
**Air ambiant — Titrage en phase
gazeuse — Étalonnage des analyseurs
d'ozone**

Ambient air — Gas phase titration — Calibration of analysers for ozone

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15337:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/75d01da6-749a-4096-a7f9-faea495f478c/iso-15337-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/75d01da6-749a-4096-a7f9-faea495f478c/iso-15337-2009>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 15337:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/75d01da6-749a-4096-a7f9-faea495f478c/iso-15337-2009>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2009

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 15337 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 146, *Qualité de l'air*, sous-comité SC 3, *Atmosphères ambiantes*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 15337:2009
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/75d01da6-749a-4096-a7f9-faea495f478c/iso-15337-2009>

Introduction

Pour les analyseurs d'ozone (O₃) ambiant, le principe de mesurage de l'étalon primaire à des fins d'étalonnage est la photométrie UV. La présente Norme internationale fournit un principe de mesurage secondaire alternatif et décrit une méthode fondée sur le titrage en phase gazeuse d'un mélange gazeux d'ozone contenant de l'oxyde nitrique (NO) en excès. Lorsque cette méthode est utilisée, les gaz d'étalonnage en ozone produits sont traçables par rapport à un étalon primaire en NO certifié.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 15337:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/75d01da6-749a-4096-a7f9-faea495f478c/iso-15337-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/75d01da6-749a-4096-a7f9-faea495f478c/iso-15337-2009>

Air ambiant — Titration en phase gazeuse — Étalonnage des analyseurs d'ozone

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de titration en phase gazeuse (TPG) pour l'étalonnage des analyseurs d'ozone (O₃) dans l'air ambiant. Cette méthode s'applique à l'étalonnage de concentrations d'ozone allant de 10 µg m⁻³ (fraction molaire de 5 nmol mol⁻¹) à 2 000 µg m⁻³ (fraction molaire de 1 000 nmol mol⁻¹). La présente Norme internationale utilise les conditions de référence de 25 °C et 101,325 kPa; toutefois, des températures de référence de 0 °C et 20 °C sont également acceptables.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

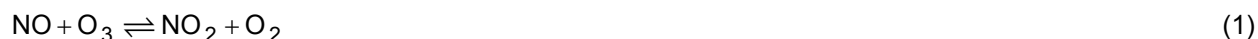
ISO 7996, *Air ambiant — Détermination de la concentration en masse des oxydes d'azote — Méthode par chimiluminescence*

ISO 15337:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/75d01da6-749a-4096-a7f9-faea495f478c/iso-15337-2009>

3 Principe de mesure

Le titration en phase gazeuse (TPG) est fondé sur la simple réaction bimoléculaire en phase gazeuse:



avec une vitesse de réaction bimoléculaire constante de $1,8 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (ou de $0,44 \text{ } \mu\text{mol mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ lorsque les concentrations sont exprimées en fractions molaires) à 298 K.

Cette réaction est rapide et l'équilibre se situe loin du côté droit de l'Expression (1) si les conditions cinétiques spécifiées à l'Annexe A sont remplies. La présente Norme internationale repose sur le mélange d'ozone (O₃) avec de l'oxyde nitrique (NO) en excès dans un système à débit dynamique dans lequel, dans un premier temps, NO et O₃ sont mélangés à des concentrations relativement élevées (pour obtenir une réaction complète de O₃) et, dans un deuxième temps, les produits de réaction et le NO en excès sont dilués avec de l'air de zéro de référence (par exemple air synthétique) de manière à obtenir les concentrations d'étalonnage finales. La réaction étant stœchiométrique, la décroissance molaire de NO mesurée est égale au O₃ ajouté ainsi qu'au dioxyde d'azote (NO₂) produit par la réaction.

Le NO est obtenu à partir d'un étalon en NO certifié, un mélange de gaz étalonné dans une bouteille de gaz comprimé. D'autres sources étalonnées pourraient être utilisées (par exemple voir VDI 2453-3 [11]) et adaptées à l'appareil d'étalonnage par TPG. La variation de concentration de NO au niveau du distributeur de sortie du système d'étalonnage par TPG est mesurée à l'aide d'un analyseur de NO par chimiluminescence. Un générateur d'ozone stable est utilisé pour produire des concentrations variables en gaz afin de couvrir la plage d'étalonnage considérée.

4 Réactifs et matériaux

4.1 Ligne d'échantillonnage et connecteurs, constitués d'un matériau inerte vis-à-vis de l'ozone et de l'oxyde nitrique, tel que du verre ou un polymère fluorocarboné [par exemple le perfluoro alcoyl alcane (PFA), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou du plastique perfluoré(éthylène-propylène) sont acceptables]; ils doivent être le plus court possible, pour que le temps de séjour soit le plus bref possible.

NOTE En cas de nettoyage ou de remplacement d'une ligne d'échantillonnage, sa mise aux conditions ambiantes peut prendre plusieurs heures.

4.2 Air de zéro de référence, pour l'étalonnage du mode opératoire de TPG. En cas d'utilisation d'air synthétique, la teneur en oxygène (O_2) doit se situer à la concentration atmosphérique normale de $20,9\% \pm 2\%$, en fraction volumique. Aucune trace d'ozone, d'oxydes d'azote et d'autres interférents susceptibles de provoquer une réponse positive ou négative mesurable non souhaitée lors de l'analyse ne doit être détectée dans l'air de zéro.

NOTE Des détails relatifs à un système permettant d'obtenir de l'air de zéro à partir de l'air ambiant peuvent être trouvés dans l'ASTM D5011 [9].

4.3 Étalon de NO, stocké dans une bouteille de gaz comprimé et contenant une concentration connue de NO dans l'azote, de l'ordre de $10 \mu\text{mol mol}^{-1}$ à $100 \mu\text{mol mol}^{-1}$, pour utilisation dans le mode opératoire d'étalonnage. La bouteille de NO doit être traçable par rapport à un étalon primaire (par exemple un matériau de référence certifié) et le NO_2 en tant qu'impureté ne doit être présent qu'en quantité inférieure à 0,5 % en fraction massique de la concentration en NO.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et en particulier ce qui suit.

5.1 Générateur d'ozone, capable de produire des concentrations d'ozone stables dans la plage requise, pendant toute la durée de l'étalonnage. Les lampes UV classiques à vapeur de mercure basse pression conviennent pour cet usage mais, pour que la sortie d'ozone soit stable, la tension et la température doivent être régulées.

ATTENTION — L'ozone est un gaz toxique et il convient qu'une bonne pratique de laboratoire permette de limiter les concentrations d'ozone en intérieur à moins de $200 \mu\text{g m}^{-3}$ (100nmol mol^{-1}). Pour plus d'information concernant les dangers liés à l'ozone et les mesures de sécurité appropriées, se reporter à un document de référence. Il convient d'évacuer tout excès dans un épurateur à charbon actif (à contre-pression négligeable) ou à l'extérieur, loin de toute entrée de ligne d'échantillonnage. Se conformer aux réglementations locales en application concernant la manipulation, l'utilisation et l'élimination de l'ozone.

5.2 Dispositifs de régulation et de mesure du débit de gaz: il existe deux options pour réguler et mesurer les débits de gaz; voir 5.2.1 et 5.2.2. Il est recommandé d'utiliser des dispositifs électroniques de régulation du débit massique (5.2.1) en raison de leur faible incertitude de mesure et de leur plus grande fidélité.

5.2.1 Dispositifs électroniques de régulation du débit massique, étalonnés et capables de maintenir des débits de gaz constants à $\pm 0,5\%$ près pendant toute la durée de l'étalonnage. Les éléments en contact avec le NO doivent être constitués d'un matériau non réactif.

5.2.2 Dispositifs manuels de régulation et mesure du débit de gaz, capables de maintenir des débits de gaz constants à $\pm 2\%$ près pendant toute la durée de l'étalonnage. Les débitmètres de gaz doivent être capables de mesurer les débits de gaz requis à $\pm 2\%$ près.

5.3 Chambre de réaction, ayant pour objet de fournir un environnement approprié à la réaction quantitative entre NO et O₃ à une concentration élevée. Cette chambre doit être constituée d'un matériau inerte vis-à-vis de l'ozone et des oxydes d'azote, tel que du verre borosilicaté, du PFA, du FEP ou du PTFE. Son volume doit être limité de sorte que le temps de séjour du mélange de gaz dans ce volume soit inférieur à 60 s (voir l'Annexe A pour la prédétermination du volume dans des conditions de débit données).

5.4 Chambre de dilution, ayant pour objet de fournir un environnement approprié pour le mélange entre les produits de réaction et l'air de dilution. Elle doit être constituée d'un matériau inerte vis-à-vis de l'ozone et des oxydes d'azote, tel que du verre borosilicaté, du PFA, du FEP ou du PTFE. Il convient que son volume soit suffisant pour assurer le mélange complet des composants gazeux, mais limité de sorte que le temps de séjour dans ce volume soit inférieur à 60 s.

5.5 Distributeur de sortie, servant d'interface multivoies permettant le prélèvement à la sortie du système d'étalonnage par TPG. Il doit être constitué d'un matériau inerte vis-à-vis de l'ozone, tel que du verre borosilicaté, du PFA, du FEP ou du PTFE. Il doit avoir un diamètre suffisant et être ventilé de sorte que la chute de pression entre l'intérieur et l'extérieur du distributeur soit négligeable. La sortie de l'évent doit se trouver en aval des autres orifices de sortie, pour éviter toute pénétration d'air ambiant.

5.6 Indicateur de température, pour mesurer la température de la cellule de détection de l'analyseur d'ozone, lisible à $\pm 0,5$ °C près.

5.7 Indicateur de pression, pour mesurer la pression dans la cellule de détection de l'analyseur d'ozone, lisible à $\pm 0,2$ hPa près.

5.8 Analyseur d'oxydes d'azote par chimiluminescence, dont le canal NO répond aux exigences de l'ISO 7996. Cet instrument a pour objet de déterminer quantitativement la diminution de la réponse en NO équivalent à l'ajout d'ozone dans le système de TPG.

NOTE Des détails supplémentaires concernant l'étalonnage d'un analyseur de ce type peuvent être trouvés dans le VDI 2453-2 [10].

5.9 Détendeur pour bouteille de gaz source, dont les composants internes sont inertes vis-à-vis du NO.

6 Mode opératoire d'étalonnage

6.1 Vue d'ensemble

Un diagramme schématique du système d'étalonnage est représenté à la Figure 1. Le mode opératoire suivant correspond à l'option où

- les analyseurs de NO et O₃ procèdent simultanément au prélèvement dans le distributeur de sortie du système d'étalonnage par TPG,
- les concentrations sont exprimées en fractions molaires, en nanomoles par mole.

Une concentration en NO dans l'air, appropriée et connue avec précision, est générée et mesurée par l'analyseur de NO par chimiluminescence (5.8). De l'ozone est ensuite généré pour titrer une certaine quantité de NO. La diminution de NO est égale à l'ajout d'ozone. Finalement, avec le générateur d'ozone (5.1) toujours en fonctionnement, le débit de NO est arrêté pour que l'analyseur d'ozone ambiant puisse mesurer la concentration d'ozone connue via le distributeur commun. En faisant varier la sortie du générateur d'ozone, on peut générer de la même manière d'autres concentrations d'ozone connues. Une analyse linéaire des moindres carrés des réponses de l'analyseur d'ozone et des concentrations d'ozone calculées correspondantes permet d'obtenir une fonction d'étalonnage linéaire pour l'analyseur d'ozone.

La linéarité de l'analyseur de NO par chimiluminescence doit avoir été récemment vérifiée par une analyse linéaire des moindres carrés de ses données d'étalonnage, et le coefficient de corrélation calculé doit être meilleur que 0,99 pour la plage d'étalonnage de NO considérée. (Il convient de noter qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser la fonction d'étalonnage pour l'analyseur de NO dans les calculs d'étalonnage suivants).

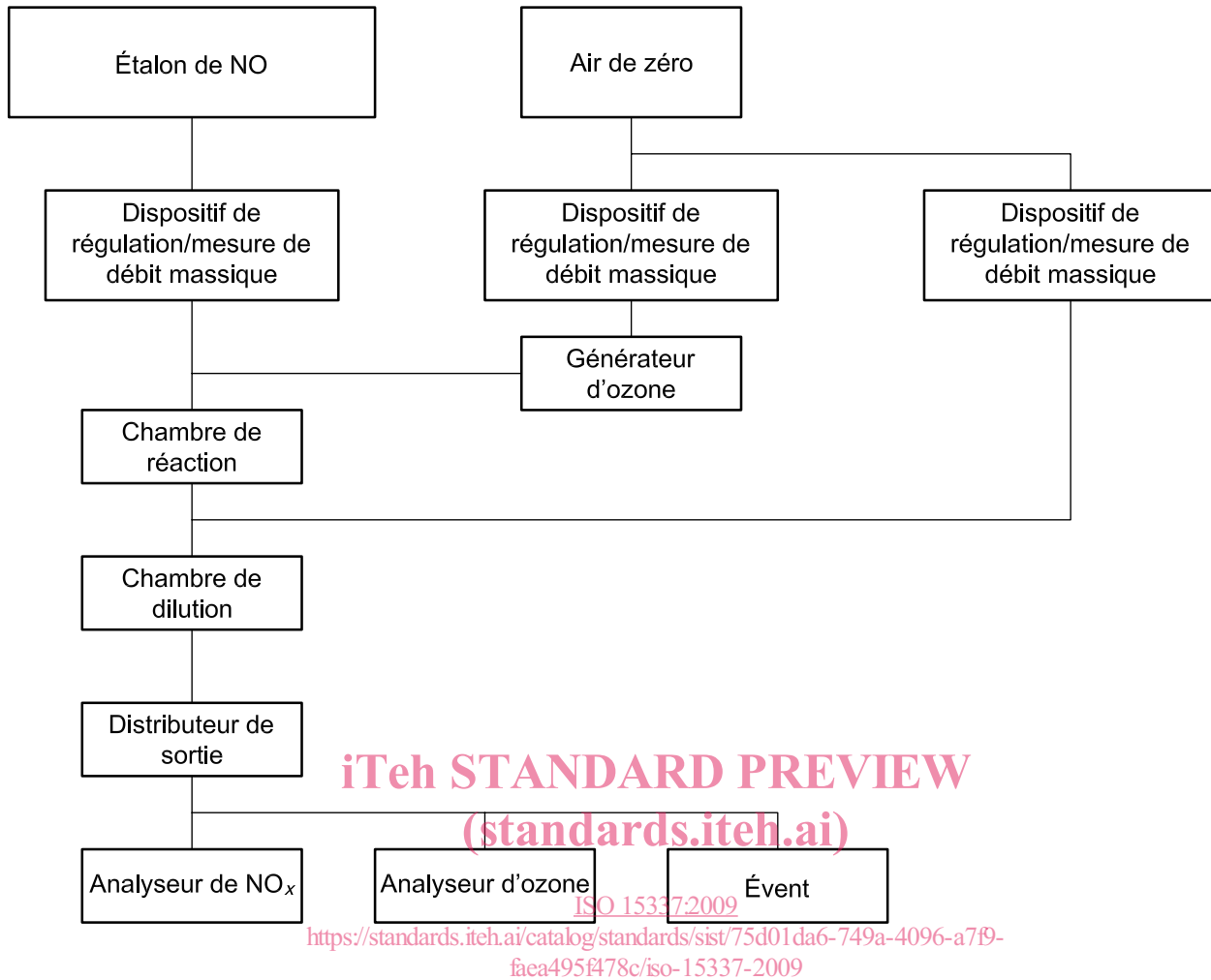


Figure 1 — Diagramme schématique d'un système type d'étalonnage en ozone par TPG

6.2 Étalonnage de l'analyseur d'ozone ambiant

6.2.1 Installer les instruments à un emplacement approprié et régler la température de la chambre de mesure afin de réduire au minimum l'effet de la variabilité des instruments avec la température. Suivre les instructions d'utilisation du fabricant d'analyseurs, de manière à régler correctement les divers paramètres de fonctionnement, y compris le débit de prélèvement et, le cas échéant, le fonctionnement de la compensation électronique en température et en pression de l'analyseur d'ozone. Suivre également le mode opératoire de diagnostic indiqué dans le manuel d'utilisation du fabricant afin de vérifier que les fonctions des instruments correspondent à leurs spécifications de performance. Il convient d'enregistrer les concentrations mesurées à l'aide d'un enregistreur approprié (par exemple enregistreur sur bande de papier ou système électronique d'acquisition des données).

Dans les calculs qui suivent, les concentrations sont exprimées en fractions molaires. L'étalonnage doit comporter des mesurages utilisant de l'air de zéro (voir 4.2) et au moins cinq concentrations en ozone, raisonnablement espacées pour couvrir l'ensemble de la plage d'étalonnage. Pour tous les étalonnages, le débit d'entrée dans le distributeur doit dépasser d'au moins 10 % le débit total requis par les instruments connectés au distributeur, l'excès étant ventilé de manière appropriée à la pression atmosphérique.

Effectuer les étapes 6.2.2 à 6.2.11 du mode opératoire d'étalonnage.

6.2.2 Établir les paramètres du système de TPG comme énoncé dans l'Annexe A et assembler l'appareillage comme indiqué à la Figure 1; vérifier l'absence de fuites dans l'ensemble du circuit fluide du système d'étalonnage.

6.2.3 Introduire de l'air de zéro (4.2) dans le système et régler le débit d'air de dilution, q_d , et le débit d'air du générateur d'ozone, q_o . Si nécessaire, modifier le réglage du zéro de l'analyseur de NO par chimiluminescence et de l'analyseur d'ozone ambiant afin d'indiquer des valeurs de sortie proches de zéro ou égales à zéro; enregistrer ces valeurs de sortie «air de zéro».

6.2.4 Régler le débit en sortie de l'étalon de NO (4.3), q_{NO} , afin d'obtenir une concentration de sortie de NO supérieure d'environ 10 % à 20 % à la concentration d'ozone maximale requise. Enregistrer la valeur de sortie de l'analyseur d'oxydes d'azote (5.8), puis déterminer la valeur de sortie corrigée, V_i , par soustraction de la valeur de sortie «air de zéro» (6.2.3). La fraction molaire, $x_{NO,i}$, en nanomoles par mole, du NO initial non titré présent dans le distributeur de sortie est calculée comme suit:

$$x_{NO,i} = \frac{q_{NO} x_{NO,std}}{q_o + q_d + q_{NO}} \quad (2)$$

où

q_d est le débit d'air de dilution, en centimètres cube par seconde;

q_{NO} est le débit de NO, en centimètres cube par seconde, de l'étalon de NO (4.3);

q_o est le débit d'air, en centimètres cube par seconde, dans le générateur de O_3 ;

$x_{NO,std}$ est la fraction molaire, (standard, Itel) dans l'étalon.

6.2.5 Régler le générateur d'ozone (en gardant le débit q_o constant) de manière à produire suffisamment d'ozone pour faire baisser la concentration de sortie de NO jusqu'à atteindre environ 10 % à 20 % en fraction volumique de la valeur d'origine. Enregistrer la valeur de sortie de l'analyseur d'oxydes d'azote, puis déterminer la valeur de sortie corrigée, V_f , par soustraction de la valeur de sortie «air de zéro» (6.2.3). À ce stade, il convient que la valeur de lecture de l'analyseur d'ozone reste inchangée, compte tenu de la variabilité de l'instrument, en 6.2.4. Une augmentation importante indique la présence dans le distributeur de sortie d'ozone n'ayant pas réagi. Remédier à cet état, sinon l'étalonnage est invalidé. La fraction molaire d'ozone, $x_{O_3,eq}$, en nanomoles par mole, équivalent au NO ayant réagi, peut être calculée comme suit:

$$\left. \begin{aligned} x_{O_3,eq} &= x_{NO,i} - x_{NO,f} \\ &= \left(1 - \frac{V_f}{V_i}\right) x_{NO,i} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

où

V_f/V_i est le rapport des valeurs de sortie corrigées de l'analyseur d'oxydes d'azote donné par $x_{NO,f}/x_{NO,i}$;

$x_{NO,f}$ est la fraction molaire finale du NO (en excès), en nanomoles par mole, après titrage avec O_3 ;

$x_{NO,i}$ est la fraction molaire initiale du NO non titré, en nanomoles par mole [Équation (2)].