9) et créé un fichier avec des paramètres d'essais spécifiques. Ce programme fait varier la consigne de chaque diviseur par une rampe de zéro à la consigne maxi.

L'enregistrement (Figure 30) montre que la pression chute lorsque la somme des débits dépasse 60 litres par minute. Cette chute de pression est déclenchée lorsque les trois débitmètres RDM1, RDM2, RDM3 ont leur consigne au maximum et que le débitmètre RDM3 dépasse 45 litres par minute.

La Figure 31 montre l'enregistrement avec la correction prise en compte. Cette nouvelle contrainte est à prendre en compte pour déterminer les coefficients de dilution.

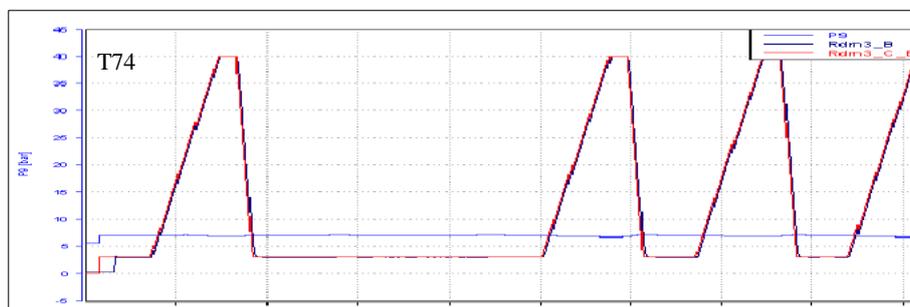


Figure 31 : évolution du débit Q_3 et P_9 en tenant compte que le débit maxi d'azote soit inférieur à 60 litres par minutes

4.2.3. Pression d'alimentation minimale d'alimentation en azote

Afin d'assurer un bon fonctionnement des débitmètres, il ne faut pas avoir une pression d'alimentation d'azote inférieure à 4 bars. Ce point n'étant pas automatisé, il sera nécessaire de faire l'acquisition de la pression afin qu'elle soit surveillée tout au long de l'enregistrement. Après avoir vérifié le fonctionnement entre valeur de consigne et valeur de débit lue, j'ai dû valider l'enchaînement des taches d'un cycle. Pour cet essai, j'ai utilisé du CO_2 pur à 99,9%. Le choix d'utiliser ce gaz m'a permis de vérifier la bonne conversion de consigne liée au facteur de conversion qui est de 0,74.

4.2.4. Offset entre consigne et valeur réelle du débit

Sur les graphiques correspondant à la caractérisation des débitmètres, il est apparu la présence d'un offset entre la consigne et la valeur de sortie. Le Tableau XXIX ci-dessous répertorie les offsets pour chaque débitmètre que j'ai intégré lors de l'élaboration des formules faisant le lien entre les paramètres d'essais et l'IHM.

Tableau XXX : valeur de l'offset constaté lors de la caractérisation des débitmètres

Référence du débitmètre	Consigne ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Valeur en sortie « offset » ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)
RDM1	0	0,04
RDM2	0	0,05
RDM3	0	0,25
RDM4	0	0,05

4.2.5. Cycle d'essais de validation du processus

Pour valider l'automatisation du processus, j'ai créé un cycle de validation (Figure 32).

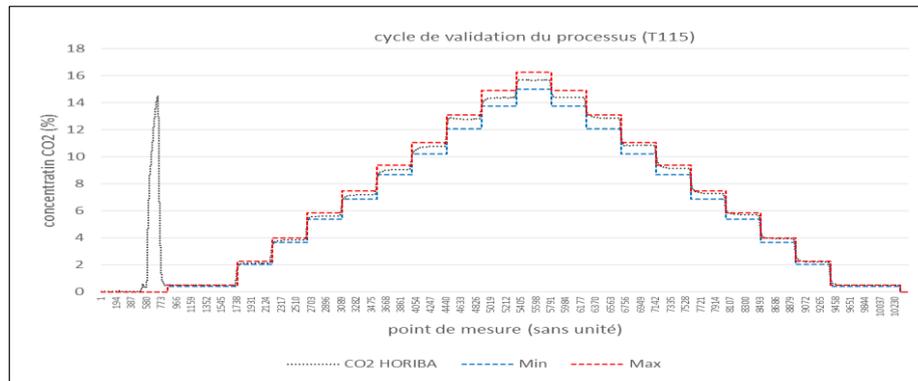


Figure 32 : cycle de validation processus

Le Tableau XXXI ci-dessous liste les points validés pendant cette phase de test qui a nécessité 115 essais sur une durée d'un mois.

Tableau XXXI : liste des principaux points testés pour la validation du processus

Phase de test	Point vérifié	Résultat	Commentaire / action
Validation processus	Évolution de la consigne par rapport au fichier des paramètres d'essais	conforme	n/a
Validation processus	Formule tenant compte du facteur de conversion du CO ₂	conforme	n/a
Validation processus	Relations permettant de placer les consignes du fichier des paramètres d'essais dans l'interface IHM	conforme	n/a
Validation processus	Envoi de la consigne au débitmètre	conforme	n/a
Validation processus	Lecture de la valeur réelle du débit	conforme	n/a
Validation processus	Mise en marche et arrêt automatique des baies de mesure	conforme	n/a
Validation processus	Mise en marche automatique de l'enregistrement	conforme	n/a
Validation processus	Enregistrement en temps réel du cycle	conforme	n/a
Validation processus	Présence des voies d'enregistrement	non conforme	Ajout des voies pour les températures et pressions
Validation processus	Ajout des voies températures et pressions	conforme	Correction du point précédent

Phase de test	Point vérifié	Résultat	Commentaire / action
Validation processus	Enregistrement des données sur la base de données PUMA de l'ordinateur	conforme	n/a
Validation processus	Validité de la saisie pour la concentration avant dilution et l'incertitude du gaz	conforme	n/a
Validation processus	Calcul et la représentation graphique des limites haute et basse de la concentration du gaz après dilution	conforme	n/a
Validation processus	Récupération des données pour le post-traitement	conforme	n/a

4.2.6. Formules entre le fichier des paramètres d'essais et l'interface IHM

La communication entre le fichier des paramètres d'essais et l'interface IHM se fait à l'aide d'un ensemble de formules (annexe [15]). La prise en compte des toutes ces contraintes m'a permis de réaliser les deux cycles d'essais ci-dessous.

- Le cycle d'essais « TEST_FOT_RDM_A », correspond aux essais avec paliers de concentration ;
- Le cycle d'essais « TEST_FOT_RDM_B », correspond aux essais avec l'ajout d'un interférent.

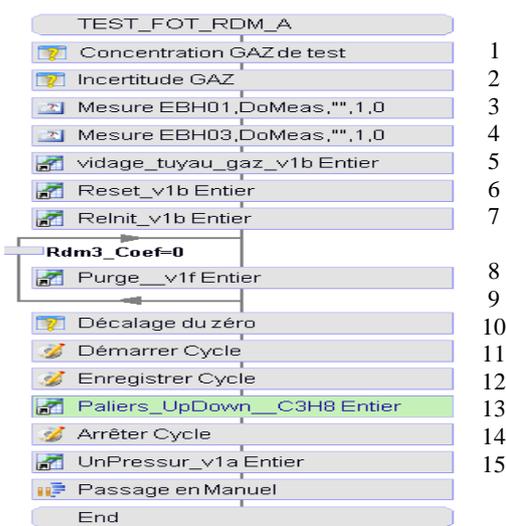


Figure 33 : cycle pour essais avec des paliers

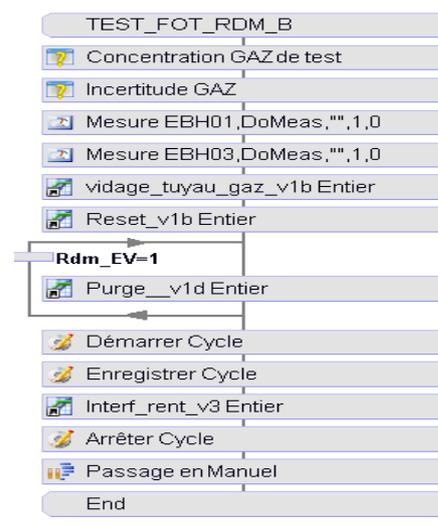


Figure 34 : cycle pour essais avec interférent

Le Tableau XXXII ci-dessous donne la définition de chacune des étapes utilisées dans le cycle d'essais avec paliers (Figure 33).

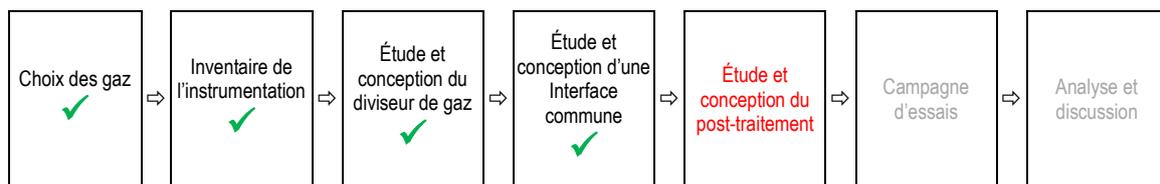
Tableau XXXII : liste des étapes du cycle avec paliers

étape	Nom de l'étape	fonctionnalité
01	Concentration GAZ de test	Saisie de la concentration du gaz étalon avant dilution
02	Incertitude GAZ	Saisie de l'incertitude de la concentration gaz étalon
03	Mesure EBH01, DoMeas ,**,1,0	Mise en mesure de la baie HORIBA
04	Mesure EBH03, DoMeas ,**,1,0	Mise en mesure de la baie FTIR AVL
05	Vidage tuyau_gaz	Purge du gaz précédent
06	Reset	Remise à zéro de tous les paramètres de l'IHM
07	Réinit	Paramétrage de l'IHM pour démarrage nouveau cycle
08	Purge (passage manuel)	Passage uniquement azote pour vérifier absence du gaz précédent
09	Décalage du zéro	Possibilité la valeur résiduelle du gaz à mesurer avant son injection
10	Démarrage cycle	Préparation de l'enregistreur
11	Enregistrer cycle	Lancement de l'acquisition des données
12	Palier_xxx	Nom de la table des paramètres d'essais
13	Arrêter cycle	Arrêt de l'acquisition des données
14	Unpressur	Décompression gaz dans le tuyau d'alimentation (sécurité)
15	Passage manuel	Permet de reprendre la main

4.3. Conclusion

La quatrième étape a été consacrée à la création d'une interface commune aux analyseurs afin d'envoyer une concentration connue de gaz répartie en dix paliers. L'automatisation permet d'optimiser la consommation de gaz et de s'assurer de la répétabilité de tous les essais. Une validation du fonctionnement de l'automatisation a permis de s'assurer de la communication entre le diviseur de gaz et la programmation informatique. L'acquisition des données par les baies HORIBA et AVL se font à une fréquence de 10 Hz (soit 10 données pour 1 seconde).

Le cycle de comparaison par palier à une durée de 900 secondes, le fichier va comporter au minimum 9000 lignes. Les colonnes de ce fichier récapitule en plus de la concentration mesurée les données techniques (consignes, temps, pression, etc.), le fichier final va contenir plus de 100 000 données pour le plus petit et contenir plus de 2 millions de données pour les plus gros. Il est évident qu'un traitement manuel n'est pas envisageable, alors l'étape suivante va se concentrer sur le traitement informatique des données.



5. OUTIL DE POST TRAITEMENT DES DONNÉES

La Figure 42 ci-dessous représente un synoptique du processus et les liens entre chaque équipement. La console (Figure 37) comprend les convertisseurs analogiques-numériques (CAN) et les convertisseurs numériques-analogiques (CNA) permettant de communiquer entre le diviseur de gaz et le logiciel PUMA.

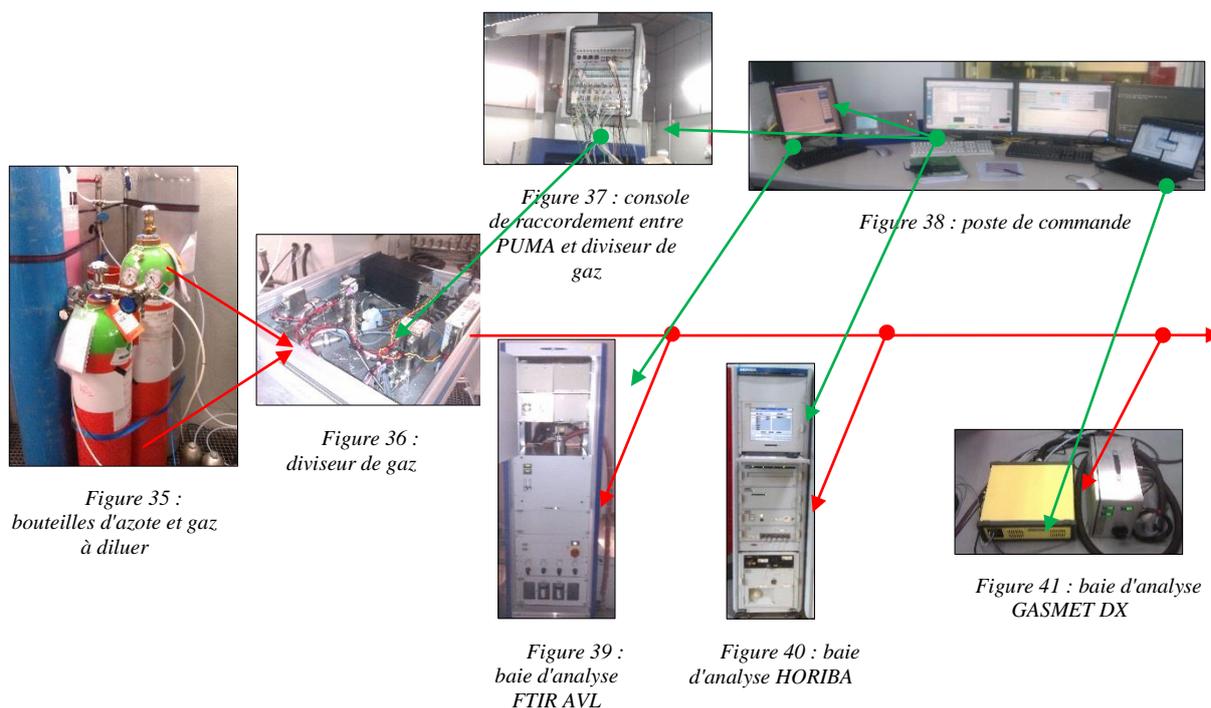


Figure 42 : vue du processus (rouge = réseau gaz, vert = communication informatique)

À la fin d'un cycle d'essais, les données sont récupérées sous la forme d'un fichier texte (format CSV) qui est exploitable par Excel. Le synoptique ci-dessous présente la méthode que j'ai mis en place pour le traitement des données.

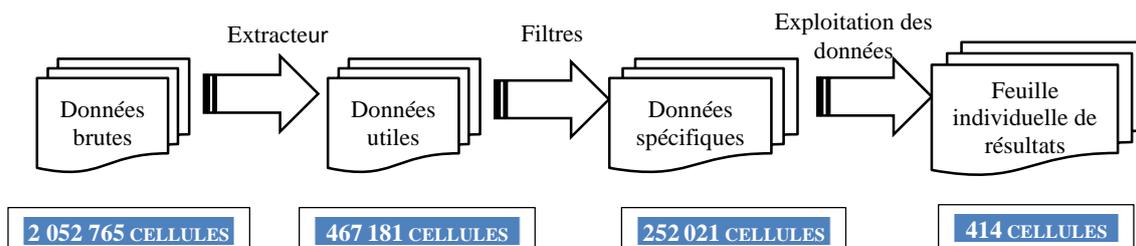


Figure 43 : synoptique général du post-traitement (basée sur le fichier du test 36B)

5.1. Extracteur

D'un essai à un autre, les données ne sont pas toujours à la même place. Ce qui nécessite d'aller chercher l'information parmi 145 colonnes ce qui prend du temps et peut être la cause d'erreurs, par contre le nom des colonnes ne change jamais.

Le rôle de l'extracteur est de créer une feuille Excel comprenant sur sa première ligne uniquement le nom des voies à utiliser. Les données seront extraites à l'aide de la fonction Excel « RECHERCHEH ». La Figure 44 ci-dessous donne un exemple des données après extraction.

1	COU_c_M	CH4HU	CO2	CODIES
2	Nm	ppm	%	ppm
3	RECHERCHEH(B\$1;datas_brutes_;\$A3;FAUX)			
4	0	2	0,07	5
5	0	2	0,07	5
6	0	2	0,07	5
7	0	2	0,07	5
8	0	2	0,07	5
9	0	2	0,07	5
10	0	2	0,07	5

Figure 44 : aperçu de la fiche « extracteur »

5.2. Filtres

5.2.1. Le premier filtrage,

va supprimer le pic de synchronisation. Les Figure 45, Figure 46, Figure 47 montrent son fonctionnement. Sur le signal brut (Figure 45), le pic de synchronisation doit être supprimé pour ne garder que les paliers de concentration.

Pour réaliser cette opération un signal ayant la forme d'un échelon (courbe en pointillé bleue sur la Figure 46) va être multiplié point à point au signal brut. La caractéristique de l'échelon est d'avoir une valeur « zéro » pour toutes les parties du signal devant être supprimées et la valeur « un » pour les parties du signal devant être gardé.

Le résultat est donné sur la Figure 47 où l'on retrouve le signal sans le pic de synchronisation.
(Nota : les figures ci-après sont disponibles aux annexes [16], [17], [18]).

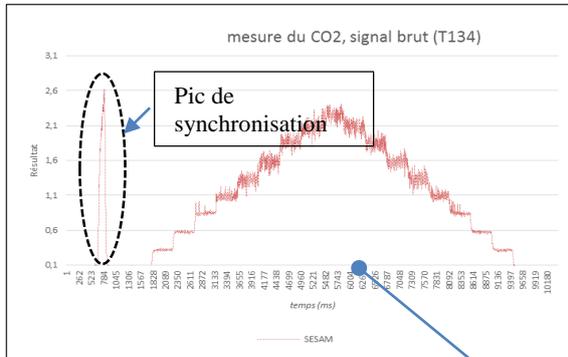


Figure 45 : signal brut – annexe [16]

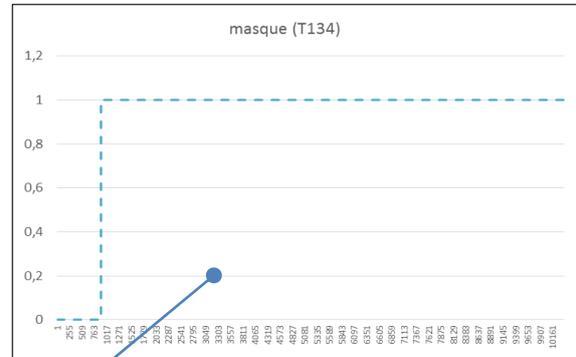


Figure 46 : premier filtrage – annexe [17]

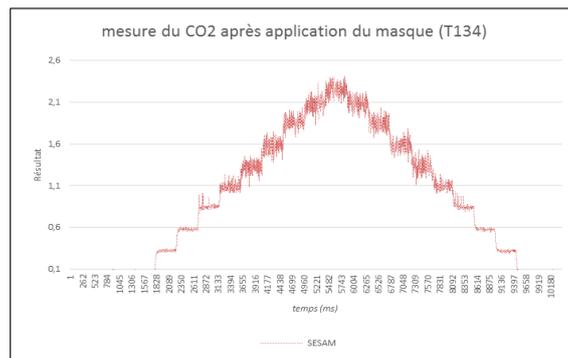


Figure 47 : signal après application du premier filtrage – annexe [18]

5.2.2. Le second filtrage,

va isoler des parties précises à analyser et supprimer les zones de transition liées aux fronts montants. Les Figure 48 et Figure 49 montrent son fonctionnement. Les figures sont disponibles aux annexes [19], [20].

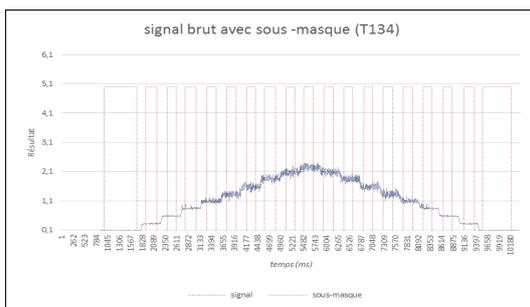


Figure 48 : signal et masque du second filtrage – annexe [19]

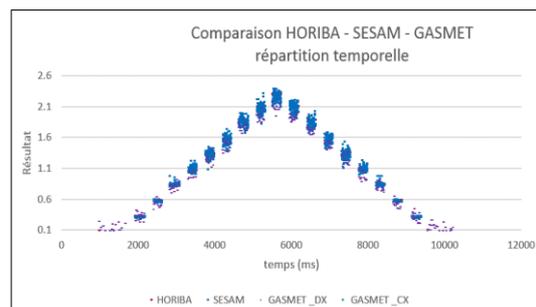


Figure 49 : signal avec après second filtrage – annexe [20]

L'utilité de ce filtre est de ne pas perturber le calcul de la moyenne par des points appartenant au front montant du signal. La Figure 50 ci-dessous illustre l'impact entre un signal filtré et non filtré dans la détermination de la moyenne (copie d'écran disponible à l'annexe [21]).

- Dans le premier cas (courbe bleue) où le front montant n'est pas supprimé, la moyenne est mathématiquement abaissée ;
- Dans le second cas (courbe rouge) où le front montant est supprimé la moyenne est centrée entre les minimum et maximum du signal.
-

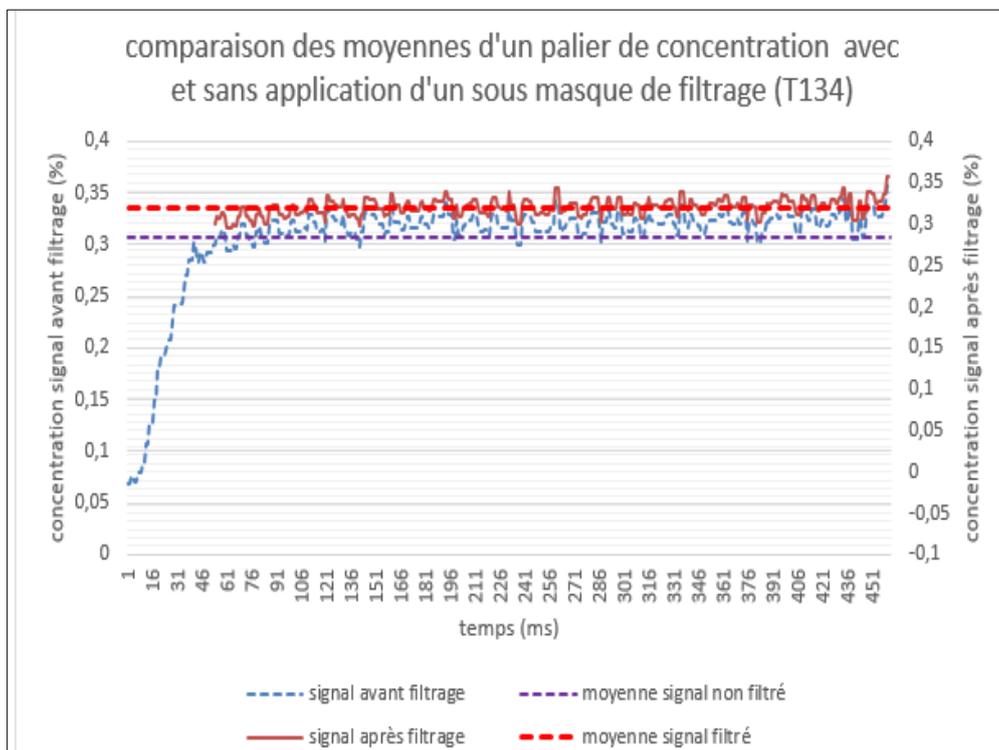


Figure 50 : différence du calcul de moyenne entre un signal filtré et non filtré – annexe [21]

5.3. Exploitation des données

L'exploitation des données va consister à calculer les moyennes, écarts type et tous autres données que l'on souhaite comparer créant ainsi une fiche individuelle de résultats (FIR).

Le format des FIR sera différent en fonction des données à analyser, le Tableau XXXIII ci-après résume les différentes FIR créées dans cette étude.

Tableau XXXIII : liste des différents post-traitements créés lors de cette étude

FIR	Nom du fichier « template »
Intercomparaison 3 baies sur gaz étalon	TESTxxx PST3baies _paliers GAZ _[C].xls
Intercomparaison 3 baies sur gaz étalon avec un interférent	TESTxxx PST3baies _Interf. GAZ1 par _GAZxxx.xls
Intercomparaison 3 baies sur gaz étalon du temps de montée	TESTxxx PST3baies _Tps montée _GAZxxx.xls
Intercomparaison 4 baies sur gaz étalon un interférent	TESTxxx PST4baies _Interf. GAZ1 par _GAZxxx.xls
Intercomparaison 4 baies sur gaz étalon du temps de montée	TESTxxx PST4baies _Tps montée _GAZxxx.xls
Intercomparaison 4 baies sur gaz étalon	TESTxxx PST4baies _paliers GAZ _[C].xls
Intercomparaison 3 baies sur gaz moteur	TESTxxx PST _NEDC _GAZxxx.xls

Nota : La page suivante donne un exemple détaillé d'une FIR.

5.3.1. Exemple d'une feuille individuelle de résultat (FIR N° 134)

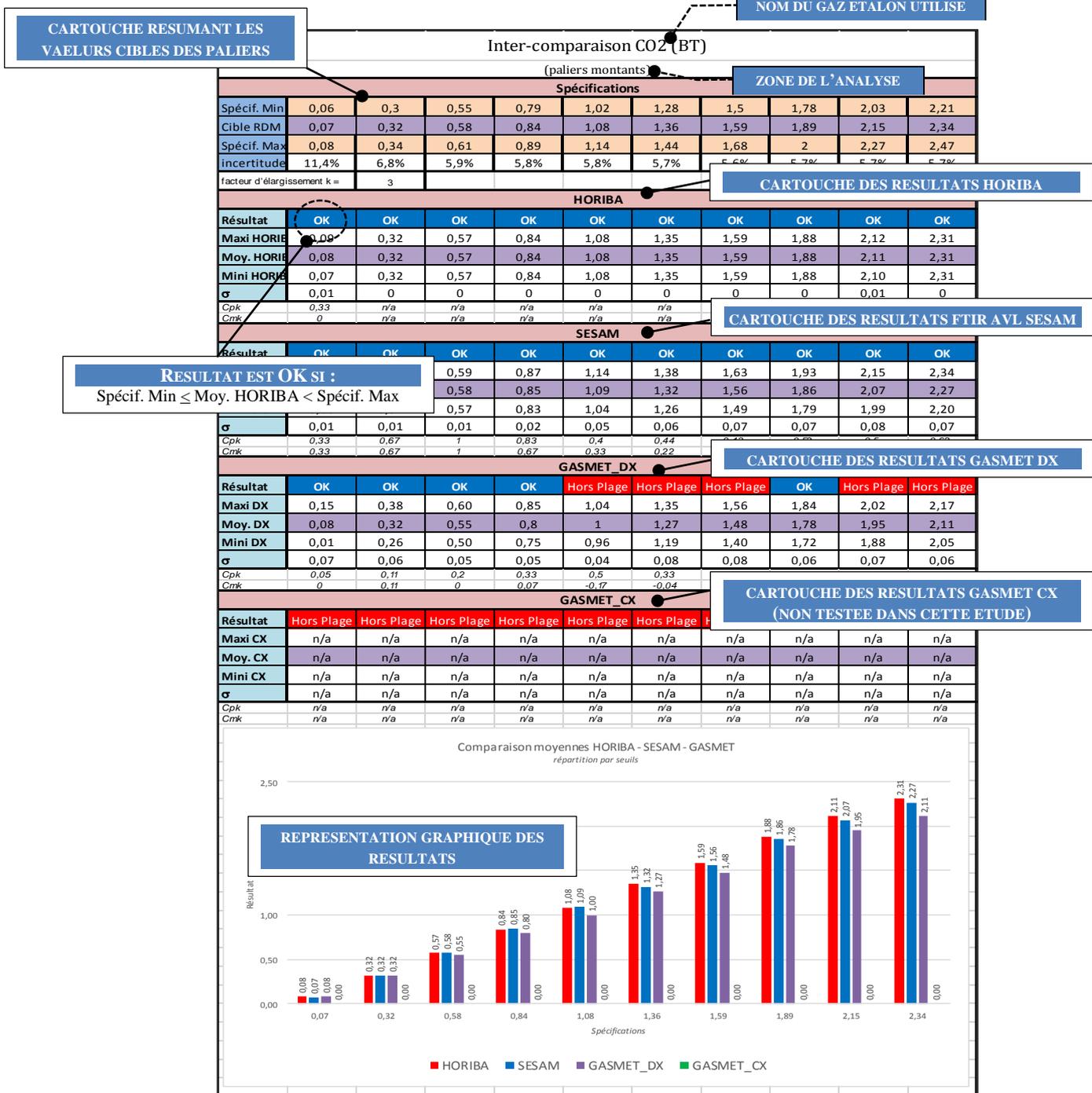


Figure 51 : exemple d'une FIR (feuille individuelle de résultat) - l'annexe [22]

L'ensemble des essais ayant généré 300 FIR, j'ai concaténé les résultats dans un fichier de synthèse qui sert de rapport final. Celui-ci se compose d'un fichier Excel avec un onglet par

baie d'analyse. Chaque onglet comporte quatre résumés. Le Tableau XXXIV ci-dessous résume la composition du rapport final.

Tableau XXXIV : organisation du rapport final

Rapport final (nom des onglets)	Description (contenu des onglets)
HORIBA	Comparaison paliers
FTIR AVL	Temps de montée
GASMET DX	Influence gaz interférent – observations suite aux essais
FTUV E.SA	Influence gaz interférent – comparaison à la théorie

5.4. Points vérifiés

5.4.1. Vérification métrologique

Pour réaliser cette étape, j'ai utilisé une bouteille de CO₂ à 99,9%±0,1% et la baie HORIBA en tant que référence. Cette vérification a permis d'aller jusqu'à la feuille individuelle de résultats validant ainsi le processus dans son ensemble. Le schéma de la Figure 52 ci-dessous décrit le processus dans sa globalité.



Figure 52 : description du processus à valider

Le cycle envoyé pour la validation du processus est une succession de paliers montant et descendant. Le post-traitement fera la moyenne de chaque palier présent dans la partie montante, la moyenne de chaque palier présent dans la partie descendante, la moyenne par paliers montant et descendant.

Toutes ces moyennes seront comparées aux valeurs théoriques attendues (spécifications). Les spécifications sont déterminées à partir de la concentration initiale avec les incertitudes de mesure fournissant un intervalle de confiance à 99,9%.

Le processus est validé si :

- la moyenne de chacun des paliers montants est dans les spécifications ;
- la moyenne de chacun des paliers descendants est dans les spécifications ;
- la moyenne des paliers montant et descendant est dans les spécifications.

Cette validation a été faite dans les conditions de raccordement qui correspondront à la campagne de mesure afin de prendre en considération l'ensemble des débits et perturbations éventuelles générées par les baies d'analyse. Le CO₂ n'étant pas un gaz toxique, cette phase de validation a servi aussi de « formation » pour :

- l'organisation du poste de commande, l'utilisation du logiciel PUMA ;
- la fixation des bouteilles de gaz, l'identification de celles-ci, la présence de l'outillage adéquat pour le changement de celles-ci, corriger les erreurs de manipulation qui pourraient être fatales avec des gaz dangereux ;



Figure 53 : fixation et identification des bouteilles

- le raccordement des gaz en excédant vers l'extracteur des gaz d'échappement, la configuration de la ventilation du local pour que celle-ci ne s'arrête pas dès que la température mini de la pièce est atteinte ;

La Figure 54 ci-dessous montre l'organisation du poste de commande des baies HORIBA, AVL SESAM, GASMET DX et l'interface PUMA.



Figure 54 : poste de commande

5.4.2. Chambre de tranquillisation

Lors de cette validation, la mesure du CO₂ avait une instabilité cyclique. Après investigation, l'hypothèse émise était d'avoir une perturbation liée au fonctionnement alternatif des pompes d'aspiration d'une ou de toutes les baies.

Pour vérifier ce point et éventuellement résoudre ce problème, j'ai conçu et fait réaliser une chambre en inox d'un volume de un litre.



Figure 55 : chambre avant soudage des éléments

J'ai placé cette chambre entre la sortie du diviseur de gaz et les points de prélèvement des baies HORIBA et FTIR AVL comme indiqué sur les figures Figure 56 et Figure 57.

Ce volume de gaz contenu dans le cylindre a fonctionné comme une chambre tampon et a lissé le débit, réduisant ainsi les variations liées à l'aspiration alternative des pompes.



Figure 56 : chambre de sortie montée entre analyseurs et diviseur



Figure 57 : détail du point de prélèvement

5.5. Résultats de la vérification métrologique

Pour vérifier *l'exactitude* du diviseur, il faut que les points soient centrés par rapport aux limites mini et maxi (justesse) et faiblement dispersés (fidélité).

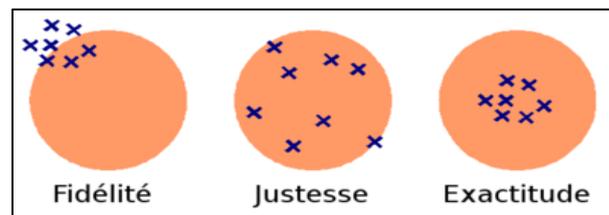


Figure 58 : Représentation symbolique de la fidélité, la justesse et l'exactitude

$$\text{exactitude} = \text{fidélité} + \text{justesse}$$

Équation 16 : définition de l'exactitude d'un dispositif métrologique de mesure

L'essai 134 ci-dessous montre l'un des résultats obtenu à l'issue de cette validation. Les critères retenus pour valider métrologiquement mon diviseur de gaz sont la fidélité, la justesse et l'exactitude.

Le graphique ci-dessous représente les trois groupes de moyennes calculés par le post-traitement de l'essai 134 (disponible à l'annexe [23]).

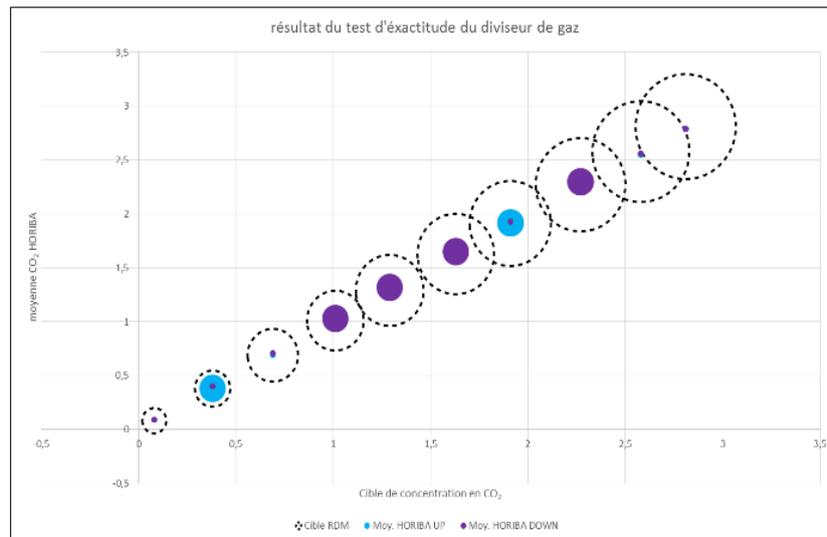


Figure 59 : positionnement des mesures par rapport aux spécifications

- les ronds en pointillés correspondent à la cible dont l'étendue est le diamètre du cercle pour un coefficient d'élargissement de trois ($k=3$) ;
- les ronds bleus correspondent aux moyennes calculées à partir des paliers montant de la baie HORIBA et le diamètre des cercles correspond à l'étendue des mesures (soit deux écarts types) ;
- les ronds violets correspondent aux moyennes calculées à partir des paliers descendants de la baie HORIBA et le diamètre des cercles correspond à l'étendue (soit deux écarts types) ;

L'observation de la Figure 59 montre l'exactitude de mon diviseur de gaz. Les points sont au centre des spécifications (justesse) et l'étendue ne dépasse pas celle des spécifications (fidélité). Pour compléter la vérification métrologique, j'ai regardé les trois erreurs suivantes (Source : <http://btscira.perso.sfr.fr/page1/page24/page24.html>, consulté le 19 juillet 2016) :

Les principales erreurs à prendre en compte lors des vérifications métrologiques sont répertoriées ci-dessous :

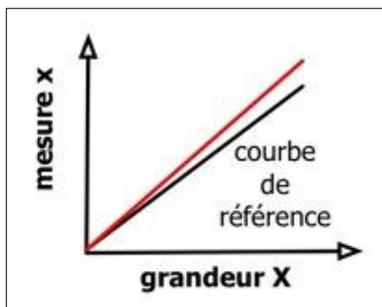


Figure 60 : erreur de gain

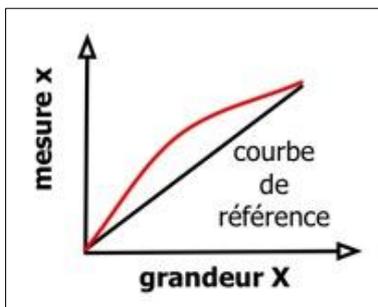


Figure 61 : erreur de linéarité

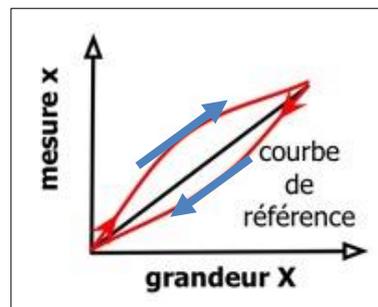


Figure 62 : erreur d'hystérésis

Pour vérifier l'erreur de linéarité, j'ai calculé les moyennes de chacun des paliers de concentration montant et descendant afin de déterminer les coefficients de corrélation.

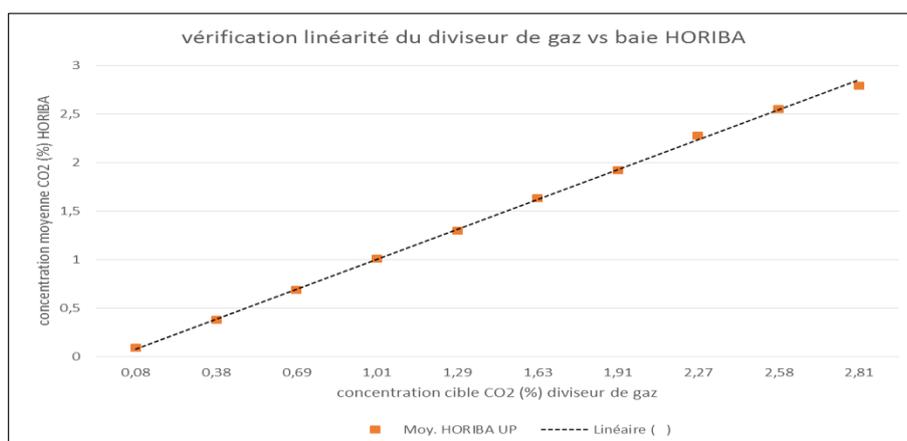


Figure 63 : positionnement des moyennes des paliers montants par rapport à la droite de référence

Le Tableau XXXV ci-dessous permet d'estimer les trois erreurs de linéarité :

Tableau XXXV : résultat de la corrélation pour vérifier la linéarité du diviseur de gaz

	Cible RDM	Moy. HORIBA UP	Moy. HORIBA DOWN
Cible RDM	1		
Moy. HORIBA UP	(1) 0,99992	1	
Moy. HORIBA DOWN	(2) 0,99986	(3) 0,99996	1

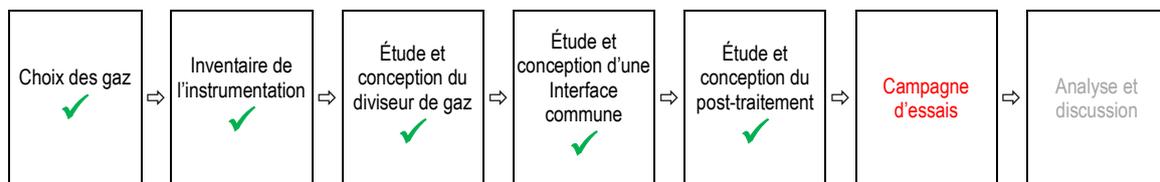
Analyse des résultats :

- la corrélation entre les paliers montants (1) et la cible est de 0,99992 ;
- la corrélation entre les paliers descendants (2) et la cible est de 0,99986 ;
- la corrélation entre les paliers montants et descendants (3) et la cible est de 0,99996.

Les deux premiers résultats montrent qu'il n'y a pas d'écartement des mesures par rapport à la référence, ce qui confirme l'absence de l'erreur de gain. Ces résultats montrent en même temps la linéarité entre valeurs mesurées et mesurande. Le troisième résultat montre l'absence d'hystérésis lié à mon dispositif.

5.6. Conclusion

Dans la cinquième partie, j'ai dans un premier temps expliqué l'automatisation du post-traitement des données, puis dans un second temps réalisé la validation métrologique du processus. Au vu de l'ensemble des résultats décrit dans ce chapitre, mon diviseur de gaz est validé pour la campagne d'essais.



6. CAMPAGNE D'ESSAIS SUR GAZ ÉTALON

Dans ce chapitre, les différentes configurations que j'ai dû mettre en place pour réaliser l'intercomparaison de trois puis de quatre baies d'analyse seront expliqués tout comme la configuration permettant d'injecter un second gaz dit « interférent ».

6.1. Utilisation d'un seul gaz étalon

La première étape est d'envoyer simultanément à trois puis à quatre baies, via le diviseur de gaz, une concentration calibrée d'un gaz étalon. Les deux paragraphes suivants présentent les configurations à réaliser.

6.1.1. Intercomparaison de 3 baies d'analyse

La première série des essais a concerné des gaz mesurables par la baie HORIBA et a servi de référence pour la comparaison des deux autres baies FTIR avant de passer des gaz non réglementés comme le benzène et par conséquent non mesurable par la baie HORIBA. Cependant, afin de ne pas déséquilibrer l'ensemble, la baie HORIBA n'a pas été déconnectée de la campagne de tests.

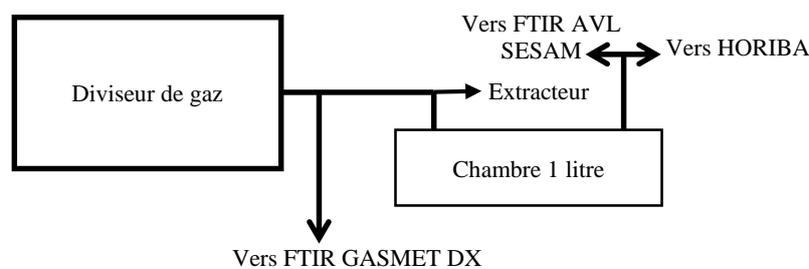


Figure 64 : configuration du diviseur de gaz pour 3 baies d'analyse

6.1.2. Intercomparaison de 4 baies d'analyse

Pour compléter l'étude, j'ai ajouté la baie d'analyse FTUV E.SA pour faire une intercomparaison de l'ammoniac et NO_x. Cette campagne d'essais a nécessité de modifier la configuration matérielle suivant le schéma ci-dessous (Figure 65).

Les principaux points pris en compte sont :

- un point de prélèvement supplémentaire ;
- la modification du fichier des paramètres d'essais pour tenir compte du débit supplémentaire d'aspiration de la baie (~ 12 litres par minute supplémentaire).

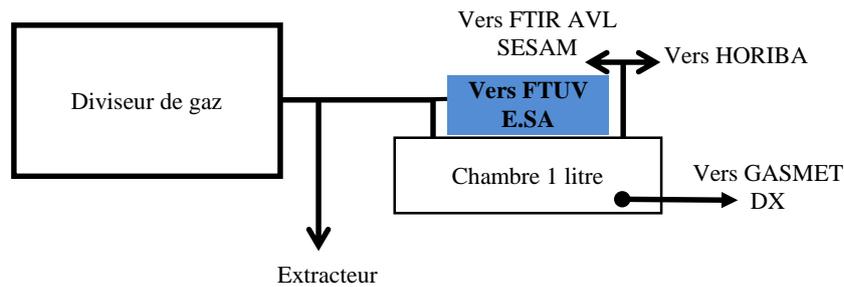


Figure 65 : configuration du diviseur de gaz pour ajouter la 4^e baie d'analyse FTUV E.SA

Le point de prélèvement de la baie FTUV a été mis en lieu et place de la sortie vers l'extracteur des gaz. Ce choix a été guidé par la difficulté de réaliser des mesures avec l'ammoniac en limitant au maximum les angles droits générés par les coudes. C'est pour cette raison que le prélèvement de l'échantillon a été positionné en sortie du diviseur de gaz.

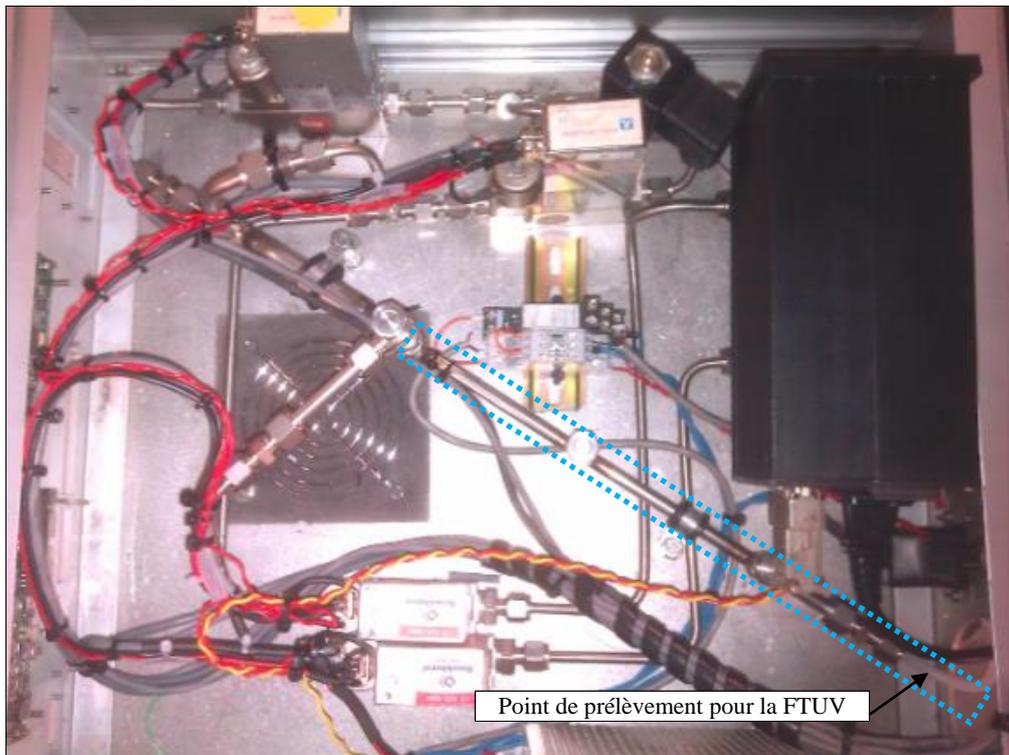


Figure 66 : position du point de prélèvement pour la baie FTUV

6.2. Utilisation de deux gaz étalons en mélange homogène

L'objectif de cette série d'essais est de savoir si la chaîne d'acquisition peut être perturbée par un autre gaz ; cela concerne principalement la technologie FTIR. Pour réaliser cet essai, j'ai créé un cycle et un fichier des paramètres d'essais spécifique, dont les caractéristiques sont :

- Injection d'un palier fixe du gaz que l'on souhaite mesurer ;
- Injection d'une rampe montante et descendante d'un gaz « interférent ».

La Figure 67 ci-dessous résume les fonctionnalités à réaliser.

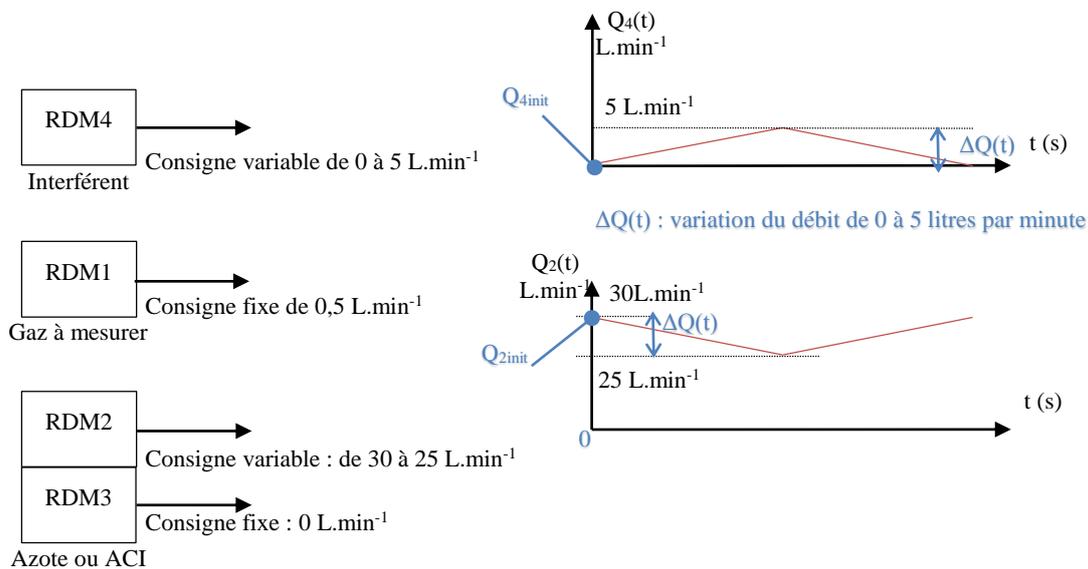


Figure 67 : synoptique pour ajout d'un interférent

Le gaz interférent va être injecté à l'aide du débitmètre RDM4. Le fichier des paramètres d'essais tient compte de l'ajout de ce gaz qui doit être compensé afin que le coefficient de dilution soit constant tout au long de l'essai, sa valeur est :

$$Z = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}{Q_1}$$

Équation 17 : coefficient de dilution de la configuration

Cette équation peut se simplifier car :

- $Q_3 = 0$;
- $Q_4 = Q_{4init} + \Delta Q(t)$;
- $Q_2 = Q_{2init} - \Delta Q(t)$.

$$Z = \frac{Q_{4_init} + Q_{2_init} + Q_1}{Q_1}$$

Équation 18 : détermination du coefficient de dilution du système

Avec $Q_{2init} = 30 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_{4init} = 0 \text{ L.min}^{-1}$, $Q_1 = 0,5 \text{ L.min}^{-1}$, l'application numérique donne un coefficient de dilution constant de 61.

Tableau XXXVI : principaux paramètres du fichier des paramètres d'essais pour l'ajout d'un interférent

No	Name	Step Length	ADV_Rdm1 _C_B	ADV_Rdm2 _C_B	ADV_Rdm3 _C_B	ADR_Rdm3 _C_B	ADV_Rdm4 _C_B	ADR_Rdm4 _C_B
1	Initialisation	3	0.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0
2	Prépa. Mélange	90	0.5	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0
3	Interf. UP	120	0.5	0.0	25.0	120.0	5.0	120.0
4	interf. DOWN	120	0.5	0.0	30.0	120.0	0.0	120.0
5	Reset	3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Dans cette configuration, la difficulté rencontrée est le temps d'établissement du débitmètre RDM3 pour atteindre 30 litres par minute. J'ai donc prévu une préparation du mélange avant l'injection de l'interférent d'un temps supérieur à une minute. Cette préparation servira aussi au signal de référence en absence d'interférent dans les analyseurs.

6.3. Matrice de traçabilité

Pour faire le lien entre les FIR, le rapport final, les données brutes et les fichiers informatiques, j'ai codifié tous les essais par un numéro chronologique de la forme Txxx.

Cette codification m'a permis de créer un fichier de suivi 'log' dont un extrait est disponible à l'annexe [24] et répertorie les informations suivantes :

Tableau XXXVII : configuration du fichier "log"

ID	Description
1	Numéro de l'essai
2	Date de l'essai
3	Heure de départ de l'enregistrement du fichier PUMA
4	Numéro du fichier d'enregistrement PUMA
5	Nom du fichier des paramètres du cycle
6	Nom du fichier généré avec les données à post-traiter
7	Baies d'analyse utilisées lors de l'essai
8	Gaz sur chacune des entrées

Tableau XXXVIII : exemple du fichier log

N°	date	heure départ	N° PUMA	Nom du cycle (.csv)	GASMET DX	FTUV	HORIBA	SESAM	GAZ en Q1	GAZ en Q2	GAZ en Q3	GAZ en Q4

Afin d'avoir un accès rapide aux données d'un essai particulier, j'ai aussi créé une matrice de traçabilité (12x12). Cette matrice m'a servi de guide et de plan d'avancement afin d'être sûr de ne pas oublier une exécution lors de mes campagnes d'essais.

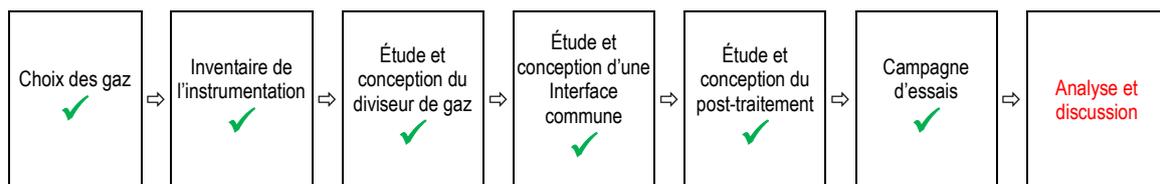
Un extrait de cette matrice consultable à l'annexe [25] est présenté ci-dessous.

Tableau XXXIX : exemple de la matrice de traçabilité

GAZ à mesurer	CO ₂	C ₃ H ₈	CH ₄	NOX	CO	NH ₃	N ₂ O	NO ₂
CO ₂ (15 ±0,1%)	T133, T115, T134					T170	T175	

6.4. Bilan de la campagne d'essais

Ce sixième chapitre décrit toutes les configurations de raccordement qui ont été nécessaires à l'ensemble des essais ainsi que les problématiques à résoudre. Un paragraphe explique les outils de suivis (fichier 'log', matrice de traçabilité) que j'ai mis en place pour réaliser le suivi des essais. L'ensemble de mon étude représente 283 essais pour les gaz étalons. Ces chiffres permettent de valider mon choix à posteriori d'avoir opté pour une automatisation du processus. La prochaine étape va être l'analyse de toutes les données générées. Cependant il a été jugé nécessaire de prendre un certain nombre de précautions afin de valider l'ensemble des résultats des essais.



6.5. Études préliminaires

Elles sont au nombre de cinq :

- Vérifications liées au logiciel CALMET (§6.5.1, page 81) ;
- Influence de la fréquence d'échantillonnage (§6.5.2 page 82) ;
- Influence du background à 24 heures d'intervalle (§6.5.3 page 83).
- Influence d'un gaz interférent (§6.5.4, page 84) ;
- Temps d'ouverture de la vanne des RDM (§6.5.5 page 86).

6.5.1. Vérifications liées au logiciel CALMET

Le logiciel CALMET est remis à jour régulièrement, notamment au niveau de la base de données, il était donc logique de vérifier les facteurs suivants :

- Influence de la version de la bibliothèque du logiciel ;
- Influence de la composition de la bibliothèque ;
- Influence du nombre d'élément sélectionné de la bibliothèque.

➤ Influence de la version de la bibliothèque du logiciel CALMET

J'ai comparé une analyse de tests réalisés en janvier 2016 à une analyse faite en juin 2016. Cette opération a montré que la version de la bibliothèque a changée. Le Tableau XL ci-dessous répertorie le nom des deux bibliothèques utilisées.

Tableau XL : différence des bibliothèques utilisées entre janvier et juin 2016

Date de traitement des données	Nom de la bibliothèque utilisée	
Bibliothèque utilisée en janvier 2016	LibraryFile	SN143035_c12_161_Rev1.LIB
Bibliothèque utilisée en juin 2016	LibraryFile	SN143035_c12_161_Rev1 original.LIB

Ce test montre l'importance de vérifier la version utilisée de la bibliothèque du logiciel CALMET.

➤ Influence du nombre d'élément sélectionné de la bibliothèque CALMET

Pour confirmer si l'absence d'une espèce chimique dans la bibliothèque peut influencer le résultat, j'ai réalisé une analyse du CO₂ dans les trois configurations suivantes.

- CO₂ analysé seul ;
- CO₂ analysé avec de l'éthylène ;
- CO₂ analysé avec tous les éléments présents dans la bibliothèque.

Le résultat est présenté ci-dessous (Figure 68) qui représente le signal du CO₂ dans les trois configurations du logiciel CALMET.

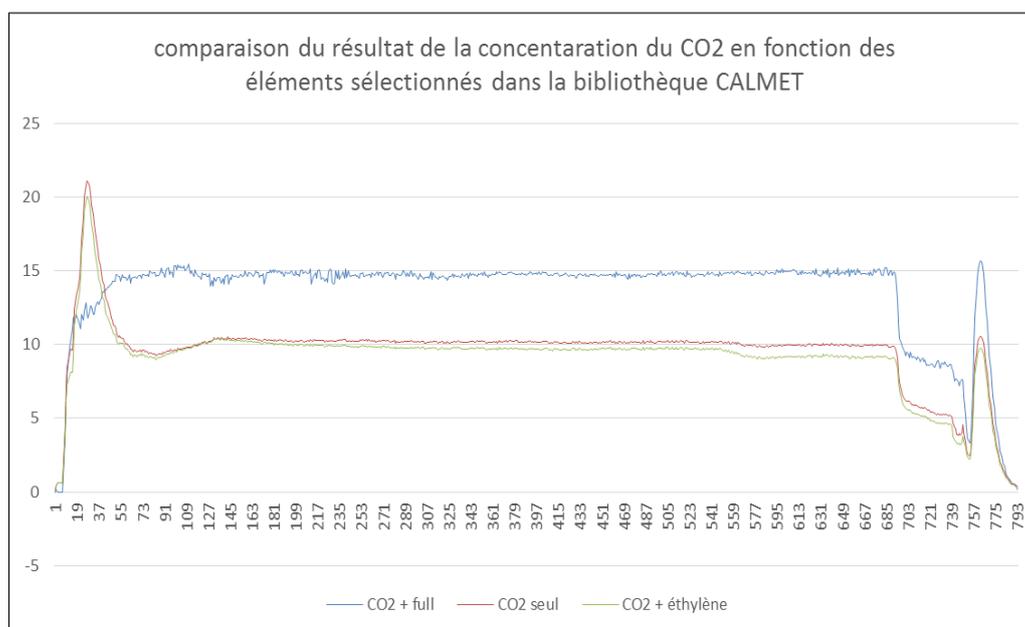


Figure 68 : résultat d'analyse du CO₂ en fonction du nombre d'éléments de la bibliothèque CALMET utilisés

Ce test montre l'importance de vérifier que toutes les espèces chimiques soient bien sélectionnées dans la bibliothèque avant d'exécuter l'analyse.

6.5.2. Influence de la fréquence d'échantillonnage

Les baies FTIR AVL et HORIBA ont une fréquence d'échantillonnage de 10Hz alors que la baie FTIR GASMET DX échantillonne à 0,5Hz. J'ai voulu évaluer l'erreur provoquée par cette différence de fréquence. Pour l'ensemble des données, les moyennes et écarts types ont été estimés, le Tableau XLI ci-dessous résume les résultats.

Tableau XLI : moyenne et écart type entre échantillonnages à 10Hz & 0,5Hz

échantillonnage	moyens	écarts types
10Hz	13,77%	1,16%
0,5Hz	13,73%	1,30%

La différence de la fréquence d'échantillonnage a une faible influence pour des cycles stabilisés.

6.5.3. Influence du background GASMET à 24 heures d'intervalle

Pour réaliser les mesures, la baie GASMET DX il faut réaliser un « background ». Le background correspond à la réponse spectrale de la chambre de mesure sans la présence de molécule, le signal ainsi constitué sera déduit du signal mesuré (un exemple du background de la baie GASMET est joint en annexe [27]).

Une campagne d'essais pouvant se dérouler sur plusieurs jours, j'ai voulu déterminer si deux backgrounds réalisés à 24 heures d'intervalle peuvent influencer les résultats. Les causes d'une modification peuvent être liées à l'encrassement de la chambre de mesure, baisse de l'intensité de la source infra-rouge (vieillesse), pression atmosphérique, humidité relative, etc. Pour vérifier ce point j'ai utilisé les essais 33 à 38 dont les dates des backgrounds sont recensées dans le Tableau XLII ci-dessous.

Tableau XLII : date des essais

N° de l'essai	Date de l'essai	N° de l'essai	Date de l'essai
33	13 janvier 2016	38	14 janvier 2016
36B	14 janvier 2016	34	13 janvier 2016
37	14 janvier 2016	35	13 janvier 2016

J'ai donc procédé à l'analyse des échantillons avec chaque background puis calculé les moyennes et écarts types dans les deux conditions.

Tableau XLIII : influence du background à 24 heures d'intervalle

N° du test	T33		T36B		T37		T38		T34		T35	
	13/01/2016	14/01/2016	13/01/2016	14/01/2016	13/01/2016	14/01/2016	13/01/2016	14/01/2016	13/01/2016	14/01/2016	13/01/2016	14/01/2016
moyenne [CO2] %	9,594	9,594	10,663	10,663	14,244	14,244	12,717	12,717	9,439	9,439	8,904	8,904
écart type [CO2] %	2,556	2,556	5,895	5,895	7,624	7,624	3,668	3,668	2,352	2,352	3,207	3,207

Il n'y a pas d'influence sur les résultats à 24 heures d'intervalle, il est donc possible de réaliser une campagne d'essais sur deux jours consécutifs.

6.5.4. Influence d'un gaz interférent

Les baies d'analyse AVL SESAM et GASMET DX travaillent avec des sources dans le domaine de l'infrarouge afin d'utiliser les propriétés d'absorption des molécules. Lorsqu'un échantillon est analysé et qu'il y est constitué de plusieurs espèces chimiques, il est possible d'avoir pour un même nombre d'onde émis par la source une absorption par plusieurs molécules, dans ce cas on parle d'interférence. Cependant le signal peut éventuellement être modifié par une simple réaction chimique. Une étude plus approfondie sera à réaliser pour vérifier la cause de l'interférence.

Les gaz ayant servis d'interférent sont :

- Dioxyde de carbone : CO₂
- Propane : C₃H₈
- Méthane : CH₄
- Oxyde d'azote total : NO_x
- Monoxyde d'azote : CO
- Ammoniac : NH₃
- Protoxyde d'azote : N₂O
- Dioxyde d'azote : NO₂
- Dioxyde de soufre : SO₂
- Benzène : C₆H₆

La Figure 69 ci-après illustre une interférence de la mesure par la baie HORIBA du propane en présence de méthane qui joue le rôle de l'interfèrent.

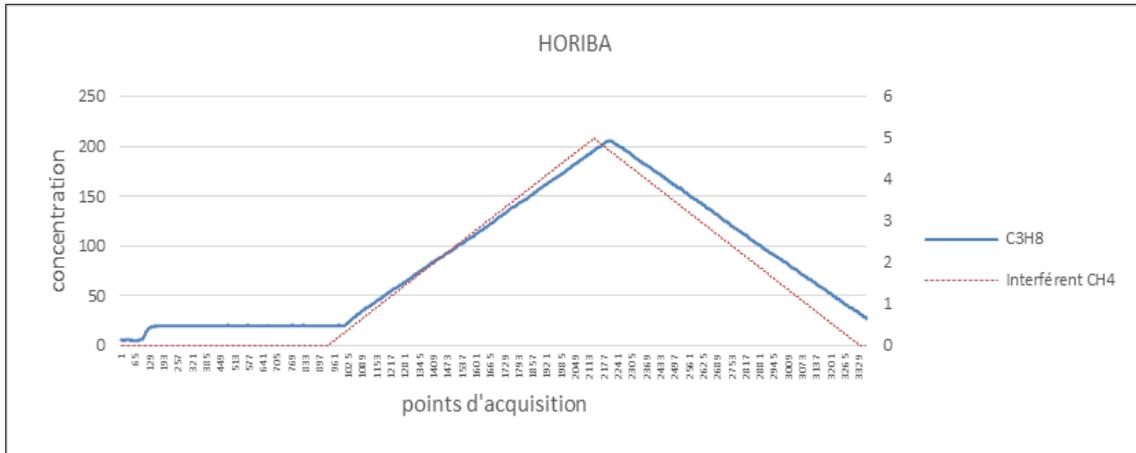


Figure 69 : interférence du méthane (CH_4) lors de la mesure du propane (C_3H_8)

Dans ce cas, c'est le principe même de l'analyseur utilisé qui donne ce résultat. Le capteur de la baie HORIBA fait la somme de tous les « HC » (la description de ce capteur disponible à l'annexe [5]) d'où un signal qui évolue proportionnellement à l'interfèrent.

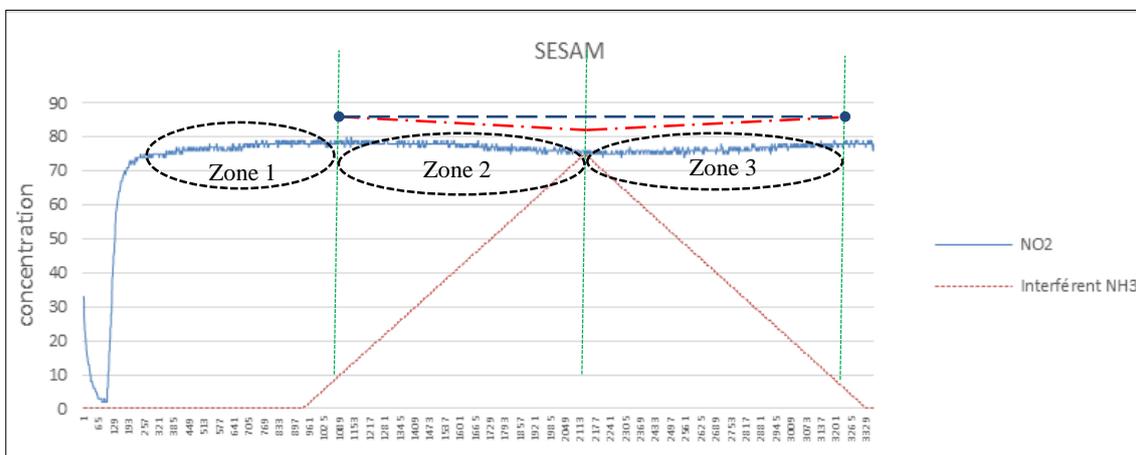


Figure 70 : évolution de la mesure du NO_2 en présence de NH_3 par la FTIR AVL

La Figure 70 représente la modification de la concentration du signal (en bleu) par une rampe montante et descendante d'une concentration de NH_3 servant d'interfèrent (en rouge). La variation de l'interfèrent est symétrique pour s'assurer que la variation de l'interfèrent est elle aussi symétrique. Si ce n'est pas le cas il peut s'agir d'une dérive indépendante de l'interfèrent.

À partir de l'observation visuelle sur cette figure, j'ai pu rédiger des règles de sélection décrites ci-après :

↳ *La première opération* consiste à calculer la régression linéaire du signal (en bleu) dans les trois zones (cf. Figure 70) pour déterminer le coefficient directeur et les comparer de la façon suivante :

- Les pentes des zones 2 et 3 sont identiques à la pente en zone 1 ;
- Les pentes des zones 2 et 3 ne doivent pas être de signe opposé ;
- Les pentes des zones 2 et 3 ne doivent pas être semblables.

↳ *La seconde opération* consiste à calculer la moyenne du signal dans les trois zones et les comparer de la façon suivante :

- La moyenne de la zone 2 doit être identique à la moyenne de la zone 1 ;
- La moyenne de la zone 3 doit être identique à la moyenne de la zone 1 ;
- La moyenne de la zone 2 doit être identique à la moyenne de la zone 3.

La comparaison des moyennes se fait à l'aide des tests statistiques de Student et Fischer (annexe [28]) contenus dans le tableur Excel permettant d'avoir une réponse rapide d'une probable interférence.

6.5.5. Détermination des temps de réponse

La Figure 71 ci-dessous représente un signal avec la définition des temps de montée usuellement utilisés pour caractériser un capteur.

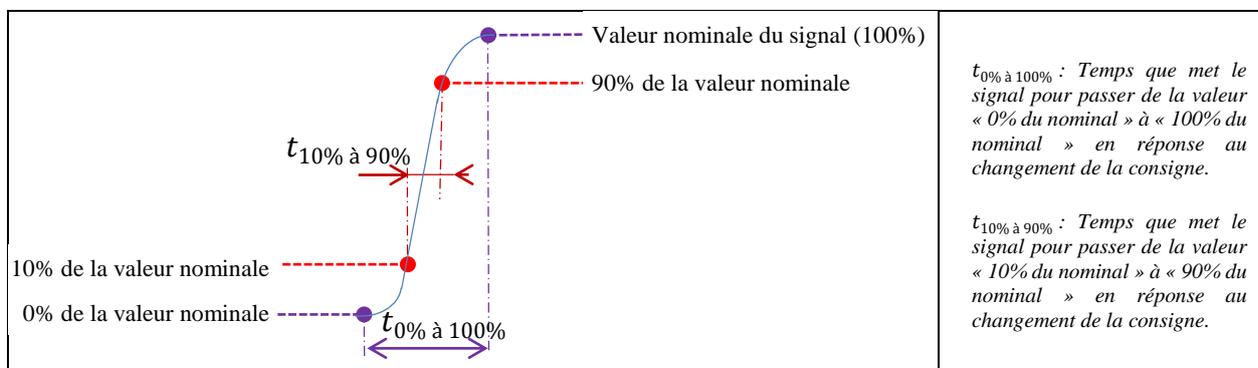


Figure 71 : représentation des temps de montées $t_{0\% \text{ à } 100\%}$ et $t_{10\% \text{ à } 90\%}$

Pour faire les comparaisons des temps de réponse, j'ai dû estimer le temps d'ouverture d'un débitmètre en mesurant l'écart entre la consigne et le signal.

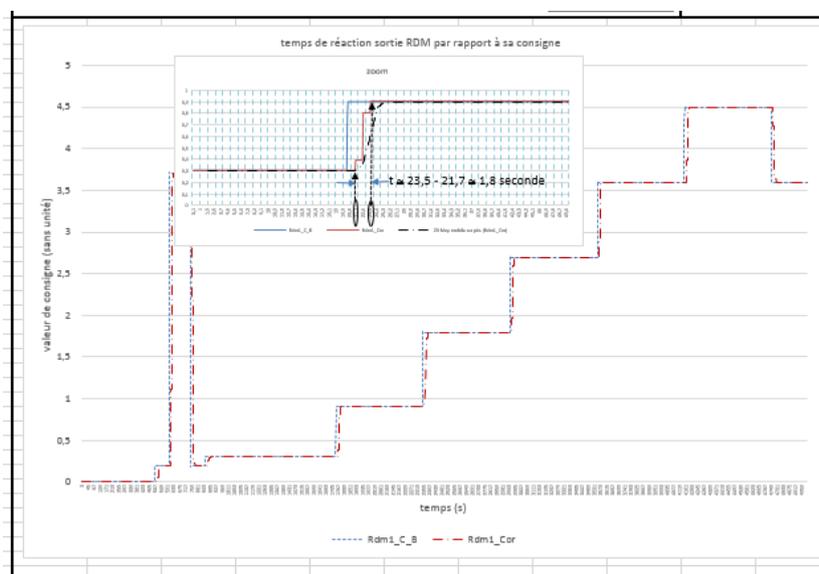


Figure 72 : estimations du temps de réponse des débitmètres

La Figure 72 ci-dessus montre le signal utilisé pour déterminer le temps moyen du débitmètre RDM1. Le temps estimé est de 2 secondes entre deux paliers.

6.6. Vérifications nécessaires avant le lancement d'un essai

- La version de la bibliothèque du logiciel CALMET doit être validée et faire partie des prérequis à l'utilisation de ce logiciel ;
- Toutes les espèces chimiques présentes de la bibliothèque du logiciel CALMET doivent être sélectionnées ;
- Une différence de la fréquence d'échantillonnage (10 Hz vs 0,5 Hz) donne des valeurs proches pour des cycles stabilisés, cependant une faible fréquence d'échantillonnage n'est pas adaptée à des variations du signal inférieures à la seconde ;
- Deux backgrounds réalisés à 24 heures d'intervalle n'a pas d'influence sur les résultats, il est donc possible de réaliser une campagne d'essais sur deux jours consécutifs.

6.7. Critères métrologiques d'intercomparaison

Pour déterminer des critères de comparaison, je me suis servi de la définition de l'exactitude où le diamètre orangé représente l'étendue de la spécification et les croix bleues la dispersion des valeurs (Figure 73).

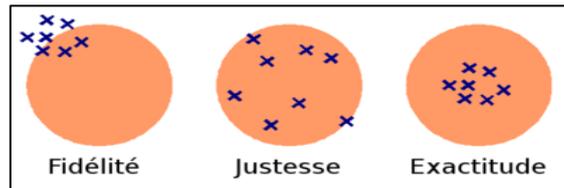


Figure 73 : Représentation symbolique de la fidélité, la justesse et l'exactitude

J'ai retranscrit cette représentation par rapport à mes résultats de la façon suivante

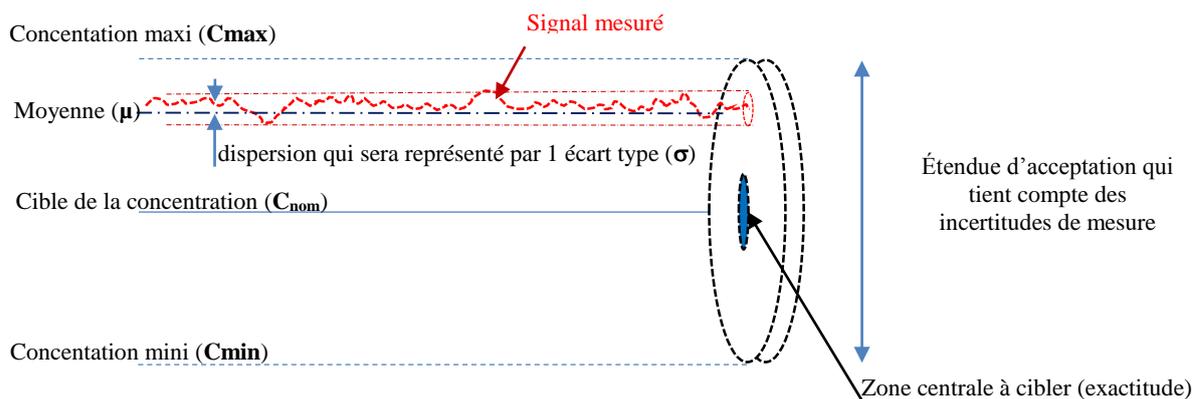


Figure 74 : représentation graphique de l'exactitude, justesse et fidélité métrologique

Pour déterminer la justesse (J), je vais calculer la proportion de valeurs qui sont dans les spécifications en utilisant l'équation suivante :

$$J = \frac{\text{Nombre de valeurs dans les spécifications}}{\text{nombre total de paliers}}$$

Équation 19 : relation pour caractériser la justesse

Pour déterminer la fidélité, je vais dans un premier temps calculer le critère de stabilité (Cs) couramment utilisé au CERTAM pour caractériser la stabilité d'un signal par l'équation suivante.

$$C_s = \frac{\text{un écart type}}{\text{moyenne du signal}}$$

Équation 20 : calcul du critère de stabilité (source : CERTAM)

Une fois ce critère établi, je vais calculer la proportion de ce critère dont la valeur est inférieure à 1%⁶, il servira à déterminer mon facteur de fidélité (F) par la relation suivante.

$$F = \frac{\text{nombre de critère inférieur ou égal à 1\%}}{\text{nombre total de paliers}}$$

Équation 21 : relation pour caractériser la fidélité

Enfin, le critère d'exactitude (E) sera l'intersection du nombre de paliers ayant un critère de stabilité inférieur ou égal à 1% dans la proportion de paliers dans les spécifications, soit :

$$E = \frac{\text{nombre de paliers dont } C_s \subseteq \text{nombre de paliers dans les spécification}}{\text{nombre total de paliers}}$$

Équation 22 : relation pour caractériser l'exactitude

Les résultats vont être présentés sous la forme du tableau suivant :

XLIV : exemple du tableau de bilan

critère baie	Fidélité (F)	Justesse (J)	Exactitude (E)	Temps de montée	Probable interfèrent	Conclusion
HORIBA	...%	...%	...%	Seconde(s)	X gaz sur N utilisés	++++
FTIR AVL SESAM	...%	...%	...%	Seconde(s)	X gaz sur N utilisés	+++
FTIR GASMET DX	...%	...%	...%	Seconde(s)	X gaz sur N utilisés	+ + ou - -
FTUV E.SA	...%	...%	...%	Seconde(s)	X gaz sur N utilisés	+ ou -

Dans la colonne temps de montée, seront répertoriés les temps de montée. Dans la colonne notera le nombre de gaz ayant une probable interférence sur le nombre de gaz utilisé. La conclusion sera sous la forme symbolique (+, ++...), pour cela, chaque résultat aura une note qui sera attribuée comme suit : 4 pour le meilleur score jusqu'à 1, -1 si le résultat est nul et 0 si non applicable puis l'addition par attribue un symbole de la façon suivante :

Tableau XLV : légende des critères de bilan

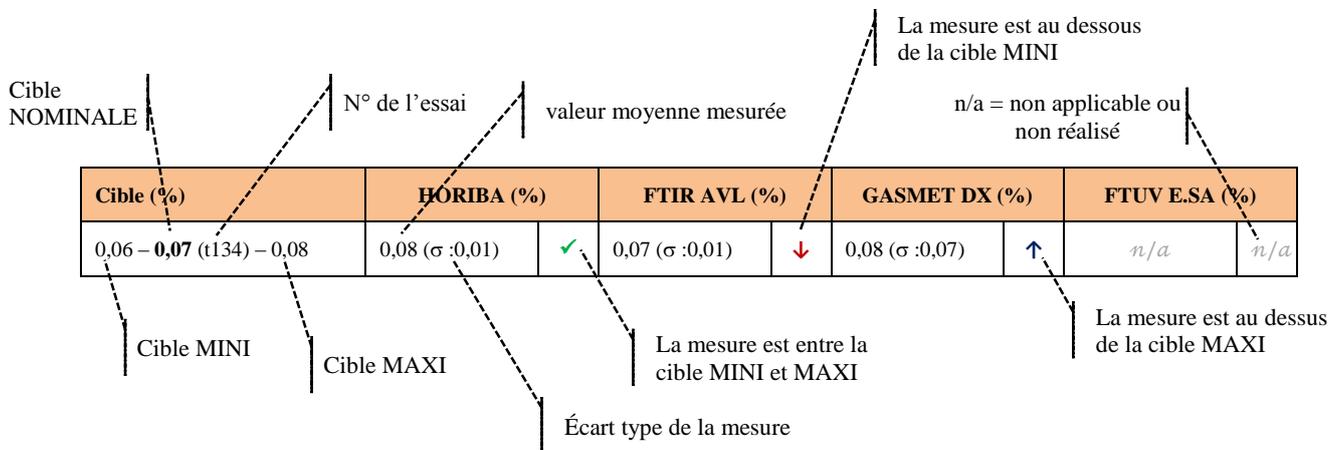
Somme des notes	> -1	-1 à 0	> 0 à 4	> 4 à 8	> 8 à 12	> 12
Symbole à utiliser	- -	-	+	++	+++	++++

⁶ Le CERTAM n'ayant de critère d'acceptation pour le critère de stabilité, j'ai alors choisi la valeur de 1% de manière arbitraire par rapport aux résultats de la baie HORIBA et de mon expérience.

7. RÉSULTAT DE L'INTER-COMPARAISONS DES BAIES D'ANALYSE

L'actualité de la dépollution automobile cible prioritairement le CO₂ en tant que gaz à effet de serre majoritaire et le polluant réglementé NO_x. Il est fort probable que les futures normes s'attardent à quantifier les émissions des gaz non encore réglementés comme le NH₃, SO₂, NO₂,...

L'ensemble des éléments chimiques analysé est synthétisée sous forme d'un tableau comportant sur chaque ligne la réponse de chaque analyseur pour une concentration donnée.



Annotations for the table:

- Cible NOMINALE: points to the target range 0,06 - 0,07 (t134) - 0,08.
- N° de l'essai: points to the test number t134.
- valeur moyenne mesurée: points to the measured average value 0,07.
- La mesure est au dessous de la cible MINI: points to the red downward arrow.
- n/a = non applicable ou non réalisé: points to the 'n/a' values in the FTUV E.SA (%) column.
- Cible MINI: points to the lower bound 0,06.
- Cible MAXI: points to the upper bound 0,08.
- La mesure est entre la cible MINI et MAXI: points to the green checkmark.
- La mesure est au dessus de la cible MAXI: points to the blue upward arrow.
- Écart type de la mesure: points to the standard deviation values (σ) in the table.

Cible (%)	HORIBA (%)	FTIR AVL (%)	GASMET DX (%)	FTUV E.SA (%)
0,06 - 0,07 (t134) - 0,08	0,08 (σ :0,01)	✓ 0,07 (σ :0,01)	↓ 0,08 (σ :0,07)	n/a

7.1. CO₂

➤ Comparaison à une concentration stabilisée entre 0,07% et 15,6%⁷

Le résultat de mesure est donné avec son un écart type. La première page des FIR est disponible aux annexes [29], [30], [31].

Tableau XLVI : intercomparaison de paliers de CO₂ (numéro des essais : 115, 133, 134)

Concentration cible (%)	HORIBA (%)		FTIR AVL (%)		GASMET DX (%)		FTUV E.SA (%)	
0,06 – 0,07 (t134) – 0,08	0,08 (σ :0,01)	✓	0,07 (σ :0,01)	✓	0,08 (σ :0,07)	✓	n/a	n/a
0,07 – 0,08 (t133) – 0,09	0,09 (σ :0,001)	✓	0,08 (σ :0,01)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
0,30 – 0,32 (t134) – 0,34	0,32 (σ :0,001)	✓	0,32 (σ :0,01)	✓	0,32 (σ :0,06)	✓	n/a	n/a
0,36 – 0,38 (t133) – 0,40	0,38 (σ :0,01)	✓	0,38 (σ :0,01)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
0,40 – 0,44 (t115) – 0,48	0,49 (σ :0,02)	✓ ⁸	0,46 (σ :0,01)	✓	0,37 (σ :0,05)	✓	n/a	n/a
0,55 – 0,58 (t134) – 0,61	0,57 (σ :0,001)	✓	0,58 (σ :0,01)	✓	0,55 (σ :0,05)	✓	n/a	n/a
0,65 – 0,69 (t133) – 0,73	0,69 (σ :0,001)	✓	0,69 (σ :0,01)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
0,79 – 0,84 (t134) – 0,89	0,84 (σ :0,001)	✓	0,85 (σ :0,02)	✓	0,80 (σ :0,05)	✓	n/a	n/a
0,96 – 1,01 (t133) – 1,06	1,01 (σ :0,001)	✓	1,04 (σ :0,04)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
1,02 – 1,08 (t134) – 1,14	1,08 (σ :0,001)	✓	1,09 (σ :0,05)	✓	1,00 (σ :0,04)	↓	n/a	n/a
1,22 – 1,29 (t133) – 1,36	1,30 (σ :0,001)	✓	1,28 (σ :0,06)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
1,28 – 1,36 (t134) – 1,44	1,35 (σ :0,001)	✓	1,32 (σ :0,06)	✓	1,27 (σ :0,08)	↓	n/a	n/a
1,50 – 1,59 (t134) – 1,68	1,59 (σ :0,001)	✓	1,56 (σ :0,07)	✓	1,48 (σ :0,08)	↓	n/a	n/a
1,54 – 1,63 (t133) – 1,72	1,63 (σ :0,001)	✓	1,61 (σ :0,08)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
1,78 – 1,89 (t134) – 2,00	1,88 (σ :0,001)	✓	1,86 (σ :0,07)	✓	1,78 (σ :0,06)	✓	n/a	n/a

⁷ La plage est représentative à la concentration retrouvée dans les gaz d'échappement brut moteur sans dilution.

⁸ En théorie, le résultat de 0,49% est supérieur à la limite maxi de 0,48%. En tenant compte des incertitudes de mesure et par rapport aux résultats encadrant ce point, je le considère conforme.

Concentration cible (%)	HORIBA (%)		FTIR AVL (%)		GASMET DX (%)		FTUV E.SA (%)	
1,81 – 1,91 (t133) – 2,01	1,92 (σ :0,001)	✓	1,92 (σ :0,07)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
2,03 – 2,14 (t115) – 2,25	2,13 (σ :0,01)	✓	2,16 (σ :0,07)	✓	1,98 (σ :0,07)	↓	n/a	n/a
2,03 – 2,15 (t134) – 2,27	2,11 (σ :0,001)	✓	2,07 (σ :0,08)	✓	1,95 (σ :0,07)	↓	n/a	n/a
2,15 – 2,27 (t133) – 2,39	2,28 (σ :0,001)	✓	2,23 (σ :0,07)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
2,21 – 2,34 (t134) – 2,47	2,31 (σ :0,001)	✓	2,27 (σ :0,07)	✓	2,11 (σ :0,06)	↓	n/a	n/a
2,44 – 2,58 (t133) – 2,72	2,55 (σ :0,001)	✓	2,50 (σ :0,07)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
2,66 – 2,81 (t133) – 2,96	2,79 (σ :0,001)	✓	2,73 (σ :0,07)	✓	n/a	n/a	n/a	n/a
3,67 – 3,83 (t115) – 3,99	3,82 (σ :0,01)	✓	3,87 (σ :0,07)	✓	3,64 (σ :0,03)	↓	n/a	n/a
5,36 – 5,59 (t115) – 5,92	5,59 (σ :0,02)	✓	5,59 (σ :0,09)	✓	5,46 (σ :0,05)	✓	n/a	n/a
6,88 – 7,18 (t115) – 7,48	7,16 (σ :0,02)	✓	7,03 (σ :0,08)	✓	7,03 (σ :0,04)	✓	n/a	n/a
8,61 – 9,03 (t115) – 9,39	9,02 (σ :0,03)	✓	8,73 (σ :0,10)	✓	8,78 (σ :0,05)	✓	n/a	n/a
10,20 – 10,62 (t115) – 11,04	10,72 (σ :0,03)	✓	10,46 (σ :0,09)	✓	10,44 (σ :0,05)	✓	n/a	n/a
12,07 – 12,57 (t115) – 13,07	12,80 (σ :0,03)	✓	12,25 (σ :0,10)	✓	12,49 (σ :0,05)	✓	n/a	n/a
13,76 – 14,33 (t115) – 14,90	14,35 (σ :0,02)	✓	13,63 (σ :0,11)	↓	13,95 (σ :0,03)	✓	n/a	n/a
14,97 – 15,60 (t115) – 16,23	15,48 (σ :0,01)	✓	14,85 (σ :0,09)	↓	15,16 (σ :0,04)	✓	n/a	$\frac{n}{a}$

✓ Moyenne comprise dans les spécifications
↓ Moyenne inférieure à la spécification minimum
↑ Moyenne supérieure à la spécification maximum

Le Tableau XLVI montre que la baie réglementée HORIBA est bien capable de mesurer 100% des valeurs dans les spécifications, la baie AVL se trouve en deuxième position avec 93% de valeurs dans les spécifications et seulement 65% pour la baie GASMET DX.

➤ **Influence d'un interférent**

Tableau XLVII répertorie une probable interférence lors de la mesure du CO₂ par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.

Interférent injecté	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX
Dioxyde de carbone : CO ₂	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
Propane : C ₃ H ₈	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Méthane : CH ₄	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Oxyde d'azote total : NO _x	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Monoxyde d'azote : CO	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Ammoniac : NH ₃	NON	NON	OUI
Protoxyde d'azote : N ₂ O	NON	NON	NON
Dioxyde d'azote : NO ₂	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Dioxyde de soufre : SO ₂	NON	OUI	NON
Benzène : C ₆ H ₆	NON	OUI	NON

En utilisant la même méthode de post-traitement pour tous les résultats des baies d'analyse, il résulte une probable interférence lors de la mesure du dioxyde de carbone (CO₂) lorsque celui-ci est mélangé avec du benzène (C₆H₆) et dioxyde de soufre (SO₂) pour la baie AVL et l'ammoniac pour la baie GASMET DX. Ces résultats sont fournis à titre d'information pour de futures investigations.

➤ **Comparaison du temps de montée**

XLVIII : résumé des temps de montées pour le CO₂

	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX	FTUV E.SA
<i>t</i> _{0%} à 100%	8,4 s	11,1 s	16,7 s	<i>n/a</i>
<i>t</i> _{10%} à 90%	6,5 s	3,5 s	4,0 s	<i>n/a</i>

Les temps *t*_{0%} à 100% et *t*_{10%} à 90% tiennent compte des 2 secondes liées à l'ouverture des débitmètres.

Les deux FTIR (AVL SESAM et GASMET DX) ont approximativement le même temps de montée (~ 4 secondes) et légèrement inférieur à celui de la baie HORIBA (~6,5 secondes). Ces temps de montées n'ont pas été déterminés en mode dynamique mais lors du passage d'un palier stabilisé au palier stabilisé suivant et dans le sens croissant de concentration.

➤ **Récapitulatif concernant le CO₂ entre 0,07% et 15,6%**

Tableau XLIX : résumé des critères pour le CO₂

critère baie	Fidélité (F)	Justesse (J)	Exactitude (E)	Temps de montée	Probable interférent	Conclusion
HORIBA	93%	100%	93%	6,5 secondes	0 sur 4	+ + + +
FTIR AVL SESAM	13%	93%	14%	3,5 secondes	2 sur 4	+ + +
FTIR GASMET DX	40%	65%	62%	4,0 secondes	1 sur 4	+ + +
FTUV E.SA	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>

Ce tableau montre que la mesure la baie HORIBA est la plus exacte pour la mesure du CO₂ et que l'on peut faire confiance aux baies AVL SESAM et GASMET DX qui obtiennent elles aussi un excellent score.

7.2. NO_x

➤ Comparaison à une concentration stabilisée entre 4 ppm et 702 ppm

La première page des FIR est disponible aux annexes [32], [33], [34].

Tableau L : intercomparaison de paliers de NO (numéro des essais : 136, 138, 247)

Concentration cible (ppm)	HORIBA (ppm)		FTIR AVL (ppm)		GASMET DX (ppm)		FTUV E.SA (ppm)	
3,5 – 4,00 (t136) - 4,5	4,24 (σ :0,54)	✓	4,17 (σ :0,86)	✓	7,79 (σ :1,89)	↑	n/a	n/a
5,37 - 6,06 (t247) - 6,75	4,20 (σ :0,50)	↓	7,10 (σ :0,90)	↑	10,9 (σ :1,60)	↑	6,0 (σ :0,00)	✓
16,71 - 18,18 (t247) - 19,65	13,80 (σ :0,40)	↓	19,40 (σ :0,90)	✓	22,8 (σ :1,60)	↑	16,8 (σ :0,40)	✓
18,04 - 19,56 (t136) - 21,08	19,24 (σ :0,68)	✓	20,10 (σ :0,84)	✓	24,81 (σ :2,10)	↑	n/a	n/a
17,24 - 19,68 (t138) - 22,12	20,91 (σ :0,76)	✓	21,13 (σ :0,84)	✓	25,21 (σ :1,78)	↑	n/a	n/a
32,66 - 35,09 (t136) - 37,52	34,73 (σ :0,44)	✓	36,05 (σ :0,74)	✓	39,38 (σ :2,01)	↑	n/a	n/a
33,72 - 36,36 (t247) - 39	28,70 (σ :0,60)	↓	38,10 (σ :0,80)	✓	42,0 (σ :1,60)	↑	33,9 (σ :0,30)	✓
47,71 - 51,17 (t136) - 54,63	51,02 (σ :0,58)	✓	52,07 (σ :0,88)	✓	56,74 (σ :1,99)	↑	n/a	n/a
50,73 - 54,54 (t247) - 58,35	43,60 (σ :0,50)	↓	56,40 (σ :0,90)	✓	60,10 (σ :2,10)	↑	51,5 (σ :0,70)	✓
61,25 - 65,73 (t136) - 70,21	65,18 (σ :0,51)	✓	65,68 (σ :1,01)	✓	70,35 (σ :1,95)	↑	n/a	n/a
67,74 - 72,72 (t247) - 77,7	58,50 (σ :0,50)	↓	75,10 (σ :1,00)	✓	78,60 (σ :1,40)	↑	69,0 (σ :0,90)	✓
77,14 - 82,69 (t136) - 88,24	81,85 (σ :0,57)	✓	81,82 (σ :0,85)	✓	86,89 (σ :1,72)	✓	n/a	n/a
84,74 - 90,89 (t247) - 97,04	73,5 (σ :0,50)	↓	93,8 (σ :0,90)	✓	97,8 (σ :2,30)	↑	86,5 (σ :0,80)	✓
88,73 - 96,18 (t138) - 103,63	96,26 (σ :1,44)	✓	97,14 (σ :1,15)	✓	105,79 (σ :4,01)	↑	n/a	n/a
90,84 - 97,28 (t136) - 103,72	96,28 (σ :0,55)	✓	96,30 (σ :0,99)	✓	101,14 (σ :2,49)	✓	n/a	n/a
107,48 - 115,15 (t136) - 122,82	114,96 (σ :0,63)	✓	112,82 (σ :1,07)	✓	120,41 (σ :1,15)	✓	n/a	n/a
122,43 - 131,22 (t136) - 140,01	128,73 (σ :0,57)	✓	127,02 (σ :0,94)	✓	133,35 (σ :2,56)	✓	n/a	n/a
133,24 - 142,85 (t136) - 152,46	140,46 (σ :0,78)	✓	138,70 (σ :1,01)	✓	144,57 (σ :2,54)	✓	n/a	n/a
160,63 - 172,57 (t138) - 184,51	173,84 (σ :0,71)	✓	174,44 (σ :1,07)	✓	183,19 (σ :1,08)	✓	n/a	n/a

Concentration cible (ppm)	HORIBA (ppm)		FTIR AVL (ppm)		GASMET DX (ppm)		FTUV E.SA (ppm)	
234,64 - 251,68 (t138) - 268,72	254,90 (σ :0,68)	✓	252,43 (σ :1,38)	✓	256,99 (σ :1,14)	✓	n/a	n/a
301,24 - 323,28 (t138) - 345,32	326,05 (σ :1,04)	✓	320,64 (σ :1,56)	✓	325,98 (σ :4,18)	✓	n/a	n/a
379,36 - 406,67 (t138) - 433,98	408,69 (σ :1,04)	✓	394,92 (σ :1,56)	✓	406,69 (σ :2,52)	✓	n/a	n/a
446,76 - 478,45 (t138) - 510,14	481,01 (σ :1,40)	✓	467,21 (σ :1,72)	✓	479,54 (σ :2,41)	✓	n/a	n/a
528,59 - 566,33 (t138) - 604,07	573,26 (σ :1,91)	✓	549,07 (σ :2,37)	✓	566,1 (σ :1,90)	✓	n/a	n/a
602,11 - 645,35 (t138) - 688,59	640,81 (σ :1,67)	✓	616,85 (σ :2,62)	✓	625,56 (σ :1,90)	✓	n/a	n/a
655,28 - 702,53 (t138) - 749,78	699,78 (σ :2,75)	✓	670,59 (σ :2,14)	✓	691,65 (σ :6,55)	✓	n/a	n/a

✓ Moyenne comprise dans les spécifications ↓ Moyenne inférieure à la spécification minimum ↑ Moyenne supérieure à la spécification maximum

Le Tableau L montre que la baie FTUV E.SA est capable de mesurer 100% des valeurs dans les spécifications et que les baies AVL SESAM et HORIBA mesurent respectivement 96% et 77% des valeurs dans les spécifications. La baie GASMET DX arrive en dernière position avec 50% de valeurs dans les spécifications.

➤ Influence d'un interférent

Tableau LI répertorie une probable interférence lors de la mesure des NO_x par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.

Interférent injecté	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX
Dioxyde de carbone : CO ₂	OUI	OUI	OUI
Propane : C ₃ H ₈	NON	NON	NON
Méthane : CH ₄	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Oxyde d'azote total : NO _x	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
Monoxyde d'azote : CO	NON	NON	NON
Ammoniac : NH ₃	NON	NON	OUI
Protoxyde d'azote : N ₂ O	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Dioxyde d'azote : NO ₂	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>

Interfèrent injecté	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX
Dioxyde de soufre : SO ₂	NON	OUI	OUI
Benzène : C ₆ H ₆	NON	NON	NON

Les résultats montrent une probable interférence lors de la mesure des NO_x par le dioxyde de carbone (CO₂) pour toutes les baies et par du dioxyde de soufre (SO₂) pour les baies AVL SESAM et GASMET DX. L'ammoniac semblerait influencer les mesures de la baie GASMET DX. Ces résultats sont fournis à titre d'information pour de futures investigations.

➤ **Comparaison du temps de montée**

LII : résumé des temps de réponse pour les NO_x

	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX	FTUV E.SA
$t_{0\% \text{ à } 100\%}$	10,3 s	6,4 s	11,7 s	4,0 s
$t_{10\% \text{ à } 90\%}$	8,8 s	3,6 s	1,2 s	4,0 s

Les temps $t_{0\% \text{ à } 100\%}$ et $t_{10\% \text{ à } 90\%}$ tiennent compte des 2 secondes liées à l'ouverture des débitmètres.

La FTIR AVL SESAM et FTUV E.SA ont approximativement le même temps de montée (~ 4 secondes). La baie HORIBA est la plus longue des quatre baies comparées avec 8,8 secondes. La baie GASMET DX se place en première position avec 1,2 seconde. Ces temps de montées n'ont pas été déterminés en mode dynamique mais lors du passage d'un palier stabilisé au palier stabilisé suivant et dans le sens croissant de concentration.

➤ **Récapitulatif concernant le NO_x entre 4 ppm et 702 ppm**

LIII : résumé des critères pour les NO_x

critère baie	Fidélité (<i>F</i>)	Justesse (<i>J</i>)	Exactitude (<i>E</i>)	Temps de montée	Probable interférent	Conclusion
HORIBA	62%	77%	80%	8,8 secondes	1 sur 6	+ + +
FTIR AVL SESAM	46%	96%	48%	3,6 secondes	2 sur 6	+ + +
FTIR GASMET DX	31%	50%	62%	1,2 secondes	3 sur 6	+ + +
FTUV E.SA	50%	100%	50%	4,0 secondes	<i>n/a</i>	+ + +

Ce tableau montre que toutes les baies sont capables de mesurer les valeurs de NO_x avec une bonne confiance (justesse = 96% à 100% pour les deux baies FTIR GASMET DX et FTUV E.SA).

7.3. NH₃

➤ **Comparaison à une concentration stabilisée entre 2 ppm et 78 ppm**

La première page des FIR est disponible aux annexes [35], [36].

Tableau LIV intercomparaison de paliers de NH₃ (numéro des essais : 166, 248)

Concentration cible (ppm)	HORIBA (ppm)		FTIR AVL (ppm)		GASMET DX (ppm)		FTUV E.SA (ppm)	
1,92 - 2,19 (t166) - 2,46	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	4,26 (σ :1,90)	↑	1,69 (σ :0,71)	↓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
2,93 - 3,31 (t248) - 3,69	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	0,10 (σ :1,00)	↓	1,90 (σ :0,30)	↓	4,3 (σ :0,50)	↑
9,13 - 9,93 (t248) - 10,73	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	1,80 (σ :0,90)	↓	6,10 (σ :1,50)	↓	3,9 (σ :0,20)	↓
9,86 - 10,69 (t166) - 11,52	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	7,79 (σ :5,70)	↓	8,66 (σ :2,04)	↓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
17,84 - 19,17 (t166) - 20,5	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	16,08 (σ :5,25)	↓	19,20 (σ :1,31)	✓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
18,43 - 19,87 (t248) - 21,31	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	9,90 (σ :2,30)	↓	15,90 (σ :2,30)	↓	5,6 (σ :0,60)	↓
26,07 - 27,96 (t166) - 29,85	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	24,97 (σ :4,47)	↓	28,94 (σ :1,19)	✓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
27,72 - 29,8 (t248) - 31,88	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	21,40 (σ :2,60)	↓	27,90 (σ :2,00)	✓	11,9 (σ :1,60)	↓
33,47 - 35,92 (t166) - 38,37	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	33,84 (σ :4,11)	✓	36,07 (σ :0,99)	✓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
37,02 - 39,74 (t248) - 42,46	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	33,00 (σ :2,10)	↓	37,50 (σ :1,70)	✓	23,1 (σ :2,00)	↓
42,16 - 45,19 (t166) - 48,22	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	43,15 (σ :3,49)	✓	45,49 (σ :0,79)	✓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
46,31 - 49,67 (t248) - 53,03	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	44,50 (σ :2,00)	↓	48,0 (σ :1,60)	✓	36,3 (σ :1,90)	↓
49,64 - 53,16 (t166) - 56,68	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	51,03 (σ :2,66)	✓	53,89 (σ :0,57)	✓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
58,74 - 62,93 (t166) - 67,12	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	60,66 (σ :2,18)	✓	63,12 (σ :0,38)	✓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
66,91 - 71,71 (t166) - 76,51	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	68,15 (σ :1,24)	✓	70,70 (σ :0,44)	✓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
72,81 - 78,06 (t166) - 83,31	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	72,92 (σ :0,95)	✓	77,32 (σ :0,39)	✓	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>



Moyenne comprise dans les spécifications



Moyenne inférieure à la spécification minimum



Moyenne supérieure à la spécification maximum

La mesure de l'ammoniac est quelque chose de très difficile à réaliser, seules les baies GASMET DX et AVL SESAM donnent des résultats acceptables avec respectivement 69% et 38% de valeurs dans les spécifications. Les valeurs qui sont dans les spécifications se situent au-delà de 28 ppm pour la GASMET DX et 53 ppm pour la baie AVL SESAM.

➤ Influence d'un interférent

Tableau LV répertorie une probable interférence lors de la mesure des NO_x par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.

Interférent injecté	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX
Dioxyde de carbone : CO_2	<i>n/a</i>	NON	NON
Propane : C_3H_8	<i>n/a</i>	NON	NON
Méthane : CH_4	<i>n/a</i>	NON	NON
Oxyde d'azote total : NO_x	<i>n/a</i>	NON	NON
Monoxyde d'azote : CO	<i>n/a</i>	NON	NON
Ammoniac : NH_3	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
Protoxyde d'azote : N_2O	<i>n/a</i>	NON	NON
Dioxyde d'azote : NO_2	<i>n/a</i>	OUI	OUI
Dioxyde de soufre : SO_2	<i>n/a</i>	NON	NON
Benzène : C_6H_6	<i>n/a</i>	NON	NON

Les résultats montrent une probable interférence lors de la mesure de l'ammoniac par le dioxyde d'azote (NO_2) pour toutes les baies AVL SESAM et GASMET DX. Ces résultats sont fournis à titre d'information pour de futures investigations.

➤ Comparaison du temps de montée

LVI : résumé des temps de montée pour le NH_3

	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX	FTUV E.SA
$t_{0\% \text{ à } 100\%}$	<i>n/a</i>	17,2 s	11,3 s	<i>n/a</i>
$t_{10\% \text{ à } 90\%}$	<i>n/a</i>	10,9 s	2,3 s	<i>n/a</i>

Les temps $t_{0\% \text{ à } 100\%}$ et $t_{10\% \text{ à } 90\%}$ tiennent compte des 2 secondes liées à l'ouverture des débitmètres.

La FTIR AVL SESAM avec un même temps de montée de 1,9 seconde montre la difficulté de la mesure de l'ammoniac NH_3 . La baie GASMET DX a un temps plus court qui est certainement lié à la taille plus réduite de sa chambre d'analyse. Ces temps de montées n'ont pas été déterminés en mode dynamique mais lors du passage d'un palier stabilisé au palier stabilisé suivant et dans le sens croissant de concentration.

➤ **Récapitulatif concernant le NH_3 entre 2 ppm et 78 ppm**

LVII : résumé des critères pour le NH_3

critère baie	Fidélité (F)	Justesse (J)	Exactitude (E)	Temps de montée	Probable interférent	Conclusion
HORIBA	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
FTIR AVL SESAM	0%	38%	0%	10,9 secondes	1 sur 9	+
FTIR GASMET DX	19%	69%	27%	2,3 secondes	1 sur 9	++++
FTUV E.SA	0%	0%	0%	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	--

Ce tableau montre que la baie GASMET est validée pour la mesure du NH_3 . Pour les autres baies, il sera nécessaire de réaliser d'autres essais de comparaison du fait que le prélèvement du NH_3 reste délicat, la mesure de ce gaz nécessitera une méthodologie spécifique de prélèvement.

7.4. SO₂

➤ Comparaison à une concentration stabilisée entre 4 ppm et 156 ppm

La première page de la FIR est disponible à l'annexe [37].

Tableau LVIII : intercomparaison de paliers de SO₂ (numéro de l'essai : 188)

Concentration cible (ppm)	HORIBA (ppm)		FTIR AVL (ppm)		GASMET DX (ppm)		FTUV E.SA (ppm)	
3,3 - 4,37 (t188) - 5,44	n/a	n/a	5,25 (σ :0,56)	✓	4,21 (σ :0,22)	✓	n/a	n/a
17,15 - 21,37 (t188) - 25,59	n/a	n/a	23,06 (σ :0,61)	✓	18,97 (σ :3,53)	✓	n/a	n/a
31,1 - 38,35 (t188) - 45,6	n/a	n/a	41,05 (σ :0,59)	✓	38,80 (σ :0,23)	✓	n/a	n/a
45,43 - 55,93 (t188) - 66,43	n/a	n/a	60,07 (σ :0,66)	✓	59,34 (σ :0,35)	✓	n/a	n/a
58,32 - 71,84 (t188) - 85,36	n/a	n/a	75,41 (σ :0,62)	✓	78,67 (σ :1,22)	✓	n/a	n/a
73,46 - 90,37 (t188) - 107,28	n/a	n/a	93,63 (σ :0,65)	✓	94,08 (σ :0,14)	✓	n/a	n/a
86,52 - 106,32 (t188) - 126,12	n/a	n/a	109,84 (σ :0,60)	✓	111,67 (σ :0,21)	✓	n/a	n/a
102,36 - 125,85 (t188) - 149,34	n/a	n/a	130,39 (σ :0,70)	✓	132,16 (σ :0,50)	✓	n/a	n/a
116,59 - 143,41 (t188) - 170,23	n/a	n/a	145,02 (σ :0,65)	✓	149,46 (σ :0,27)	✓	n/a	n/a
126,89 - 156,12 (t188) - 185,35	n/a	n/a	158,18 (σ :0,76)	✓	163,75 (σ :0,31)	✓	n/a	n/a

✓ Moyenne comprise dans les spécifications
 ↓ Moyenne inférieure à la spécification minimum
 ↑ Moyenne supérieure à la spécification maximum

Dans les essais avec le dioxyde de soufre SO₂, les baies comparées AVL et GASMET DX ont 100% des valeurs mesurées dans les spécifications.

➤ **Influence d'un interférent**

Tableau LIX répertorie une probable interférence lors de la mesure des NO_x par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.

Interférent injecté	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX
Dioxyde de carbone : CO ₂	<i>n/a</i>	NON	OUI
Propane : C ₃ H ₈	<i>n/a</i>	OUI	OUI
Méthane : CH ₄	<i>n/a</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Oxyde d'azote total : NO _x	<i>n/a</i>	OUI	OUI
Monoxyde d'azote : CO	<i>n/a</i>	NON	NON
Ammoniac : NH ₃	<i>n/a</i>	OUI	NON
Protoxyde d'azote : N ₂ O	<i>n/a</i>	NON	NON
Dioxyde d'azote : NO ₂	<i>n/a</i>	NON	NON
Dioxyde de soufre : SO ₂	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
Benzène : C ₆ H ₆	<i>n/a</i>	NON	NON

Les résultats montrent une probable interférence lors de la mesure du dioxyde de soufre SO₂ par le propane C₃H₈, NO_x et ammoniac NH₃ pour la baie AVL SESAM et le propane C₃H₈, NO_x et dioxyde de carbone CO₂ pour la GASMET DX. Ces résultats sont fournis à titre d'information pour de futures investigations.

➤ **Comparaison du temps de montée**

LX : résumé des temps de montée pour le SO₂

	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX	FTUV E.SA
$t_{0\% \text{ à } 100\%}$	<i>n/a</i>	6,8 s	8,9 s	<i>n/a</i>
$t_{10\% \text{ à } 90\%}$	<i>n/a</i>	3,8 s	1,1 s	<i>n/a</i>

Les temps $t_{0\% \text{ à } 100\%}$ et $t_{10\% \text{ à } 90\%}$ tiennent compte des 2 secondes liées à l'ouverture des débitmètres.

La FTIR AVL SESAM a un temps de montée ~ 4 secondes mais se place derrière la baie GASMET DX qui a un temps de montée de 1,1 seconde. Ces temps de montées n'ont pas été déterminés en mode dynamique mais lors du passage d'un palier stabilisé au palier stabilisé suivant et dans le sens croissant de concentration

➤ **Récapitulatif concernant le SO₂ entre 4 ppm et 156 ppm**

LXI : résumé des critères pour le SO₂

critère baie	Fidélité (F)	Justesse (J)	Exactitude (E)	Temps de montée	Probable interférent	Conclusion
HORIBA	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
FTIR AVL SESAM	60%	100%	60%	3,8 secondes	3 sur 8	+ + + +
FTIR GASMET DX	70%	100%	70%	1,1 seconde	3 sur 8	+ + + +
FTUV E.SA	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>

Ce tableau montre que toutes les baies FTIR AVL SESAM et FTIR GASMET DX sont capable de mesurer les valeurs de SO₂ avec une bonne confiance (justesse = 100% pour les deux baies).

7.5. NO₂

➤ Comparaison à une concentration stabilisée entre 22 ppm et 804 ppm

La première page des FIR est disponible aux annexes [38], [39].

Tableau LXII : intercomparaison de paliers de NO₂ (numéro des essais : 169, 246)

Concentration cible (ppm)	HORIBA (ppm)		FTIR AVL (ppm)		GASMET DX (ppm)		FTUV E.SA (ppm)	
18,44 - 22,52 (t169) - 26,6	n/a	n/a	21,11 (σ :0,43)	✓	20,83 (σ :2,25)	✓	n/a	n/a
30,24 - 34,11 (t246) - 37,98	n/a	n/a	30,00 (σ :0,70)	↓	29,90 (σ :2,50)	↓	26,30 (σ :0,80)	↓
94,12 - 102,32 (t246) - 110,52	n/a	n/a	92,90 (σ :1,50)	↓	98,00 (σ :3,60)	✓	82,10 (σ :1,80)	↓
95,23 - 110,07 (t169) - 124,91	n/a	n/a	100,49 (σ :1,22)	✓	113,04 (σ :2,58)	✓	n/a	n/a
172,5 - 197,49 (t169) - 222,48	n/a	n/a	188,09 (σ :0,98)	✓	205,68 (σ :3,06)	✓	n/a	n/a
189,95 - 204,64 (t246) - 219,33	n/a	n/a	195,30 (σ :1,20)	✓	209,70 (σ :3,60)	✓	171,3 (σ :2,10)	↓
252,01 - 288,03 (t169) - 324,05	n/a	n/a	268,54 (σ :2,14)	✓	301,92 (σ :3,54)	✓	n/a	n/a
285,77 - 306,95 (t246) - 328,13	n/a	n/a	295,40 (σ :2,20)	✓	316,80 (σ :3,30)	✓	261,8 (σ :2,20)	↓
323,52 - 369,97 (t169) - 416,42	n/a	n/a	347,05 (σ :2,89)	✓	383,61 (σ :3,68)	✓	n/a	n/a
381,59 - 409,27 (t246) - 436,95	n/a	n/a	386,90 (σ :3,70)	✓	425,70 (σ :4,70)	✓	353,3 (σ :2,30)	↓
407,45 - 465,41 (t169) - 523,37	n/a	n/a	431,88 (σ :4,35)	✓	483,10 (σ :3,75)	✓	n/a	n/a
477,42 - 511,59 (t246) - 545,76	n/a	n/a	497,20 (σ :5,30)	✓	534,90 (σ :6,40)	✓	446,3 (σ :2,30)	n/a
479,88 - 547,56 (t169) - 615,24	n/a	n/a	510,86 (σ :4,80)	✓	569,62 (σ :5,75)	✓	n/a	n/a
567,76 - 648,13 (t169) - 728,5	n/a	n/a	603,92 (σ :5,63)	✓	639,86 (σ :5,99)	✓	n/a	n/a
646,71 - 738,57 (t169) - 830,43	n/a	n/a	676,35 (σ :4,99)	✓	720,70 (σ :5,12)	✓	n/a	n/a
703,8 - 804,01 (t169) - 904,22	n/a	n/a	738,03 (σ :6,91)	✓	786,92 (σ :3,76)	✓	n/a	n/a

Pour le dioxyde d'azote NO₂, la baie GASMET DX a permis d'obtenir 94% des valeurs mesurées dans les spécifications et se place donc avant la baie AVL qui mesure 88% de valeurs comprise dans les spécifications. La baie FTUV E.SA a sous-estimé toutes les valeurs.

➤ **Influence d'un interférent**

Tableau LXIII liste des probables interférences lors de la mesure des NO_x par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.

Interférent injecté	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX
Dioxyde de carbone : CO_2	<i>n/a</i>	NON	OUI
Propane : C_3H_8	<i>n/a</i>	NON	NON
Méthane : CH_4	<i>n/a</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Oxyde d'azote total : NO_x	<i>n/a</i>	<i>Non testé</i>	<i>Non testé</i>
Monoxyde d'azote : CO	<i>n/a</i>	NON	NON
Ammoniac : NH_3	<i>n/a</i>	OUI	NON
Protoxyde d'azote : N_2O	<i>n/a</i>	OUI	NON
Dioxyde d'azote : NO_2	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
Dioxyde de soufre : SO_2	<i>n/a</i>	NON	OUI
Benzène : C_6H_6	<i>n/a</i>	NON	OUI

Les résultats montrent une probable interférence lors de la mesure du dioxyde d'azote NO_2 par le protoxyde d'azote N_2O et l'ammoniac NH_3 pour la baie AVL SESAM et le dioxyde de soufre SO_2 , le benzène C_6H_6 , et dioxyde de carbone CO_2 pour la GASMET DX. Ces résultats sont fournis à titre d'information pour de futures investigations.

➤ **Comparaison du temps de montée**

LXIV : résumé des temps de montée pour le NO_2

	HORIBA	FTIR AVL	GASMET DX	FTUV E.SA
$t_{0\% \text{ à } 100\%}$	<i>n/a</i>	7,5 s	9,5 s	4,0 s
$t_{10\% \text{ à } 90\%}$	<i>n/a</i>	4,2 s	2,4 s	4,0 s

Les temps $t_{0\% \text{ à } 100\%}$ et $t_{10\% \text{ à } 90\%}$ tiennent compte des 2 secondes liées à l'ouverture des débitmètres.

La baie FTIR AVL SESAM a un temps de montée ~ 4 secondes et se place derrière la baie GASMET DX qui a un temps de montée de 2,4 seconde. Ces temps de montée n'ont pas été déterminés en mode dynamique mais lors du passage d'un palier stabilisé au palier stabilisé suivant et dans le sens croissant de concentration.

➤ **Récapitulatif concernant le NO₂ entre 22 ppm et 804 ppm**

LXV : résumé des critères pour le NO₂

critère baie	Fidélité (F)	Justesse (J)	Exactitude (E)	Temps de montée	Probable interférent	Conclusion
HORIBA	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
FTIR AVL SESAM	63%	88%	71%	4,2 secondes	2 sur 7	+ + + +
FTIR GASMET DX	31%	94%	33%	2,4 secondes	3 sur 7	+ + + +
FTUV E.SA	50%	0%	0%	4,0 secondes	<i>n/a</i>	+

Ce tableau montre que toutes les baies FTIR AVL SESAM et FTIR GASMET DX sont capables de mesurer les valeurs de NO₂ avec confiance avec une préférence pour la baie GASMET DX (justesse de 94%).

7.6. SYNTHÈSE

Le Tableau LXVI ci-dessous résume la performance de chacune des baies d'analyse pour trois espèces chimiques réglementées et deux espèces chimiques non-réglementées. Cette comparaison est sur la base de paliers de concentration de gaz purs, stabilisé et sans interférent.

Tableau LXVI : synthèse de l'intercomparaison de 4 baies d'analyse avec 5 gaz

	HORIBA	SESAM (FTIR)	GASMET (FTIR)	E.SA (FTUV)
CO ₂	++++	+++	+++	n/a
NO _x	+++	+++	+++	+++
NO ₂	n/a	++++	++++	+
NH ₃	n/a	+	++++	--
SO ₂	n/a	++++	++++	n/a

Le Tableau LXVII ci-dessous résume les interférences rencontrées lors des mesures d'une espèce chimique par l'un de ces gaz : Propane, méthane, NO_x, monoxyde d'azote, ammoniac, protoxyde d'azote, dioxyde d'azote, dioxyde de soufre, benzène, dioxyde de carbone.

Tableau LXVII : synthèse de la probabilité d'interférence par une seconde espèce chimique

	HORIBA	SESAM (FTIR)	GASMET (FTIR)
CO ₂	-	SO ₂ , C ₆ H ₆	NH ₃
NO _x	CO ₂	CO ₂ , SO ₂	SO ₂ , NH ₃
NO ₂	<i>Non applicable</i>	N ₂ O, NH ₃	SO ₂ , C ₆ H ₆
NH ₃	<i>Non applicable</i>	NO ₂	NO ₂
SO ₂	<i>Non applicable</i>	C ₃ H ₈ , NO _x , NH ₃	CO ₂ , C ₃ H ₈ , NO _x

8. PROBLÉMATIQUES CONCERNANT L'ANALYSE D'UN GAZ MOTEUR

L'étape suivante est de réaliser une intercomparaison en utilisant un gaz d'échappement moteur. Pour réaliser cette comparaison il faut se rapprocher du cycle de fonctionnement d'un véhicule. L'utilisation du cycle d'homologation NEDC est le point départ d'une telle étude.

➤ Description du cycle NEDC

Le NEDC (New European Driving Cycle) est utilisé comme cycle de référence pour l'homologation des véhicules jusqu'à la norme Euro6.

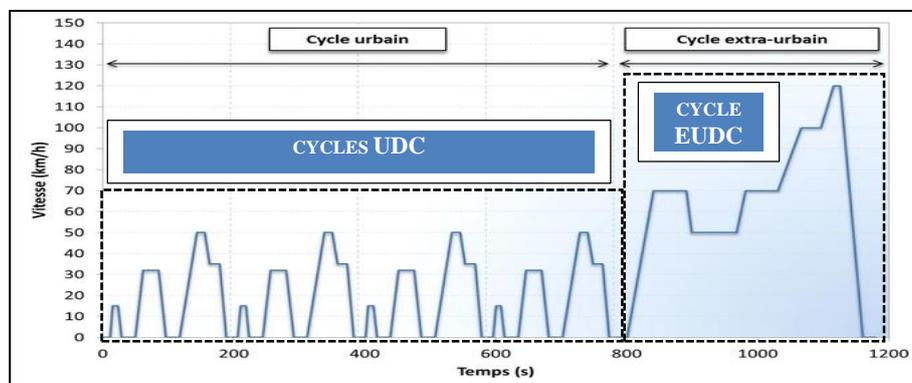


Figure 75 : cycle d'homologation moteur NEDC

Il est composé d'une partie urbaine appelée UDC (Urban Driving Cycle), qui est répétée quatre fois et une partie extra-urbaine appelée EUDC (Extra Urban Driving Cycle). Les principales caractéristiques du cycle NEDC sont :

- Distance parcourue de 11023 mètres ;
- Durée du cycle de 1180 secondes ;
- Vitesse moyenne de 33,6 km/h

Mais contrairement à un gaz pur dilué, les variations rapides de la pression, les fortes différences de températures, la présence de particules, la présence d'eau sous forme vapeur, la présence d'une infinité d'espèces chimiques interférentes rend très difficile l'analyse des données. Il est donc nécessaire de passer par une étape intermédiaire, c'est pour cela que j'ai créé un cycle d'essais spécifique avec la méthodologie suivante.

➤ **Méthodologie avec gaz échappement moteur**

Cette étude sera de réaliser une campagne d'essais d'intercomparaison entre trois baies d'analyse sur des gaz réglementés et non réglementés en injectant le gaz étalon dans un gaz réel. La problématique dans cette configuration sera d'avoir à maîtriser la mesure sur des points statiques avec des variations de température pouvant atteindre 600°C.

Ces contraintes supplémentaires auront des impacts non négligeables sur le comportement des analyseurs. J'ai rédigé ci-dessous la méthodologie mise en place pour réaliser la prochaine campagne d'essais.

Dans cette campagne d'essais, les baies d'analyses vont recevoir des gaz comprenant de la vapeur d'eau. La température du gaz moteur peut atteindre 600°C d'où des recombinaisons possibles, mais aussi analyser des espèces chimiques potentiellement inconnues des bibliothèques spectrométriques.

L'objectif n'est pas de déterminer les valeurs exactes de concentration à la sortie d'un moteur essence. Pour réaliser ces essais le moteur est utilisé comme générateur d'un gaz complexe et dans différentes configurations pour capter le maximum d'espèces chimiques :

Tableau LXVIII : différentes configurations des essais moteurs

Température de départ du moteur	« Froid » : température de l'eau de refroidissement inférieure à 88°C ;
	« Chaud » : température de l'eau de refroidissement supérieure à 88°C
Type de cycle utilisé	stabilisé et non stabilisé
Emplacement du prélèvement	amont / aval du catalyseur

1) Emplacement des points de prélèvement

Les emplacements des points de prélèvement ont été choisis en amont et en aval du catalyseur. La température des gaz du moteur pouvant atteindre 600°C, des précautions pour le raccordement des lignes de prélèvement ont dû être prises.

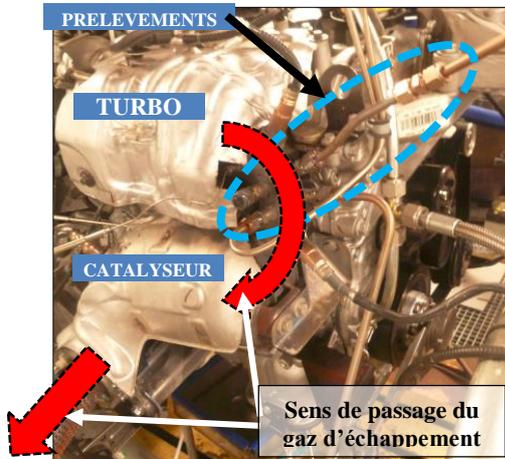


Figure 76 : prélèvement amont catalyseur

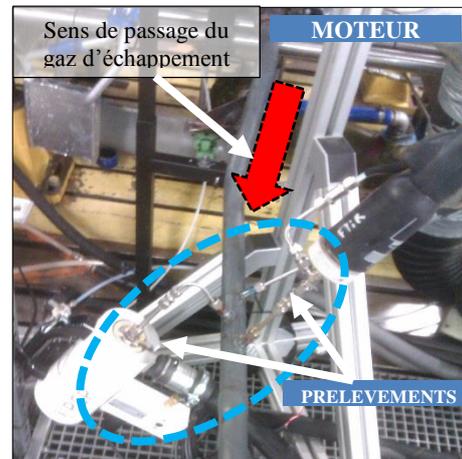


Figure 77 : prélèvement aval catalyseur

2) Stratégie des essais

L'ensemble de ces essais a un double objectif :

- faire des comparaisons entre baies d'analyse ;
- analyser les espèces chimiques produites par un moteur « froid » par rapport à un moteur « chaud ».

Pour préparer la campagne d'essais, j'ai réalisé la hiérarchisation présentée à la Figure 78.

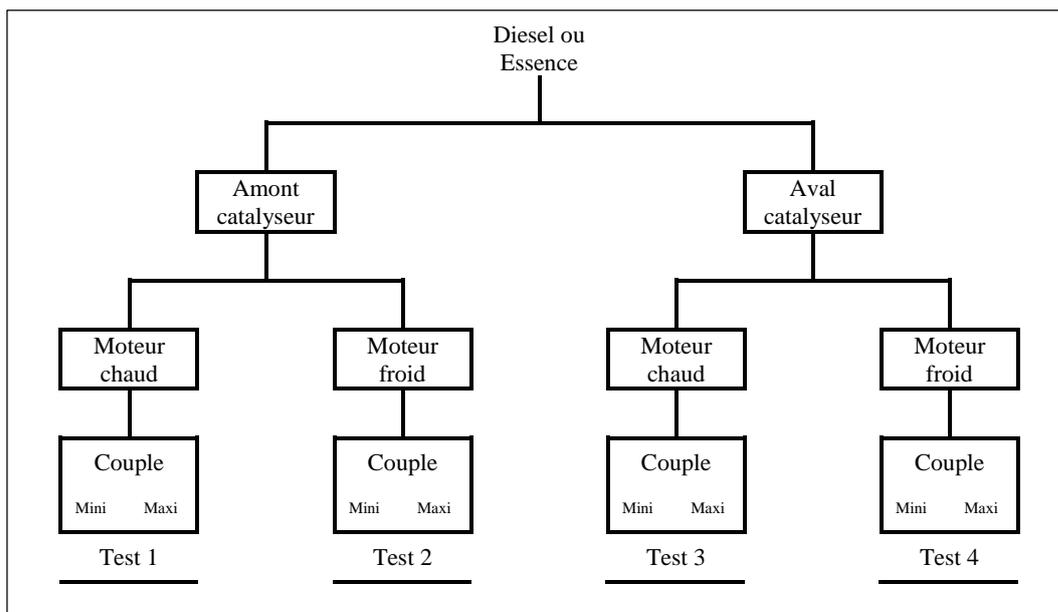


Figure 78 : hiérarchie des tests

À partir de cette hiérarchisation, quatre essais sont à réaliser. Chacun des essais se fera en fonction d'une charge Mini et Maxi. L'objectif est d'optimiser la programmation d'un cycle moteur pour capter le maximum d'espèces chimiques. Un moteur est dit « froid » lorsque sa température de l'eau de refroidissement $\leq 88^{\circ}\text{C}$ (la durée du palier pour atteindre 88°C en partant de 20°C est approximativement de 16 minutes).

L'intercomparaison de trois baies d'analyse à partir de gaz moteur permet d'introduire des paramètres qui ne sont pas simulables avec des gaz étalons qui sont :

- La température du gaz (200°C à 600°C) ;
- Le débit du gaz d'échappement variable ;
- La présence d'eau sous forme gazeuse ;
- Un spectre large d'espèces chimiques ;

3) Description du cycle stabilisé

Pour mon étude, j'ai demandé à l'expert du banc de me créer un cycle d'essais spécifiques. Les paramètres de ce cycle devant avoir des paliers stabilisés exploitant toutes les configurations possibles du moteur suivant la matrice ci-dessous (Tableau LXIX), j'ai appelé ce cycle « CQME » pour « Cycle de Qualification Moteur Essence ».

Tableau LXIX : définition du cycle CQME

		Charge moteur	
		70 Nm	130 Nm
Régime moteur	2000 tr/min	70 Nm	130 Nm
	5000 tr/min	42 Nm	120 Nm

À partir de ces éléments, le technicien a créé le cycle et le fichier des paramètres d'essais. La courbe représentant le cycle CQME est présentée à la Figure 79 ci-dessous. Le cycle réel comporte huit zones qui sont :

Tableau LXX : description des zones du cycle CQME

Zone	Description
1	Fonctionnement moteur au régime de 2000 tr/min et charge de 70 Nm, température de l'eau de refroidissement au départ est ~20°C. La durée du palier est variable et se termine dès que la température de l'eau dépasse 88°C.
2	Maintien du moteur sur 120 secondes au régime de 2000 tr/min et charge de 70 Nm
3	Transition sur 30 secondes de la charge à 130 Nm
4	Maintien du moteur sur 90 secondes au régime (2000 tr/min) et charge (130 Nm)
5	Transition sur 60 secondes du régime à 5000 tr/min et 30 secondes à la charge mini de 42 Nm
6	Maintien du moteur sur 60 secondes au régime (5000 tr/min) et charge (42 Nm)
7	Transition sur 30 secondes de la charge à 120 Nm
8	Maintien du moteur sur 90 secondes au régime mini (5000 tr/min) et charge (120 Nm)

Nota : La valeur maxi de la charge lorsque le moteur tourne à 5000 tr/min est inférieur à la charge programmée au régime de 2000 tr/Min pour préserver le moteur.

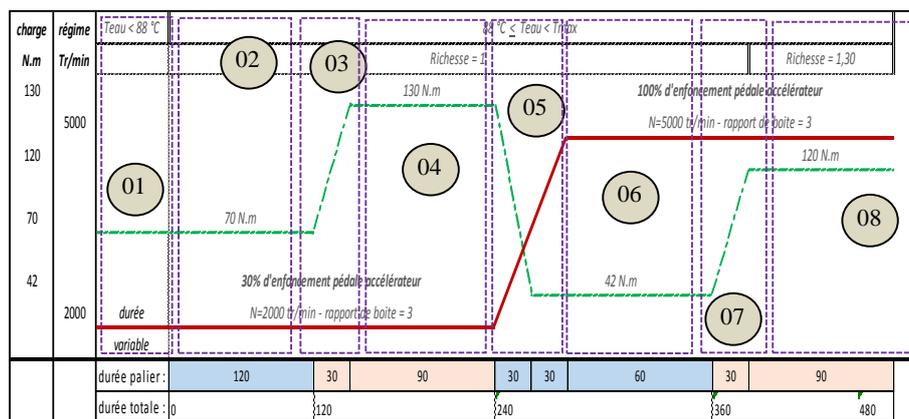


Figure 79 : cycle stabilisé CQME

CONCLUSION

L'objectif de mon stage a été de faire une Intercomparaison d'analyseurs vis-à-vis de polluants automobiles réglementés et non réglementés. L'étude a été divisée en plusieurs étapes : Polluants réglementés et non réglementés, seuls et en mélange. Une étude bibliographique a permis de déterminer les polluants et les concentrations qui sont communément trouvés dans les gaz d'échappement (CO₂, NO_x, NH₃, SO₂, acroléine, acétaldéhyde, etc.). L'étude, la construction, la qualification puis la validation d'un diviseur de gaz ayant une large plage de dilution (de 3 à 200) a nécessité 115 essais pour sa mise au point.

L'acquisition des données générant des fichiers contenant entre 100 000 et 2 millions de cellules à traiter, j'ai dû réaliser sous Excel des routines de post-traitement (macros, VBA, tests statistiques,...) afin de réduire le temps de traitement et éviter les risques d'erreur.

L'analyse des résultats montre que la baie HORIBA est la meilleure pour la mesure du dioxyde de carbone ; cette baie d'analyse utilise une technologie infra-rouge non dispersif. À part pour l'ammoniac, les technologies FTIR (baies SESAM et GASMET) donnent des résultats similaires. Le tableau ci-dessous rappelle les performances des baies d'analyse vis-à-vis des espèces chimiques étudiées.

	HORIBA	SESAM (FTIR)	GASMET (FTIR)	E.SA (FTUV)
CO ₂	++++	+++	+++	n/a
NO _x	+++	+++	+++	+++
NO ₂	n/a	++++	++++	+
NH ₃	n/a	+	++++	--
SO ₂	n/a	++++	++++	n/a

Toute la méthodologie mise en place a donné d'excellents résultats et sera adoptée pour des mélanges de gaz plus complexes comme des gaz moteur. L'objectif qui m'a été donné au début de mon stage a été atteint pour des gaz purs. Le retour du CERTAM pour cette étude est conforme à l'attendu et ouvre des perspectives concernant l'analyse des gaz moteurs en conditions réelles de roulage.

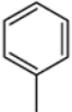
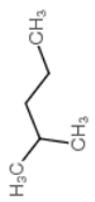
ANNEXES

[1]	Extrait base de données toxicologie CERTAM.....	117
[2]	Analyseurs de gaz par absorption IR non-dispersif (NDIR).....	118
[3]	Détecteur Para Magnétisme (PMD)[16]	119
[4]	Chimiluminescence (CLD).....	120
[5]	Ionisation de flamme (FID) :	121
[6]	spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier.....	122
[7]	Table de conversion gaz pur (source Bronkhorst).....	124
[8]	Schéma diviseur de gaz	126
[9]	Spécifications techniques RDM Bronkhorst	127
[10]	Certificat d'analyse du BENZÈNE (C ₆ H ₆).....	128
[11]	Interface IHM.....	129
[12]	Vue de l'enregistreur.....	130
[13]	Environnement PUMA.....	131
[14]	Environnement GASMET DX.....	132
[15]	Description des formules utilisées dans l'interface PUMA	133
[16]	Figure 45 : signal brut.....	134
[17]	Figure 46 : premier filtrage	135
[18]	Figure 47 : signal après application du premier filtrage.....	136
[19]	Figure 48 : signal et masque du second filtrage	137
[20]	Figure 49 : signal avec après second filtrage.....	138
[21]	Figure 50 : différence du calcul de moyenne entre un signal filtré et non filtré.....	139
[22]	FIR N° 115 complète	140
[23]	Figure 59 : positionnement des mesures par rapport aux spécifications	146
[24]	Fichiers « log »	147
[25]	Matrices de traçabilité.....	149
[26]	Spectrométrie de masse :	151
[27]	BACKGROUND.....	152
[28]	Tests de Student et Fischer	154
[29]	FIR N° 115.....	160
[30]	FIR N° 133.....	161
[31]	FIR N° 134.....	162
[32]	FIR N° 136.....	163
[33]	FIR N° 138.....	164
[34]	FIR N° 247 (extrait).....	165
[35]	FIR N° 166.....	166

[36]	FIR N° 248 (extrait).....	167
[37]	FIR N° 188.....	168
[38]	FIR N° 169.....	169
[39]	FIR N° 246 (extrait).....	170

[1] Extrait base de données toxicologie CERTAM

Tableau LXXI : exemple de la base de données toxicologie CERTAM créée

nom	N° C.A.S.	N° E.C.	formule	Masse molaire	$\frac{C}{H}$	Structure	CMR	Neurotoxique	Environnement
Toluène	108-88-3	203-625-9	C ₇ H ₈	92,1384	10,4266		OUI	OUI	OUI
2-méthylpentane	107-83-5	203-523-4	C ₆ H ₁₄	86,1754	5,1069		NON	OUI	OUI
Benzène	71-43-2	200-753-7	C ₆ H ₆	78,1118	11,9161		OUI	OUI	OUI

[2] Analyseurs de gaz par absorption IR non-dispersif (NDIR)

Dans un spectromètre infrarouge « classique » un rayon de lumière infrarouge est produit et séparé en deux faisceaux. L'un passe au travers de l'échantillon, l'autre au travers d'une référence. Les faisceaux sont ensuite réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et le spectre ainsi obtenu tracé. L'utilisation d'une référence permet d'éviter les fluctuations de sortie de source qui peuvent affecter les données. (Exemple : vieillissement).

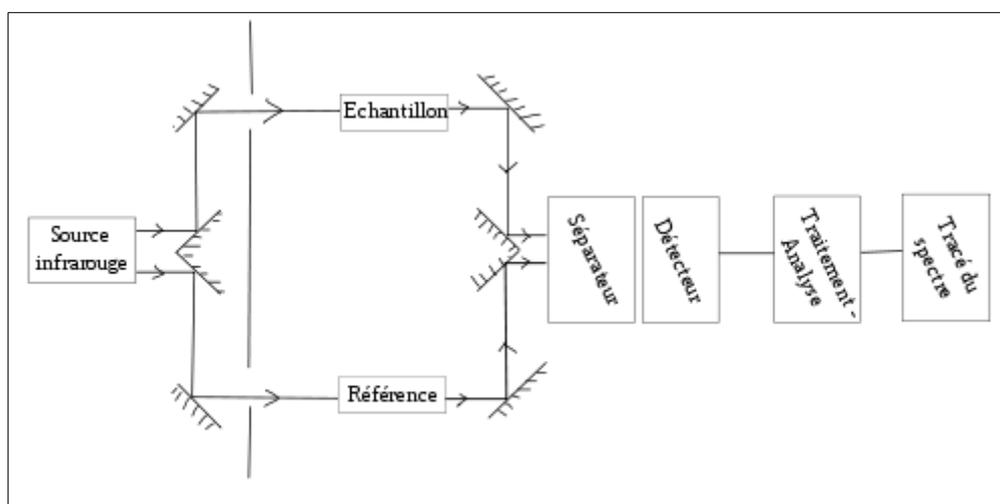


Figure 80 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge « classique »
(https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge, le 19 juillet 2016)

[3] Détecteur Para Magnétisme (PMD)[16]

Parmi tous les gaz, seul l'oxygène a une forte sensibilité paramagnétique l'effet physique est le suivant : sous l'effet du champ, il y a courant de circulation de l'oxygène (les molécules paramagnétiques sont attirées dans la région où le champ magnétique est maximum). La force de courant est fonction de la concentration en oxygène. L'effet physique est lui-même sélectif, les molécules paramagnétiques étant entraînées à contre-courant des molécules diamagnétiques.

Le courant de gaz rencontre un fil chauffé électriquement et refroidit ce fil. Le refroidissement est fonction de la force de courant. La variation de résistance électrique du fil est elle-même fonction de sa variation de température. Ainsi réalise-t-on la transformation de l'effet physique en signal électrique.

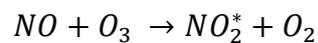
Utilisation du paramagnétisme pour la mesure de l'oxygène

Dans les analyseurs paramagnétiques, le gaz échantillonné est soumis au champ magnétique d'un aimant, ce qui provoque une dissymétrie détectée de différentes manières selon les constructeurs :

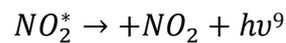
- détection magnétodynamique, dans laquelle la dissymétrie entraîne un couple de torsion sur un balancier, de très faible poids, suspendu par des rubans. Les deux bras du balancier sont soumis aux champs magnétiques créés par les deux paires de pôles d'un aimant permanent. Le couple de rotation exercé sur le balancier est compensé par un couple inverse électromagnétique, le courant compensateur étant directement fonction de la concentration en oxygène du mélange à analyser ;
- détection par modification d'un débit gazeux (effet Quincke). Un gaz d'appoint (généralement de l'azote) balaie deux capillaires identiques qui débouchent dans le tube véhiculant le gaz à analyser. Au même niveau, un aimant permanent crée un champ magnétique, donc un courant d'oxygène dans le gaz à analyser, ce qui entraîne une contre-pression à la sortie du capillaire côté champ magnétique, donc un déséquilibre du débit entre les deux capillaires. Ce déséquilibre est mesuré par un dispositif catharométrique.

[4] Chimiluminescence (CLD)

La chimiluminescence est un phénomène par lequel certaines molécules portées à un état excité par une réaction chimique retournent à l'état fondamental en restituant une partie de l'énergie sous forme d'émission de lumière. La chimiluminescence correspond à une oxydation des molécules NO par les molécules d'ozone. Cette technique est utilisée pour la détermination des NO_x.



Le retour à un état électronique fondamental des molécules NO₂^{*} excitées se faisant par rayonnement sur un spectre de 600 à 1200 nm :



La mesure du rayonnement est effectuée par un photomultiplicateur. Le signal qu'il délivre est amplifié et digitalisé pour traitement par microprocesseur. Pour être mesuré par chimiluminescence, le NO₂ doit être préalablement transformé en NO. On utilise un four au carbone pour effectuer cette réduction.

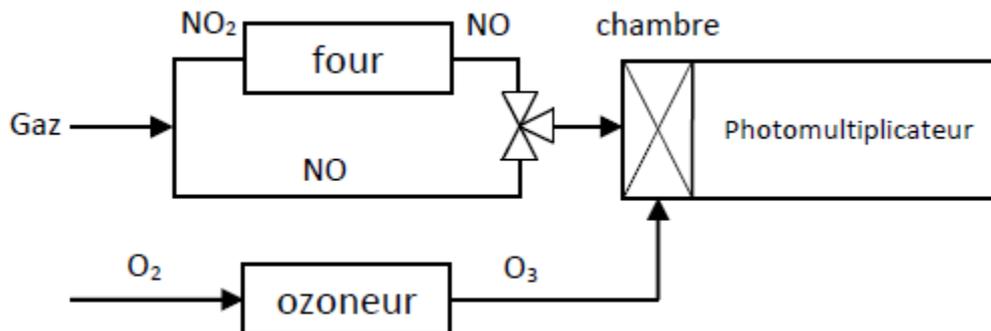


Figure 81 : schéma de principe d'un analyseur par chimiluminescence

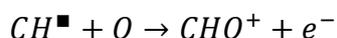
⁹ h=constante de Planck, ν=fréquence de l'onde électromagnétique émise

[5] Ionisation de flamme (FID) :

Le principe du détecteur par ionisation de flamme est de faire passer le gaz à mesurer dans une flamme où une ionisation se produit. Le mécanisme d'ionisation des substances organiques dans la flamme se déroule en deux temps.

1^{er} cracking des composés organiques dans la zone centrale de flamme et formations de radicaux CH^\bullet , CH_2^\bullet , CH_3^\bullet .

2^e ionisation chimique au contact de l'oxygène suivant la réaction :



Il est établi que la réponse molaire est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de la molécule pour de type de détecteur. Les électrons sont extraits de la flamme au moyen d'une tension électrique (polarisation) appliquée entre la buse et l'électrode collectrice (cheminée).

Le courant récupéré sur l'électrode collectrice est converti en tension par un amplificateur à très grande sensibilité (électromètre). Le signal électrique qu'il délivre est digitalisé pour traitement pas microprocesseur. Le détecteur FID donne un signal proportionnel au nombre d'atomes de carbone composant les molécules d'hydrocarbures présents dans l'échantillon (hydrocarbure totaux).

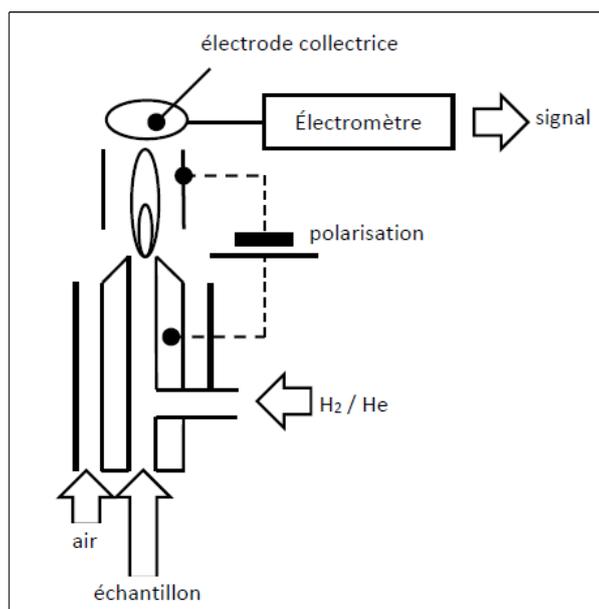


Figure 82 : schéma de principe d'un ioniseur de flamme (FID)

[6] spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

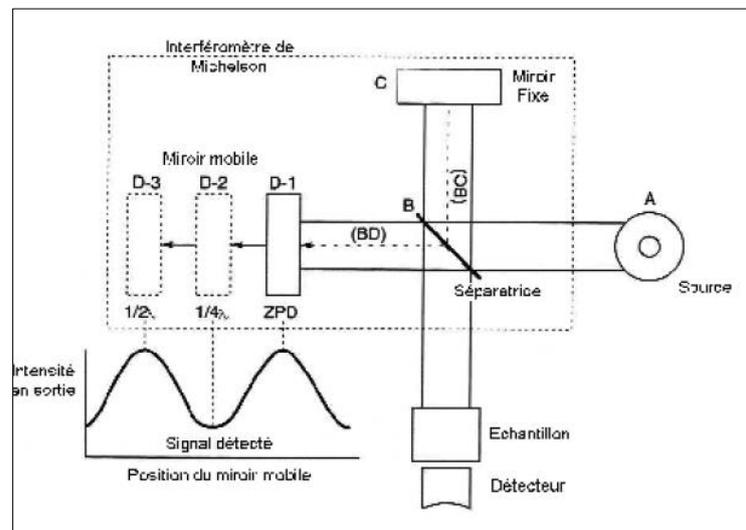


Figure 83 : schéma de principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

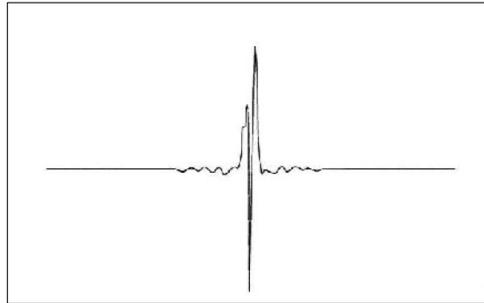


Figure 84 : Interférogramme en sortie du détecteur

[7] Table de conversion gaz pur (source Bronkhorst)

TABLE DE CONVERSION DES GAZ

No.:	Nom:	Symbole	Densité ρ_n [g / l] 0°C, 1 atm.	Chaleur spécifique* $c_p - \text{cal}[\text{cal} / \text{g.K}]$ 20°C, 1 atm.	Facteur de conversion 20°C, 1 atm.
1	Acetylene (Ethyne)	C ₂ H ₂	1.172	0.438	0.61
2	Air	Air	1.293	0.241	1.00
3	Allene (Propadiene)	C ₃ H ₄	1.832	0.392	0.43
4	Ammonia	NH ₃	0.7693	0.524	0.77
5	Argon	Ar	1.784	0.125	1.40
6	Arsine	AsH ₃	3.524	0.133	0.66
7	Boron trichloride	BCl ₃	5.227	0.136	0.44
8	Boron trifluoride	BF ₃	3.044	0.188	0.54
9	Bromine pentafluoride	BrF ₅	7.803	0.156	0.26
10	Butadiene (1,3-)	C ₄ H ₆	2.504	0.405	0.31
11	Butane	C ₄ H ₁₀	2.705	0.457	0.25
12	Butene (1-)	C ₄ H ₈	2.581	0.415	0.29
13	Butene (2-) (Cis)	C ₄ H ₈	2.503	0.387	0.32
14	Butene (2-) (Trans)	C ₄ H ₈	2.503	0.421	0.30
15	Carbonylfluoride	COF ₂	2.983	0.194	0.54
16	Carbonylsulfide	COS	2.724	0.175	0.65
17	Carbon dioxide	CO ₂	1.977	0.213	0.74
18	Carbon disulfide	CS ₂	3.397	0.152	0.60
19	Carbon monoxide	CO	1.25	0.249	1.00
20	Chlorine	Cl ₂	3.218	0.118	0.82
21	Chlorine trifluoride	ClF ₃	4.125	0.188	0.40
22	Cyanogen	C ₂ N ₂	2.376	0.275	0.48
23	Cyanogen chloride	CICN	2.743	0.185	0.61
24	Cyclopropane	C ₃ H ₆	1.919	0.374	0.43
25	Deuterium	D ₂	0.1798	1.73	1.00
26	Diborane	B ₂ H ₆	1.248	0.577	0.43
27	Dibromo difluoromethane	Br ₂ CF ₂	9.361	0.17	0.20
28	Dichlorosilane	SiH ₂ Cl ₂	4.506	0.17	0.41
29	Dimethylamine	C ₂ H ₆ NH	2.011	0.417	0.37
30	Dimethylpropane (2,2-)	C ₅ H ₁₂	3.219	0.462	0.21
31	Dimethylether	C ₂ H ₆ O	2.105	0.378	0.39
32	Disilane	Si ₂ H ₆	2.857	0.352	0.31
33	Ethane	C ₂ H ₆	1.355	0.468	0.49
34	Ethylene (Ethene)	C ₂ H ₄	1.261	0.414	0.60
35	Ethylene oxide	C ₂ H ₄ O	1.965	0.303	0.52
36	Ethylacetylene (1-Butyne)	C ₄ H ₆	2.413	0.401	0.32
37	Ethylchloride	C ₂ H ₅ Cl	2.878	0.263	0.41
38	Fluorine	F ₂	1.696	0.201	0.91
39	Freon-11	CCl ₃ F	6.129	0.145	0.35
40	Freon-113	C ₂ Cl ₃ F ₃	8.36	0.174	0.21
41	Freon-1132A	C ₂ H ₂ F ₂	2.889	0.244	0.44
42	Freon-114	C ₂ Cl ₂ F ₄	7.626	0.177	0.23
43	Freon-115	C ₂ ClF ₅	7.092	0.182	0.24
44	Freon-116	C ₂ F ₆	6.251	0.2	0.25
45	Freon-12	CCl ₂ F ₂	5.547	0.153	0.37
46	Freon-13	CClF ₃	4.72	0.165	0.40
47	Freon-13B1	CBrF ₃	6.768	0.12	0.38
48	Freon-14	CF ₄	3.946	0.18	0.44
49	Freon-21	CHCl ₂ F	4.592	0.154	0.44
50	Freon-22	CHClF ₂	3.936	0.168	0.47
51	Freon-23	CHF ₃	3.156	0.191	0.52
52	Freon-C318	C ₄ F ₈	9.372	0.222	0.15
53	Germane	GeH ₄	3.45	0.16	0.56

* $c_p - \text{cal} (T,p) = c_p(T + 50^\circ\text{C}, p)$

TABLE DE CONVERSION DES GAZ

No.:	Nom:	Symbole	Densité ρ_n [g / l] 0°C, 1 atm.	Chaleur spécifique* c_p – cal [cal / g.K] 20°C, 1atm.	Facteur de conversion 20°C, 1atm.
54	Helium	He	0.1785	1.24	1.41
55	Helium (3-)	3He	0.1346	1.606	1.44
56	Hydrogen	H ₂	0.08991	3.44	1.01
57	Hydrogen bromide	HBr	3.646	0.0869	0.98
58	Hydrogen chloride	HCl	1.639	0.192	0.99
59	Hydrogen cyanide	HCN	1.206	0.345	0.75
60	Hydrogen fluoride	HF	0.8926	0.362	0.96
61	Hydrogen iodide	HI	5.799	0.0553	0.97
62	Hydrogen selenide	H ₂ Se	3.663	0.109	0.78
63	Hydrogen sulfide	H ₂ S	1.536	0.246	0.82
64	Isobutane	C ₄ H ₁₀	2.693	0.457	0.25
65	Isobutylene (Isobutene)	C ₄ H ₈	2.60	0.429	0.28
66	Krypton	Kr	3.749	0.058	1.43
67	Methane	CH ₄	0.7175	0.568	0.76
68	Methylacetylene	C ₃ H ₄	1.83	0.399	0.43
69	Methylbromide	CH ₃ Br	4.35	0.118	0.61
70	Methylchloride	CH ₃ Cl	2.3	0.212	0.64
71	Methylfluoride	CH ₃ F	1.534	0.29	0.70
72	Methylmercaptan	CH ₃ SH	2.146	0.272	0.53
73	Molybdenum hexafluoride	MoF ₆	9.366	0.156	0.21
74	Mono-ethylamine	C ₂ H ₅ NH ₂	2.011	0.436	0.36
75	Monomethylamine	CH ₃ NH ₂	1.419	0.424	0.52
76	Neon	Ne	0.9002	0.246	1.41
77	Nitric oxide	NO	1.34	0.239	0.97
78	Nitrogen	N ₂	1.250	0.249	1.00
79	Nitrogen dioxide	NO ₂	2.053	0.204	0.74
80	Nitrogen trifluoride	NF ₃	3.182	0.194	0.50
81	Nitrosyl chloride	NOCl	2.984	0.17	0.61
82	Nitrous oxide	N ₂ O	1.978	0.221	0.71
83	Oxygen	O ₂	1.429	0.222	0.98
84	Oxygen difluoride	OF ₂	2.417	0.201	0.64
85	Ozone	O ₃	2.154	0.207	0.70
86	Pentane	C ₅ H ₁₂	3.219	0.455	0.21
87	Perchlorylfluoride	ClO ₃ F	4.653	0.165	0.41
88	Perfluoropropane	C ₃ F ₈	8.662	0.22	0.16
89	Performa- ethylene	C ₂ F ₄	4.523	0.206	0.33
90	Phosgene	COCl ₂	4.413	0.149	0.47
91	Phosphine	PH ₃	1.53	0.277	0.73
92	Phosphorous pentafluoride	PF ₅	5.694	0.183	0.30
93	Propane	C ₃ H ₈	2.012	0.456	0.34
94	Propylene (Propene)	C ₃ H ₆	1.915	0.408	0.40
95	Silane	SiH ₄	1.443	0.349	0.62
96	Silicon tetrafluoride	SiF ₄	4.683	0.18	0.37
97	Sulfurylfluoride	SO ₂ F ₂	4.631	0.175	0.38
98	Sulfur dioxide	SO ₂	2.922	0.157	0.68
99	Sulfur hexafluoride	SF ₆	6.626	0.175	0.27
100	Sulfur tetrafluoride	SF ₄	4.821	0.192	0.34
101	Trichlorosilane	SiHCl ₃	6.044	0.157	0.33
102	Trimethylamine	C ₃ H ₉ N	2.637	0.424	0.28
103	Tungsten hexafluoride	WF ₆	13.29	0.092	0.25
104	Vinylbromide	C ₂ H ₃ Br	4.772	0.141	0.46
105	Vinylchloride	C ₂ H ₃ Cl	2.865	0.229	0.47
106	Vinylfluoride	C ₂ H ₃ F	2.08	0.305	0.49
107	Xenon	Xe	5.899	0.0382	1.38

* c_p - cal (T,p) = c_p (T + 50°C, p)

[8] Schéma diviseur de gaz

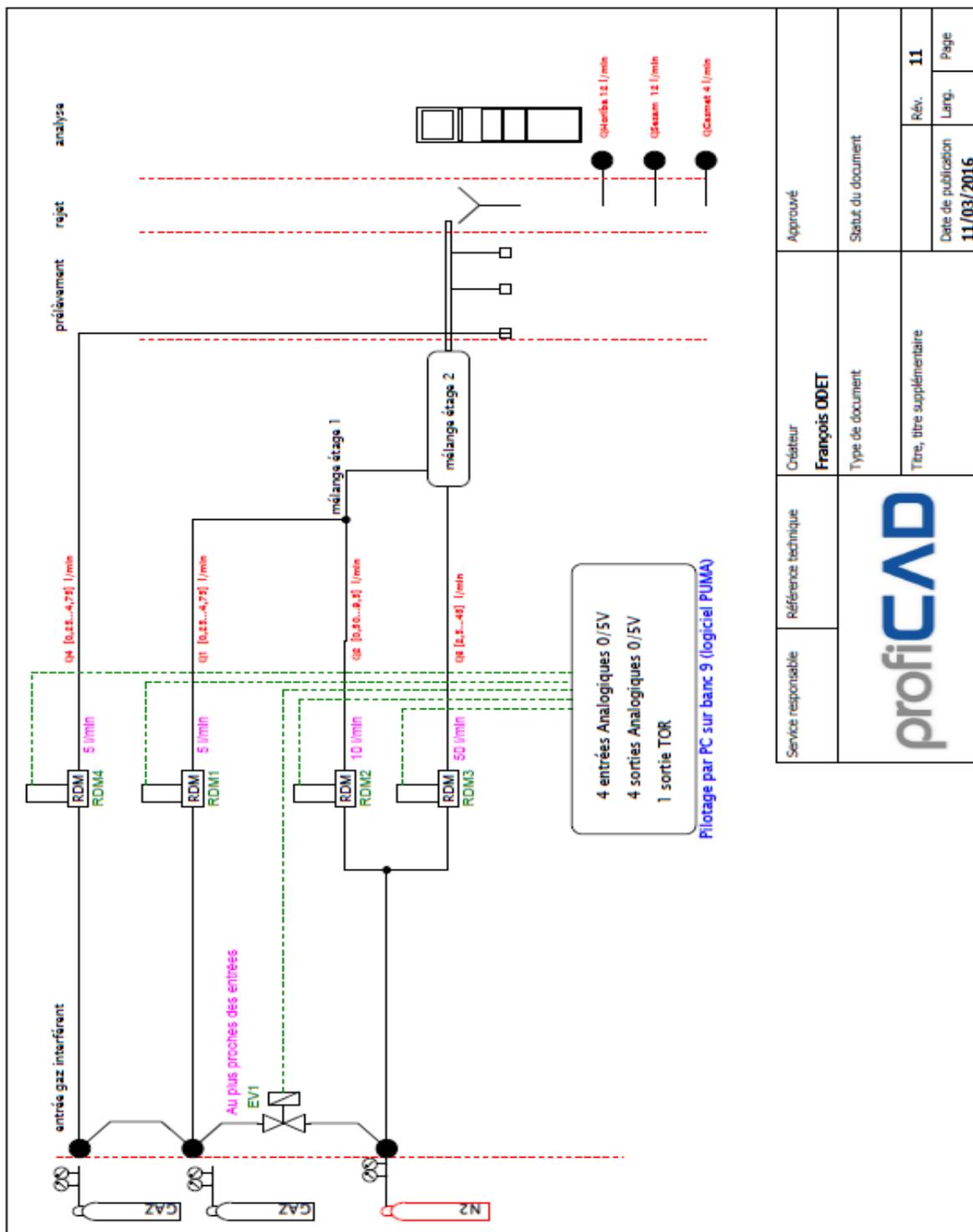


Figure 85 : schéma de principe du diviseur de gaz créé pour les essais

[9] Spécifications techniques RDM Bronkhorst

> **Spécifications techniques**

Système de mesure / régulation	
Incertitude de mesure (linéarité incl.)	: standard: ±0,5 % mesure + ±0,1 % PE (base étalonnage réel)
(base étalonnage réel)	: (±1 % PE pour gammes 3 à 5 mL/min; ±2 % PE pour gammes < 3 mL/min)
Dynamique de mesure	: 1:50 (jusqu'à 1:1875 en mode numérique)
Répétabilité	: < 0,2 % mesure
Temps de réponse (régul.)	: standard: 1 à 2 secondes en option: jusqu'à 500 ms
Stabilité de la régulation	: < ±0,1 % PE (pour 1 L/min N ₂)
Temp. de fonctionnement	: -10 à +70 °C
Sensibilité à la température	: zéro: < 0,05 % PE/°C ; mesure: < 0,05 % mesure/°C
Sensibilité à la pression	: 0,1 %/bar pour N ₂ , p.ex.; 0,01 %/bar pour H ₂ , p.ex.
Étanchéité	: testé < 2 x 10 ⁻⁹ mbar l/s He
Sensibilité à l'orientation	: erreur max. à 90° de l'horizontal 0,2 % à 1 bar, pour N ₂ , p.ex.
Temps de chauffe	: 30 min. pour une précision optimale 2 min pour une précision de ±2 % PE
Pièces mécaniques	
Matériau (éléments au contact du fluide)	: acier inox. 316L ou équivalent
Rugosité de surface (éléments au contact du fluide)	: Ra = 0,8 µm
Connexions au procédé	: raccords double bagues à compression ou joint plat
Joints	: standard: Viton® en option: EPDM, Kalrez® (FFKM)
Protection (boîtier)	: IP40
Propriétés électriques	
Alimentation	: +15 à 24 Vcc
Consommation maxi. (pour un régulateur de débit avec vanne Normalement Fermée, broche 5 non utilisée):	
débitmètre	Alimentation: 15 V, 95 mA; Entrée/Sortie en tension: 24 V, 65 mA
régulateur	Alimentation: 15 V, 290 mA; Entrée/Sortie en tension: 24 V, 200 mA
	plus 50 mA pour PROFIBUS DP, si présent
Sortie analogique/régulation	: 0 - 5 (10) Vcc ou 0 (4) - 20 mA (actif)
Communication numérique	: standard: RS232 en option: PROFIBUS DP, DeviceNet™, Modbus-RTU/ASCII, FLOW-BUS
Connexion électrique	
Analogique/RS232	: connecteur Sub-D 9 broches (mâle);
PROFIBUS DP	: bus: connect. Sub-D 9 broches (fem.); alim.: connect. Sub-D 9 broches (mâle);
DeviceNet™	: connecteur M12 5 broches (mâle);
Modbus-RTU/FLOW-BUS	: prise modulaire RJ45



Les spécifications techniques sont sujettes à modification sans préavis.

> **Modèles et gammes de débit (base Air)**

Débitmètres massiques (MFM) ; PN100 (pression nominale 100 bar)		
Modèle	débit min.	débit max.
F-110C	0,014 à 0,7 mL/min	0,06 à 9 mL/min
F-111B	0,16 à 8 mL/min	0,16 à 25 L _v /min
F-111AC	0,4 à 20 L _v /min	0,6 à 100 L _v /min
F-112AC	0,8 à 40 L _v /min	1,4 à 250 L _v /min
F-113AC	4 à 200 L _v /min	8 à 1670 L _v /min

Pour les modèles jusqu'à 200 ou 400 bars, se reporter à la description du numéro de modèle.

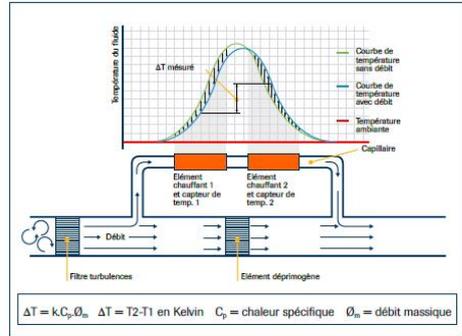
Régulateurs de débit massique (MFC) ; PN64/PN100		
Modèle	débit min.	débit max.
F-200CV/F-210CV ¹⁾	0,014 à 0,7 mL/min	0,06 à 9 mL/min
F-201CV/F-211CV ¹⁾	0,16 à 8 mL/min	0,16 à 25 L _v /min
F-201AV/F-211AV ¹⁾	0,4 à 20 L _v /min	0,6 à 100 L _v /min
F-202AV/F-212AV ²⁾	0,8 à 40 L _v /min	1,4 à 250 L _v /min
F-203AV/F-213AV ³⁾	4 à 200 L _v /min	8 à 1670 L _v /min

¹⁾ Kv-max = 6,6 x 10⁻²
²⁾ Kv-max = 0,4
³⁾ Kv-max = 1,5

MFC pour applications haute pression / fort ΔP ; PN400		
Modèle	débit min.	débit max.
F-230M	0,2 à 10 mL/min	10 à 500 mL _v /min
F-231M	10 à 500 mL _v /min	0,2 à 10 L _v /min
F-232M	0,2 à 10 L _v /min	2 à 100 L _v /min

> **Principe de la mesure de débit massique thermique**

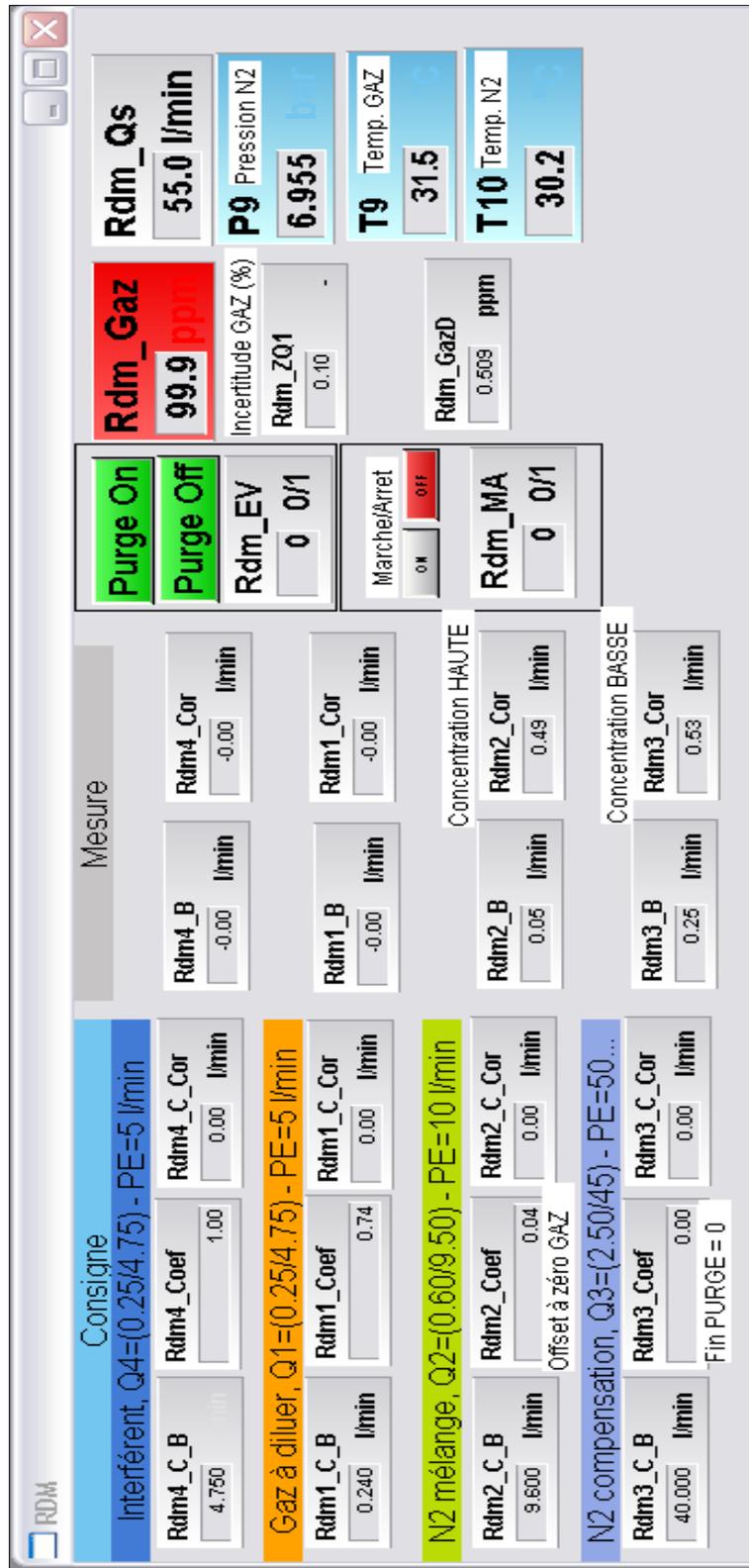
Le capteur est le cœur du débitmètre/régulateur thermique; il se compose d'un tube capillaire en acier inoxydable pourvu de capteurs de température et l'élément chauffant. Une partie du flux gazeux traverse le capteur où il est chauffé par l'élément R_{HT}. Il en résulte un écart entre les températures mesurées T₁ et T₂. Cet écart est directement proportionnel au débit massique dans le capteur. Bronkhorst High-Tech utilise un élément breveté permettant de rendre l'écoulement laminaire dans le canal principal. Celui-ci est constitué d'un empilement de disques en acier inoxydable sur lesquels sont creusés des canaux de circulation de géométrie très précise. Grâce à la parfaite division du débit, la sortie mesure du capteur est proportionnelle au débit massique total.



[10] Certificat d'analyse du BENZÈNE (C₆H₆)

AIR LIQUIDE PLAQUE NORMALE		AIR LIQUIDE	
CERTAM 1 RUE JOSEPH FOURIER 76800 SAINT ETIENNE DU ROUVRAY N° de Commande: 04905		Agence AL : Normandie Code Produit : SM190066461 Référence AL : 27442673 / 1271323717 Produit / Emb.: KON1M/ 20 L. Loué(s) Centre logistique : FR79/DE	
Mélange CRYSTAL			
N°: 9468302001		CERTIFICAT	
PAGE 1 / 1			
Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude * ± % rel.
BENZENE	1000	(923 ± 46) Mol-ppm	5
AZOTE		QS	
*intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)			
N° bouteille : H414L1MM	Volume bouteille : 20 L. Loué(s)	Reccord : C	
Date limite d'utilisation : 03.05.2019	T° stockage-utilisation : -10 à 50 °C		
Date d'autorisation : 03.05.2016	Pression à 15°C : 71 Bar	Pression mini d'utilisation : 5 Bar	
† s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature. Air Liquide GPM Europe Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY Certification ISO 9001 n° 2000 / 14695.14		Viso : MARELILLE	

[11] Interface IHM



RDM

Consigne
Interférent, Q4=(0.25/4.75) - PE=5 l/min

Rdm4_C_B: 4.750 l/min
Rdm4_Coef: 1.00
Rdm4_C_Cor: 0.00 l/min

Gaz à diluer, Q1=(0.25/4.75) - PE=5 l/min

Rdm1_C_B: 0.240 l/min
Rdm1_Coef: 0.74
Rdm1_C_Cor: 0.00 l/min

N2 mélange, Q2=(0.60/9.50) - PE=10 l/min

Rdm2_C_B: 9.600 l/min
Rdm2_Coef: 0.04
Rdm2_C_Cor: 0.00 l/min
Offset à zéro GAZ

N2 compensation, Q3=(2.50/45) - PE=50...

Rdm3_C_B: 40.000 l/min
Rdm3_Coef: 0.00
Rdm3_C_Cor: 0.00 l/min
Fin PURGE = 0

Mesure

Rdm4_B: -0.00 l/min
Rdm4_Cor: -0.00 l/min

Rdm1_B: -0.00 l/min
Rdm1_Cor: -0.00 l/min

Concentration HAUTE

Rdm2_B: 0.05 l/min
Rdm2_Cor: 0.49 l/min

Concentration BASSE

Rdm3_B: 0.25 l/min
Rdm3_Cor: 0.53 l/min

Purge On
Purge Off
Rdm_EV: 0 0/1

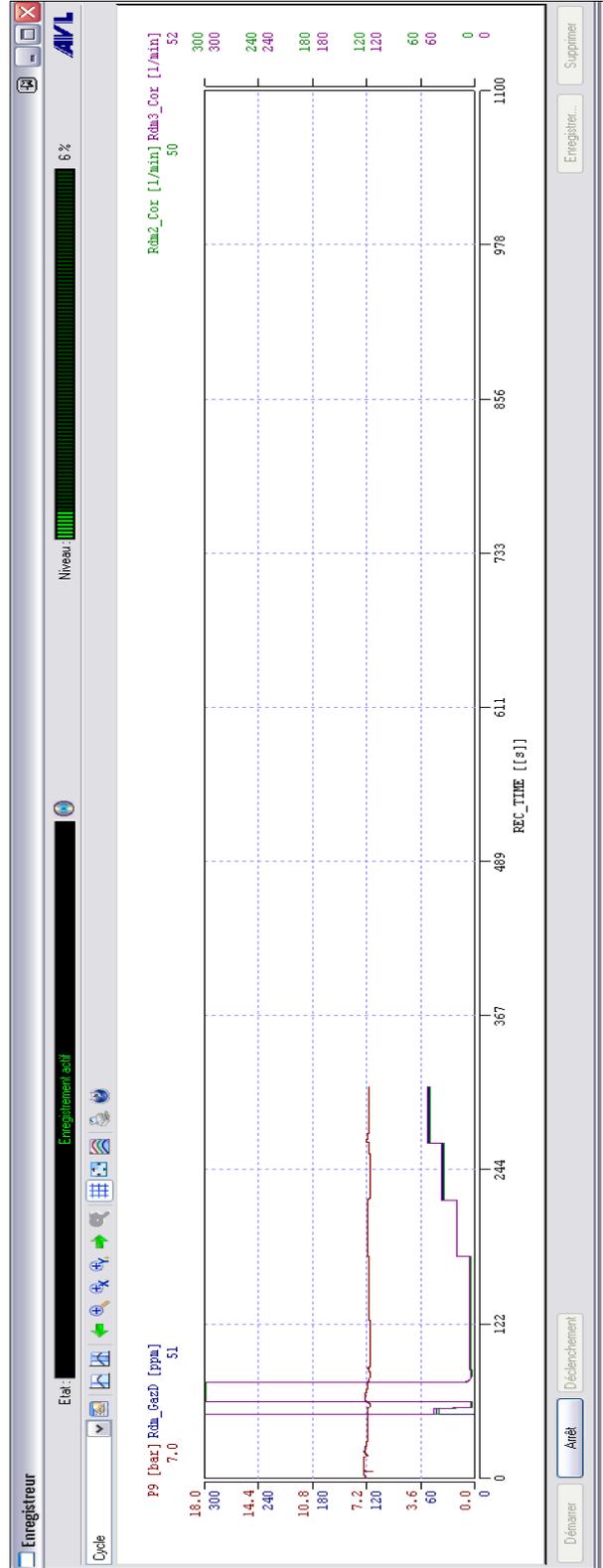
Marche/Arrêt: ON OFF
Rdm_MA: 0 0/1

Rdm_Gaz
99.9 ppm
Incertitude GAZ (%): 0.10
Rdm_ZQ1: 0.10
Rdm_GazD: 0.509 ppm

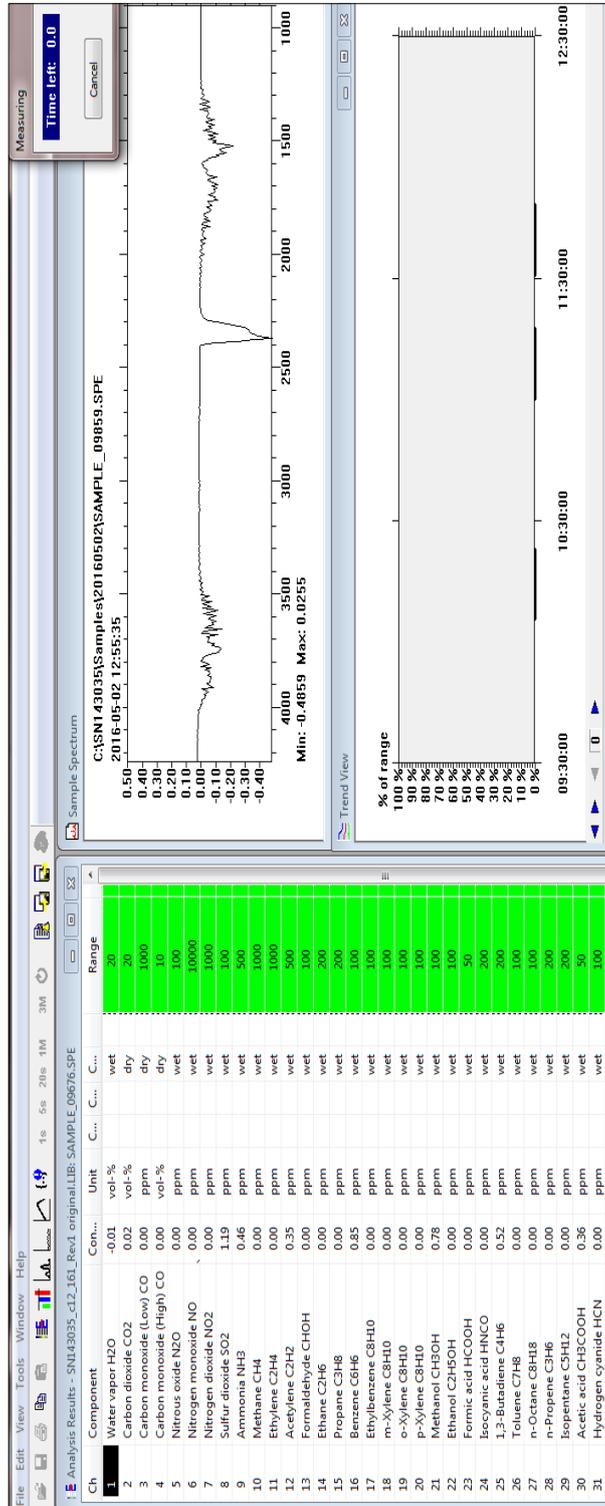
Rdm_Qs
55.0 l/min

P9 Pression N2: 6.955
T9 Temp. GAZ: 31.5
T10 Temp. N2: 30.2

[12] Vue de l'enregistreur



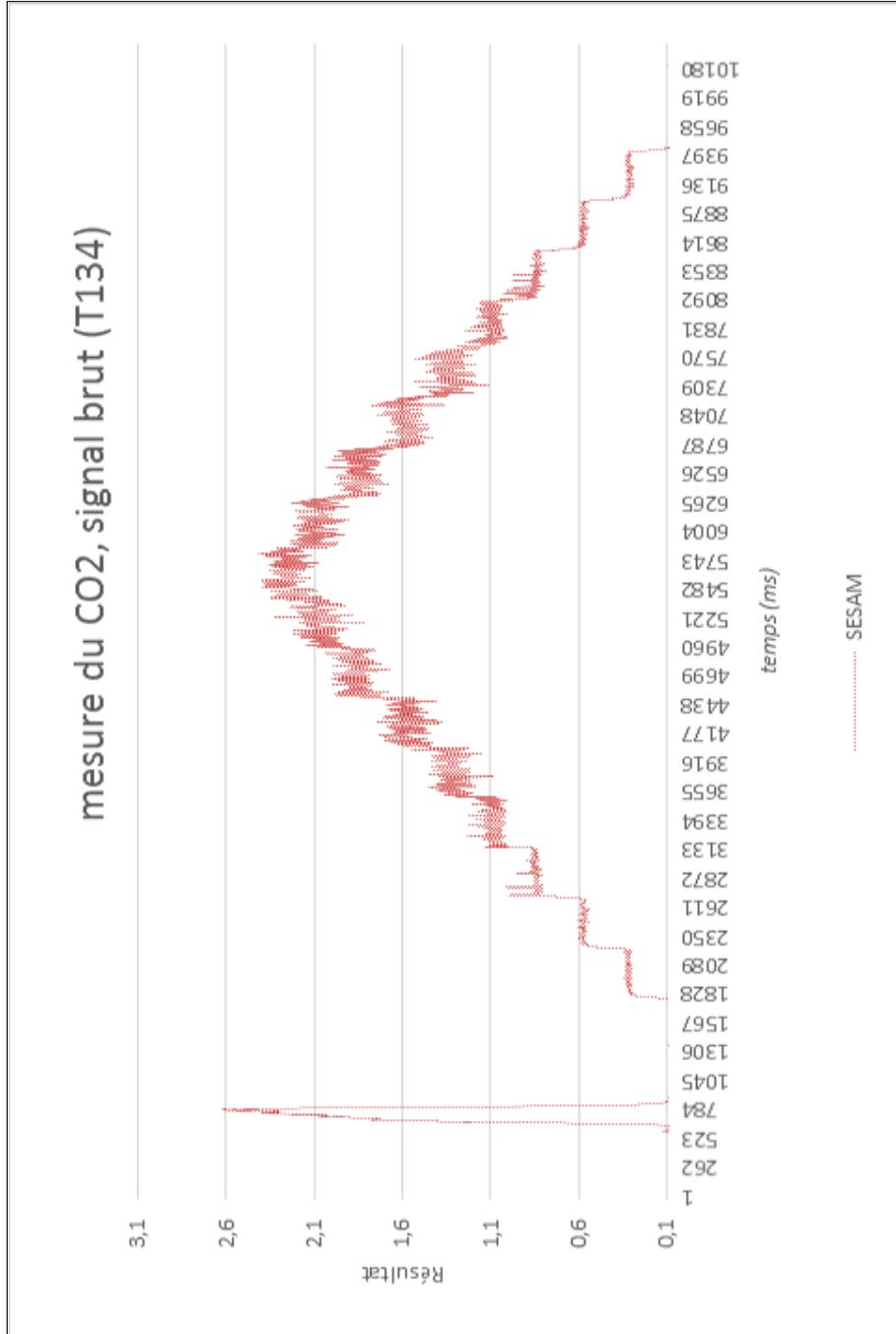
[14] Environnement GASMET DX



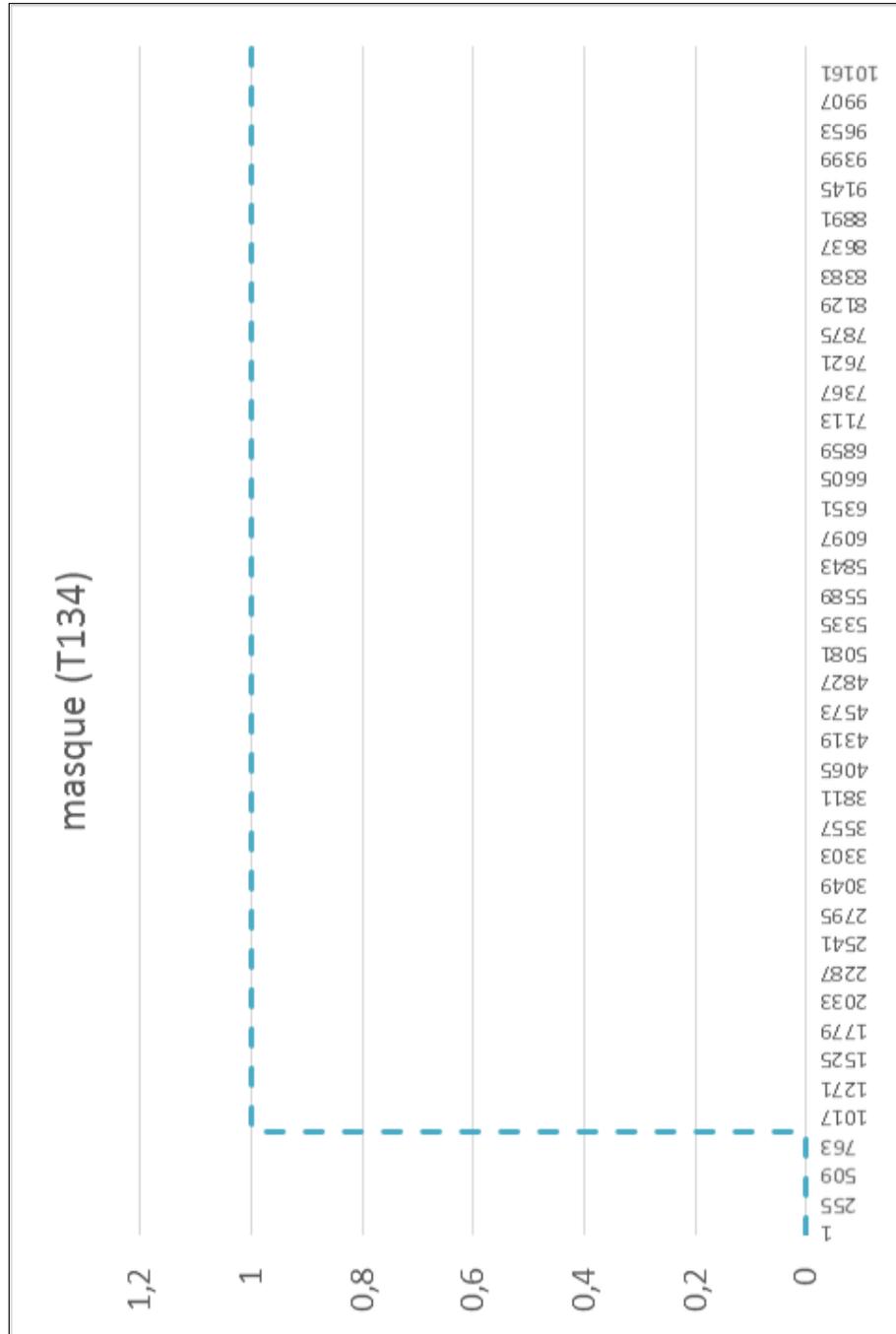
[15] Description des formules utilisées dans l'interface PUMA

Formule PUMA	Descriptif
<pre>public Rdm1_C_Cor if Rdm_MA = 1 THEN Rdm1_C_Cor = Rdm1_C_B / Rdm1_Coef else Rdm1_C_Cor = 0 endif</pre>	Transfert de la consigne corrigée suivant la formule pour le débitmètre Q1 du fichier des paramètres vers l'IHM à condition que la voie MARCHE soit activée.
<pre>public Rdm2_C_Cor if Rdm_MA = 1 THEN Rdm2_C_Cor = Rdm2_C_B else Rdm2_C_Cor = 0 Endif</pre>	Transfert de la consigne sans correction pour le débitmètre Q2 du fichier des paramètres vers l'IHM à condition que la voie MARCHE soit activée.
<pre>public Rdm3_C_Cor if Rdm_MA = 1 THEN Rdm3_C_Cor = Rdm3_C_B else Rdm3_C_Cor = 0 Endif</pre>	Transfert de la consigne sans correction pour le débitmètre Q3 du fichier des paramètres vers l'IHM à condition que la voie MARCHE soit activée.
<pre>public Rdm4_C_Cor if Rdm_MA = 1 THEN Rdm4_C_Cor = Rdm4_C_B/Rdm4_Coef else Rdm4_C_Cor = 0 Endif</pre>	Transfert de la consigne corrigée suivant la formule pour le débitmètre Q4 du fichier des paramètres vers l'IHM à condition que la voie MARCHE soit activée.
<pre>public Rdm_Qs if Rdm4_C_B = 0 THEN Rdm_Qs = (Rdm1_C_B) + (Rdm2_C_B+0.05) + (Rdm3_C_B+0.25) + (Rdm4_C_B+0.05) else Rdm_Qs = (Rdm1_C_B+0.04) + (Rdm2_C_B+0.05) + (Rdm3_C_B+0.25) + (Rdm4_C_B+0.05) Endif</pre>	Calcul à partir des données de chaque débit du fichier des paramètres d'essais du débit total Qs et transfert vers l'IHM avec prise en compte des offsets. Une correction supplémentaire a été ajoutée dans le cas où le 4e débitmètre est utilisé.
<pre>public Rdm_GazD if Rdm4_C_B = 0 THEN Rdm_GazD = (Rdm_Gaz*(Rdm1_C_B/Rdm_Qs)) else Rdm_GazD = Rdm_Gaz*((Rdm1_C_B+0.04)/Rdm_Qs) Endif</pre>	Calcul de la concentration après dilution en tenant compte du cas où le 4e débitmètre est utilisé
<pre>public Rdm4_Cor Rdm4_Cor = Rdm4_C_Cor*Rdm4_Coef</pre>	Calcul de la valeur réelle du débit Q4 lue par le débitmètre après application du coefficient de conversion
<pre>public Rdm1_Cor Rdm1_Cor = Rdm1_C_Cor*Rdm1_Coef</pre>	Calcul de la valeur réelle du débit Q1 lue par le débitmètre après application du coefficient de conversion
<pre>public Rdm2_Cor if Rdm4_C_B = 0 THEN Rdm2_Cor = Rdm_GazD*(1 - (Rdm_ZQ1/Rdm_Gaz) - 0.01*(1 + (0.5/Rdm1_C_B) + (7.0/Rdm_Qs))) - 0.03 else Rdm2_Cor = Rdm_GazD*(1 - (Rdm_ZQ1/Rdm_Gaz) - 0.01*(1 + (0.5/Rdm1_C_B) + (7.0/Rdm_Qs))) Endif</pre>	La voie du débit réel de Q2 a été utilisée pour le calcul de la limite basse. Le calcul de l'incertitude prend en compte l'utilisation du 4e débitmètre.
<pre>public Rdm3_Cor if Rdm4_C_B = 0 THEN Rdm3_Cor = Rdm_GazD*(1 + (Rdm_ZQ1/Rdm_Gaz) + 0.01*(1 + (0.5/Rdm1_C_B) + (7.0/Rdm_Qs))) + 0.03 else Rdm3_Cor = Rdm_GazD*(1 + (Rdm_ZQ1/Rdm_Gaz) + 0.01*(1 + (0.5/Rdm1_C_B) + (7.0/Rdm_Qs))) Endif</pre>	La voie du débit réel de Q3 a été utilisée pour le calcul de la limite basse. Le calcul de l'incertitude prend en compte l'utilisation du 4e débitmètre.

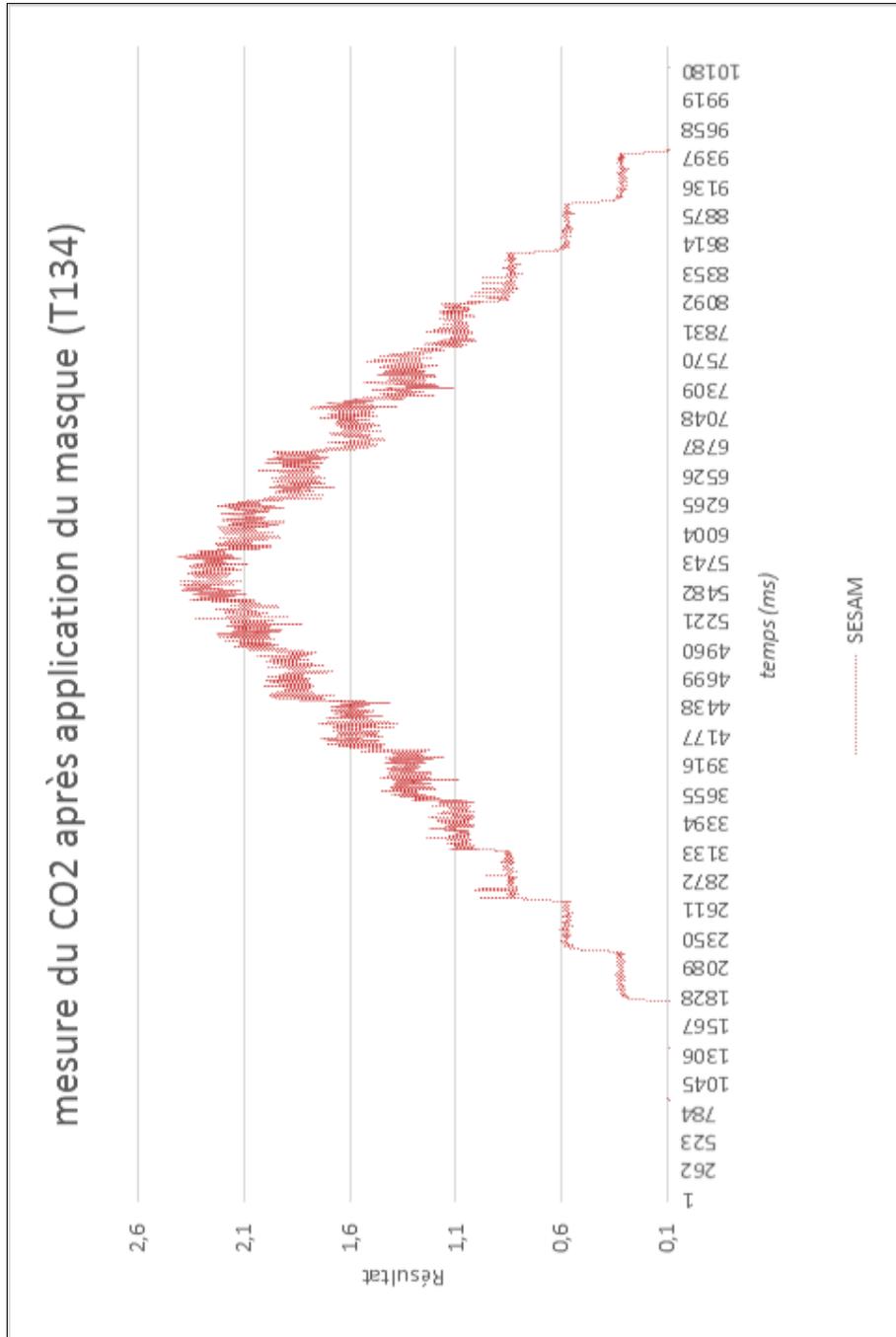
[16] Figure 45 : signal brut



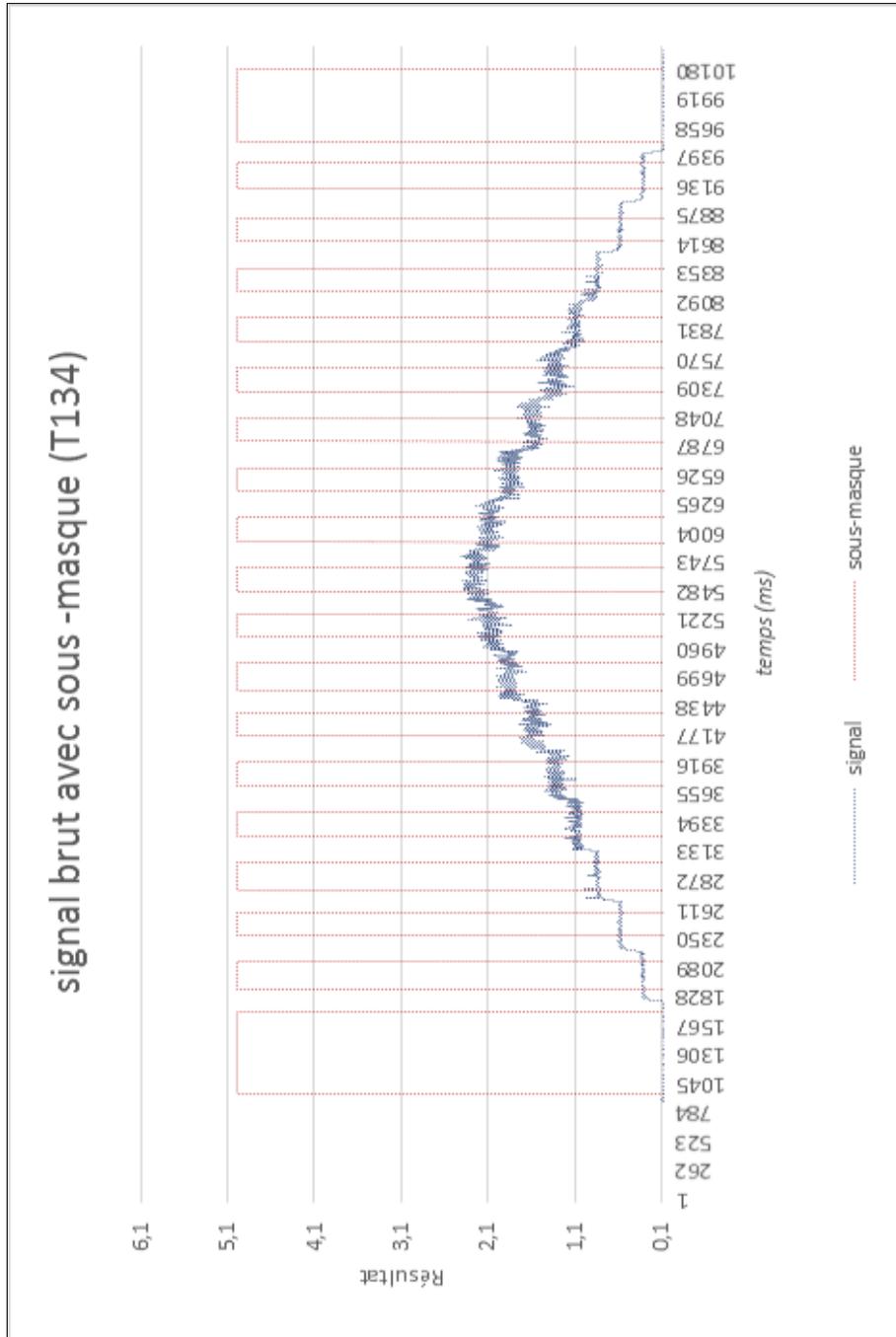
[17] Figure 46 : premier filtrage



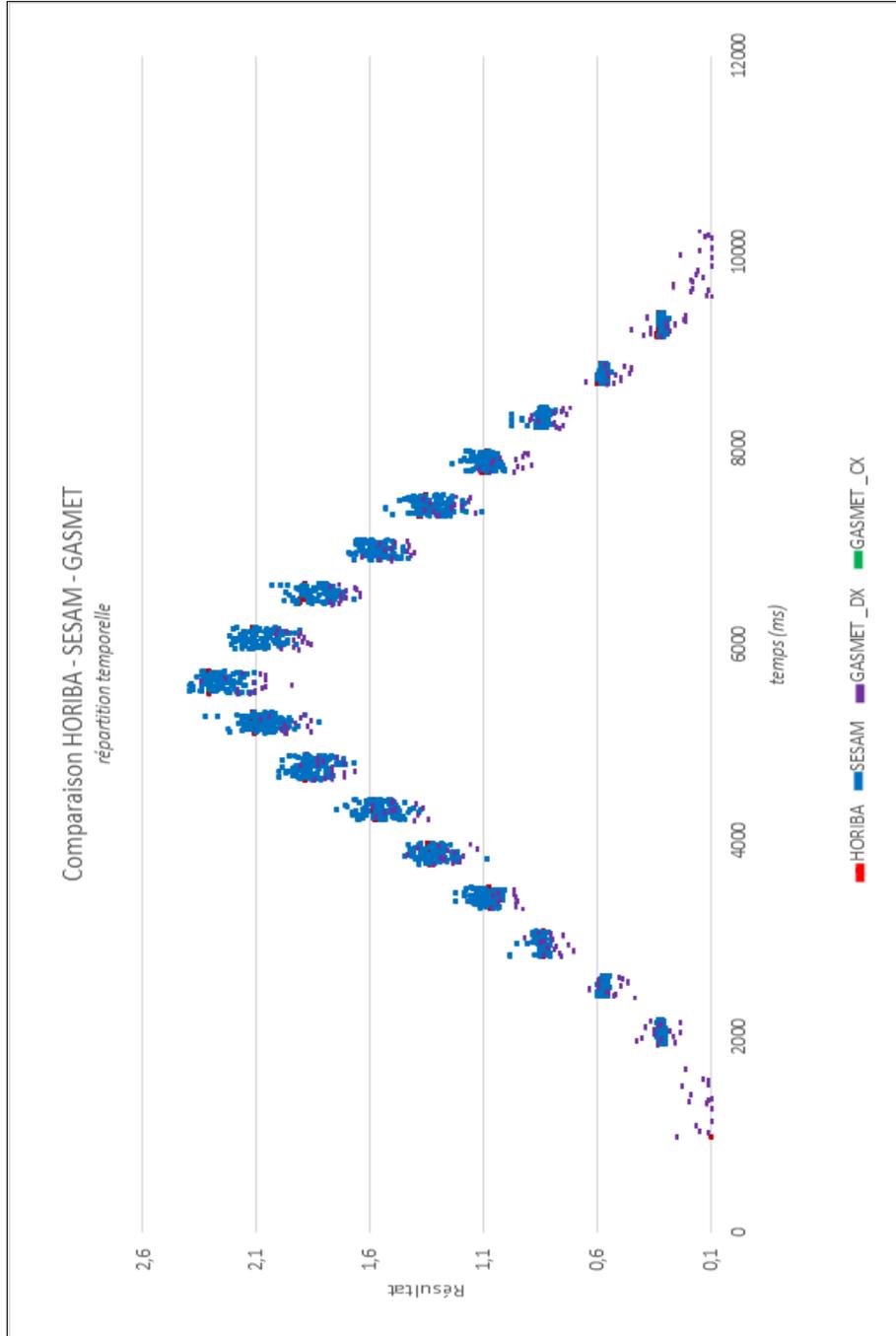
[18] Figure 47 : signal après application du premier filtrage



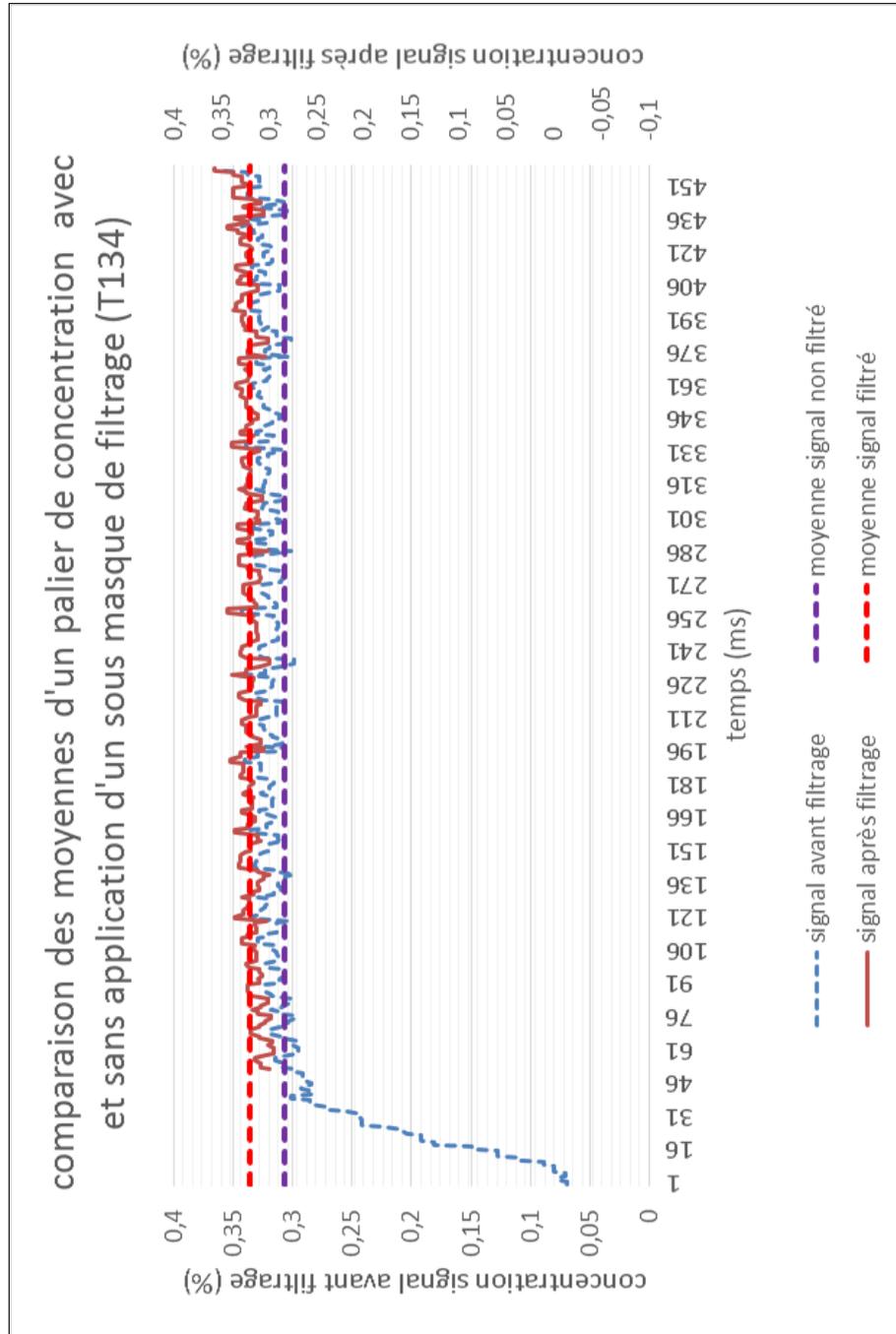
[19] Figure 48 : signal et masque du second filtrage



[20] Figure 49 : signal avec après second filtrage

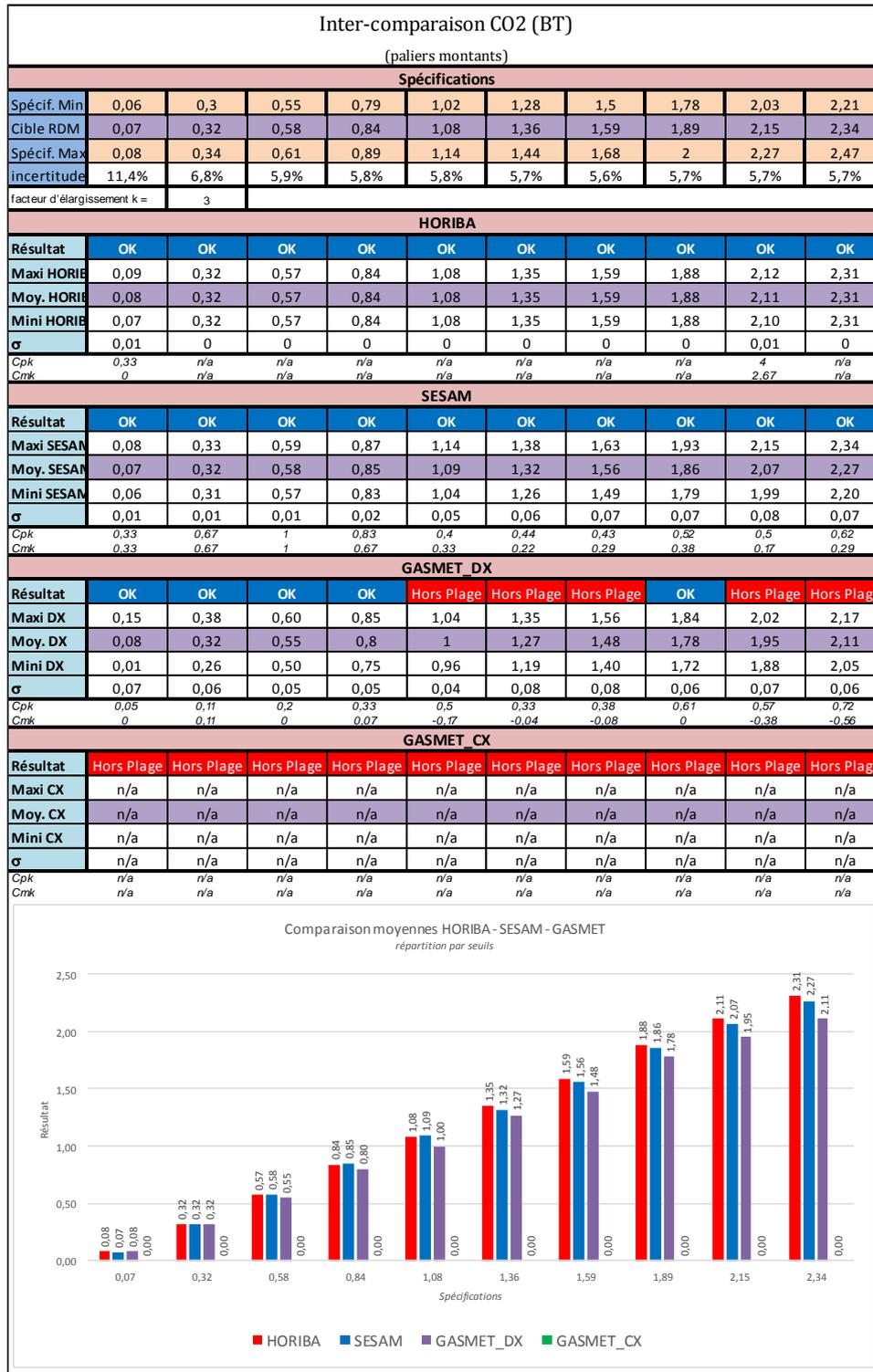


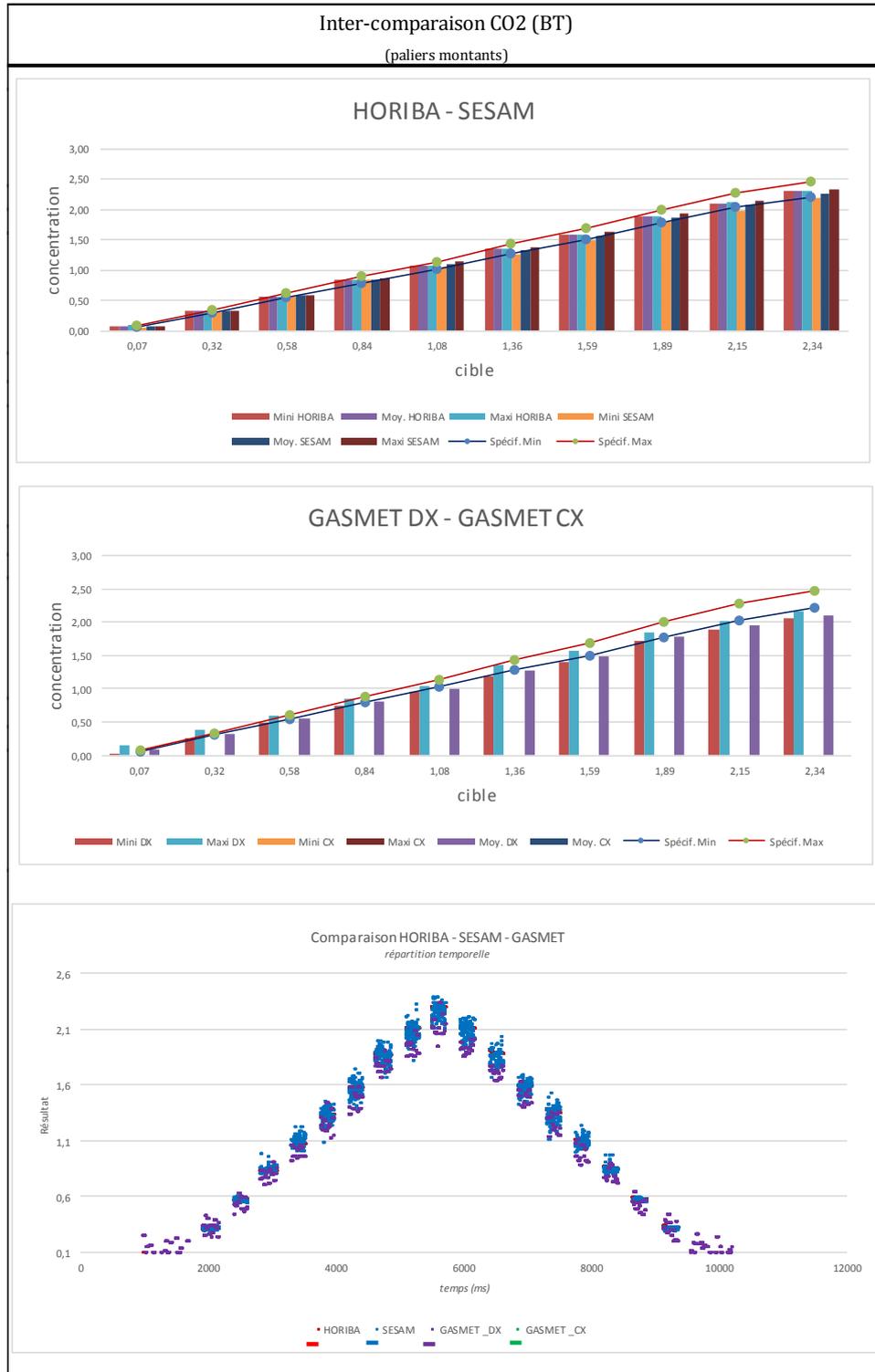
[21] Figure 50 : différence du calcul de moyenne entre un signal filtré et non filtré

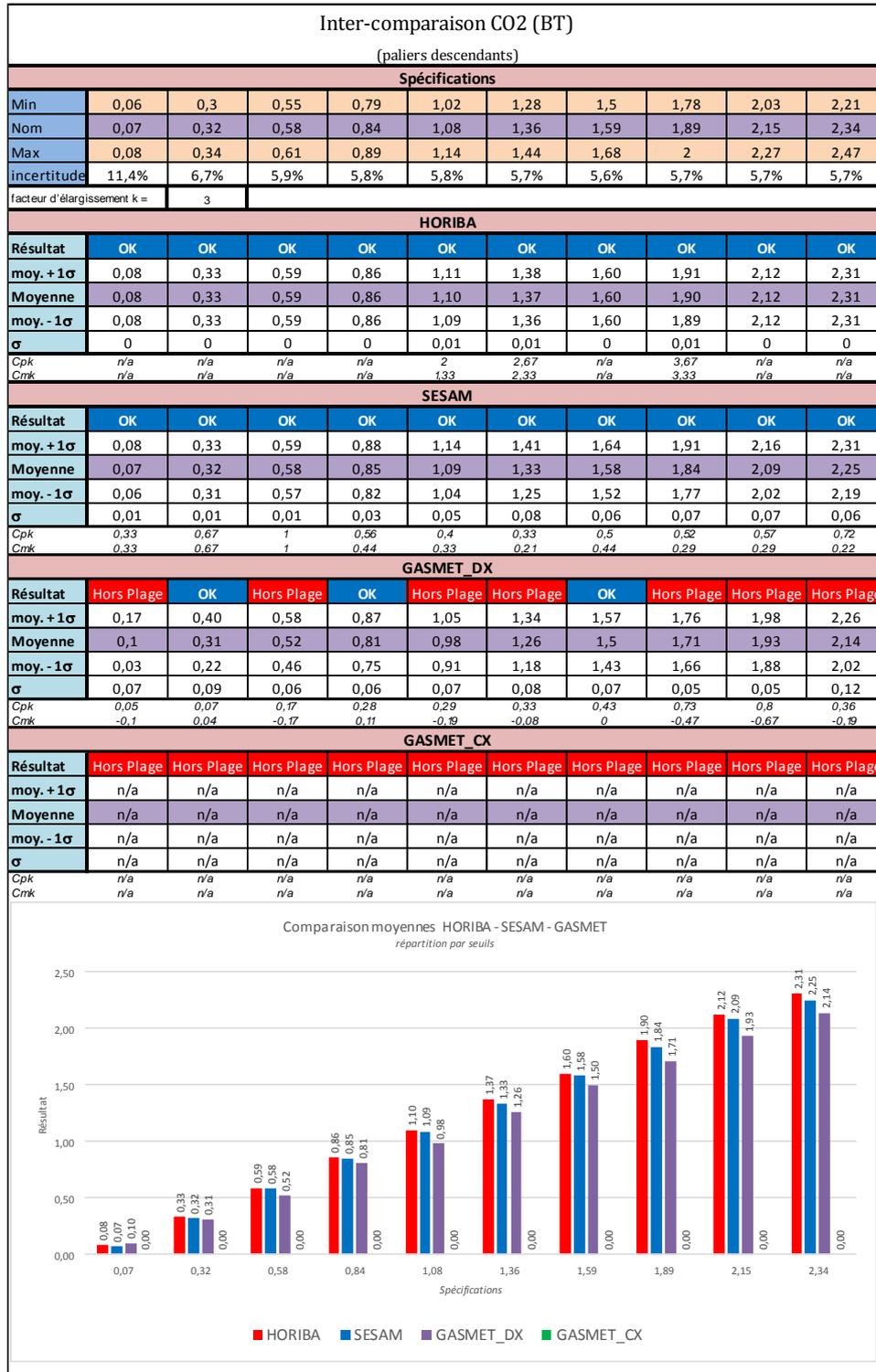


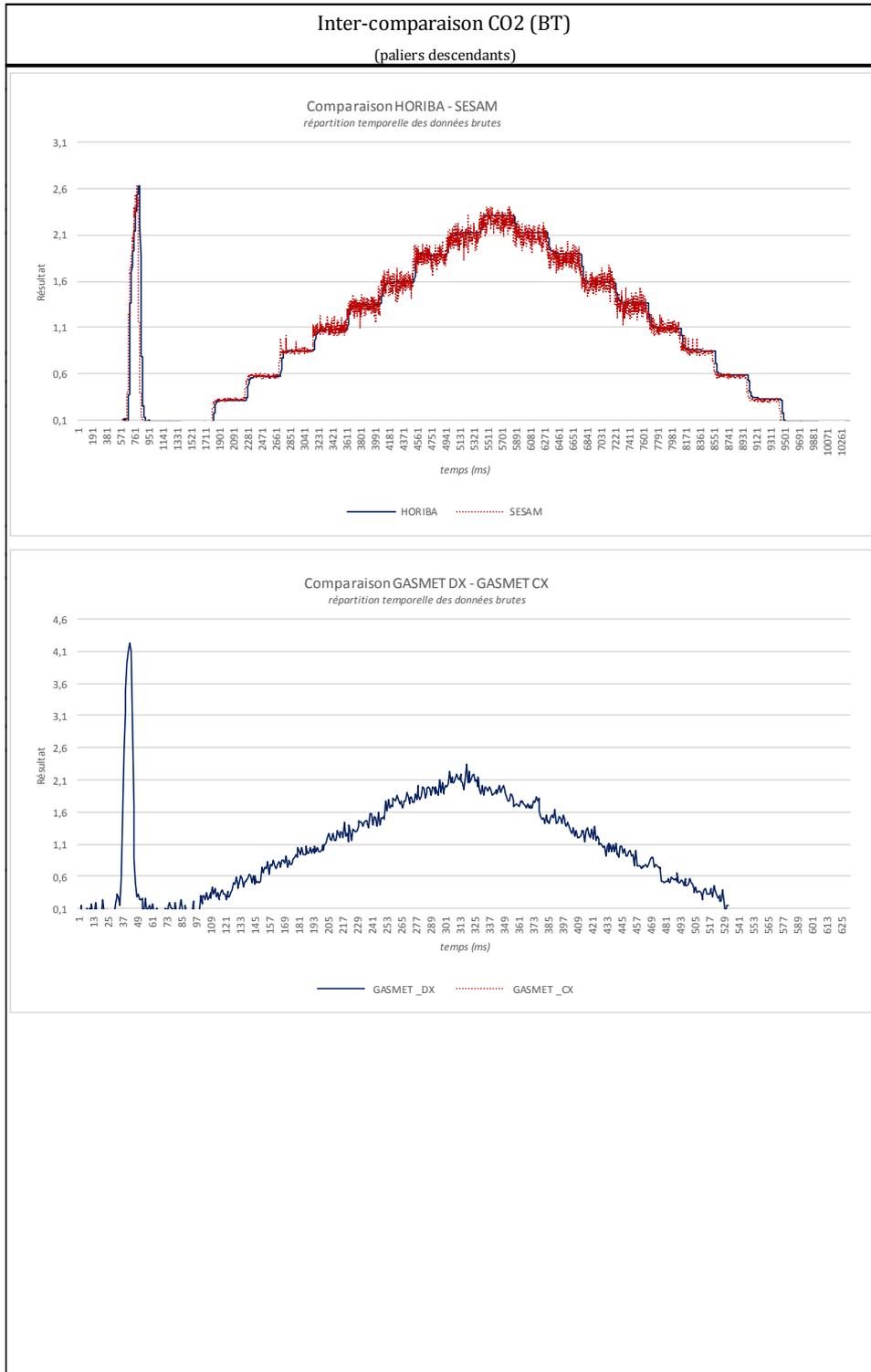
[22] FIR N° 115 complète

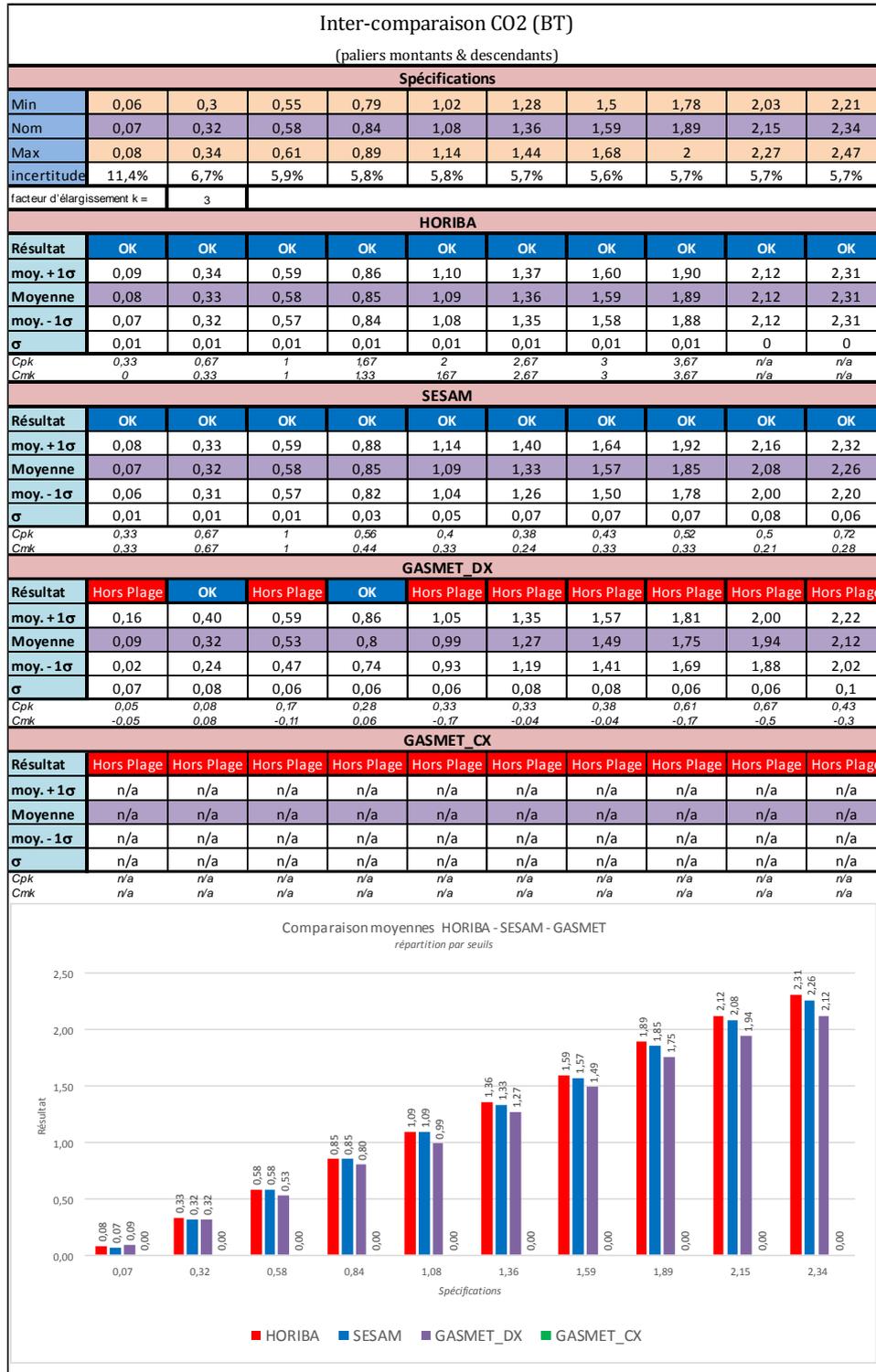
↳ Page 1/6 - folio 1/2

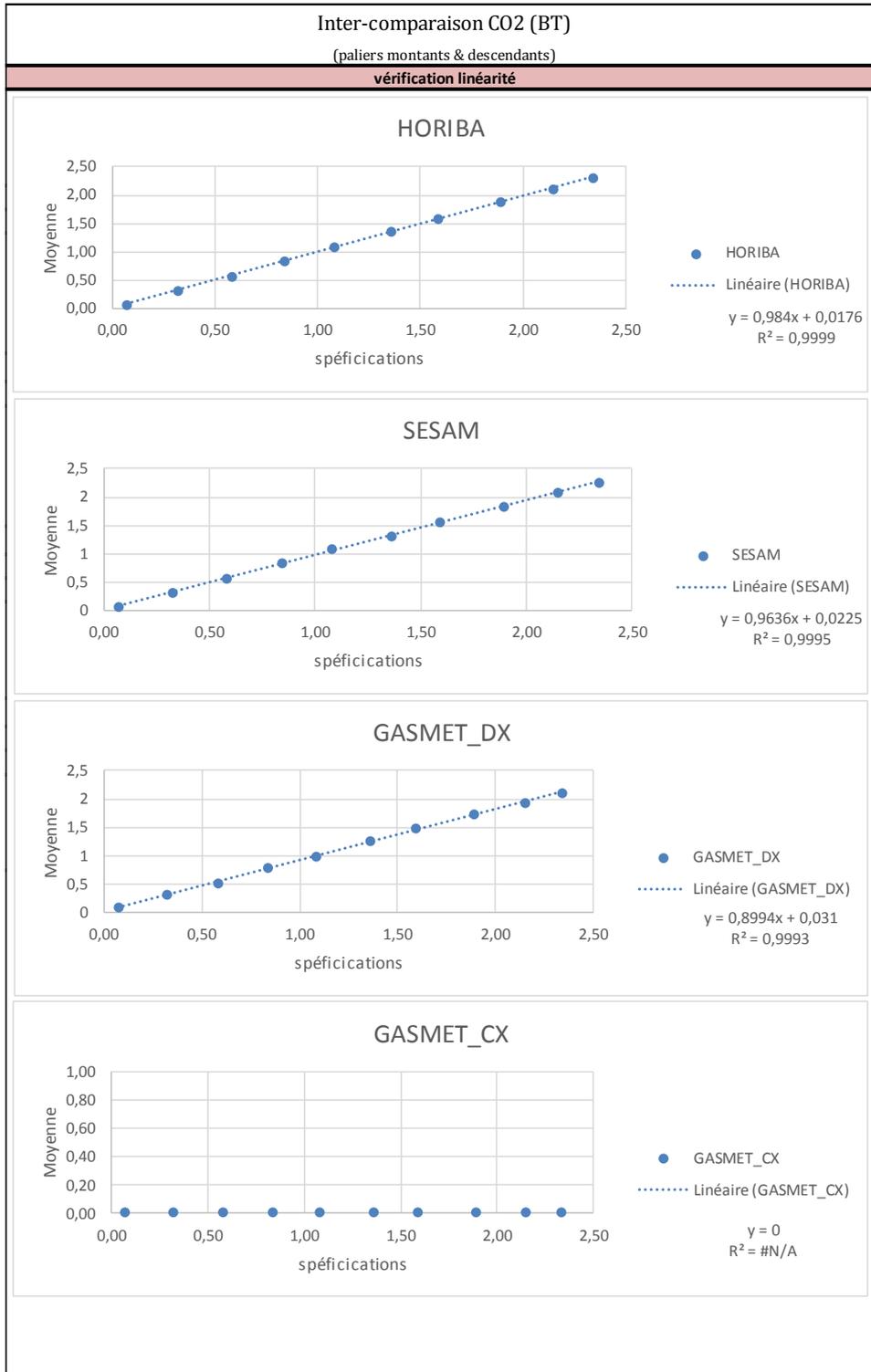




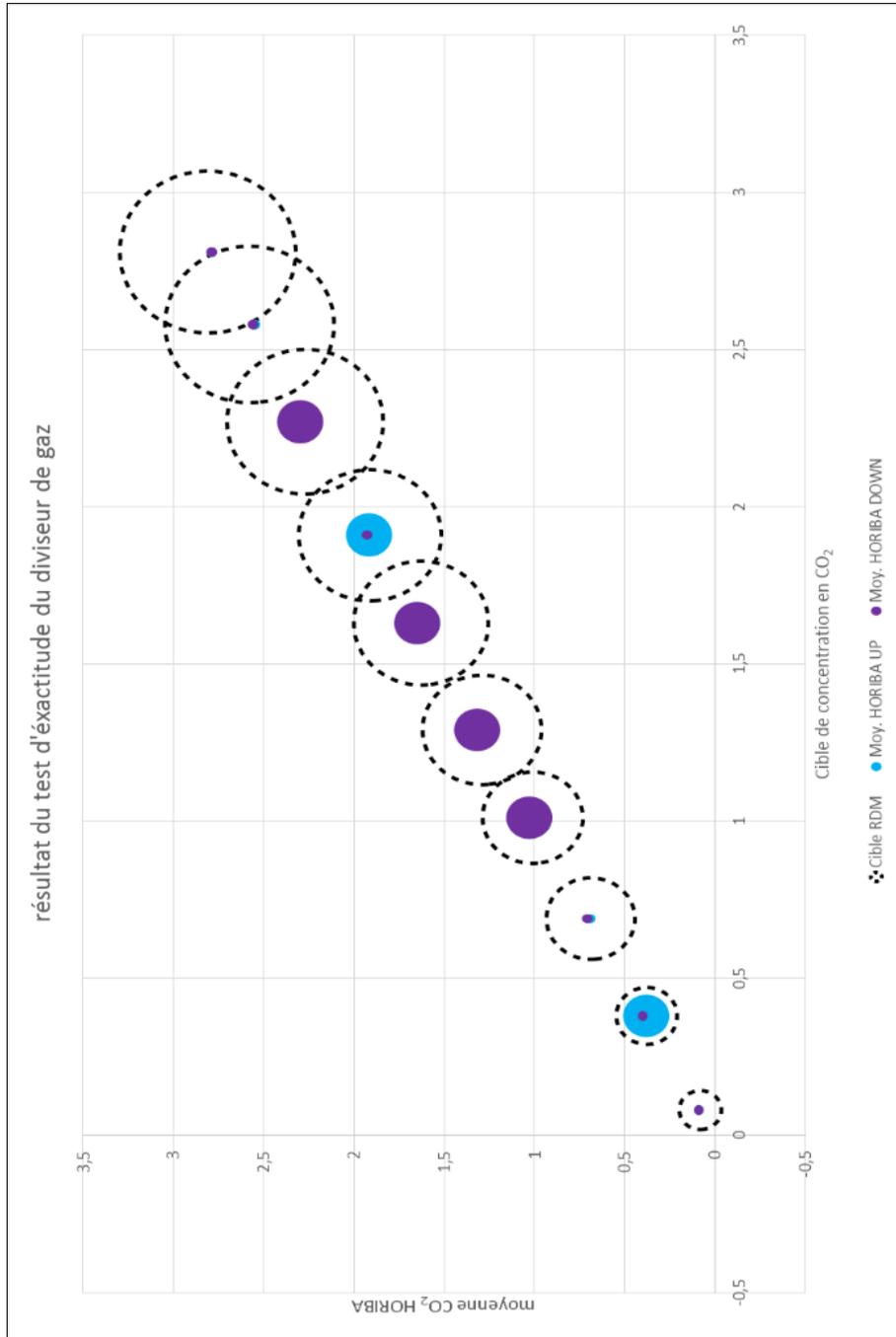








[23] Figure 59 : positionnement des mesures par rapport aux spécifications



[24] Fichiers « log »

➤ Fichier log PNR « essais avec gaz étalon »

N°	date	heure départ	N° PUMA	Nom du cycle (.csv)	GASMET DX	FTUV	HORIBA	SESAM	GAZ en Q1	GAZ en Q2	GAZ en Q3	GAZ en Q4	commentaires
Test 1	vendredi 1 avril 2016	14:45	1053.2	calibration RDM2_v1a	NON	NON	OUI	NON	CO2	AZOTE	AZOTE	NON	étalonnage RDM2 versus RDM1 en CO2 à 99,9%, pour conserver 1/min minimum en sortie, Q2=95/min et Q3 = 3/min Cs + valeurs de Q1 de 0,25 à 3 [(CO2 moy = 1,9%)]
Test 2	vendredi 1 avril 2016	15:19	1054.1	calibration RDM2_v1a	NON	NON	OUI	NON	CO2	AZOTE	AZOTE	NON	idem Test 1, mais avec un facteur de correction de 1,04 sur Q3
Test 3	vendredi 1 avril 2016	15:50	1054.2	calibration RDM2_v1a	NON	NON	OUI	NON	CO2	AZOTE	AZOTE	NON	idem Test 1, mais avec un facteur de correction de 1,04 sur Q3 et Q2
Test 4	vendredi 1 avril 2016	16:22	1055.1	calibration RDM2_v1b	NON	NON	OUI	NON	CO2	AZOTE	AZOTE	NON	idem Test 3 - validation du test de synchronisation
Test 5	vendredi 1 avril 2016	16:57	1056.1	validation Fact. Q2 et Q3_v1a	NON	NON	OUI	NON	CO2	AZOTE	AZOTE	NON	validation des facteurs de conversion aux débits moy de Q2 et Q3 pour Q1 de 0,25 à 5

➤ Fichier log « essais avec gaz moteur »

N°	date	Nb Instrum.	TEST validé	INCA	PUMA	GASMET avec analyse	GASMET	HORIBA	SESAM	Position VS catalyseur	CYCLE	Condition départ	Teau °C	Thulle °C	commentaires	
a_Test 1	mardi 24 novembre 2015	5	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	AMONT	NECC	n/a	n/a	n/a	n/a	
a_Test 2	mardi 24 novembre 2015	5	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	OUI	NON	AMONT	NECC	n/a	n/a	n/a	n/a	
a_Test 3	mercredi 25 novembre 2015	4	OUI	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	NON	AMONT	NECC	n/a	n/a	n/a	n/a	
a_Test 4	mercredi 25 novembre 2015	3	OUI	OUI	OUI	NON	OUI	NON	NON	AMONT	CQME	n/a	n/a	n/a	n/a	

...

a_Test 33	mercredi 13 janvier 2016	5	OUI	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	OUI	AVAL	CQME	FROID	20,0	21,6	Montage : AVL - GASMET - HORIBA
a_Test 34	mercredi 13 janvier 2016	5	OUI	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	OUI	AVAL	NECC	FROID	22,0	25,0	Montage : AVL - GASMET - HORIBA
a_Test 35	mercredi 13 janvier 2016	5	OUI	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	OUI	AVAL	NECC	CHAUD	93,0	99,0	Montage : AVL - GASMET - HORIBA
a_Test 366	jeudi 14 janvier 2016	5	OUI	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	OUI	AMONT	CQME	FROID	20,0	22,0	Ré-exécution du TES 726 suite Pb humidité & mauvaise voie échantillon sur HORIBA, Pb humidité
a_Test 37	jeudi 14 janvier 2016	5	OUI	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	OUI	AMONT	NECC	FROID	22,0	22,0	n/a
a_Test 38	jeudi 14 janvier 2016	5	OUI	OUI	OUI	NON	OUI	OUI	OUI	AMONT	NECC	CHAUD	95,0	100,0	n/a

[25] Matrices de traçabilité

➤ Intercomparaison avec trois baies d'analyse : HORIBA, FTIR AVL, FTIR
GASMET DX

GAZ à mesurer	CO ₂	C ₃ H ₈	CH ₄	NOX	CO	NH ₃	N ₂ O	NO ₂	SO ₂	BENZÈNE	O ₂	Tps montée
CO ₂ (15 ±0,1%)	T133, T115, T134					T170	T175		T202	T241		T134, T115
C ₃ H ₈ (900 ±4,5ppm)	T144b	T131, T127	T153	T148b	T161b	T171	T176			T243		T127, T131
CH ₄ (1000 ±5ppm)	T145	T164	T128	T149	T162	T172			T205	T244	T158	T128
NOX (915 ±9,15ppm)	T142/143	T163	T152	T136, T138	T160	T173			T204	T240	T156	T136, T138
CO (1800 ±9ppm)	T146	T165	T155	T151	T133, T132	T174			T203	T242	T159	T132, T133
NH ₃ (500 ±5ppm)	T217	T218	T219	T220	T221	T166	T222	T223	T224	T237		T166
N ₂ O (205,6 ±4,1ppm)	T182	T183			T184	T198	T168	T200	T201	T238		T168
NO ₂ (5150 ±150ppm)	T185	T186			T187	T197	T199	T169	T196	T239		T169
SO ₂ (1000 ±50ppm)	T189	T190		T191	T192	T193	T194	T195	T188	T236		T188
BENZÈNE (973 ±46ppm)	T227	T228	T229	T230	T231	T235	T232	T233	T234	T225, T226		T225, T226
O ₂ (6 ±0,1%)	T147			T150							T139, T135, T134	T134, T135, T139
<p>légende</p> <p>Test baies d'analyse par rapport à un palier sans interférent Non exécuté</p> <p>Non exécuté</p> <p>Gaz NOX avec CO₂ comme interférent</p>												
Txx	<p>nom des fichiers pour le post traitement :</p> <p>PALIER : TESTxxx FST3baies_paliersGAZ_[C].xls INTERFERENT : TESTxxx FST3baies_Interf.GAZ1 par GAZxxx.xls PALIER : TESTxxx FST4baies_paliersGAZ_[C].xlam INTERFERENT : TESTxxx FST4baies_Interf.GAZ1 par GAZxxx.xls</p>											
T260	<p>Meure avec 3 baies.</p> <p>Meure avec 4 baies.</p>											

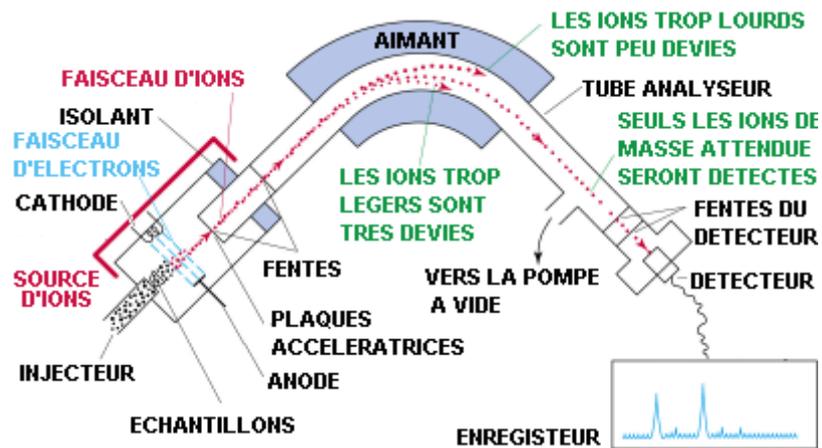
➤ Intercomparaison avec quatre baies d'analyse : HORIBA, FTIR AVL, FTIR GASMET DX, FTUV E.SA

GAZ à mesurer	CO ₂	C ₃ H ₈	CH ₄	NOX	CO	NH ₃	N ₂ O	NO ₂	SO ₂	BENZÈNE	O ₂	Tps montée
CO ₂ (15 ±0,1%)												
C ₃ H ₈ (900 ±4,5ppm)												
CH ₄ (1000 ±5ppm)												
NOX (915 ±9,15ppm)	T260*	T262*	T261*	T247	T259*	T263*	T265*	T266*		T264*	T260*	
CO (1800 ±9ppm)												
NH ₃ (500 ±5ppm)						T248						
N ₂ O (205,6 ±4,1ppm)												
NO ₂ (5150 ±150ppm)								T246				
SO ₂ (1000 ±50ppm)												
BENZÈNE (923 ±46ppm)												
O ₂ (6 ±0,1%)												

Cycle ⇔ lieu de prélèvement ⇔	Cycle CQME		Cycle NEDC	
	Amont	Aval	Amont	Aval
Froid (T<88°C)	T36B	T33	T37	T34
Chaud (T>88°C)			T38	T35

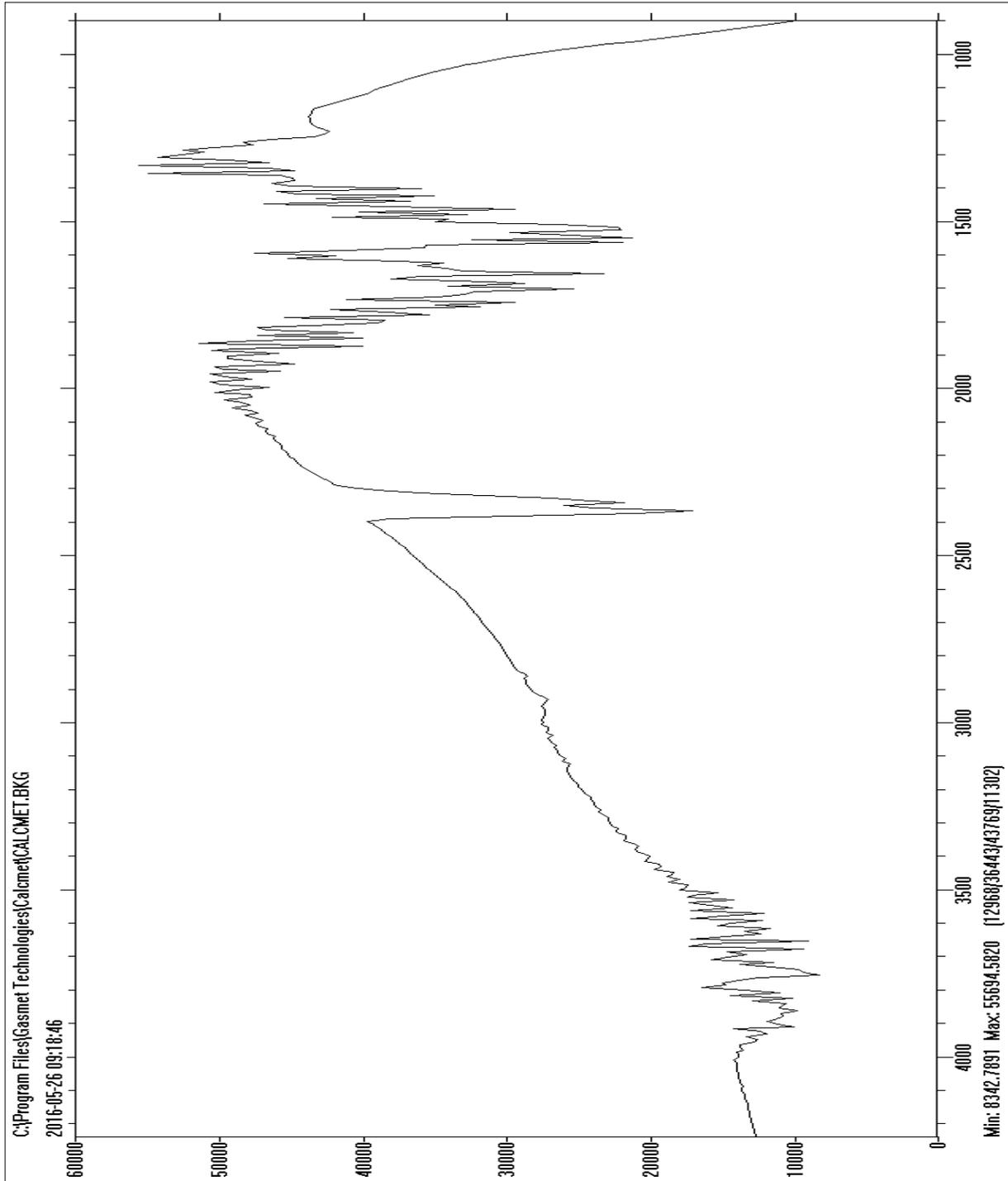
[26] Spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

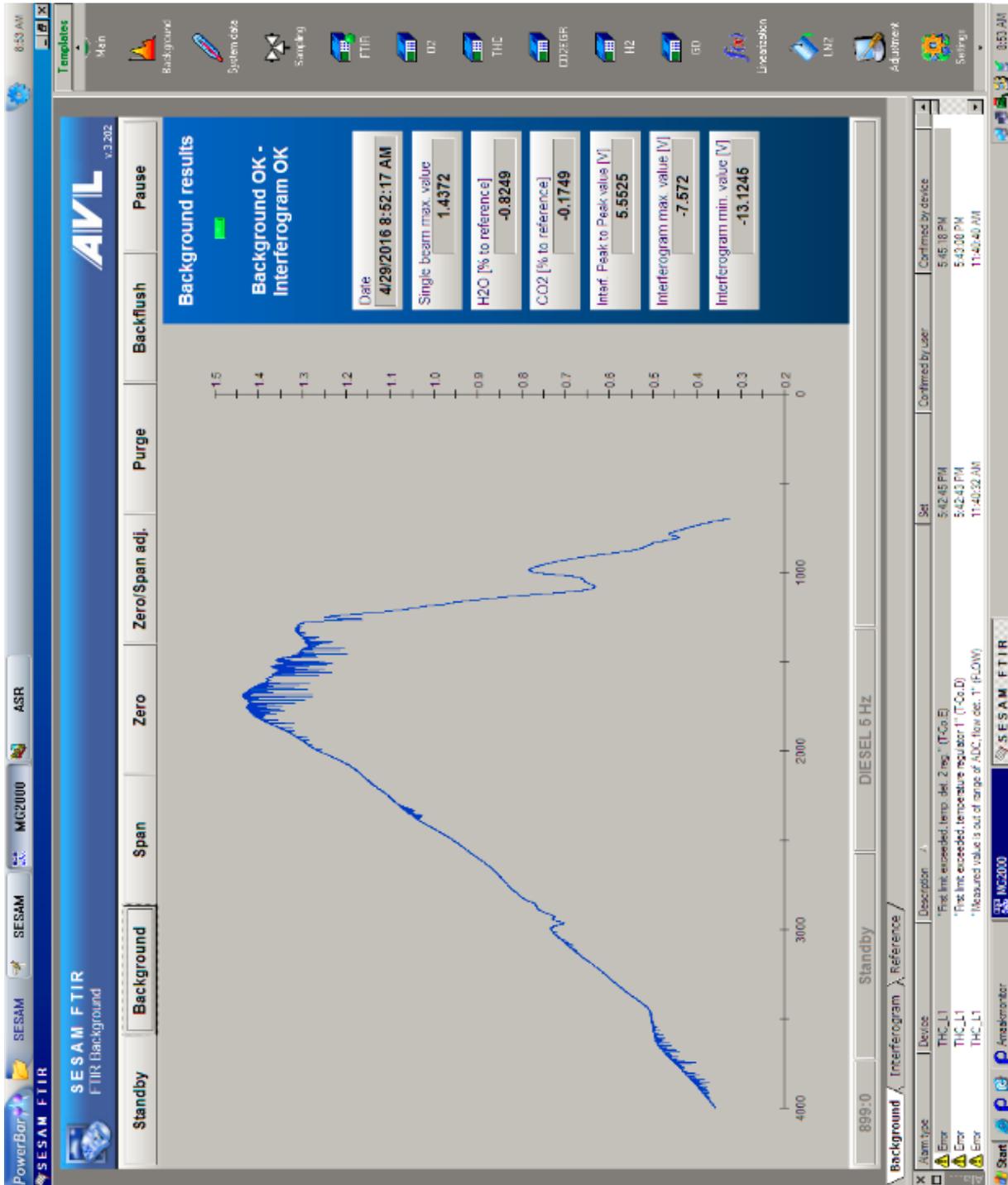


[27] BACKGROUND

➤ **Exemple BACKGROUND FTIR GASMET DX**



➤ Exemple BACKGROUND FTIR AVL



[28] Tests de Student et Fischer

Pour déterminer si un interférent à une influence ou pas sur la concentration du gaz à mesurer, j'ai utilisé un test de Student (ou test t). Le test de Student permet de comparer le moyenne de deux populations d'un même nombre de degrés de liberté. Le résultat du test de Student dépend de l'égalité ou pas de la variance de chacune des populations. Il est donc nécessaire de réaliser un test de Fisher (ou test f) préalablement.

- Le test de Student va comparer la moyenne de deux populations suivant l'hypothèse nulle $\mathcal{H}_0 : \{m_1 - m_2 = 0\}$ contre l'hypothèse alternative $\mathcal{H}_1 : \{m_1 - m_2 \neq 0\}$
- Le test de Fisher va comparer les variances de chaque population suivant l'hypothèse nulle $\mathcal{H}_0 : \left\{ \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = 1 \right\}$ contre l'hypothèse alternative $\mathcal{H}_1 : \left\{ \frac{\sigma_1}{\sigma_2} \neq 1 \right\}$

Le résultat du test de Fisher va être comparé à la p-value de 0,05. Dans le cas où le résultat est inférieur à celle-ci, les variances seront considérées comme inégales. Ce résultat servira à paramétrer une variable du test de Student dans la formule de calcul du tableur. De la même façon, le résultat du test de Student sera comparé à une p-value de 0,05 (test bilatérale).

Résumé des données pour l'intercomparaison

↻ CO₂

CIBLE CO ₂	Moins HORIBA	écart type HORIBA	HORIBA - CIBLE	C ₂ _HORIBA	Moins AVL	écart type AVL	AVL - CIBLE	C ₂ _AVL	Moins GASMET	écart type GASMET	GASMET - CIBLE	C ₂ _GASMET
0.07	0.08	0.01	0.01	12.5%	0.07	0.01	0.00	14.2%	0.08	0.07	0.01	8.1%
0.08	0.09	0.00	0.01	1.1%	0.08	0.01	0.00	12.2%				
0.32	0.32	0.00	0.00	0.3%	0.32	0.01	0.00	3.1%	0.32	0.06	0.00	18.8%
0.38	0.38	0.01	0.00	2.6%	0.38	0.01	0.00	2.6%				
0.44	0.49	0.02	0.05	4.1%	0.46	0.01	0.02	2.2%	0.37	0.05	-0.07	13.5%
0.58	0.57	0.00	-0.01	0.2%	0.58	0.01	0.00	1.7%	0.55	0.05	-0.03	9.1%
0.69	0.69	0.00	0.00	0.1%	0.69	0.01	0.00	1.4%				
0.84	0.84	0.00	0.00	0.1%	0.85	0.02	0.01	2.4%	0.80	0.05	-0.04	6.3%
1.01	1.01	0.00	0.00	0.1%	1.04	0.04	0.03	3.8%				
1.08	1.08	0.00	0.00	0.1%	1.09	0.05	0.01	4.6%	1.00	0.04	-0.08	4.0%
1.29	1.30	0.00	0.01	0.1%	1.28	0.06	-0.01	4.7%				
1.36	1.35	0.00	-0.01	0.1%	1.32	0.06	-0.04	4.5%	1.27	0.08	-0.09	6.5%
1.59	1.59	0.00	0.00	0.1%	1.56	0.07	-0.03	4.5%	1.48	0.08	-0.11	5.4%
1.63	1.65	0.00	0.00	0.1%	1.61	0.08	-0.02	5.0%				
1.89	1.88	0.00	-0.01	0.1%	1.86	0.07	-0.03	3.8%	1.78	0.06	-0.11	3.4%
1.91	1.92	0.00	0.01	0.1%	1.92	0.07	0.01	3.6%				
2.14	2.13	0.01	-0.01	0.5%	2.16	0.07	0.02	3.2%	1.98	0.07	-0.16	3.5%
2.15	2.11	0.00	-0.04	0.0%	2.07	0.08	-0.08	3.9%	1.95	0.07	-0.20	3.6%
2.27	2.28	0.00	0.01	0.0%	2.23	0.07	-0.04	3.1%				
2.34	2.31	0.00	-0.03	0.0%	2.27	0.07	-0.07	3.1%	2.11	0.06	-0.23	2.8%
2.81	2.55	0.00	-0.26	0.0%	2.50	0.07	-0.31	2.8%				
2.81	2.79	0.00	-0.02	0.0%	2.73	0.07	-0.08	2.6%				
3.83	3.82	0.01	-0.01	0.3%	3.87	0.07	0.04	1.8%	3.64	0.03	-0.19	0.8%
5.59	5.59	0.02	0.00	0.4%	5.59	0.09	0.00	1.6%	5.46	0.05	-0.13	0.9%
7.18	7.16	0.02	-0.02	0.3%	7.03	0.08	-0.13	1.1%	7.03	0.04	-0.13	0.6%
9.03	9.02	0.03	-0.01	0.3%	8.73	0.10	-0.30	1.1%	8.78	0.05	-0.25	0.6%
10.62	10.72	0.03	0.10	0.3%	10.46	0.09	-0.16	0.9%	10.44	0.05	-0.18	0.5%
12.57	12.80	0.03	0.23	0.2%	12.25	0.10	-0.32	0.8%	12.49	0.05	-0.08	0.4%
14.33	14.35	0.02	0.02	0.1%	13.65	0.11	-0.70	0.8%	13.95	0.03	-0.38	0.2%
15.60	15.48	0.01	-0.12	0.1%	14.85	0.09	-0.75	0.6%	15.16	0.04	-0.44	0.3%

NO_x

CIBLE/NO _x	Moyens HORIBA	écart type HORIBA	HORIBA - CIBLE	C _x HORIBA	Moyens AVL	écart type AVL	AVL - CIBLE	C _x AVL	Moyens CASMET	écart type CASMET	CASMET - CIBLE	C _x CASMET	Moyens FTW	écart type FTW	FTW - CIBLE	C _x FTW
4,00	4,24	0,54	0,24	0,13	4,17	0,85	0,17	20,6%	1,79	1,89	3,79	24,3%				
6,06	4,20	0,50	-1,86	0,12	7,19	0,90	1,04	13,7%	10,90	1,60	4,84	14,7%				
12,12	15,80	0,40	-4,58	0,03	19,40	0,90	1,22	4,6%	22,80	1,60	4,62	7,0%	6,00	0,00	-12,18	0,0%
19,56	19,24	0,68	-0,32	0,64	20,10	0,84	0,54	4,2%	24,81	2,10	5,25	8,5%	14,80	0,40	-2,76	2,4%
19,68	20,91	0,76	1,23	0,04	21,13	0,84	1,45	4,0%	25,21	1,78	5,53	7,1%				
35,09	34,73	0,44	-0,36	0,01	34,05	0,74	0,96	2,1%	39,28	2,01	4,29	5,1%				
36,26	28,70	0,40	-7,66	0,02	38,10	0,80	1,74	2,1%	42,00	1,60	5,64	3,8%				
51,17	51,02	0,88	-0,15	0,01	52,07	0,88	0,90	1,7%	56,74	1,69	5,57	3,5%	33,90	0,50	-12,27	0,9%
64,54	49,60	0,50	-10,94	0,01	56,40	0,90	1,86	1,6%	60,10	2,10	5,56	3,5%				
65,73	65,18	0,51	-0,55	0,01	65,68	1,01	-0,05	1,5%	70,35	1,85	4,62	2,8%	51,50	0,70	-14,22	1,4%
72,72	58,50	0,50	-14,22	0,01	73,10	1,00	2,38	1,3%	78,60	1,40	5,88	1,8%				
82,69	81,85	0,57	-0,84	0,01	81,82	0,85	-0,87	1,6%	86,89	1,72	4,20	2,0%	68,00	0,90	-18,69	1,3%
90,89	73,50	0,50	-17,39	0,01	98,80	0,90	2,91	1,0%	97,80	2,30	6,81	2,4%				
96,18	96,26	1,44	0,08	0,01	97,14	1,15	0,96	1,2%	102,79	4,01	9,61	3,8%	84,50	0,80	-9,68	0,9%
97,28	95,23	0,65	-1,89	0,01	94,90	0,99	-0,98	1,0%	101,14	2,49	3,86	2,5%				
112,15	114,96	0,65	-0,19	0,01	112,82	1,07	-2,38	0,8%	120,41	1,15	5,26	1,0%				
131,22	133,73	0,57	-2,49	0,00	127,02	0,94	-4,20	0,7%	132,35	2,58	2,13	1,9%				
142,85	140,46	0,78	-2,39	0,01	138,70	1,01	-4,15	0,7%	144,57	2,54	1,72	1,8%				
172,57	173,84	0,71	1,27	0,00	174,44	1,01	1,37	0,6%	182,19	1,08	10,62	0,6%				
251,88	254,90	0,68	3,22	0,00	252,43	1,38	0,75	0,5%	256,99	1,14	5,31	0,4%				
323,28	324,05	1,04	2,77	0,00	320,44	1,56	-2,94	0,5%	325,98	4,18	2,70	1,3%				
404,67	403,09	1,04	-1,02	0,00	394,92	1,56	-11,75	0,4%	406,69	2,32	0,02	0,6%				
478,46	481,00	1,40	2,56	0,00	467,21	1,72	-11,24	0,4%	479,54	2,41	1,09	0,5%				
566,33	573,26	1,81	6,93	0,00	549,07	2,37	-17,26	0,4%	568,10	1,90	-0,23	0,3%				
642,39	640,81	1,67	-4,34	0,00	616,85	2,42	-28,50	0,4%	623,58	1,90	-19,79	0,3%				
702,53	699,78	2,75	-2,75	0,00	670,59	2,14	-31,64	0,3%	691,45	6,55	-10,88	0,9%				

NH3

CIBLE NH3	Moens AVL	Cent type AVL	AVL - CIBLE	Cs_AVL	Moens GASMET	Cent type GASMET	GASMET - CIBLE	Cs_GASMET	Moens FTUV	Cent type FTUV	FTUV - CIBLE	Cs_FTUV
219	4,26	1,90	2,07	44,6%	1,69	0,71	-0,50	42,0%				
331	0,10	1,00	-3,21		1,90	0,30	-1,41	15,8%	4,30	0,50	0,99	11,6%
331	1,80	0,90	-1,51	50,0%	6,10	1,50	2,79	24,6%	3,90	0,20	0,59	5,1%
10,69	7,79	5,70	-2,90	73,2%	8,66	2,04	-2,03	23,6%				
19,17	16,08	4,25	-3,09	26,4%	19,20	1,31	0,03	68%				
19,87	9,90	2,30	-9,97	23,3%	15,90	2,30	-3,97	14,5%	5,60	0,60	-14,27	10,7%
27,96	24,97	4,47	-2,99	17,9%	28,94	1,19	0,98	4,1%				
29,80	21,40	2,60	-8,40	12,1%	27,90	2,00	-1,90	7,2%	11,90	1,60	-17,90	13,4%
35,92	33,84	4,11	-2,08	12,1%	36,07	0,99	0,15	2,7%				
39,74	33,00	2,10	-6,74	6,4%	37,50	1,70	-2,24	4,5%	23,10	2,00	-16,64	8,7%
45,19	43,15	3,49	-2,04	8,1%	45,49	0,79	0,30	1,7%				
49,67	44,30	2,00	-5,17	4,5%	48,00	1,60	-1,67	3,3%	36,30	1,90	-13,37	5,2%
53,16	51,03	2,66	-2,13	5,2%	53,89	0,57	0,73	1,1%				
62,93	60,66	2,18	-2,27	3,6%	63,12	0,38	0,19	0,6%				
71,71	68,15	1,24	-3,56	1,8%	70,70	0,44	-1,01	0,6%				
78,06	72,92	0,95	-5,14	1,2%	77,32	0,39	-0,74	0,5%				

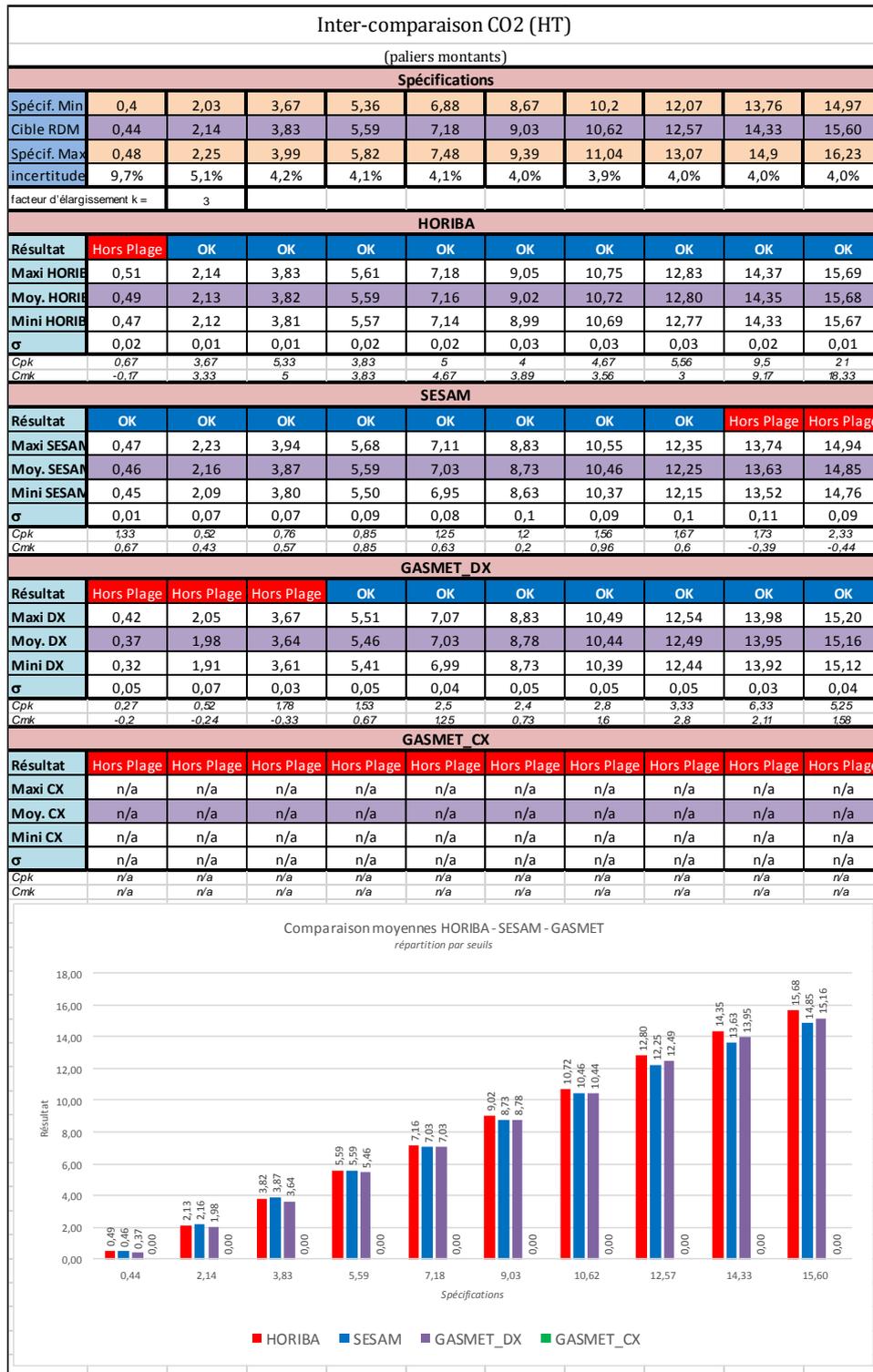
SO₂

CIBLE SO ₂	Mesures AVL	écart type AVL	AVL - CIBLE	C s_AVL	Mesures GASMET	écart type GASMET	GASMET - CIBLE	C s_GASMET
4,37	5,25	0,56	0,88	10,7%	4,21	0,22	-0,16	5,2%
21,37	23,06	0,61	1,69	2,6%	18,97	3,53	-2,40	18,6%
38,35	41,05	0,59	2,70	1,4%	38,80	0,23	0,45	0,6%
55,93	60,07	0,66	4,14	1,1%	59,34	0,35	3,41	0,6%
71,84	75,41	0,62	3,57	0,8%	78,67	1,22	6,83	1,6%
90,37	93,63	0,65	3,26	0,7%	94,08	0,14	3,71	0,1%
106,32	109,84	0,60	3,52	0,5%	111,67	0,21	5,35	0,2%
125,85	130,39	0,70	4,54	0,5%	132,16	0,50	6,31	0,4%
143,41	145,02	0,65	1,61	0,4%	149,46	0,27	6,05	0,2%
156,12	158,18	0,76	2,06	0,5%	163,75	0,31	7,63	0,2%

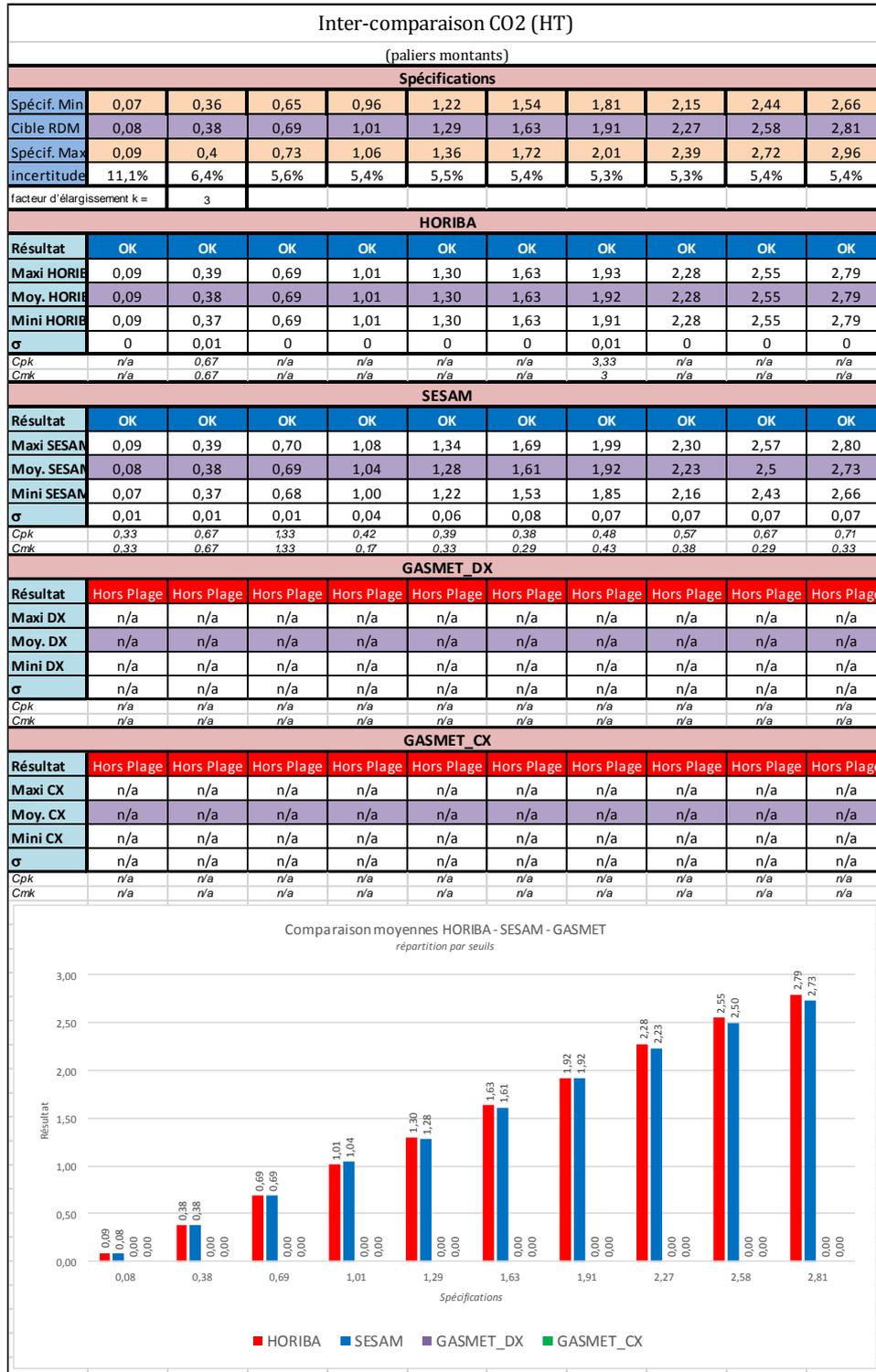
NO₂

CIBLE NO ₂	Mesures AVL	écart type AVL	AVL - CIBLE	Ca_AVL	Mesures G-ASMET	écart type G-ASMET	G-ASMET - CIBLE	Ca_G-ASMET	Mesures FTUV	écart type FTUV	FTUV - CIBLE	Ca_FTUV
22,22	21,11	0,43	1,41	0,02	20,83	2,25	1,69	0,11				
34,11	30,00	0,70	4,11	0,02	29,90	2,50	4,21	0,08	26,20	0,80	7,81	3,0%
102,32	92,90	1,50	9,42	0,02	98,00	3,60	4,32	0,04	82,10	1,80	20,22	2,2%
110,07	100,49	1,22	9,58	0,01	113,04	2,58	-2,97	0,02				
197,49	188,09	0,98	9,40	0,01	205,68	3,06	-8,19	0,01				
204,64	195,20	1,20	9,34	0,01	209,70	3,60	-5,06	0,02	171,30	2,10	33,34	1,2%
288,03	268,54	2,14	19,49	0,01	301,92	3,54	-13,89	0,01				
306,95	295,40	2,20	11,55	0,01	316,80	3,30	-9,85	0,01	261,80	2,20	45,15	0,8%
369,97	347,05	2,89	22,92	0,01	383,61	3,68	-15,64	0,01				
409,27	386,90	3,70	22,37	0,01	425,70	4,70	-16,43	0,01	353,30	2,30	55,97	0,7%
465,41	431,88	4,35	33,53	0,01	483,10	3,75	-17,69	0,01				
511,59	497,20	5,30	14,39	0,01	534,90	6,40	-23,31	0,01	446,30	2,30	65,29	0,5%
547,56	510,86	4,80	36,70	0,01	569,62	5,75	-22,06	0,01				
648,13	603,92	5,63	44,21	0,01	639,86	5,99	8,27	0,01				
738,57	676,35	4,99	62,22	0,01	720,70	5,12	17,87	0,01				
804,01	738,03	6,91	65,98	0,01	786,92	3,76	17,09	0,00				

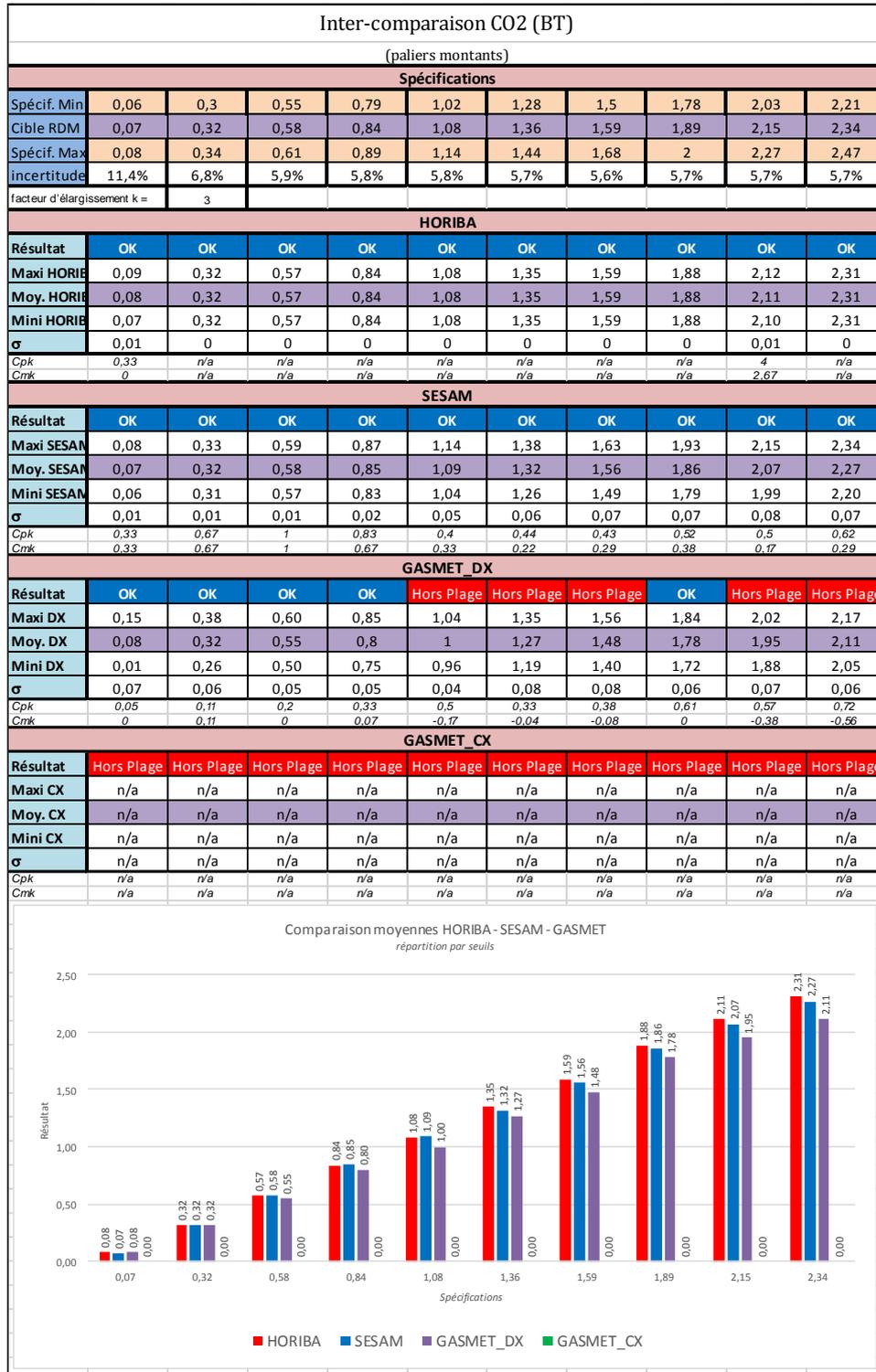
[29] FIR N° 115



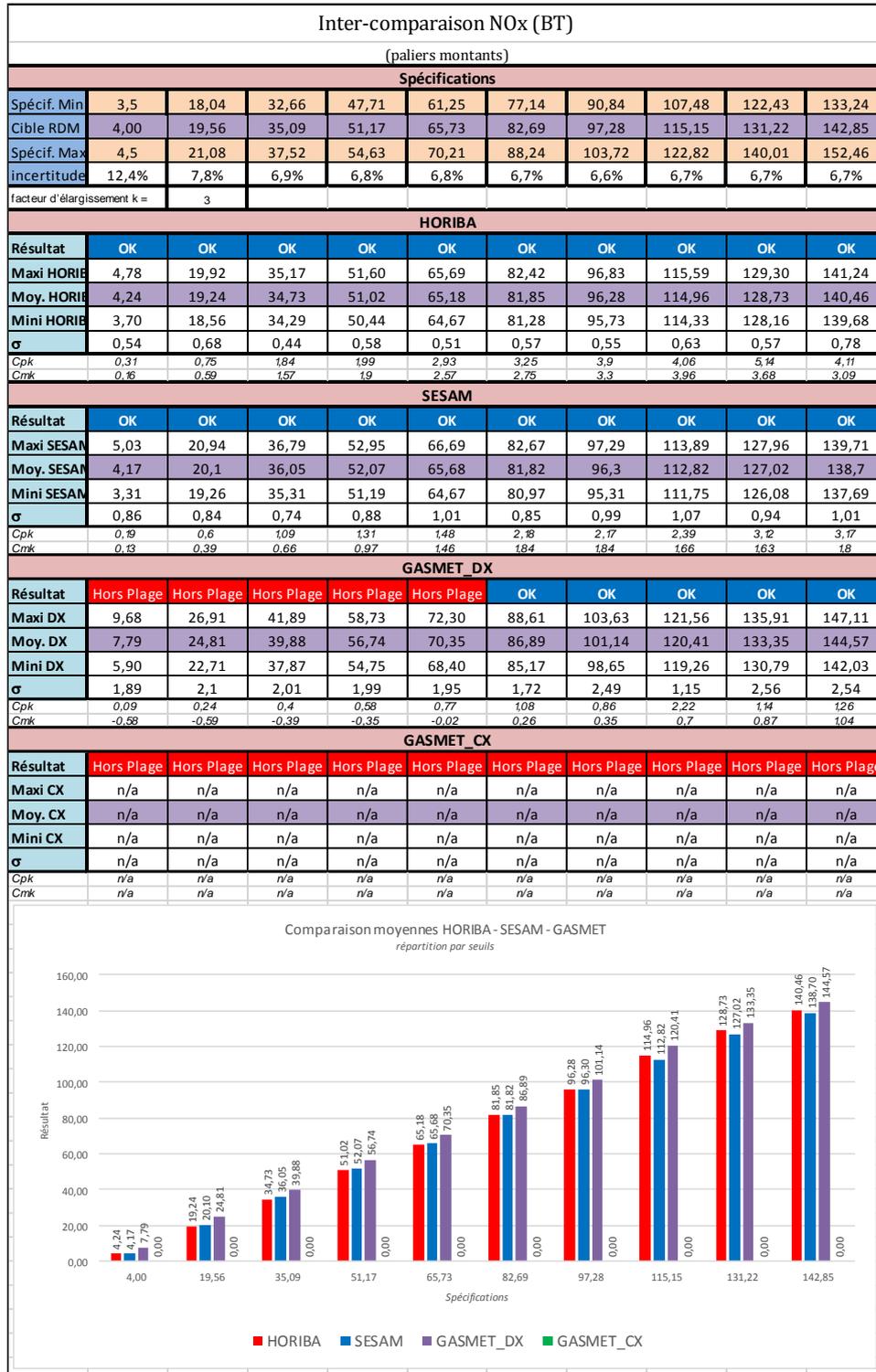
[30] FIR N° 133



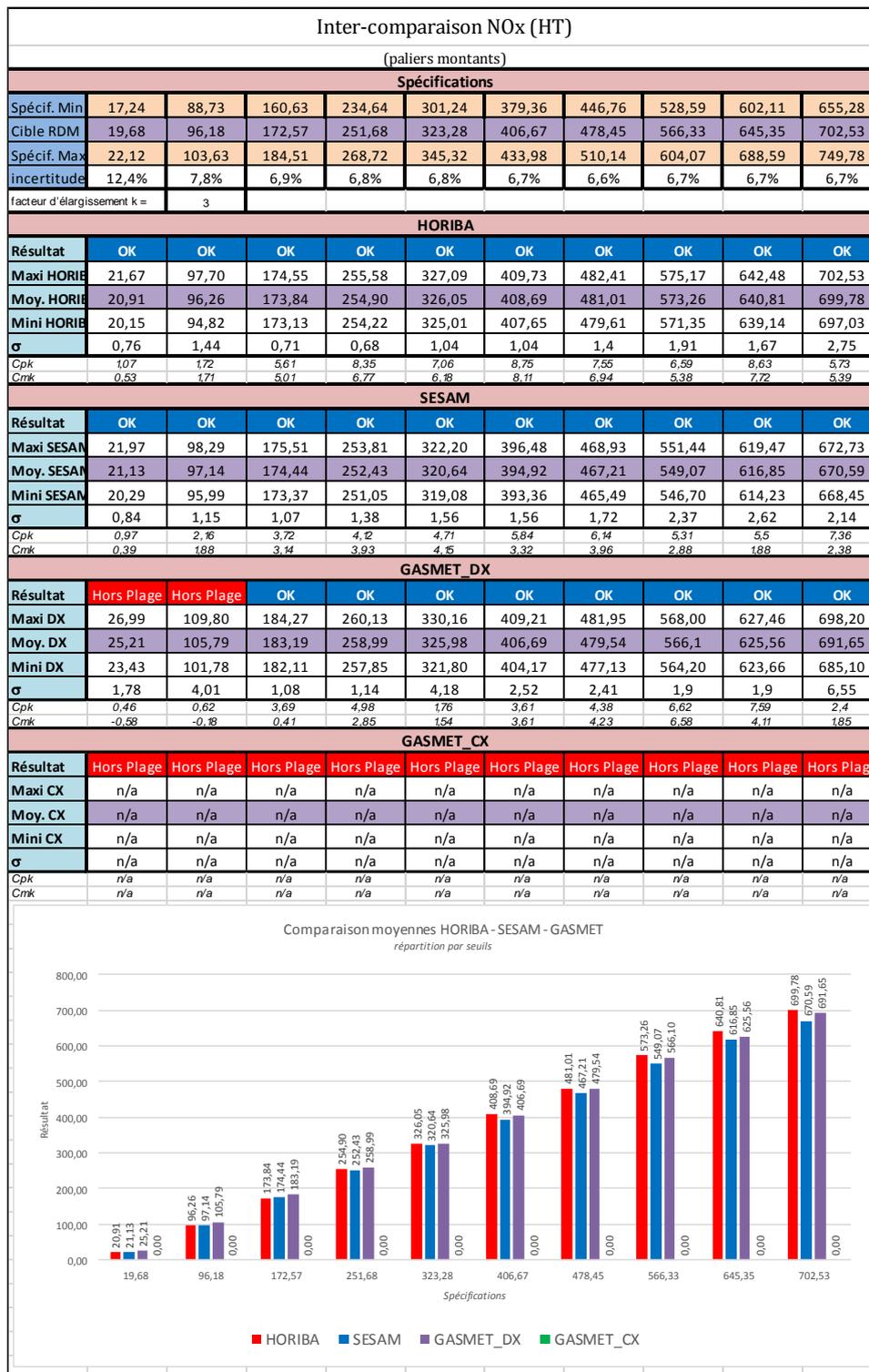
[31] FIR N° 134



[32] FIR N° 136



[33] FIR N° 138



[34] FIR N° 247 (extrait)

	1	2	3	4	5	6	7
Spécif. Min	5,4	16,7	33,7	50,7	67,7	84,7	67,7
Cible RDM	6,1	18,2	36,4	54,5	72,7	90,9	72,7
Spécif. Max	6,8	19,7	39,0	58,4	77,7	97,0	77,7
Incertitude	11,4%	8,1%	7,3%	7,0%	6,8%	6,8%	6,8%
Facteur d'élargissement k =	3	K = 3					

NOxHU							
	NOx	HORIBA		(ppm)	HORIBA		
Moyenne Polluant	4,2	13,8	28,7	43,6	58,5	73,5	58,6
Écart type Polluant	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

NOx_FTIR							
	NOx	FTIR_SESAM		(ppm)	FTIR_SESAM		
Moyenne Polluant	7,1	19,4	38,1	56,4	75,1	93,8	75,1
Écart type Polluant	0,9	0,9	0,8	0,9	1,0	0,9	1,0
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

NOx as NO2							
	NOx	FTIR_GASMET_DX		(ppm)	FTIR_GASMET_DX		
Moyenne Polluant	10,9	22,8	42,0	60,1	78,6	97,8	79,1
Écart type Polluant	1,6	1,6	1,6	2,1	1,4	2,3	1,5
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

NOx_AV_FTUV							
	NOx	FTUV		(ppm)	FTUV		
Moyenne Polluant	6,0	16,8	33,9	51,5	69,0	86,5	70,4
Écart type Polluant	0,0	0,4	0,3	0,7	0,9	0,8	0,8
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

[35] FIR N° 166

Inter-comparaison NH3										
(paliers montants & descendants)										
Spécifications										
Min	1,92	9,86	17,84	26,07	33,47	42,16	49,64	58,74	66,91	72,81
Nom	2,19	10,69	19,17	27,96	35,92	45,19	53,16	62,93	71,71	78,06
Max	2,46	11,52	20,5	29,85	38,37	48,22	56,68	67,12	76,51	83,31
incertitude	12,4%	7,7%	6,9%	6,8%	6,8%	6,7%	6,6%	6,7%	6,7%	6,7%
facteur d'élargissement k =	3									
HORIBA										
Résultat	Hors Plage									
moy. +1σ	n/a									
Moyenne	n/a									
moy. -1σ	n/a									
σ	n/a									
Cpk	n/a									
Cmk	n/a									
SESAM										
Résultat	Hors Plage	Hors Plage	Hors Plage	Hors Plage	OK	OK	OK	OK	OK	OK
moy. +1σ	6,16	13,49	21,33	29,44	37,95	46,64	53,69	62,84	69,39	73,87
Moyenne	4,26	7,79	16,08	24,97	33,84	43,15	51,03	60,66	68,15	72,92
moy. -1σ	2,36	2,09	10,83	20,50	29,73	39,66	48,37	58,48	66,91	71,97
σ	1,9	5,7	5,25	4,47	4,11	3,49	2,66	2,18	1,24	0,95
Cpk	0,05	0,05	0,08	0,14	0,2	0,29	0,44	0,64	1,29	1,84
Cmk	-0,32	-0,2	-0,11	-0,08	0,03	0,09	0,17	0,29	0,33	0,04
GASMET_DX										
Résultat	Hors Plage	Hors Plage	OK							
moy. +1σ	2,40	10,70	20,51	30,13	37,06	46,28	54,46	63,50	71,14	77,71
Moyenne	1,69	8,66	19,2	28,94	36,07	45,49	53,89	63,12	70,7	77,32
moy. -1σ	0,98	6,62	17,89	27,75	35,08	44,70	53,32	62,74	70,26	76,93
σ	0,71	2,04	1,31	1,19	0,99	0,79	0,57	0,38	0,44	0,39
Cpk	0,13	0,14	0,34	0,53	0,82	1,28	2,06	3,68	3,64	4,49
Cmk	-0,11	-0,2	0,33	0,25	0,77	1,5	1,63	3,51	2,87	3,85
GASMET_CX										
Résultat	Hors Plage									
moy. +1σ	n/a									
Moyenne	n/a									
moy. -1σ	n/a									
σ	n/a									
Cpk	n/a									
Cmk	n/a									

Comparaison moyennes HORIBA - SESAM - GASMET

répartition par seuils

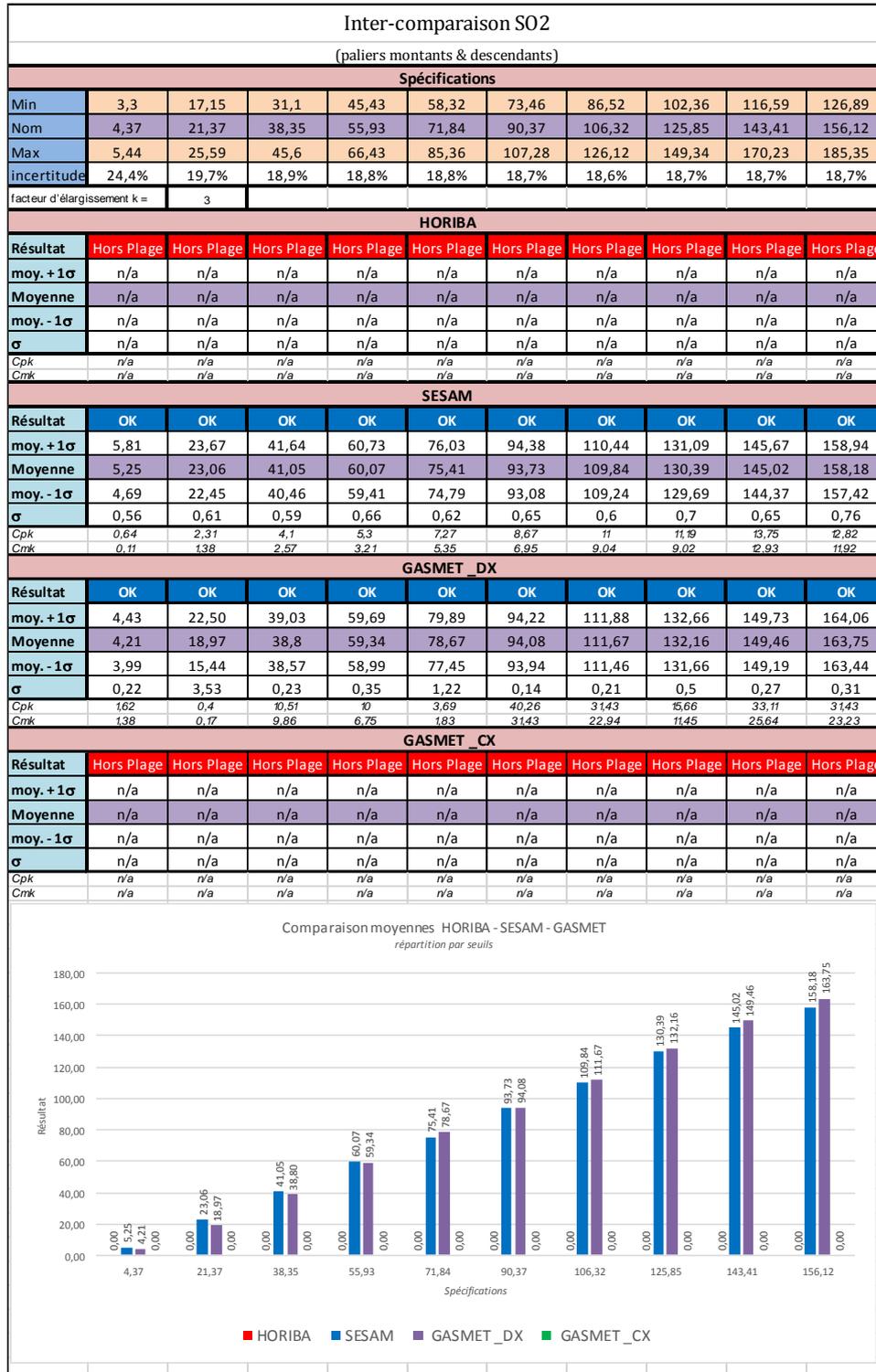
Spécifications	HORIBA	SESAM	GASMET_DX	GASMET_CX
2,19	0,00	4,26	1,69	0,00
10,69	0,00	7,79	8,66	0,00
19,17	0,00	16,08	19,20	0,00
27,96	0,00	24,97	28,94	0,00
35,92	0,00	33,84	36,07	0,00
45,19	0,00	43,15	45,49	0,00
53,16	0,00	51,03	53,89	0,00
62,93	0,00	60,66	63,12	0,00
71,71	0,00	68,15	70,70	0,00
78,06	0,00	77,32	77,32	0,00

■ HORIBA ■ SESAM ■ GASMET_DX ■ GASMET_CX

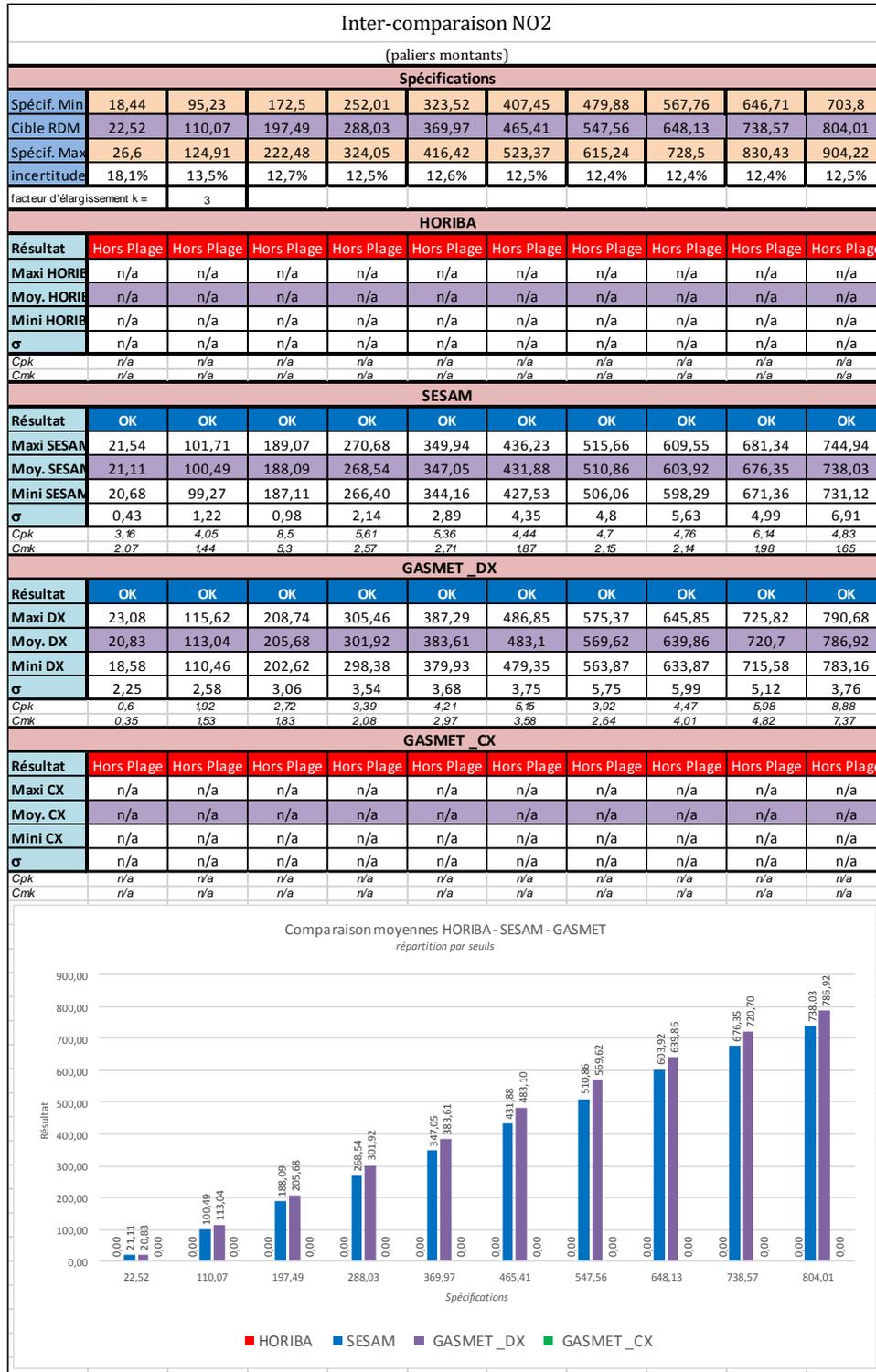
[36] FIR N° 248 (extrait)

	1	2	3	4	5	6	7
Spécif. Min	2,9	9,1	18,4	27,7	37,0	46,3	37,0
Cible RDM	3,3	9,9	19,9	29,8	39,7	49,7	39,7
Spécif. Max	3,7	10,7	21,3	31,9	42,5	53,0	42,5
Incertitude	11,4%	8,1%	7,3%	7,0%	6,8%	6,8%	6,8%
Facteur d'élargissement k =	3	K = 3					
n/a							
n/a	n/a	HORIBA		(n/a)	HORIBA		
Moyenne Polluant	err.	err.	err.	err.	err.	err.	err.
Écart type Polluant	err.	err.	err.	err.	err.	err.	err.
ok n/a n/a n/a n/a n/a n/a n/a							
NH3_FTIR							
NH3_FTIR	NH3	FTIR_SESAM		(ppm)	FTIR_SESAM		
Moyenne Polluant	0,1	1,8	9,9	21,4	33,0	44,5	39,0
Écart type Polluant	1,0	0,9	2,3	2,6	2,1	2,0	1,6
ok ppm ppm ppm ppm ppm ppm ppm							
Ammonia NH3							
Ammonia NH3	NH3	FTIR_GASMET_DX		(ppm)	FTIR_GASMET_DX		
Moyenne Polluant	1,9	6,1	15,9	27,9	37,5	48,0	40,4
Écart type Polluant	0,3	1,5	2,3	2,0	1,7	1,6	1,1
ok ppm ppm ppm ppm ppm ppm ppm							
#REF!							
NH3_AV_FTUV							
NH3_AV_FTUV	NH3	FTUV		(ppm)	FTUV		
Moyenne Polluant	4,3	3,9	5,6	11,9	23,1	36,3	36,0
Écart type Polluant	0,5	0,2	0,6	1,6	2,0	1,9	0,0
ok ppm ppm ppm ppm ppm ppm ppm							

[37] FIR N° 188



[38] FIR N° 169



[39] FIR N° 246 (extrait)

	1	2	3	4	5	6	7
Spécif. Min	30,2	94,1	189,9	285,8	381,6	477,4	381,6
Cible RDM	34,1	102,3	204,6	307,0	409,3	511,6	409,3
Spécif. Max	38,0	110,5	219,3	328,1	436,9	545,8	436,9
Incertitude	11,3%	8,0%	7,2%	6,9%	6,8%	6,7%	6,8%
Facteur d'élargissement k =	3	K = 3					

NOxHU							
	NOx	HORIBA		(ppm)	HORIBA		
Moyenne Polluant	22,5	72,2	151,5	231,3	311,1	390,5	314,2
Écart type Polluant	0,6	1,0	0,8	0,8	0,6	0,9	0,5
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

NO2_FTIR							
	NO2	FTIR_SESAM		(ppm)	FTIR_SESAM		
Moyenne Polluant	30,0	92,9	195,3	295,4	398,9	497,2	398,3
Écart type Polluant	0,7	1,5	1,2	2,2	3,7	5,3	3,3
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

Nitrogen dioxide NO2							
	NO2	FTIR_GASMET_DX		(ppm)	FTIR_GASMET_DX		
Moyenne Polluant	29,9	98,0	209,7	316,8	425,7	534,9	427,6
Écart type Polluant	2,5	3,6	3,6	3,3	4,7	6,4	5,1
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

NOx_AV_FTUV							
	NOx	FTUV		(ppm)	FTUV		
Moyenne Polluant	26,3	82,0	171,3	261,8	353,3	446,3	365,4
Écart type Polluant	0,8	1,8	2,1	2,2	2,3	2,3	1,0
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm

Tables des illustrations

Liste des figures

Figure 1 : description du processus à mettre en place pour réaliser la mission de mon stage.....	10
Figure 2 : méthodologie dans l'évaluation de la toxicité des polluants	14
Figure 3 : procédure pour renseigner la base de données interne du CERTAM.....	16
Figure 4 : classement ABC des polluants.....	17
Figure 5 : répartition des résultats	20
Figure 6 : matrice de décision	20
Figure 7 : baie d'analyse FTIR AVL SESAM avec tous ses éléments satellites.....	27
Figure 8 : processus de la conception du diviseur de gaz	30
Figure 9 : relation entre les débits et le coefficient de dilution.....	30
Figure 10 : schéma d'un mélange de deux gaz	30
Figure 11 : règle à respecter pour le calcul du débit total du diviseur de gaz	31
Figure 12 : synoptique du diviseur de gaz.....	32
Figure 13 : débitmètre massique Bronkhorst type EL-FLOW.....	33
Figure 14 : schéma de principe du débitmètre massique	34
Figure 15 : relation entre débit massique et écart de température.....	34
Figure 16 : schéma du diviseur de gaz – Cf. annexe [8].....	39
Figure 17 : face arrière du diviseur de gaz pour les raccordements.....	40
Figure 18 : vue intérieure du diviseur de gaz	40
Figure 19 : illustration de l'intervalle de confiance pour k=2	46
Figure 20 : boîtier de commande manuel des débitmètres (FM2000)	48
Figure 21 : interface IHM du diviseur de gaz.....	48
Figure 22 : exemple de la surveillance de la pression en azote lors d'un enregistreur PUMA	50
Figure 23 : interface opérateur PUMA	50
Figure 24 : interface de commande de la FTIR GASMET DX	51
Figure 25 : forme du signal à créer.....	53
Figure 26 : caractérisation du débitmètre RDM1	55
Figure 27 : caractérisation du débitmètre RDM2	55
Figure 28 : caractérisation du débitmètre RDM3	55
Figure 29 : caractérisation du débitmètre RDM4	55
Figure 30 : évolution du débit Q ₃ et P9 sans tenir compte du débit maxi d'azote.....	56
Figure 31 : évolution du débit Q ₃ et P9 en tenant compte que le débit maxi d'azote soit inférieur à 60 litres par minutes.....	57
Figure 32 : cycle de validation processus.....	58
Figure 33 : cycle pour essais avec des paliers	59
Figure 34 : cycle pour essais avec interférent.....	59
Figure 35 : bouteilles d'azote et gaz à diluer.....	62
Figure 36 : diviseur de gaz	62

Figure 37 : console de raccordement entre PUMA et diviseur de gaz	62
Figure 38 : poste de commande	62
Figure 39 : baie d'analyse FTIR AVL	62
Figure 40 : baie d'analyse HORIBA	62
Figure 41 : baie d'analyse GASMET DX	62
Figure 42 : vue du processus (rouge = réseau gaz, vert = communication informatique).....	62
Figure 43 : synoptique général du post-traitement (basée sur le fichier du test 36B)	62
Figure 44 : aperçu de la fiche « extracteur »	63
Figure 45 : signal brut – annexe [16].....	64
Figure 46 : premier filtrage – annexe [17].....	64
Figure 47 : signal après application du premier filtrage – annexe [18].....	64
Figure 48 : signal et masque du second filtrage – annexe [19].....	64
Figure 49 : signal avec après second filtrage – annexe [20]	64
Figure 50 : différence du calcul de moyenne entre un signal filtré et non filtré – annexe [21].....	65
Figure 51 : exemple d'une FIR (feuille individuelle de résultat) - l'annexe [22]	67
Figure 52 : description du processus à valider.....	68
Figure 53 : fixation et identification des bouteilles	69
Figure 54 : poste de commande	70
Figure 55 : chambre avant soudage des éléments	70
Figure 56 : chambre de sortie montée entre analyseurs et diviseur	71
Figure 57 : détail du point de prélèvement	71
Figure 58 : Représentation symbolique de la fidélité, la justesse et l'exactitude	71
Figure 59 : positionnement des mesures par rapport aux spécifications	72
Figure 60 : erreur de gain	73
Figure 61 : erreur de linéarité	73
Figure 62 : erreur d'hystérésis	73
Figure 63 : positionnement des moyennes des paliers montants par rapport à la droite de référence	73
Figure 64 : configuration du diviseur de gaz pour 3 baies d'analyse.....	75
Figure 65 : configuration du diviseur de gaz pour ajouter la 4 ^e baie d'analyse FTUV E.SA.....	76
Figure 66 : position du point de prélèvement pour la baie FTUV	76
Figure 67 : synoptique pour ajout d'un interférent.....	77
Figure 68 : résultat d'analyse du CO ₂ en fonction du nombre d'éléments de la bibliothèque CALMET utilisés	82
Figure 69 : interférence du méthane (CH ₄) lors de la mesure du propane (C ₃ H ₈)	85
Figure 70 : évolution de la mesure du NO ₂ en présence de NH ₃ par la FTIR AVL.....	85
Figure 71 : représentation des temps de montées t _{0%} à 100% et t _{10%} à 90%	86
Figure 72 : estimations du temps de réponse des débitmètres	87
Figure 73 : Représentation symbolique de la fidélité, la justesse et l'exactitude	88
Figure 74 : représentation graphique de l'exactitude, justesse et fidélité métrologique	88
Figure 75 : cycle d'homologation moteur NEDC	109
Figure 76 : prélèvement amont catalyseur.....	111
Figure 77 : prélèvement aval catalyseur	111

Figure 78 : hiérarchie des tests	111
Figure 79 : cycle stabilisé CQME	113
Figure 80 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge « classique » (https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectroscopie_infrarouge , le 19 juillet 2016)	118
Figure 81 : schéma de principe d'un analyseur par chimiluminescence	120
Figure 82 : schéma de principe d'un ioniseur de flamme (FID).....	121
Figure 83 : schéma de principe d'un spectromètre IR à transformée de Fourier.....	122
Figure 84 : Interférogramme en sortie du détecteur.....	123
Figure 85 : schéma de principe du diviseur de gaz créé pour les essais	126

Liste des tableaux

Tableau I : liste des bases de données	15
Tableau II : informations retenues pour caractériser les espèces chimiques.....	17
Tableau III : pondération des toxicités	19
Tableau IV : liste des 53 produits prioritaires sur 1000 listés.....	21
Tableau V : association des espèces chimiques mesurées par analyseur.....	22
Tableau VI : liste préférentielle des gaz à tester.....	23
Tableau VII : liste des gaz utilisés pour les tests d'inter comparaison.....	24
Tableau VIII : principales caractéristiques de la baie HORIBA MEXA_7100D EGR.....	25
Tableau IX : principales caractéristiques de la baie FTIR AVL SESAM.....	26
Tableau X : principales caractéristiques de la baie FTIR GASMET DX	26
Tableau XI : principales caractéristiques de la baie FTUV E. SA.....	27
Tableau XII : liste des éléments la baie FTIR AVL SESAM	28
Tableau XIII : liste des débits d'aspiration par analyseur	31
Tableau XIV : estimation des coefficients de dilution.....	33
Tableau XV : valeurs maxi des débitmètres	33
Tableau XVI : exemple calcul facteur de conversion du mélange N ₂ O dans de l'azote.....	36
Tableau XVII : liste du matériel et ressource nécessaire au projet.....	37
Tableau XVIII : principaux points vérifiés en QI.....	41
Tableau XIX : liste des principaux points de qualification vérifiés.....	41
Tableau XX : incertitude sur les gaz utilisés	42
Tableau XXI : incertitude sur la pleine échelle des débitmètres utilisés	43
Tableau XXII : erreur liée au coefficient de conversion suivant documentation technique Bronkhorst.....	44
Tableau XXIII : calcul des erreurs relatives liées au diviseur de gaz	46
Tableau XXIV : liste des valeurs possibles pour le coefficient d'élargissement k.....	46
Tableau XXV : liste des fonctionnalités de l'interface du diviseur de gaz.....	49
Tableau XXVI : description de l'interface opérateur PUMA.....	51
Tableau XXVII : description logicielle CALMET de la FTIR GASMET.....	52
Tableau XXVIII : tableau de paramétrage et de résultats donnant l'étendu de Z en fonction du nombre de baies en sortie du diviseur.....	54
Tableau XXIX : comparaison entre seuil de déclenchement réel et consigne mini calculée	56
Tableau XXX : valeur de l'offset constaté lors de la caractérisation des débitmètres	57
Tableau XXXI : liste des principaux points testés pour la validation du processus.....	58
Tableau XXXII : liste des étapes du cycle avec paliers.....	60
Tableau XXXIII : liste des différents post-traitements créés lors de cette étude	66
Tableau XXXIV : organisation du rapport final.....	68
Tableau XXXV : résultat de la corrélation pour vérifier la linéarité du diviseur de gaz.....	73
Tableau XXXVI : principaux paramètres du fichier des paramètres d'essais pour l'ajout d'un interférent	78
Tableau XXXVII : configuration du fichier "log".....	79

Tableau XXXVIII : exemple du fichier log.....	79
Tableau XXXIX : exemple de la matrice de traçabilité.....	80
Tableau XL : différence des bibliothèques utilisées entre janvier et juin 2016	81
Tableau XLI : moyenne et écart type entre échantillonnages à 10Hz & 0,5Hz	83
Tableau XLII : date des essais.....	83
Tableau XLIII : influence du background à 24 heures d'intervalle.....	84
XLIV : exemple du tableau de bilan.....	89
Tableau XLV : légende des critères de bilan.....	89
Tableau XLVI : intercomparaison de paliers de CO ₂ (numéro des essais : 115, 133, 134)	91
Tableau XLVII répertorie une probable interférence lors de la mesure du CO ₂ par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.....	93
XLVIII : résumé des temps de montées pour le CO ₂	93
Tableau XLIX : résumé des critères pour le CO ₂	94
Tableau L : intercomparaison de paliers de NO (numéro des essais : 136, 138, 247)	95
Tableau LI répertorie une probable interférence lors de la mesure des NO _x par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.....	96
LII : résumé des temps de réponse pour les NO _x	97
LIII : résumé des critères pour les NO _x	98
Tableau LIV intercomparaison de paliers de NH ₃ (numéro des essais : 166, 248).....	99
Tableau LV répertorie une probable interférence lors de la mesure des NO _x par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.....	100
LVI : résumé des temps de montée pour le NH ₃	100
LVII : résumé des critères pour le NH ₃	101
Tableau LVIII : intercomparaison de paliers de SO ₂ (numéro de l'essai : 188)	102
Tableau LIX répertorie une probable interférence lors de la mesure des NO _x par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.....	103
LX : résumé des temps de montée pour le SO ₂	103
LXI : résumé des critères pour le SO ₂	104
Tableau LXII : intercomparaison de paliers de NO ₂ (numéro des essais : 169, 246)	105
Tableau LXIII liste des probables interférences lors de la mesure des NO _x par les gaz listés ci-dessous pour chacune des baies d'analyse.....	106
LXIV : résumé des temps de montée pour le NO ₂	106
LXV : résumé des critères pour le NO ₂	107
Tableau LXVI : synthèse de l'intercomparaison de 4 baies d'analyse avec 5 gaz.....	108
Tableau LXVII : synthèse de la probabilité d'interférence par une seconde espèce chimique.....	108
Tableau LXVIII : différentes configurations des essais moteurs.....	110
Tableau LXIX : définition du cycle CQME	112
Tableau LXX : description des zones du cycle CQME	113
Tableau LXXI : exemple de la base de données toxicologie CERTAM créée	117

Liste des équations

Équation 1 : calcul de la pondération de la toxicité.....	19
Équation 2 : détermination des limites cibles haute et basse	32
Équation 3 : équation des gaz parfaits	35
Équation 4 : relation en débit massique et débit volumique aux conditions normales pour un gaz donné	35
Équation 5 : conversion de la consigne en fonction de la nature du GAZ.....	35
Équation 6 : relation permettant de calculer le facteur de conversion d'un mélange complexe (documentation Bronkhorst) ..	36
Équation 7 : équation de Bernoulli (relation entre débit et différence de pression).....	37
Équation 8 : incertitude des débitmètres Bronkhorst.....	43
Équation 9 : relation entre signal et débit massique (documentation technique Bronkhorst)	44
Équation 10 : coefficient de conversion (documentation technique Bronkhorst)	44
Équation 11 : formules générales pour calculer la concentration après dilution.....	44
Équation 12 : formule spécifique au montage intégrant les débits qui servent à la dilution	45
Équation 13 : formule de calcul de l'incertitude relative sur la concentration du gaz après dilution	45
Équation 14 : formule de calcul de l'incertitude relative du coefficient de dilution.....	45
Équation 15 : calcul des limites haute et basse de la concentration du gaz dilué.....	46
Équation 16 : définition de l'exactitude d'un dispositif métrologique de mesure	71
Équation 17 : coefficient de dilution de la configuration.....	77
Équation 18 : détermination du coefficient de dilution du système.....	78
Équation 19 : relation pour caractériser la justesse.....	88
Équation 20 : calcul du critère de stabilité (source : CERTAM)	88
Équation 21 : relation pour caractériser la fidélité.....	89
Équation 22 : relation pour caractériser l'exactitude	89

Références bibliographiques

- [1] “Pollution de l’air et bruit, la pollution de l’air, pourquoi notre air est-il... - ADEME.” [Online]. Available: <http://www.ademe.fr/particuliers-eco-citoyens/pollution-lair-bruit/pollution-lair/pourquoi-air-pollue>. [Accessed: 18-Nov-2015].
- [2] H. Bureau, “La pollution de l’ air extérieur,” p. 28, 2015.
- [3] G. Baronick, J. Heller, B. Lach and H. Luf, “SAE 98047.pdf,” pp. 1–11, 1998.
- [4] “AVL.” [Online]. Available: <https://www.avl.com/>. [Accessed: 29-Oct-2015].
- [5] Environmental Protection Agency, “The Master List of Compounds Emitted by Mobile Sources - 2006 The Master List of Compounds Emitted by Mobile Sources - 2006,” no. 1, pp. 1–16, 2006.
- [6] “PubChem.” [Online]. Available: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. [Accessed: 29-Oct-2015].
- [7] “IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry: Home.” [Online]. Available: <http://www.iupac.org/>. [Accessed: 29-Oct-2015].
- [8] “CAS, Chemical Abstracts Service Home Page.” [Online]. Available: <http://www.cas.org/>. [Accessed: 29-Oct-2015].
- [9] “ECHA - The European Chemicals Agency.” [Online]. Available: <http://echa.europa.eu/web/guest>. [Accessed: 29-Oct-2015].
- [10] “Risctox.” [Online]. Available: http://risctox.istas.net/en/dn_risctox_buscador.asp. [Accessed: 29-Oct-2015].
- [11] “Analyse ABC — Wikipédia.” [Online]. Available: https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_ABC. [Accessed: 17-Nov-2015].
- [12] “Substance cancérigène Mutagène et toxique pour le système Reproductif (CMR), définition du dictionnaire environnement.” [Online]. Available: http://www.dictionnaireenvironnement.com/substance_cancerigene_mutagene_et_toxique_pour_le_systeme_reproductif_cmr_ID4573.html. [Accessed: 17-Nov-2015].
- [13] INRS, “Valeurs limites d’exposition professionnelle aux agents chimiques en France,” Aide mémoire Tech., vol. ED 984, pp. 1–23, 2012.
- [14] “Valeur Limite d’Exposition Professionnelle (VLEP) - Définition.” [Online]. Available: http://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/valeur_limite_d_exposition_professionnelle_vlep.php4. [Accessed: 18-Nov-2015].
- [15] “Valeur Moyenne d’Exposition (VME) - Définition.” [Online]. Available: http://www.actuenvironnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/valeur_moyenne_d_exposition_vme.php4. [Accessed: 18-Nov-2015].
- [16] E. Mines, “MethodesSpectrométriquesd’Analyse.”

Résumé :

Depuis l'affaire Volkswagen, la pression sur les constructeurs français est forte. Après une invitation en janvier 2016 de Renault au Ministère de l'Environnement, de l'Écologie et du Développement Durable, la Ministre Ségolène Royal expliquait que Renault s'est engagé à rappeler 15000 véhicules... Le CERTAM étant un acteur majeur dans le contrôle des émissions polluantes et pour se préparer à des normes qui sont de plus en plus exigeantes, avait un besoin de comparer la performance d'analyseur pour des espèces chimiques pas encore réglementées. L'étude a été divisée en plusieurs étapes : Polluants réglementés et non réglementés, seuls et en mélange, pour des plages de concentration choisies en relation avec les teneurs rencontrées dans les conditions de roulage. La réalisation d'un diviseur de gaz pilotée par une interface informatisée a permis d'injecter une concentration connue d'une espèce chimique étalon à trois analyseurs de façon simultanée. Une automatisation du processus a été nécessaire pour optimiser la consommation de gaz et de s'assurer de la répétabilité de tous les essais. La méthodologie mise en place a permis d'évaluer la performance de chacune des baies d'analyse pour des polluants réglementés et non réglementés.

Mots clés : Euro 6, CMR, CO₂, NO_x, PNR, FTIR, NH₃

Summary :

Since Volkswagen Diesel gate, governments put pressure on car manufacturers. In France, Carlos Ghosn said that all Renault cars "followed the norms" but, what about between real world and laboratory test. CERTAM laboratory is a major actor about pollutant assessment and foresee future regulations. In this case, CERTAM needed to carry out comparison among analysis equipment, this comparison was the foremost challenge of my study. After a survey about chemicals compounds worthwhile for the laboratory, I achieve an automatic gas splitter for challenging three analyzers simultaneously by a calibration gas. This methodology assessed each equipment for some regulated and no yet regulated pollutants.

Key words: Euro 6, CMR, CO₂, NO_x, PNR, FTIR, NH₃