

# ANALYSE QUANTITATIVE DES PRODUITS PETROLIERS LIQUIDES

## Guide d'utilisation des logiciels EN7, ENA7<sup>1</sup>

<b>Table des matières</b>	<b>Page</b>
<b>Description du logiciel EN</b>	2
Introduction	2
Installation des logiciels	2
Interface du logiciel	3
<b>Utilisation du logiciel EN</b>	4
Création de la liste 'utilisateurs	4
Les étapes de la création d'une méthode d'analyse	5
Paramétrage du spectromètre et acquisition des spectres	6
Définition du trajet optique de la cuve	10
Paramétrage de la méthode d'analyse	12
Affichage et manipulation des spectres	15
Mise en place, étalonnage et sauvegarde de la méthode	16
Résultats d'étalonnage – impression du rapport	17
Contrôle du trajet optique de la cuve	18
Analyse des échantillons, Ré-analyse des spectres, Cumul des résultats d'analyse	19
Contrôle d'étalonnage – Résultats de validation	22
Création de la liste des méthodes	24
<b>Description du logiciel ENA – Interface du logiciel</b>	25
Utilisation du logiciel ENA	25
<b>Annexe</b>	31
Exemple du rapport d'étalonnage	31
Exemple du rapport d'analyse	32
Exemple du rapport de validation d'étalonnage	33
Exemple du rapport global d'analyse	34

---

<sup>1</sup> Il s'agit de la version 7 des logiciels EN, ENA

## Introduction

Le logiciel « *EN* » a été conçu pour le dosage des produits pétroliers liquides selon les normes européennes EN 238 et EN 14078<sup>2</sup>. Il offre la possibilité de personnalisation des procédures décrites dans ces normes. Ainsi son utilisation peut être étendue aux dosages, par spectrométrie d'absorption infrarouge, de la plupart des produits à l'état liquide.

Le logiciel assure le contrôle complet des spectromètres IRTF de PerkinElmer<sup>3</sup>. Il offre à l'opérateur la possibilité de :

1. choisir les paramètres d'acquisition des spectres
2. vérifier l'étendue d'énergie du spectromètre,
3. enregistrer les spectres,
4. contrôler la contamination des cellules (cuves) utilisées pour l'analyse.

Le logiciel assure également le contrôle du trajet optique des cellules utilisées pour les analyses. Leur épaisseur est définie à partir du spectre des franges d'interférence lors de la création de la droite d'étalonnage. Elle est ensuite mesurée avant chaque série d'analyses pour compenser toute modification de ce paramètre.

Le trajet optique de la cuve, les paramètres de l'équation de la droite d'étalonnage ainsi que les autres paramètres analytiques constituent une méthode d'analyse. Avec celle-ci les spectres sont analysés après leur acquisition. Les résultats peuvent être imprimés sous forme d'un rapport global, à partir des analyses cumulés au cours d'une journée, ou sous forme d'un rapport individuel après l'analyse de chaque échantillon.




Chaque méthode peut être validé périodiquement avec un échantillon témoin. Le logiciel Excel peut être utilisé pour exploiter les résultats de validation, sauvegardés en format ASCII.

Le programme *ENA* constitue une version simplifiée du logiciel *EN*, affectée à l'analyse des échantillons. Il offre la possibilité d'utiliser les méthodes créées avec les logiciels *EN* et *HYCAR*<sup>4</sup>

## Installation des logiciels

Pour installer les logiciels il faut exécuter le fichier Setup.exe du CD d'installation en utilisant le menu *Démarrer, Exécuter* de Windows. Tous les fichiers exécutables du logiciel sont installés dans le même répertoire du disque dur C:\ du PC raccordé au spectromètre. Le nom (par défaut) du répertoire peut être modifié au cours de la procédure d'installation. Cette procédure n'installe pas les outils informatiques de PerkinElmer. Pour cette raison le logiciel Spectrum de PerkinElmer (version 5 ou 6) doit être installé avant, sur le même lecteur de disque – C:\.

### NOTE:

1. Pour installer les logiciels il faut disposer des droits d'administrateur du PC.
2. Les logiciels ont été testés avec :
  -  Les systèmes opérationnels Windows 2000 et XP (éditions professionnelles),
  -  Les instruments IRTF PerkinElmer 2000, 400 et BX,
  -  Versions 5 et 6 du logiciel Spectrum.

<sup>2</sup> Les normes EN 238 et EN 14078 décrivent respectivement les méthodes de dosage du benzène et des esters méthyliques d'acides gras (EMAG) dans les carburants. Le dosage est effectué par spectrométrie dans l'infrarouge moyen.

<sup>3</sup> Les spectromètres de la série 1000 (RX, BX), 2000 (GX) ainsi que Spectrum One, 100, 400 et 65

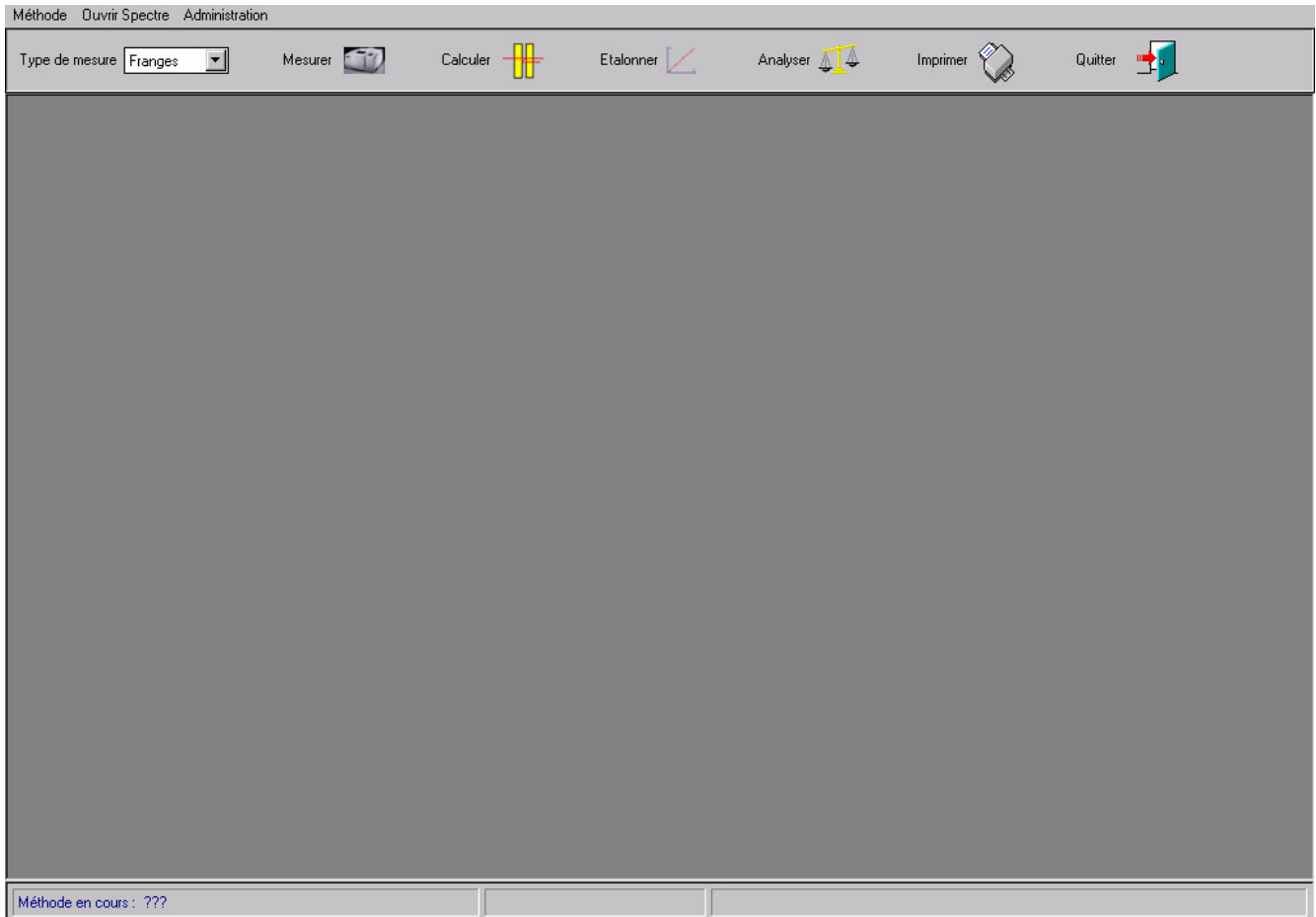
<sup>4</sup> Le logiciel HYCAR utilise le même type de méthodes pour le dosage des hydrocarbures dans l'eau selon les normes AFNOR (ou équivalentes).

## Interface du logiciel EN

Le logiciel *EN* est libre d'accès après son installation. Démarré à partir des menus Windows (*Démarrer* puis *Programmes*) il affiche deux messages suivants :

1. Le fichier, liste des utilisateurs, n'existe pas,
2. Le fichier d'initialisation n'existe pas. Il faut ouvrir ou créer une méthode,

L'interface du logiciel, représentée ci-dessous s'affiche ensuite.



Pour éviter l'affichage de ces messages il faut créer la liste d'utilisateurs et une méthode d'analyse. Le nom de la dernière méthode utilisée est sauvegardé dans le fichier d'initialisation du programme pour être chargée automatiquement lors d'ouverture de la session suivante. Ce nom est affiché dans la barre d'état de l'interface du logiciel.

Quitter le logiciel avant d'avoir créé une méthode entraîne l'affichage des messages d'erreur suivants :

1. La sauvegarde du fichier d'initialisation a généré une erreur – lors de la sortie du programme,
2. L'ouverture du fichier méthode a généré une erreur – lors du redémarrage.

Interface du logiciel est constituée :

1. d'une barre de menus,
2. d'une barre d'outils,
3. de la zone interne, dont le contenu varie en fonction de la procédure utilisée,
4. de la barre d'état.

La barre des menus contient les menus suivants : *Méthode*, *Ouvrir Spectre* et *Administration*.

Le menu **Méthode** permet de créer une nouvelle méthode, d'ouvrir une méthode déjà créée, de modifier la méthode en cours. Le menu **Ouvrir Spectre** sert à ré analyser un spectre déjà enregistré. Les listes d'utilisateurs et de méthodes peuvent être créés avec le menu **Administration**.

La barre d'outils contient :

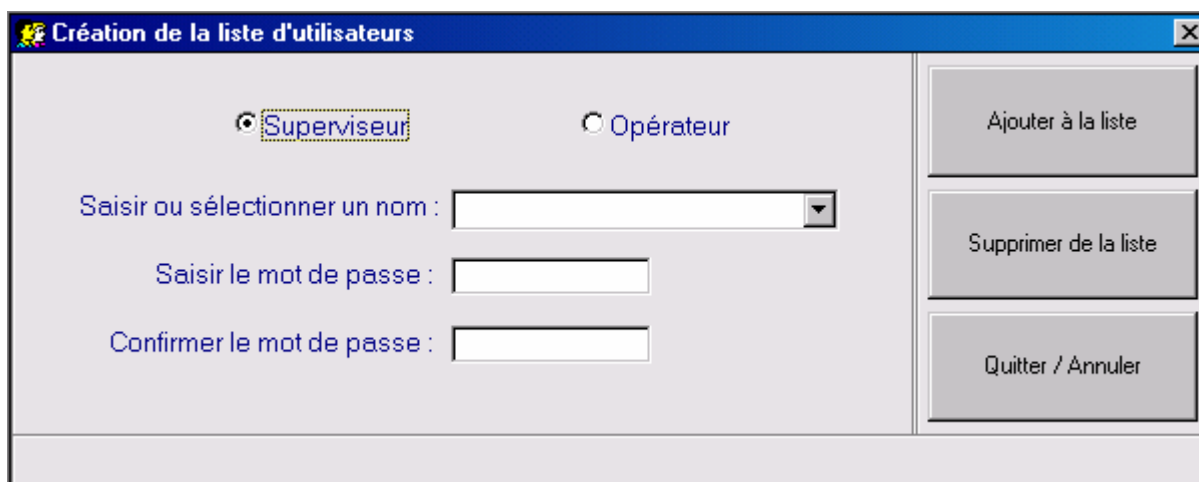
1. La liste déroulante pour sélectionner le type de mesure (spectres de franges d'interférence, spectres étalons ou spectres d'échantillons),
2. Le bouton **Mesurer** pour le contrôle du spectromètre (choix des paramètres et mesure des spectres),
3. Le bouton **Calculer** pour la définition et le contrôle du trajet optique de la cuve utilisée pour les mesures,
4. Le bouton **Étalonner** pour étalonner la méthode d'analyse,
5. Le bouton **Analyser** pour calculer la concentration inconnue des échantillons analysés,
6. Le bouton **Imprimer** pour imprimer les rapports d'analyse,
7. Le bouton **Quitter** pour quitter le programme.

La barre d'état sert à afficher les informations suivantes :

1. Le nom de la méthode en cours,
2. La durée de validité de l'épaisseur de la cuve de mesure,
3. La légende des boutons.

### Création de la liste d'utilisateurs

Pour protéger l'accès au logiciel et pour pouvoir imprimer le nom d'opérateur sur les rapports d'analyse il faut créer la liste d'utilisateurs. Le menu **Administration, Créer la liste des utilisateurs** ouvre la fenêtre de dialogue représentée ci-dessous :



Elle permet définir : le type d'utilisateur (**Superviseur** ou **Opérateur**), son nom et son mot de passe. Les boutons **Ajouter à la liste** et **Supprimer de la liste** gèrent le contenu de la liste

**NOTE:** La liste d'utilisateurs est commune aux programmes **EN** et **ENA**. L'accès au programme **ENA** est libre. L'accès au logiciel **EN** est réservé aux seuls superviseurs. Pour que l'accès au logiciel **EN** soit possible, la liste doit contenir au moins un superviseur.

Lorsqu'elle existe, la liste d'utilisateurs est utilisée pour accéder au logiciel. Le dialogue ci-dessous impose alors le choix du nom d'opérateur et de son mot de passe.

The image shows a software dialog box with a blue title bar containing the text "Analyse selon les normes : EN 238 & 14078" and a close button (X). The main area has a light gray background with the title "Dosage des produits pétroliers liquides" in a serif font. Below the title, there are two input fields: "Nom d'opérateur" with a dropdown arrow and "Mot de passe" with a standard text box. To the right of these fields are two buttons: "Annuler" with a red 'X' icon and "Confirmer" with a green checkmark icon.

### Les étapes de la création d'une méthode d'analyse

Conformément à la loi de Lambert-Beer la valeur d'absorbance d'une solution liquide, pour un nombre d'onde caractéristique du constituant dosé, dépend de deux variables :

1. L'épaisseur de la cuve, utilisée pour enregistrer le spectre,
2. La concentration du constituant dosé.

Pour créer une droite d'étalonnage (une méthode) il faut disposer d'une série de solutions étalons pour lesquelles ces deux variables soient connues.

Concernant la variable concentration, la précision analytique dépendra du soin apporté à la préparation des solutions étalons.

Pour tenir compte des variations aléatoires dues à la variable épaisseur, le logiciel sauvegarde sa valeur dans tous les spectres au moment d'acquisition. Elle peut ainsi être réutilisée dans tous les calculs impliquant la relation de Lambert-Beer. L'épaisseur de la cuve est également sauvegardée dans la méthode, au cours de l'étalonnage, pour pouvoir être contrôlée par la suite. Il faut la mesurer au départ de chaque utilisation du logiciel et au moment de la création d'une nouvelle méthode.

Voici les étapes de la création d'une méthode :

1. Création du fichier **Setup FTIR** (fichier avec l'extension .SET) avec le logiciel Spectrum de PerkinElmer.
2. Définition du nom de la méthode et du répertoire pour la sauvegarde des spectres.
3. Mise en place du paramétrage IRTF avec le logiciel **EN**.
4. Définition de l'épaisseur de la cuve, utilisée par la méthode, à partir du spectre des franges d'interférence.
5. Acquisition des spectres étalons.
6. Paramétrage et étalonnage de la méthode.

## Paramétrage du spectromètre & Acquisition des spectres

### Création du fichier *Setup FTIR*

Avant d'utiliser le logiciel *EN* il faut définir la configuration du spectromètre ainsi que les paramètres d'acquisition des spectres à utiliser dans la méthode. Pour ce faire il faut créer le fichier *Setup FTIR* (fichier avec l'extension ".SET") en utilisant le logiciel Spectrum de PerkinElmer.

1. Démarrer le logiciel Spectrum,
2. Utiliser le menu *Setup* puis *Instrument* pour accéder au dialogue qui permet de choisir la configuration souhaitée du spectromètre.
3. Sélectionner la configuration et les paramètres adaptés à l'acquisition des spectres des constituants à doser.
4. Cliquer sur l'icône *Disquette* pour sauvegarder le fichier avec l'extension ".SET".

### **NOTE:**

1. Le plus souvent, le choix des paramètres se limite au choix de la résolution, de la gamme spectrale et du nombre de balayages. Dans les cas où les spectromètres possèdent plusieurs compartiments d'échantillon, sources, séparatrices et détecteurs il faut en tenir compte dans le fichier de configuration.
2. Si l'étalonnage AVI fait partie de l'équipement du spectromètre il est intéressant de l'utiliser afin d'améliorer la précision et la reproductibilité des résultats.

### Définition du nom de la méthode (*Dialogue Nom Méthode*)

Pour enregistrer un spectre il faut sélectionner le type de mesure<sup>5</sup> puis cliquer sur le bouton *Mesurer*. Si aucun nom de méthode n'est défini<sup>6</sup>, si le type de mesure est *Franges*, la fenêtre suivante s'affiche :

Création du répertoire de sauvegarde pour la méthode et les spectres étalons

Choix des éléments pour la création du répertoire de la méthode

en14078a Nom de la méthode

c:\quantstd\stdmir\mtdsen Répertoire de base

Annuler

Confirmer

Répertoire à créer : c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en14078a

Elle permet de définir le nom de la méthode et le répertoire de sauvegarde pour la méthode et les spectres étalons. Pour créer automatiquement ce répertoire il faut

1. Saisir le nom de la méthode, puis
2. Cliquer sur la ligne en face de la légende "Répertoire de base" pour sélectionner un répertoire avec le sélecteur qui s'affiche.

<sup>5</sup> La valeur par défaut du menu déroulant *Type de mesure* est "Franges". Ce choix permet d'enregistrer le spectre des franges d'interférence à partir duquel l'épaisseur de la cuve est définie. D'autres valeurs sont : Etalons et Echantillons.

<sup>6</sup> Situation rencontrée lors de la première utilisation du logiciel *EN* et lors de la création d'une méthode nouvelle. Dans ce cas la barre d'état de l'interface du logiciel affiche "Méthode en cours : ???".

Le nom du répertoire à créer s'affiche en bleu. Sur l'exemple représenté ci-dessus il est composé du nom de répertoire sélectionné : `c:\quantstd\stdmir\mtden` et du nom de la méthode : `en14078a`.

### Mise en place du paramétrage IRTF avec le logiciel *EN*

Après la confirmation du choix opéré avec le bouton **Confirmer** le message d'information suivant s'affiche : *Il faut paramétrer l'instrument! Le fichier c:\QuantStd\StdMIR\MtdEN\EN14078a.FTF n'existe pas pour la méthode en cours.*

Ce fichier est créé à partir des éléments saisis ou sélectionnés dans les cases de la fenêtre, représentée ci-dessous. Le fichier **Setup FTIR**, créé avec le logiciel Spectrum, contient déjà tous les paramètres. Pour donner plus de flexibilité à l'utilisateur, les paramètres tels que le nombre de balayages ou les limites de la gamme spectrale peuvent être modifiés, en fonction des besoins, à partir de la fenêtre ci-dessous. Ce **Dialogue FTIR** a été créé pour contrôler les instruments FTIR.

Paramètres FTIR en cours :

Choix facultatif du fichier AVI pour FTIR S2000/GX uniquement

Début de la gamme

Fin de la gamme

Nombre de balayages

Fichier Setup FTIR

Répertoire pour les spectres

Fichier AVI

Messages :

Acquisition des spectres      Paramétrage du FTIR

Le choix du **Fichier AVI** est facultatif et ne concerne que les instruments FTIR 2000/GX. Pour créer le fichier AVI, quelque soit l'instrument FTIR, il faut utiliser le logiciel Spectrum (menu *Setup Instrument*). Il doit être créé avec le paramétrage du fichier **Setup FTIR**.

Le répertoire pour la sauvegarde de tous les spectres (à l'exception des spectres étalons) est défini et créé automatiquement à partir du répertoire de la méthode et de la date du jour en format : année-mois-jour. Les spectres étalons sont sauvegardés dans le répertoire de la méthode.

Le fichier avec l'extension FTF n'est sauvegardé qu'après la modification du contenu de la case **Fichier Setup FTIR**. La modification des autres paramètres n'altère pas le contenu de ce fichier.

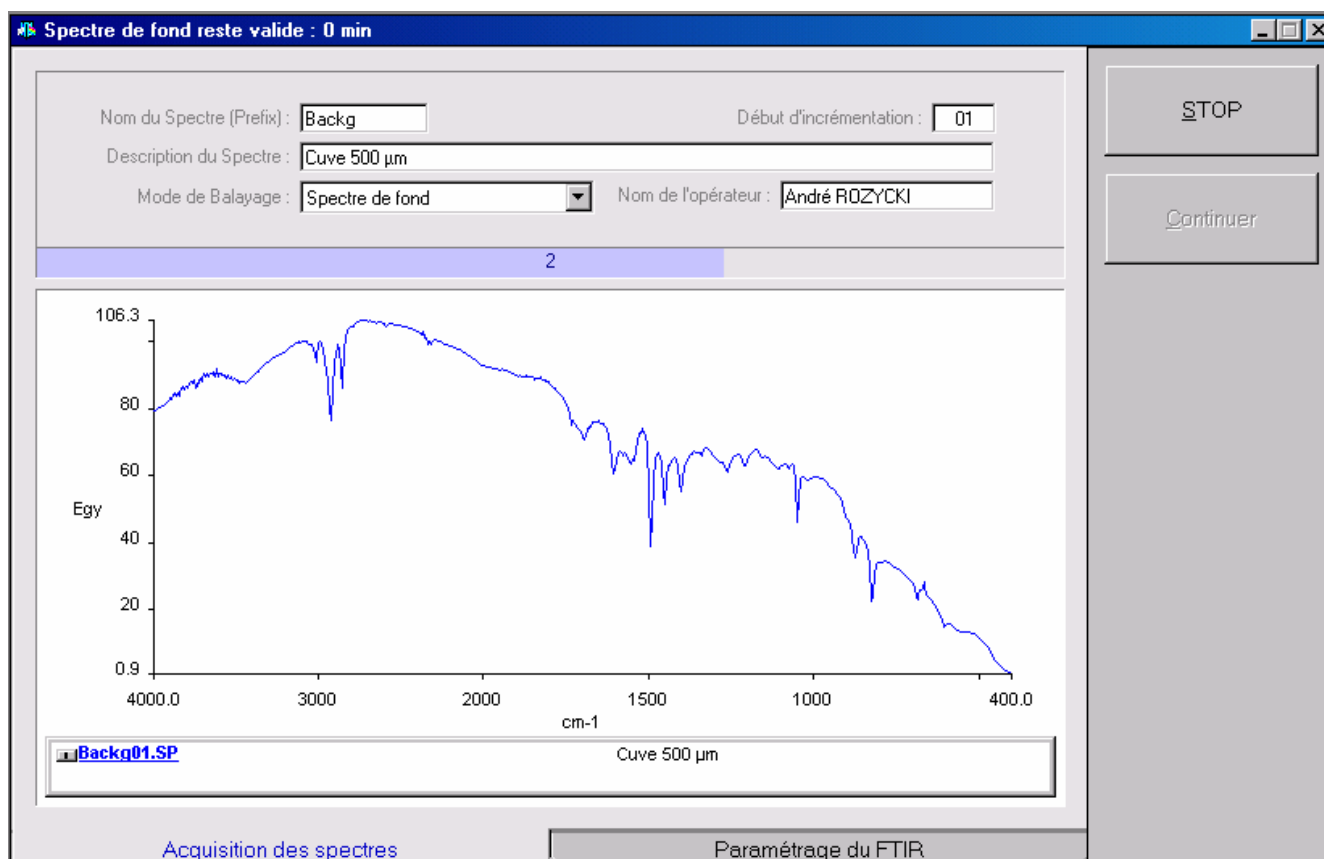
### Acquisition des spectres

Après avoir terminé le paramétrage il faut cliquer sur l'onglet **Acquisition des spectres**. Si le message *Instrument doit être initialisé* est affiché il faut l'initialiser avec le bouton **Initialisation**.

Pour démarrer l'acquisition du spectre de fond il faut :

1. Sélectionner le mode de balayage **Spectre de fond**,
2. Saisir le nom du spectre. Pour auto incrémenter le nom du spectre il faut saisir le chiffre qui correspond au début d'incrémentation dans la case correspondante. Sur l'exemple de la page suivante le nom du spectre sera Backg01.SP. Si un spectre du même nom existe déjà dans le répertoire défini plus haut, le nom sera incrémenté en Backg02.SP.
3. La saisie de la description du spectre est facultative. La description saisie est sauvegardée avec le spectre.
4. Vérifier le compartiment d'échantillon de l'instrument, conformément au message affiché, puis cliquer sur le bouton **Balayage**.

L'image ci-dessous représente l'acquisition du spectre de fond en cours.



La progression de l'acquisition est notifiée par la barre bleue et le nombre de balayages qui restent à faire. Conformément aux instructions affichées, à la fin d'acquisition, le bouton **Continuer** permet de passer à l'acquisition du spectre suivant, celui de la cuve vide.

Plus généralement, pour enregistrer ou réenregistrer un spectre, il faut :

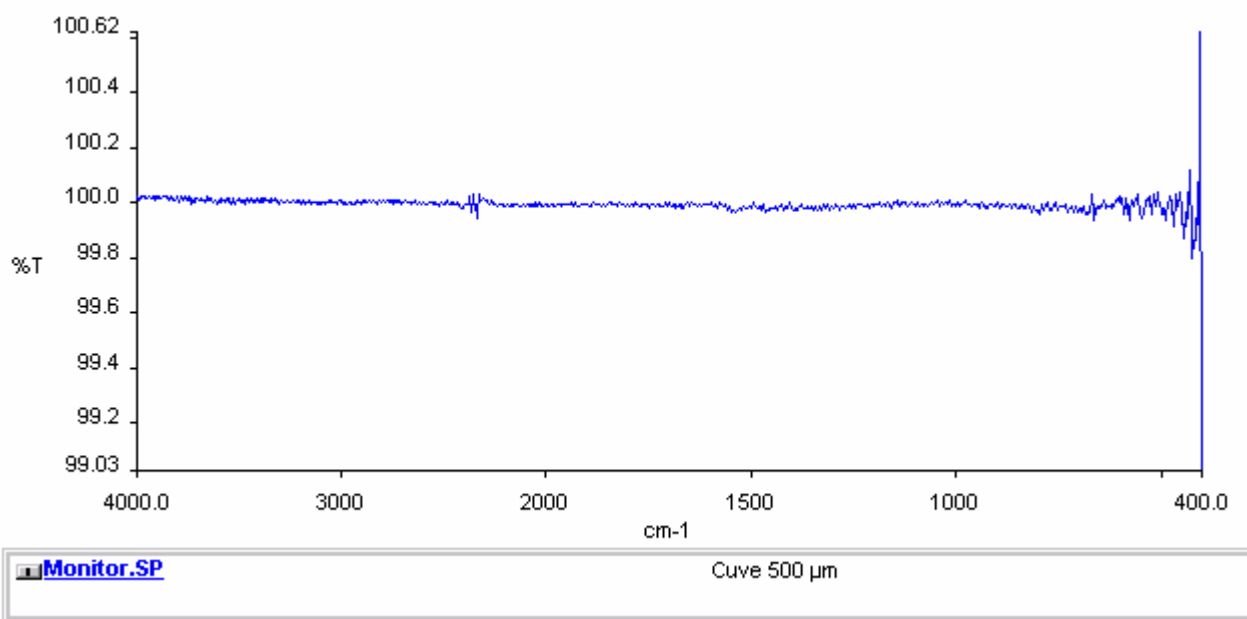
1. Sélectionner le mode de balayage **Spectre d'échantillon**,
2. Saisir le nom du spectre et la description,
3. Procéder conformément aux instructions affichées en fonction du mode de balayage et le type de mesure sélectionnés. Le **Type de mesure** fixe le choix du dossier de sauvegarde pour les spectres et le mode de fonctionnement du **Dialogue FTIR** en générale.
4. Utiliser le bouton **Balayage** pour démarrer l'acquisition

L'acquisition des spectres peut se poursuivre avec ou sans interruptions. Pour quitter la fenêtre **Dialogue FTIR** il faut utiliser le bouton **Quitter / Annuler**.



Deux modes de balayage supplémentaires sont disponibles : **Contrôle Energie** et **Contrôle Cuve**. Le premier sert à afficher l'étendue d'énergie du spectromètre pour contrôler son état de fonctionnement. Le second sert à contrôler l'efficacité de nettoyage de la cuve après son utilisation. Le schéma d'utilisation de cette option est résumé ci-dessous :

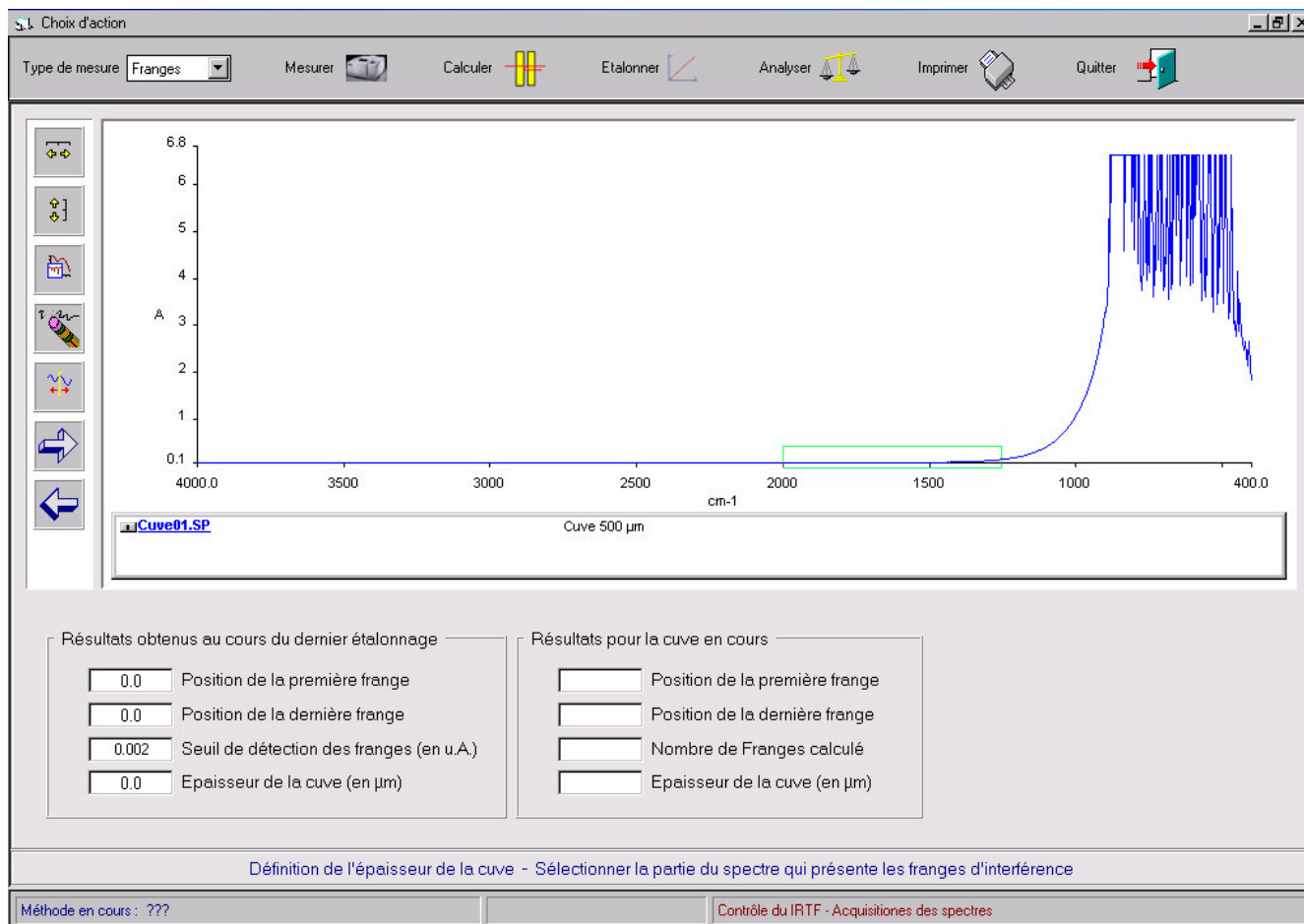
1. La sélection du mode de balayage **Contrôle Cuve** affiche le message qui récapitule la procédure à suivre.
2. Pour l'utiliser il faut disposer d'un spectre de fond valide c'est-à-dire :
  - ✚ Un spectre de fond enregistré avec un compartiment vide – pour contrôler une cuve vide,
  - ✚ Un spectre de fond enregistré avec une cuve remplie de solvant – pour contrôler une cuve vidée de son échantillon, rincée, séchée puis remplie de nouveau avec le même solvant.
3. Pour démarrer le contrôle, placer la cuve nettoyée et remplie de solvant dans le compartiment d'échantillon puis cliquer sur le bouton **Balayage**.
4. Si la cuve est propre, son spectre doit se présenter sous forme du bruit de fond résiduel, centré sur 100% de transmittance, comme sur l'exemple présenté ci-dessous.



5. Si les bandes d'absorption sont observées, les traces d'un échantillon restent dans la cuve.
6. Si les bandes négatives sont observées, le spectre de fond a été enregistré avec une cuve contaminée.
7. Pour terminer le contrôle cliquer sur le bouton **STOP**.

## Définition du trajet optique de la cuve

Cette étape a pour but de déterminer l'épaisseur de la cuve de mesure, utilisée par la méthode. L'écran ci-dessous s'affiche après l'acquisition du spectre de la cuve vide. Les cases contenues dans le cadre **Résultats obtenus au cours du dernier étalonnage** sont vides, à l'exception du seuil de détection des franges, fixés par défaut à 0.002 unités d'absorption. Ce seuil peut être modifié en fonction de l'intensité des franges d'interférence du spectre mesuré.



L'utilisateur dispose également de la barre d'outils verticale et du graphe interactif pour manipuler le spectre des franges d'interférence obtenu. Voici la légende des boutons contenus dans la barre d'outils (du haut en bas) :

1. Retour à l'échelle initiale en Y,
2. Retour à l'échelle initiale en X,
3. Retour à l'échelle précédente,
4. Efface les étiquettes des franges. Pour être effacées elles doivent être activées.
5. Permute le caractère continu et discontinu du curseur vertical,
6. Déplace le curseur discontinu vers le pic suivant,
7. Déplace le curseur discontinu vers le pic précédent.

Lorsque la souris pointe le bouton, sa légende s'affiche dans la barre d'état de l'interface du logiciel (en bas à droite de l'écran).

Le schéma de la procédure pour la définition de l'épaisseur de la cuve est résumé ci-dessous.

1. Sélection de la partie du spectre qui présente les franges d'interférence les plus régulières et les plus intenses. Il s'agit d'encadrer une partie du spectre, comme le montre l'exemple, puis double-cliquer à l'intérieur du cadre.

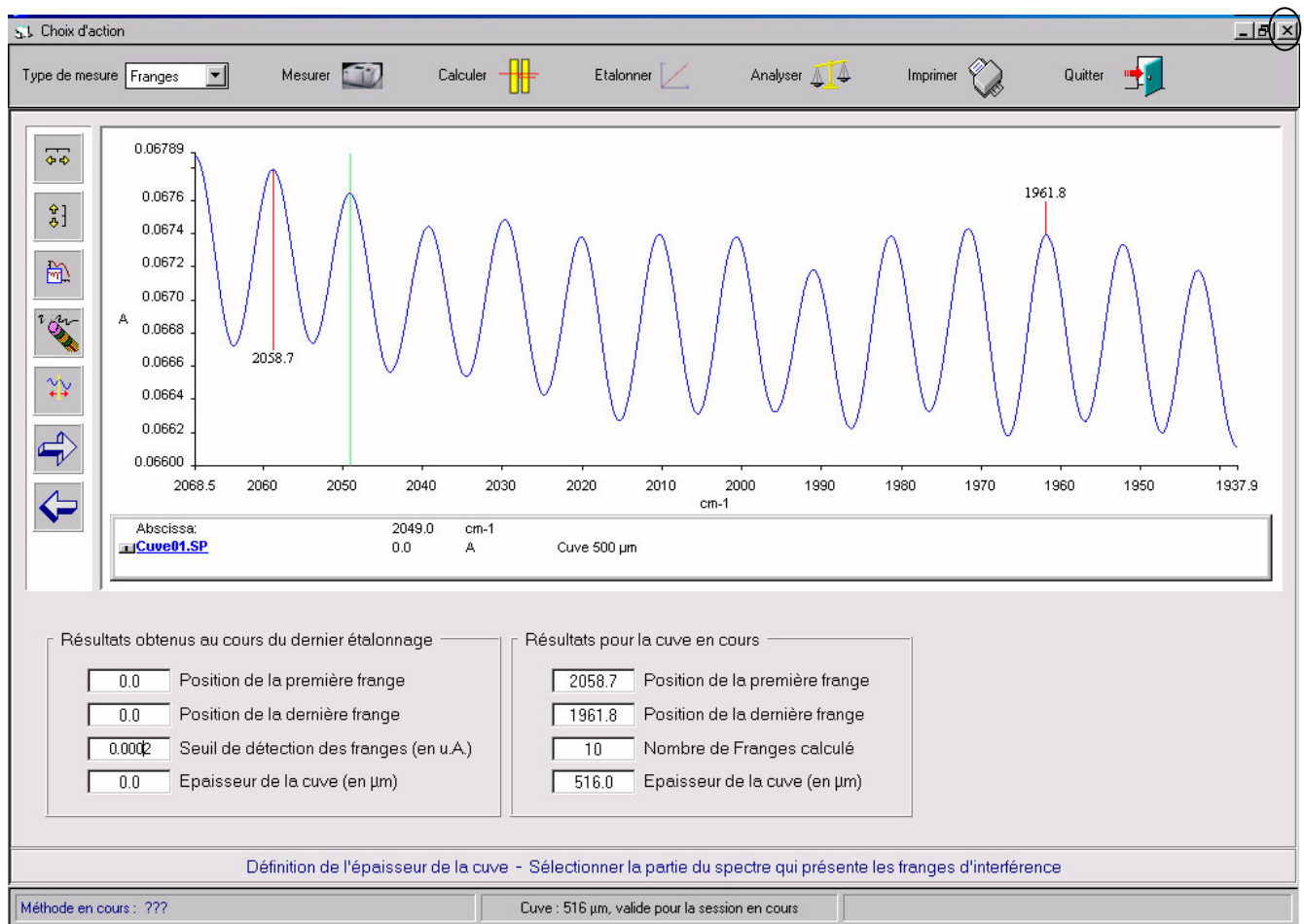
**NOTE :** Chaque nouvelle sélection (zoom) entraîne l'exécution d'une procédure qui recalculé les positions des maxima et le nombre de franges à l'intérieur de la sélection.

- Si les franges ne sont pas assez intenses le message suivant est affiché : *Aucune frange n'a été détectée ! Diminuer le seuil et/ou sélectionner une autre partie du spectre. Recalculer l'épaisseur de la cuve en cliquant sur le bouton **Calculer***
- Si les franges sont détectées à l'intérieur de la sélection, leur nombre s'affiche dans le cadre **Résultats pour la cuve en cours** – la légende du bouton **Calculer** clignote
- Positionner le curseur sur la première frange puis sélectionner sa position en cliquant dans la case **Position de la première frange** – l'étiquette avec la position du maximum est affichée.
- Positionner le curseur sur la dernière frange puis sélectionner sa position en cliquant dans la case **Position de la dernière frange** – l'étiquette avec la position du maximum est affichée.
- Utiliser le bouton **Calculer** pour calculer l'épaisseur de la cuve et le nombre de franges, entre les deux positions sélectionnées.

**NOTE :**

- Le curseur vertical peut être déplacé, d'une frange à l'autre, à l'aide des boutons avec les flèches bleues. Les flèches indiquant le sens des déplacements. Il peut être déplacé directement de la première à la dernière frange en utilisant la souris. Dans ce cas il est préférable de vérifier le nombre de franges détectées.
- Le curseur vertical se positionne automatiquement sur les maxima trouvés à l'intérieur de la sélection. Pour changer le caractère discontinu du curseur il faut utiliser le bouton de la barre verticale, décrite plus haut.

L'écran obtenu après le calcul d'épaisseur est représenté ci-dessous :



L'épaisseur ainsi définie sera sauvegardée dans la méthode (au cours de l'étalonnage) et dans tous les spectres enregistrés lors de la session d'utilisation du logiciel. Sa valeur et sa validité sont indiquées dans la partie centrale de la barre d'état du logiciel.

Pour quitter la procédure du calcul d'épaisseur de la cuve il suffit de cliquer sur le bouton **Choix d'action, Quitter**. Elle est déchargée automatiquement lorsque l'acquisition des spectres démarre.

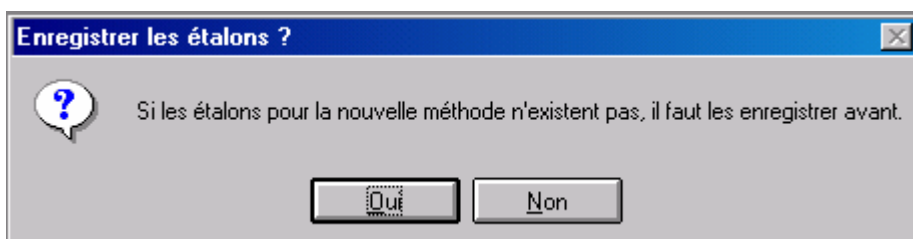
L'acquisition des spectres étalons constitue l'étape suivante de la création de la méthode. Pour la démarrer il faut sélectionner le type de mesure **Étalons** et utiliser le bouton **Mesurer**. Le message suivant est alors affiché<sup>7</sup>.



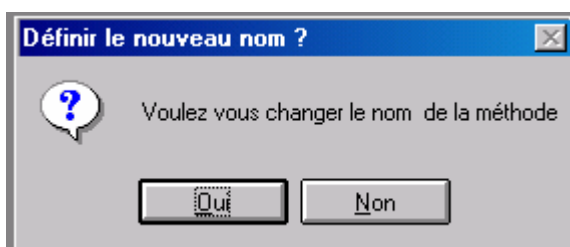
Si le bouton **Oui** est sélectionné le **Dialogue Nom Méthode**, décrit dans le chapitre "Définition du nom de la méthode" (page 6), est affiché. Si le nom de la méthode est modifié, l'utilisateur a la possibilité de redéfinir ou de ne pas redéfinir l'épaisseur de la cuve. Pour enregistrer les spectres étalons pour la méthode en cours, le bouton **Non** doit être sélectionné.

### Paramétrage de la méthode d'analyse

Pour accéder au paramétrage de la méthode il faut utiliser le menu **Méthode, Nouvelle méthode**. Le message suivant est affiché :



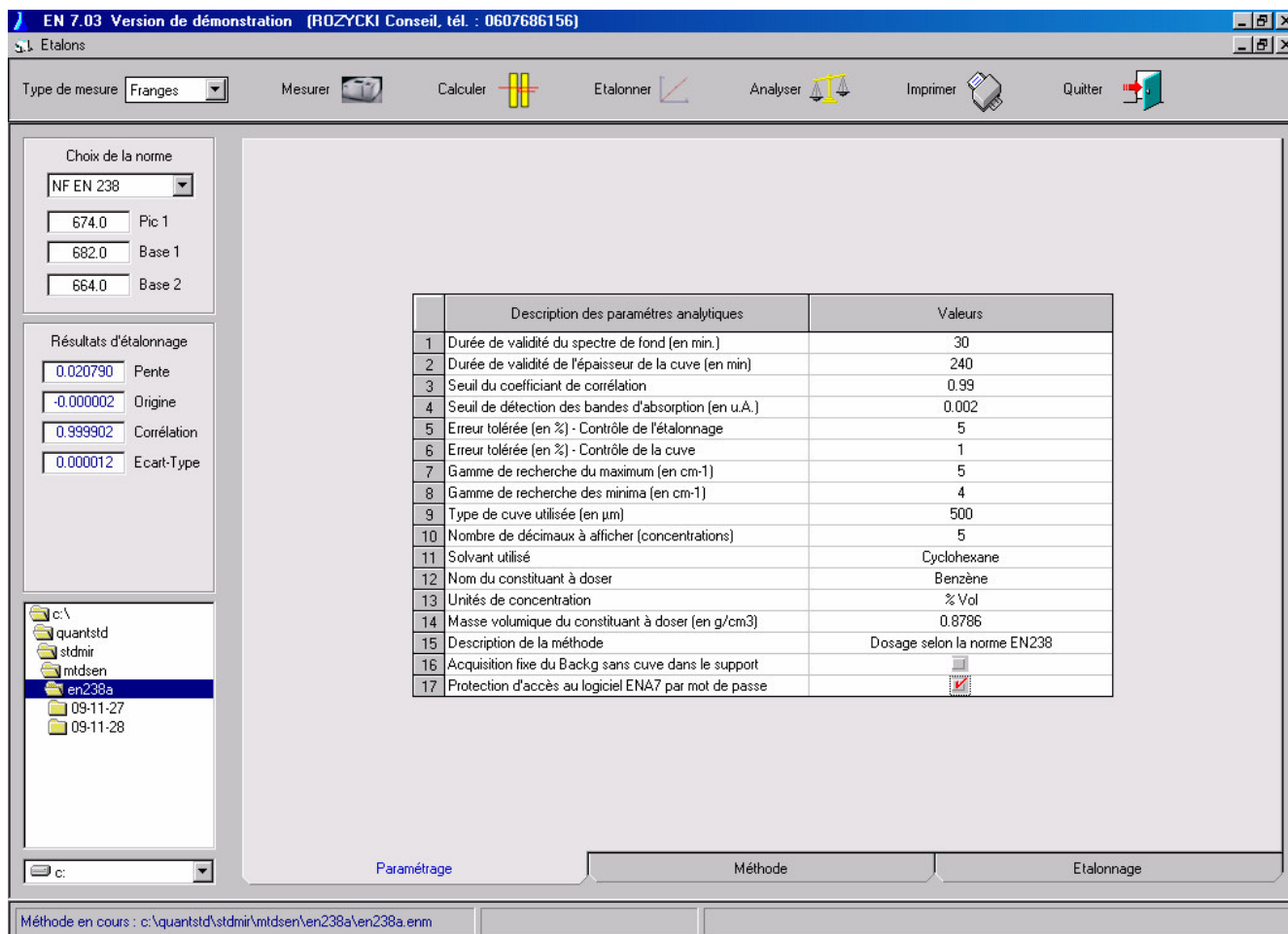
Pour enregistrer les spectres étalons il faut sélectionner le bouton **Oui**. En sélectionnant le bouton **Non** on continue le processus de la création de la méthode en affichant le message suivant.



A cette étape le nom et le répertoire de la méthode, définis lors de l'acquisition des spectres (franges d'interférence et étalons), peuvent être modifiés avec le **Dialogue Nom Méthode** si le bouton **Oui** est utilisé. Si le nom de la méthode est modifié, l'utilisateur a la possibilité de refaire ou de ne pas refaire le calcul de l'épaisseur de la cuve.

<sup>7</sup> Chaque démarrage d'acquisition des spectres étalons entraîne l'affichage de ce message lorsque le nom de méthode est défini.

Si le bouton **Non** est utilisé, la fenêtre pour le paramétrage et pour l'étalonnage de la méthode est affichée.



La fenêtre ci-dessus présente deux sections principales. La section située à gauche de l'écran comporte les éléments suivants :

1. La liste de lecteurs de disque du PC.
2. La liste de répertoires avec la sélection du chemin d'accès de la méthode en cours. La liste de fichiers correspondant est affichée sur l'onglet **Méthode**. Elle doit contenir les spectres étalons déjà enregistrés.
3. Les cases pour afficher les résultats d'étalonnage.
4. Les cases pour la saisie des paramètres d'intégration du pic d'absorption utilisé pour le dosage.
5. La liste déroulante **Choix de la norme**. Les trois éléments contenus dans cette liste sont :
  - NF EN 238** – Norme pour la détermination de la teneur en benzène dans les carburants.
  - NF EN 14078** – Norme pour la détermination de la teneur en esters méthyliques d'acides gras (EMAG),
  - Choix d'utilisateur** – Sélection pour la création des méthodes personnalisées, équivalentes aux méthodes normées citées plus haut

La sélection de la norme affiche automatiquement les valeurs par défaut du paramètre **Pic 1**.

La section située à droite de l'écran est composée de trois onglets. L'onglet **Paramétrage** contient le tableau avec les paramètres analytiques déjà saisis. Leur signification est résumée ci dessous.

1. Durée de validité du spectre de fond – Une fois enregistré, il reste valide durant le temps indiqué. Au bout de ce délai (ici 20 minutes) l'utilisateur est obligé de le refaire. La durée de

validité est indiquée dans la légende du *Dialogue FTIR* (page 8). La saisie d'une valeur nulle rend la durée de validité indéfinie.

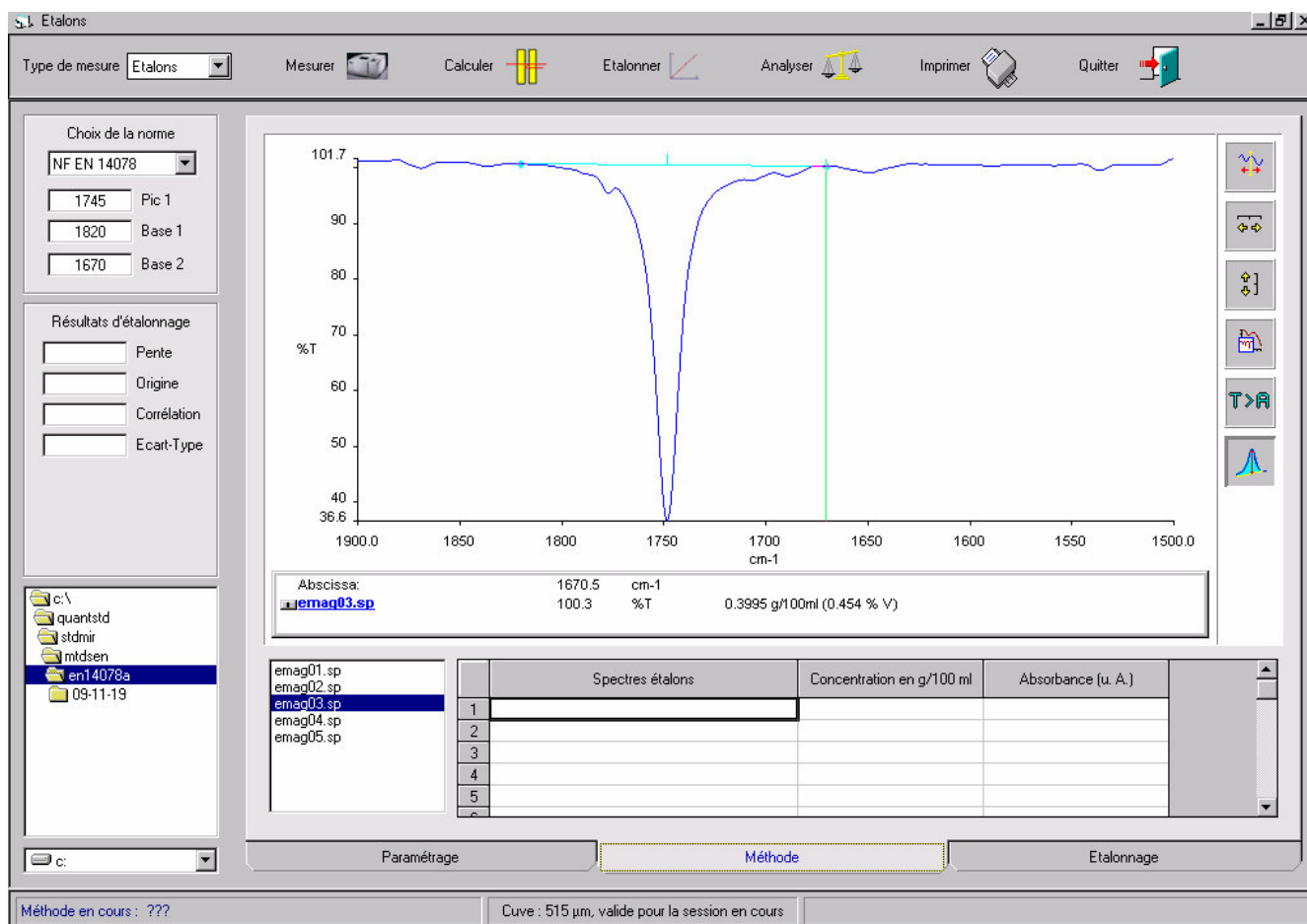
2. Durée de validité de l'épaisseur de la cuve – Après le calcul, elle reste valide durant le temps indiqué. Au bout de ce délai (ici 240 minutes) l'utilisateur est obligé de le refaire. La durée de validité est indiquée dans la barre d'état du logiciel. Pour une méthode en cours de création ce délai n'est pas encore défini. C'est pourquoi la barre d'état, ci-dessus, affiche : *Cuve 515 µm, valide pour la session en cours*. Après l'étalonnage de la méthode, lors de la session suivante, cette valeur ne sera valide que 240 minutes.
3. Seuil du coefficient de corrélation – Pour qu'une méthode puisse être utilisée, le coefficient de corrélation obtenu au cours d'étalonnage doit être supérieur ou égal au seuil imposé; 0.999 dans l'exemple présenté.
4. Seuil de détection des bandes d'absorption – Pour que les minima et les maxima d'absorption soient détectés, la valeur du seuil (en unités d'absorption) doit être inférieure à l'intensité la plus faible des spectres affichés sur les graphes.
5. Erreur tolérée (en %) – Contrôle de l'étalonnage. Pour que l'étalonnage soit validé, lors du contrôle, le pourcentage d'écart entre les valeurs supposée et calculée de concentration ne doit pas dépasser la valeur saisie; 5 % dans l'exemple présenté.
6. Erreur tolérée (en %) – Contrôle de la cuve. Pour que le choix de la cuve de mesure pour la méthode en cours soit validé, le pourcentage d'écart entre les valeurs d'épaisseur obtenues au cours de contrôle et au cours d'étalonnage ne doit pas dépasser la valeur saisie; 1 % dans l'exemple présenté.
7. Gamme de recherche du maximum (en  $\text{cm}^{-1}$ ) – Si la position du pic d'absorption varie avec la composition du mélange, le logiciel peut la rechercher automatiquement si la valeur saisie est différente de zéro. Les limites de la gamme spectrale de recherche du maximum sont obtenues à partir du contenu de la case **Pic 1**  $\pm$  la valeur saisie.
8. Gamme de recherche des minima (en  $\text{cm}^{-1}$ ) – L'absorbance d'un pic est calculée entre le maximum d'absorption et la ligne de base qui passe par les minima situés autour du pic. La position de ces minima varie avec l'absorption. La saisie d'une valeur différente de zéro permet de les rechercher autour des valeurs de référence, définies dans les cases **Base 1** et **Base 2**, selon le principe indiqué plus haut.
9. Type de cuve utilisée (en  $\mu\text{m}$ ) – Valeur utilisée à titre indicatif, établie pour la compatibilité du format des méthodes obtenues avec les logiciels **EN** et **HYCAR**.
10. Nombre de décimaux à afficher (concentrations) – Valeur qui concerne le nombre de chiffres significatifs après la virgule pour les valeurs de concentration.
11. Solvant utilisé – Information utilisée à titre indicatif.
12. Nom du constituant à doser – Information utilisée à titre indicatif.
13. Unités de concentration – Information utilisée à titre indicatif. Dans le cas des normes EN 238 & EN 14078 il s'agit de % Vol.
14. Masse volumique du constituant à doser (en  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) – Valeur utilisée dans le calcul pour exprimer la concentration en % Volume.
15. Description de la méthode – Information utilisée à titre indicatif.
16. Acquisition fixe du Backg sans cuve dans le support – Valeur instaurée pour gérer l'affichage des messages d'information, au cours d'acquisition des spectres. La case doit être cochée uniquement pour les méthodes pour lesquelles le spectre de fond (Backg) est systématiquement enregistré avec un compartiment d'échantillon vide (sans la cellule remplie de solvant).
17. Protection d'accès au logiciel **ENA** par mot de passe – Si la case est cochée, l'accès au logiciel **ENA** pour la méthode sélectionnée, exige la sélection du nom d'utilisateur et du mot de passe. Si la case n'est pas cochée, l'accès est libre.

**NOTE :** Toutes les valeurs numériques doivent être saisies avec le point comme symbole décimal.  
Pour éviter les messages d'erreur il faut configurer conformément les options régionales de Windows.

## Affichage et manipulation des spectres

Le contenu de l'onglet **Méthode** est représenté ci-dessous. Pour la mise en place de la méthode, l'utilisateur dispose ici :

1. de la liste pour sélectionner les spectres étalons, inclus dans le répertoire de la méthode,
2. du tableau pour contenir les données d'étalonnage,
3. du menu **Etalons** pour : afficher les spectres sélectionnés, imprimer ou supprimer les spectres affichés, quitter l'étalonnage.
4. du graphe interactif avec la barre d'outils, pour manipuler les spectres affichés.



La légende des boutons, de la barre d'outils verticale, est rappelée ci-dessous (du haut en bas) :

1. Permute le caractère continu et discontinu du curseur vertical,
2. Retour à l'échelle initiale en X,
3. Retour à l'échelle initiale en Y,
4. Retour à l'échelle précédente,
5. Conversion %T > A ou A > %T des spectres sélectionnés
6. Ajoute / Supprime les balises pour définir les paramètres d'intégration du pic (il s'agit de deux segments affichés sur le graphe en bleu clair : le segment horizontal qui symbolise la ligne de base et le petit segment vertical positionné sur le maximum d'absorption).

Le double-clic sur le fichier de la liste permet d'afficher le spectre correspondant. L'affichage de plusieurs spectres en même temps s'avère parfois utile. Pour cela il faut sélectionner sur la liste les spectres à afficher, puis utiliser le menu **Etalons, Afficher les spectres sélectionnés**.

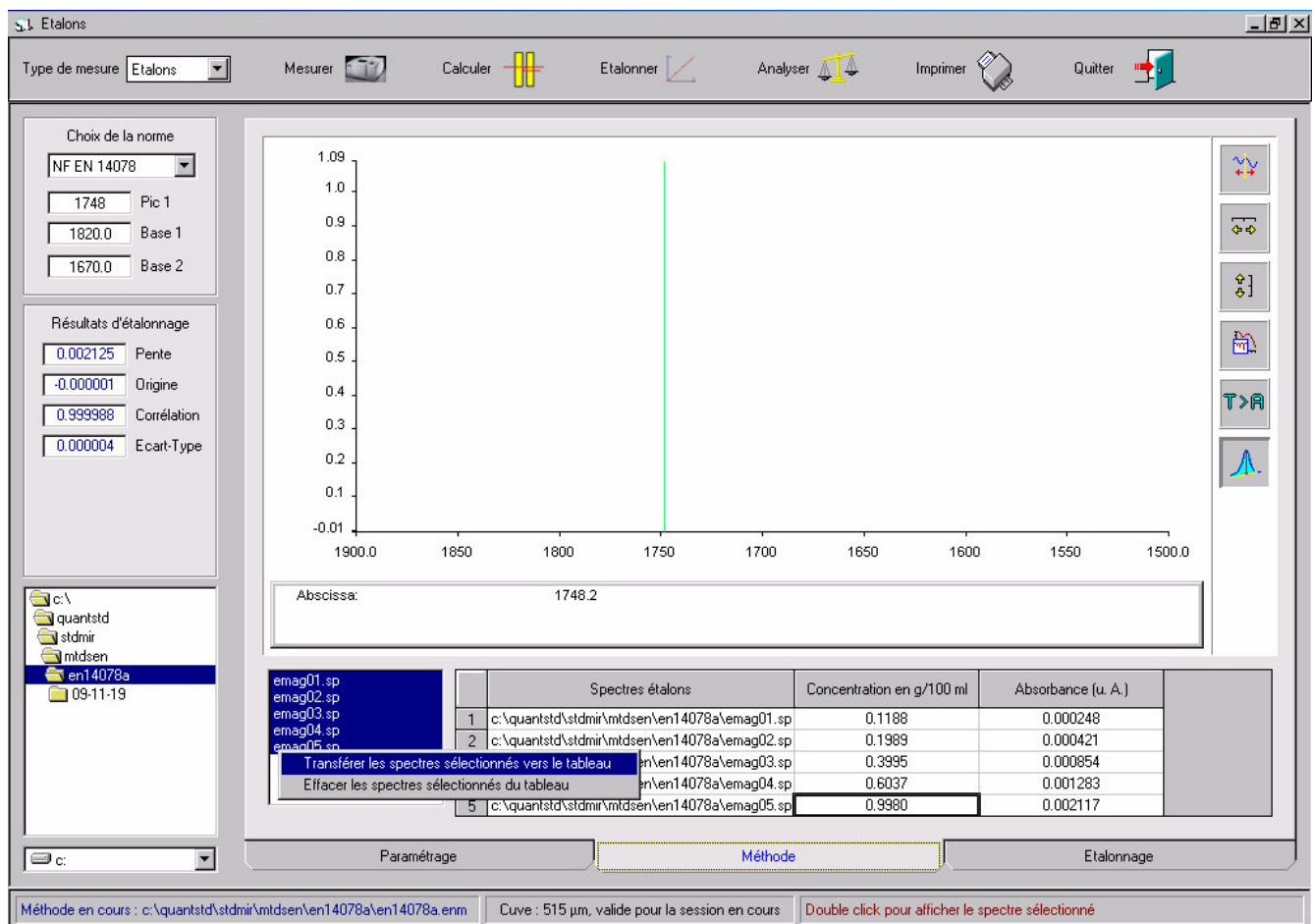
L'affichage et manipulation des spectres ont pour but d'affiner le choix des paramètres tels que la position du maximum du pic, des points de la ligne de base (cases : **Pic 1, Base 1, Base 2**) ainsi que la gamme de recherche du maximum et des minima. S'ils sont connus avec précision, ces paramètres

peuvent être saisis directement dans les cases, sans affichage des spectres. Ajustement interactif des valeurs **Base 1**, **Base 2** est possible en déplaçant les points d'encrage de la ligne de base avec la souris. Lorsque les balises sont ajoutées sur le graphe, ces points sont positionnés par défaut dans les minima autour du pic d'absorption pointé par le curseur vertical.

Le logiciel enregistre les spectres en absorbance. Leur conversion en % de transmission permet de mieux observer les caractéristiques spectrales de faible intensité. Pour les calculs les spectres sont automatiquement convertis en absorbance.

### Mise en place, étalonnage et sauvegarde de la méthode

Avant d'étalonner la méthode il faut insérer dans le tableau les spectres sélectionnés sur la liste et saisir les concentrations correspondantes. Le nombre de spectres sélectionnés pour l'étalonnage peut varier entre 3 et 16. Pour insérer les spectres il faut utiliser le menu contextuel comme le montre l'écran ci-dessous. Ce menu est accessible par le click droit de souris à l'intérieur de la liste des fichiers ou à l'intérieur du tableau. Il sert également à effacer le ou les spectres sélectionnés du tableau. La sélection doit s'opérer en cliquant sur le numéro de la ligne (1<sup>ère</sup> colonne du tableau).



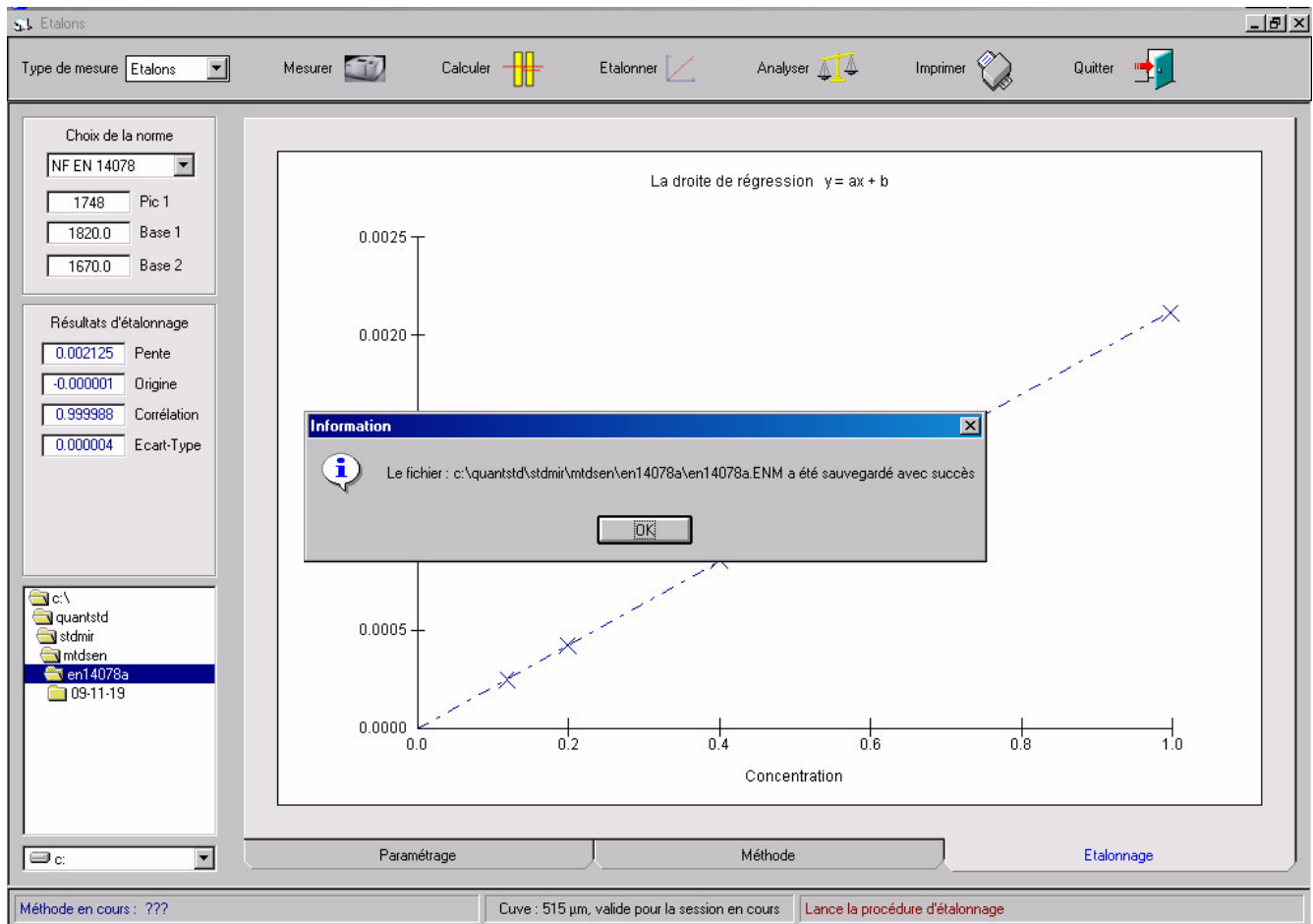
**NOTE :** Le curseur du tableau peut être déplacé, d'une ligne à l'autre, à l'aide des touches flèches du clavier. Le spectre de l'étalon correspondant s'affiche automatiquement sur le graphe avec sa description. Le contenu du tableau peut être copié & collé dans le Bloc-notes ou Excel et sauvegardé en format texte.

L'écran montré n'est obtenu qu'après l'étalonnage. Pour étalonner la méthode il faut cliquer sur le bouton **Etalonner** de la barre d'outils du logiciel. La procédure d'étalonnage remplit la colonne



**Absorbance** du tableau et affiche les paramètres de la droite d'étalonnage dans le cadre **Résultat d'étalonnage**.

La droite d'étalonnage s'affiche dans l'onglet **Etalonnage** avec le message qui informe l'utilisateur que la méthode a été sauvegardée avec le succès.



## Résultats d'étalonnage – impression du rapport

A cette étape quatre fichiers sont sauvegardés dans le répertoire de la méthode. Ils portent le nom de la méthode avec des extensions différentes.

1. ENM - Fichier méthode
2. ETT - Tableau des étalons
3. PMT - Tableau des paramètres analytiques
4. FTF - Fichier des paramètres FTIR

Avant de quitter l'étalonnage l'utilisateur a la possibilité d'imprimer le rapport contenant les résultats d'étalonnage. Pour imprimer le rapport<sup>8</sup> il faut utiliser le bouton **Imprimer** de la barre d'outils du logiciel. Les spectres étalons doivent être imprimés séparément en utilisant le menu **Etalons, Imprimer les spectres affichés**. Le menu **Etalons, Quitter l'étalonnage** peut être utilisé pour décharger la fenêtre.

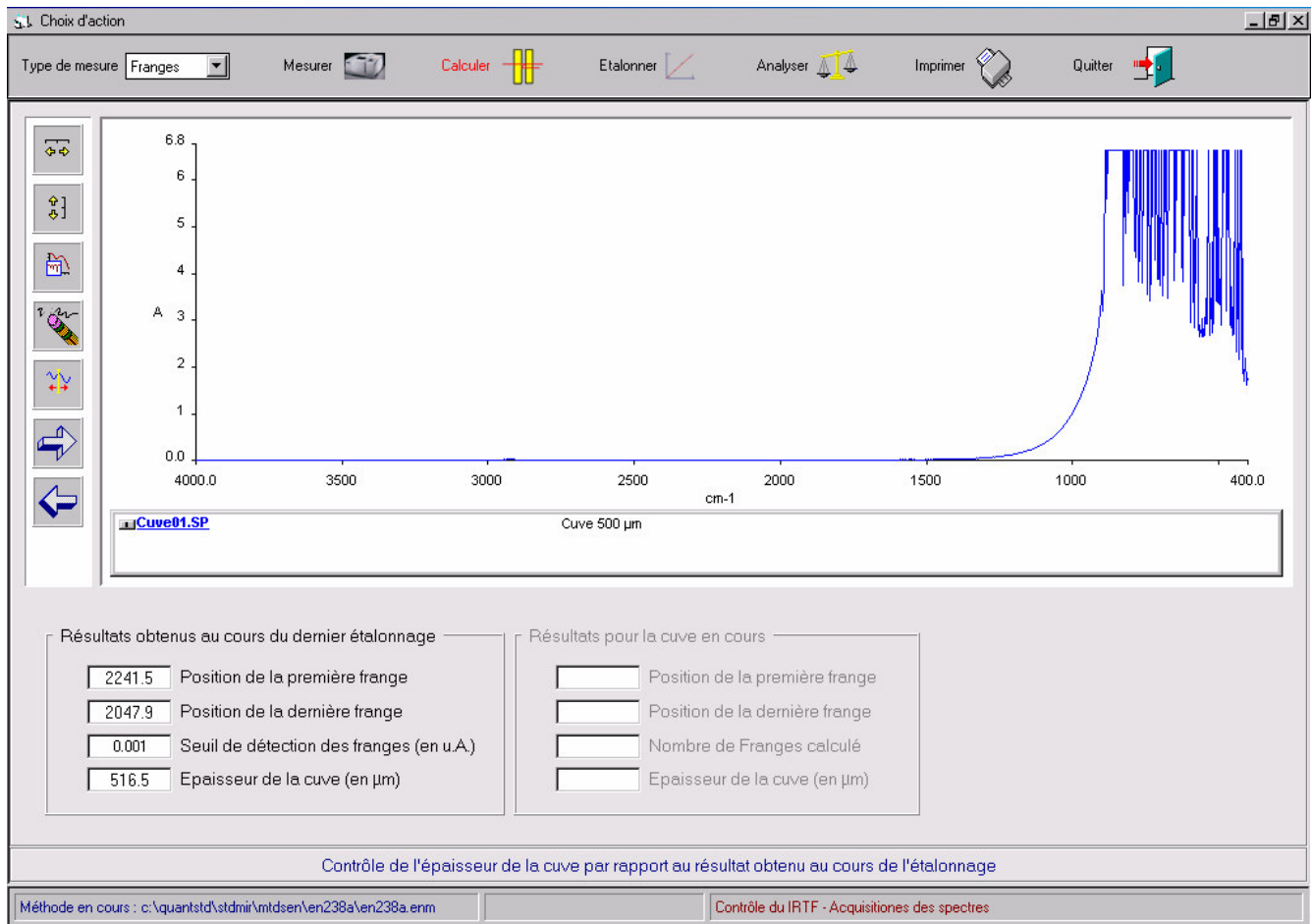
<sup>8</sup> Les exemples des rapports figurent dans l'annexe de ce document.

## Contrôle du trajet optique de la cuve

Ce contrôle doit intervenir dans les situations suivantes :

1. Au démarrage du logiciel avec la dernière méthode utilisée lors de la session précédente. Son nom est affiché dans la barre d'état du logiciel.
2. Après de changement de la méthode avec le menu **Méthode, Ouvrir méthode**.
3. Après l'expiration du délai de validité de l'épaisseur de la cuve. Ce délai reste affichée dans la partie centrale de la barre d'état du logiciel. Un message est affiché au moment de son expiration.

L'écran affiché après l'acquisition du spectre des franges d'interférence est représenté ci-dessous :



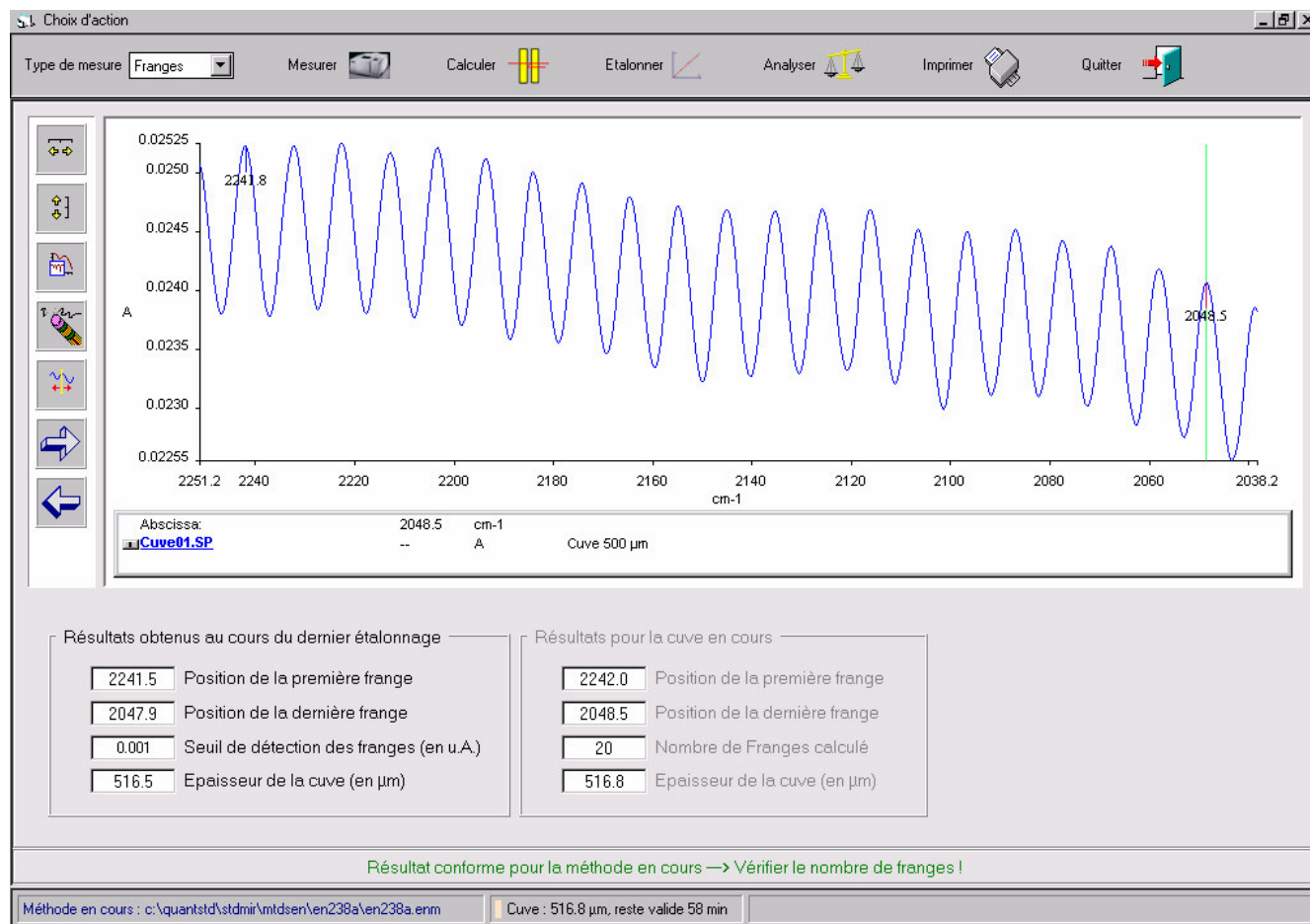
Le message en bas de l'écran montre qu'il s'agit de la procédure de contrôle de l'épaisseur de la cuve. L'accès aux cases du cadre **Résultat pour la cuve en cours** est désactivé. La légende du bouton **Calculer** clignote pour indiquer que le logiciel est prêt pour le calcul de l'épaisseur de la cuve en cours. Autrement dit, les franges d'interférence ont bien été détectées entre les positions définies lors de l'étalonnage. Si tel n'était pas le cas le message suivant serait affiché : *Aucune frange n'a été détectée ! Diminuer le seuil et/ou sélectionner une autre partie du spectre. Recalculer l'épaisseur de la cuve en cliquant sur le bouton Calculer.*

Trois solutions se présentent alors pour l'utilisateur :

1. Diminuer la valeur du seuil dans la case **Seuil de détection des franges**, puis recalculer l'épaisseur en mode **Contrôle d'épaisseur**.
2. Sélectionner le mode **Définition de l'épaisseur** en utilisant le menu **Choix d'action**, redéfinir la portion du spectre où les franges sont suffisamment intenses sur le graphe, pointer les nouvelles positions pour les franges extrêmes puis recalculer l'épaisseur en utilisant le bouton **Calculer**.

3. Changer de cuve, réenregistrer le spectre des franges puis de nouveau contrôler l'épaisseur.

Si l'écart entre les épaisseurs (de la cuve en cours et celle utilisée lors de l'étalonnage) reste inférieur au seuil imposé, le résultat du contrôle est positif et l'écran suivant est affiché :



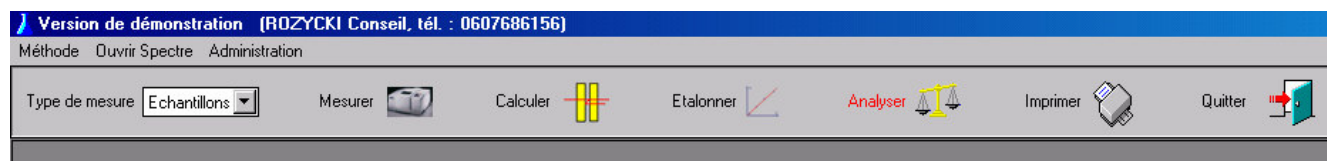
Si le résultat est négatif le message suivant est affiché : *L'épaisseur calculée dépasse la limite de conformité:*

- 1 - Vérifier s'il s'agit de la bonne cellule
- 2 - Vérifier l'état de la cellule.

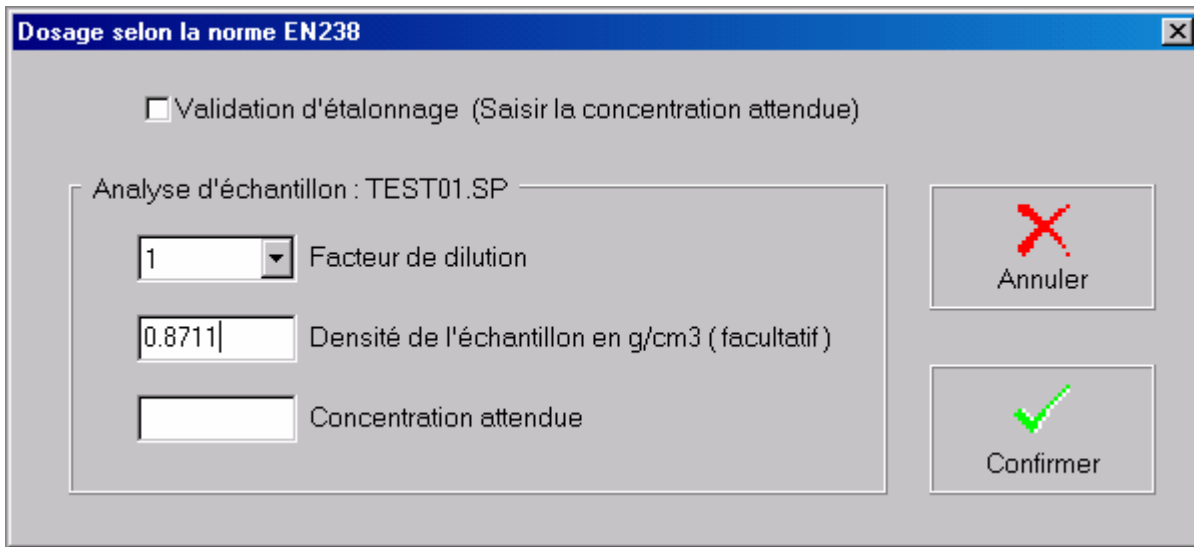
Le message en bas de l'écran indique : *Résultat non conforme pour la méthode en cours.*

### Analyse des échantillons, Ré-analyse des spectres, Cumul des résultats d'analyse

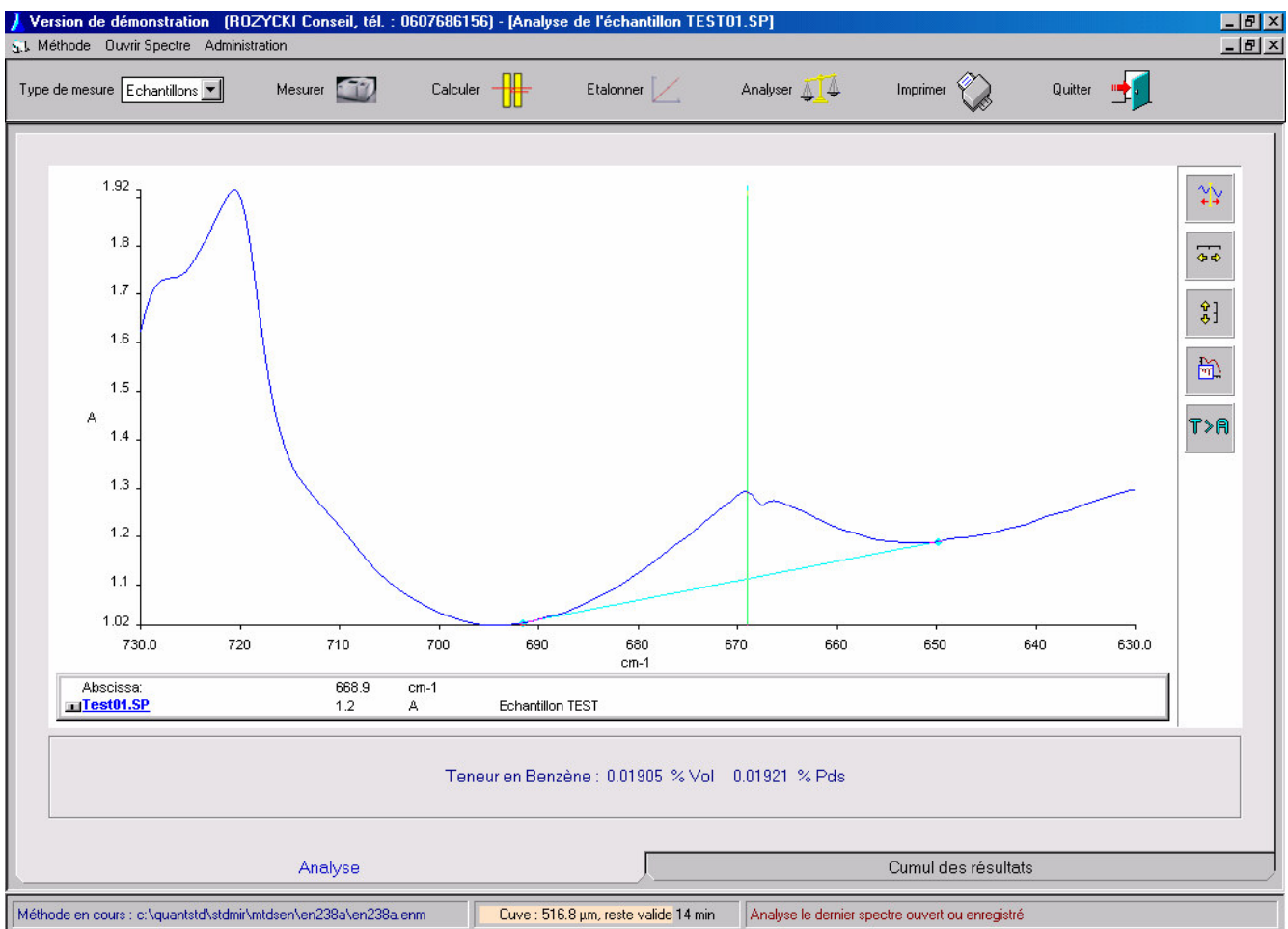
L'analyse d'un échantillon peut démarrer après le contrôle réussi de la cuve de mesure. Pour enregistrer son spectre il faut sélectionner le type de mesure *Echantillon* puis utiliser le bouton *Mesurer*. Après l'acquisition du spectre le bouton *Analyser* clignote.



Lorsque l'on clique sur le bouton la procédure d'analyse affiche la fenêtre de dialogue, représentée ci-dessous. Le facteur de dilution, utilisé pour la préparation d'échantillon, peut être sélectionné dans la liste déroulante.



Conformément aux normes la concentration peut être exprimée en % Volume et en % Poids. Pour exprimer la concentration en % Poids il faut saisir la densité d'échantillon. La fenêtre avec les résultats d'analyse s'affiche après la confirmation des choix opérés.



La ligne de base, calculée en fonction du paramétrage de la méthode, est affichée sur le graphe pour mieux évaluer la validité du résultat obtenu. Elle doit être tangente à la ligne de base de la bande

d'absorption, comme le montre l'exemple. Si les points d'encrage de la ligne de base ne sont pas placés correctement ils peuvent être replacés manuellement avec la souris. L'utilisateur dispose du graphe interactif avec la barre d'outils pour les ajuster avec précision. La légende des boutons, de la barre d'outils verticale, est rappelée ci-dessous (du haut en bas) :

1. Permute le caractère continu et discontinu du curseur vertical,
2. Retour à l'échelle initiale en X,
3. Retour à l'échelle initiale en Y,
4. Retour à l'échelle précédente,
5. Conversion %T > A ou A > %T

Le réajustement de la ligne de base, fait apparaître le message suivant : *Modification de la position de la ligne de base ! Ré Analyse ?* Compte tenu de la modification effectuée, la concentration peut être recalculée en utilisant de nouveau le bouton **Analyser**. Le réajustement de la ligne de base ne modifie pas le paramétrage de la méthode.

Pour ré analyser un spectre déjà enregistré il faut

1. Sélectionner le type de mesure **Echantillon**,
2. Utiliser le menu **Ouvrir Spectre** pour afficher le sélecteur de fichiers,
3. Sélectionner le spectre à ré analyser puis cliquer le bouton **Analyser**.

Les résultats d'analyse, obtenus au cours d'une journée, sont rassemblés dans le tableau situé dans l'onglet **Cumul des résultats**, représenté ci dessous. Les spectres sont sauvegardés dans le répertoire

	Echantillon	Constituant dosé	Epaisseur Cuve (µm)	Absorbance (u.A.)	Dilution	Densité (g/cm3)	Teneur (% Vol)	Teneur (% Poids)
1	TEST01.SP	Benzène	516.8	0.000249	1	0.8711	0.01372	0.01384
2	TEST01.SP	Benzène	516.8	0.000346	1	0.8711	0.01905	0.01921
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								
22								
23								
24								
25								
26								
27								

créée à partir du nom de la méthode et de la date du jour. Ce répertoire contient aussi le fichier tableau : en format binaire et en format Excel. Le nom de chaque fichier est créée à partir du nom de la méthode

et des extensions ANT et TB2 respectivement. Le tableau peut être copié & collé dans les logiciels Excel ou Bloc-notes en activant la cellule en haut à gauche.

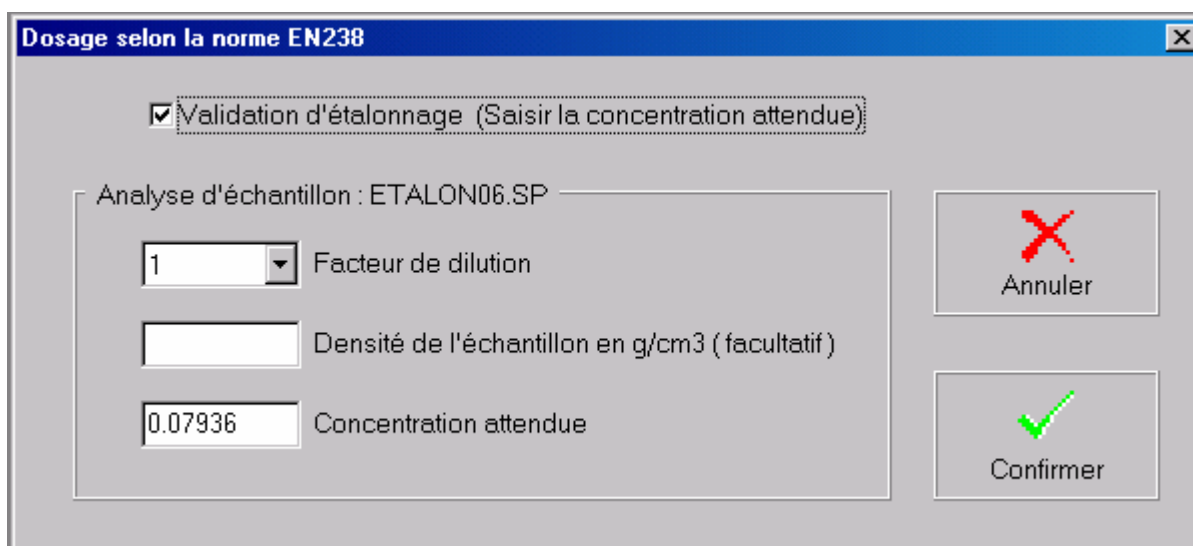
Le rapport d'analyse obtenu avec le bouton **Imprimer** sera fonction de l'onglet affiché sur l'écran :

1. Le rapport d'analyse de l'échantillon en cours sera imprimé – si l'onglet **Analyse** est affiché.
2. Le rapport global (tableau) sera imprimé – si l'onglet **Cumul des résultats** est affiché.

### Contrôle d'étalonnage – Résultats de validation

La validation périodique de l'étalonnage est similaire à l'analyse d'un échantillon de concentration inconnue. La différence consiste à utiliser un échantillon de concentration connue, préparé de la même manière que les étalons. La procédure de contrôle d'étalonnage se déroule en trois étapes :

1. Contrôle de la cuve de mesure,
2. Acquisition du spectre de l'étalon préparé (la valeur sélectionnée du type de mesure doit être **Echantillon**),
3. Analyse du spectre avec le bouton **Analyser**.



Au cours de la procédure de validation l'écran ci-dessus est utilisé pour :

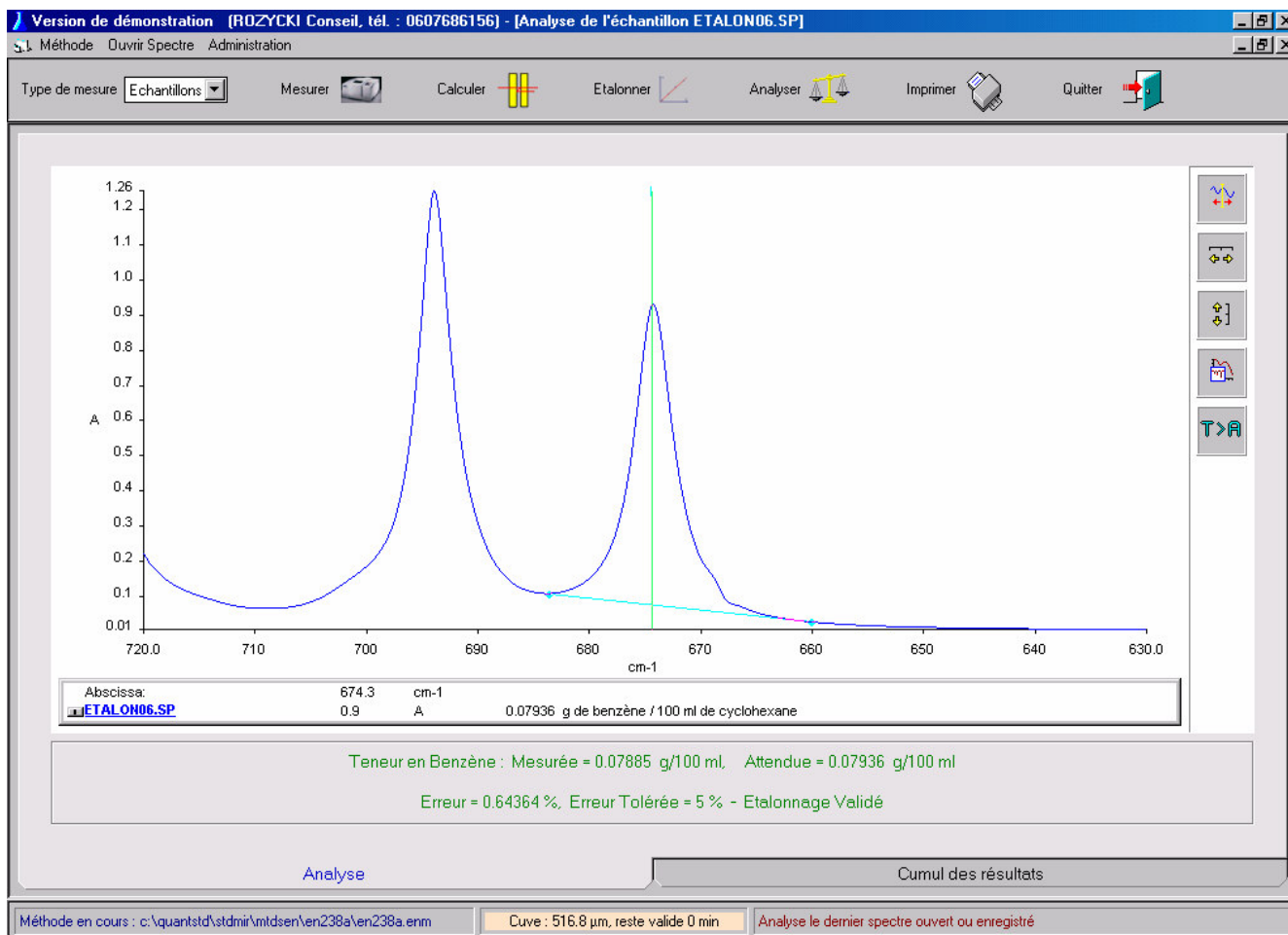
1. cocher la case **Validation d'étalonnage**
2. sélectionner le facteur de dilution (sa valeur doit être égale à 1)
3. saisir la concentration attendue. Sa valeur est utilisée pour calculer l'écart avec la concentration mesurée. Si l'écart dépasse l'erreur tolérée pour la méthode (voir paramétrage de la méthode, page 14) l'étalonnage n'est pas validé.

Le résultat de validation est affiché dans l'onglet **Analyse** (voir page suivante). L'onglet **Cumul des résultats** contient le tableau des écarts obtenus au cours des validations successives. Ce tableau est sauvegardé dans le répertoire de la méthode. Deux fichiers sont créés à partir du nom de la méthode et des extensions :

- QCF – pour le fichier binaire, utilisé par le logiciel **EN**
- TB2 – pour le fichier compatible avec les logiciels Excel et Bloc-notes

Ce dernier peut servir à créer une carte de contrôle de l'étalonnage sur un graphe du logiciel Excel – la carte des écarts (entre la concentration mesurée et attendue) en fonction du temps.

Les écrans représentés ci-dessous affichent le contenu de deux onglets avec les résultats obtenus pour un étalonnage validé.



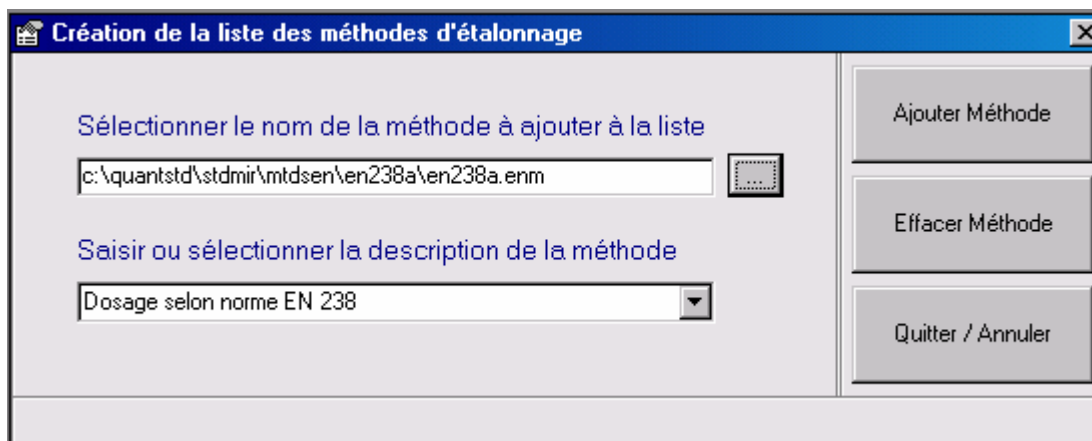
	Date de contrôle	% Erreur	Nom du fichier spectre	Conclusion du test
1	24/11/2009	0.64364	C:\QUANTSTD\STDMIR\MTDSEN\EN238A\ETALON06.SP	Etalonnage Validé
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				

Pour imprimer le rapport de contrôle il faut sélectionner l'onglet *Analyse* puis utiliser le bouton *Imprimer*. Le tableau des écarts peut être imprimé de la même manière si l'onglet *Cumul des résultats* est sélectionné.

### Création de la liste des méthodes

La liste des méthodes, crée avec le logiciel *EN*, est destinée à l'utilisation avec le programme *ENA* affecté uniquement à l'analyse des échantillons.

Pour accéder à la fenêtre de dialogue ci-dessous il faut utiliser le menu *Administration, Créer la liste des méthodes*.



Le fichier liste des méthodes est constitué des noms des fichiers méthode associés aux descriptions. Pour créer la liste il faut :

1. Sélectionner le nom de la méthode (fichier avec l'extension ENM). Le sélecteur des fichiers s'affiche en actionnant le bouton en face de la ligne qui porte le nom complet de la méthode.
2. Saisir la description associée à la méthode sélectionnée. Cette description sera affichée par le programme *ENA* au moment de la sélection de la méthode.
3. Cliquer sur le bouton *Ajouter Méthode* pour ajouter la méthode à la liste.
4. Pour effacer une méthode de la liste il faut sélectionner sa description dans la liste déroulante puis cliquer sur le bouton *Effacer Méthode*.

Le fichier liste des méthodes est sauvegardé automatiquement, après chaque modification, dans le répertoire de l'application sous le nom MTDS.SS2.



## Description du logiciel ENA – Interface du logiciel

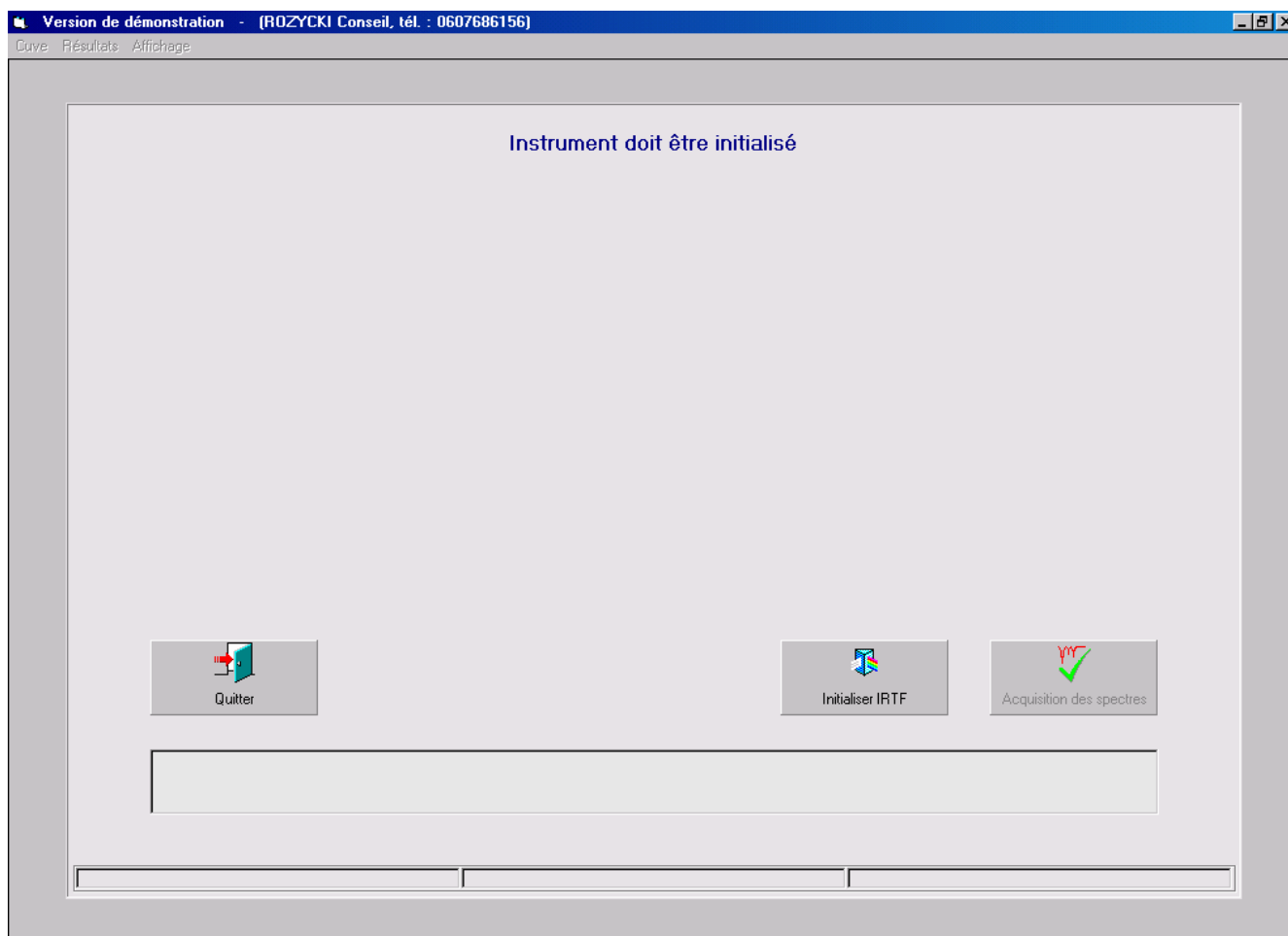
Le programme *ENA* constitue une version simplifiée du logiciel *EN* affectée à l'analyse des échantillons. Dans ce domaine il recouvre toutes ses caractéristiques. L'intérêt de son utilisation réside principalement dans les deux points suivants :

1. Son interface simplifiée, destinée aux utilisateurs inexpérimentés. Ses écrans présentent peu de contrôles et affichent des messages qui guident l'utilisateur.
2. Sa possibilité d'utiliser les méthodes créées avec des logiciels différents (*EN* et *HYCAR*) pour doser les hydrocarbures dans l'eau et le benzène (ou les EMAG) dans les carburants au cours d'une même session.

## Utilisation du logiciel ENA

Pour utiliser le programme *ENA* il faut créer le fichier liste des méthodes. Sa création nécessite l'utilisation d'un des logiciels : *EN* ou *HYCAR*. Elle a été décrite dans le paragraphe précédent de ce guide. Pour les méthodes protégées (voir le paramétrage de la méthode – page 14) il faut également créer la liste d'utilisateurs. Les deux fichiers listes doivent résider dans le répertoire de l'application.

Ci-dessous est représenté l'écran de *ENA* à l'ouverture de session.



Si l'initialisation de l'instrument est nécessaire, le message en informe l'utilisateur, qui doit utiliser le bouton *Initialiser IRTF* affiché à cet effet. Le dialogue pour sélectionner la méthode (nommé *Choix de Méthode*) s'affiche après l'initialisation de l'IRTF.

Comme le montre l'exemple, ce dialogue est également utilisé pour

1. saisir le nom et la description du spectre de l'échantillon à analyser,
2. sélectionner le nom d'utilisateur ainsi que son mot de passe (si la méthode sélectionnée est protégée).

**Dosage des produits liquides selon les normes**

Choix de la méthode :

Nom du spectre :

Commentaire associé :

Nom d'opérateur :

Mot de passe :

Annuler

Continuer

Si le bouton **Annuler** est utilisé le dialogue est déchargé. Le message renseigne l'utilisateur sur la possibilité de recommencer la sélection en utilisant le bouton **Sélection de méthode**. Ce dernier s'affiche à cet effet, pour donner de nouveau l'accès au dialogue.

Si le bouton **Continuer** est utilisé, le message invite l'utilisateur à cliquer sur le bouton **Acquisition des spectres** pour continuer. L'écran suivant s'affiche alors pour les préparations en vue d'acquisition du spectre de fond.

Version de démonstration - (ROZYCKI Conseil, tél. : 0607686156)

Cuve Résultats Affichage

**Acquisition du spectre de fond - Vérifier l'absence de cellule dans le compartiment échantillon**

Cliquer sur 'Spectre de fond'

Choix d'option de balayage

Spectre de fond

Contrôle de contamination de la cuve

Contrôle d'énergie de l'instrument

Sélection de méthode

Spectre de fond

Spectre d'échantillon

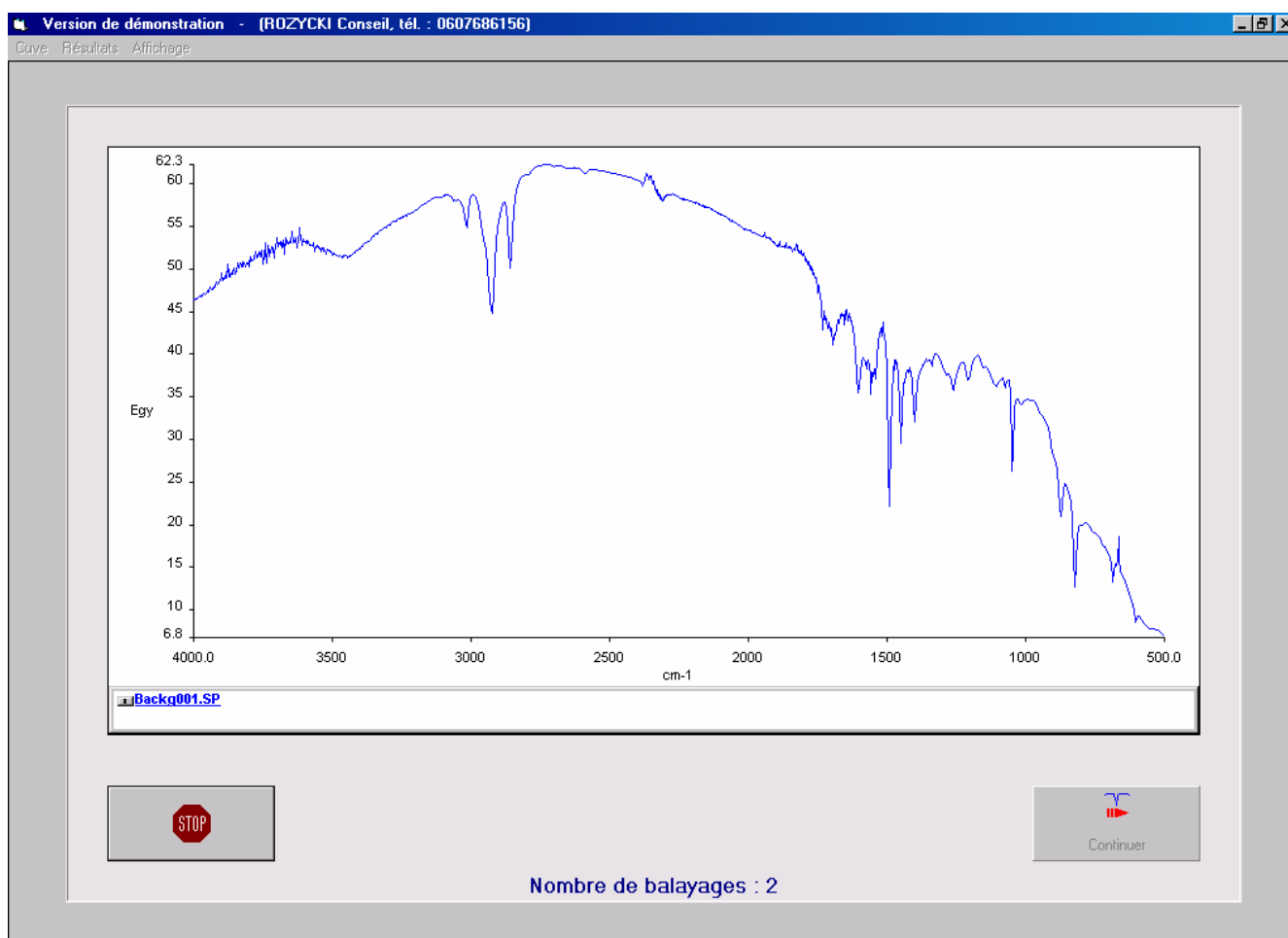
Dosage selon norme EN 238

Cet écran présente le cadre **Choix d'option de balayage** avec les trois boutons d'option et les trois boutons d'action dont voici la description :

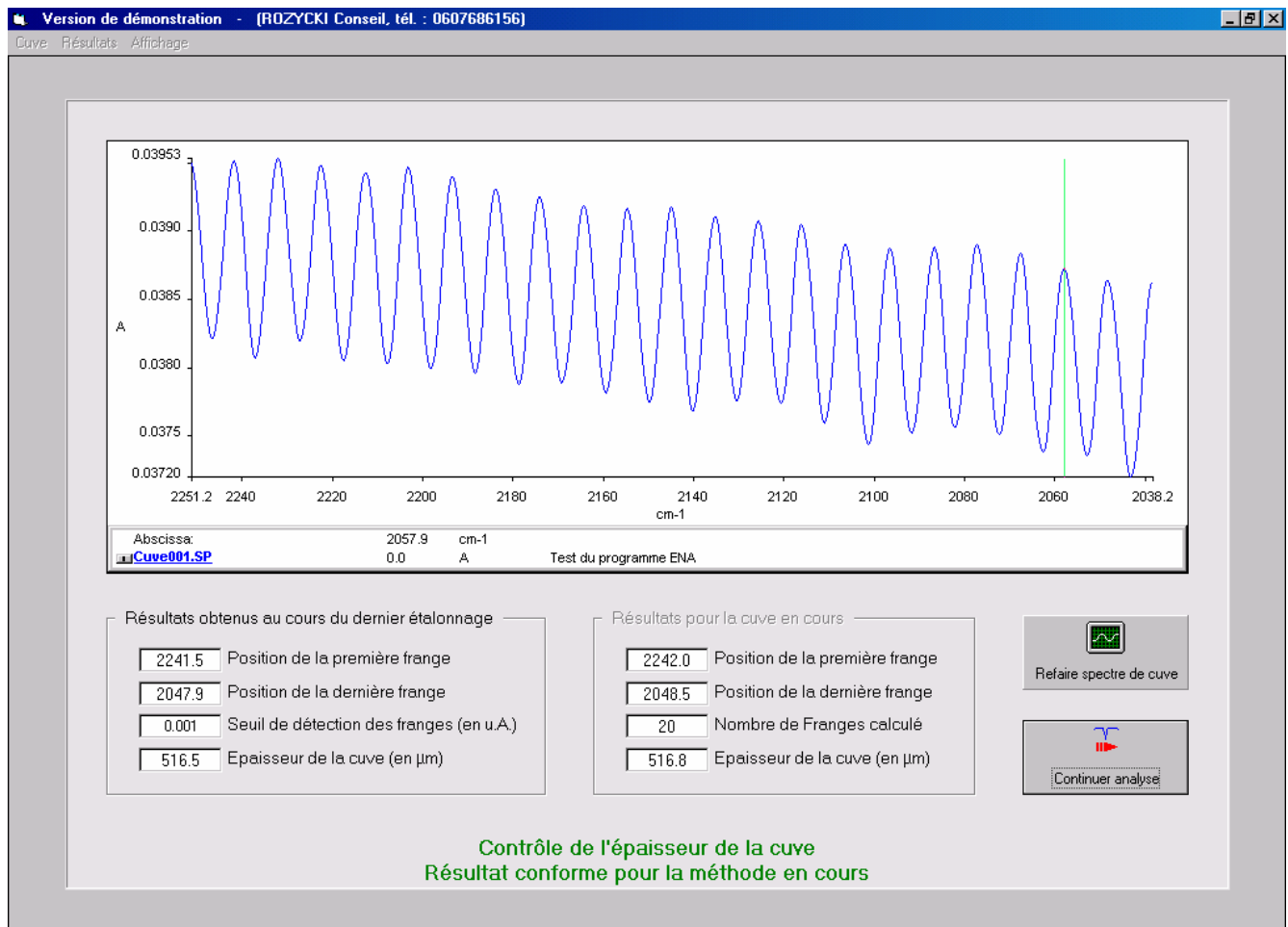
1. Le bouton **Sélection de méthode** renvoie la session à l'étape précédente. Le dialogue **Choix de Méthode** est affiché en vue des modifications éventuelles.
2. La légende du deuxième bouton change en fonction du choix d'option de balayage. Si la légende **Spectre de fond** est affichée, le bouton démarre l'acquisition du spectre de fond. Si **Contrôle de cuve** est affiché, le spectre de cuve est mesuré. L'étendue d'énergie de l'instrument est mesurée lorsque la légende du bouton affiche **Contrôle d'énergie**. Les boutons d'option fixent le choix d'emploi du bouton.
3. La légende du troisième bouton change également en fonction de la méthode sélectionnée et du contexte d'utilisation du programme.
  - + **Spectre de cuve** démarre l'acquisition du spectre de la cuve vide pour le calcul d'épaisseur (uniquement dans le cas des méthodes créées avec le logiciel **EN**).
  - + **Spectre d'échantillon** démarre l'acquisition du spectre d'échantillon pour le calcul de concentration (dans le cas des méthodes créées avec les logiciels **EN & HYCAR**).Ce bouton devient actif après l'acquisition du spectre de fond.

La section gauche de la barre d'état de l'écran contient la description de la méthode sélectionnée pour le dosage. Les durées de validité du spectre de fond et celle de l'épaisseur de la cuve de mesure, paramétrées par la méthode, sont affichées respectivement dans les sections au milieu et à droite de la barre d'état de l'écran.

Le spectre de fond au cours d'acquisition est représenté sur l'écran suivant. La légende affiche le nombre de balayages qui restent à faire.



Après l'acquisition du spectre de fond, pour les méthodes créées avec le logiciel EN, le spectre de la cuve vide doit être enregistré en vue du calcul de l'épaisseur. L'écran ci-dessous est affiché après l'acquisition du spectre des franges d'interférence. Le calcul d'épaisseur se fait en mode contrôle par défaut. Résultat positif de contrôle permet de continuer en utilisant le bouton **Continuer analyse**.



Deux raisons différentes peuvent être à l'origine d'un résultat négatif de contrôle :

1. Les franges d'interférence obtenues ne sont pas détectées (les franges ne sont pas assez intenses ou le spectre est de mauvaise qualité). Dans ce cas le message suivant est affiché : *Aucune frange n'a été détectée ! - Diminuer le seuil et/ou sélectionner une autre partie du spectre. Puis utiliser le menu Cuve pour recalculer l'épaisseur de la cuve.* Les menus **Cuve** et **Affichage** ainsi que le cadre **Résultats pour la cuve en cours** deviennent actifs. Deux possibilités s'offrent alors à l'utilisateur :
  - ✚ Suivre les indications du message et recalculer l'épaisseur en mode définition (comme lors de la création de la méthode), ou
  - ✚ Utiliser une cuve neuve, pour refaire le spectre en utilisant le bouton **Refaire spectre de cuve**, puis recalculer l'épaisseur en mode contrôle.
2. Une cuve inappropriée a été utilisée pour la méthode sélectionnée. Son épaisseur est trop différente en comparaison avec celle obtenue lors de l'étalonnage de la méthode. Dans ce cas un message différent est affiché : *L'épaisseur calculée dépasse la limite de conformité:*
  - 1 - Vérifier s'il s'agit de la bonne cellule
  - 2 - Vérifier l'état de la cellule.

Pour continuer l'utilisateur n'a qu'une solution : changer de cuve et refaire son spectre.

Le contrôle de la cuve a nécessité l'acquisition du spectre de fond avec un compartiment vide. Conformément aux normes le spectre d'échantillon doit être mesuré par rapport au spectre du solvant. D'où la présence du message suivant sur l'écran qui s'affiche après le contrôle de la cuve :

Acquisition du spectre de fond – Placer la cuve remplie de solvant dans le support  
Cliquer sur "Spectre de fond"

Pour les méthodes qui suivent les normes EN 238 & EN 14078 (ou équivalentes) il faut réenregistrer le spectre de fond avec une cuve remplie de solvant avant de procéder à l'acquisition du spectre d'échantillon.

Pour les méthodes personnalisées, pour lesquelles le spectre d'échantillon est mesuré par rapport au spectre de fond enregistré avec un compartiment vide, le spectre d'échantillon peut être enregistré directement en utilisant le bouton **Spectre d'échantillon**.

L'écran suivant est affiché pour la saisie du facteur de dilution de l'échantillon analysé et de sa densité. Conformément aux normes la concentration peut être exprimée en % Volume et en % Poids. Pour exprimer la concentration en % Poids il faut saisir la densité d'échantillon.

Version de démonstration - (ROZYCKI Conseil, tél. : 0607686156)

Cuve Résultats Affichage

Dosage selon la norme EN238

Saisie des paramètres analytiques de l'échantillon : Test

Facteur de dilution (exemples de sais : 1, 2, 5, 10, ...)

Masse volumique de l'échantillon en g/cm3 (facultatif)

Calculer concentration

Le bouton **Calculer concentration** affiche la fenêtre avec les résultats d'analyse (page suivante).

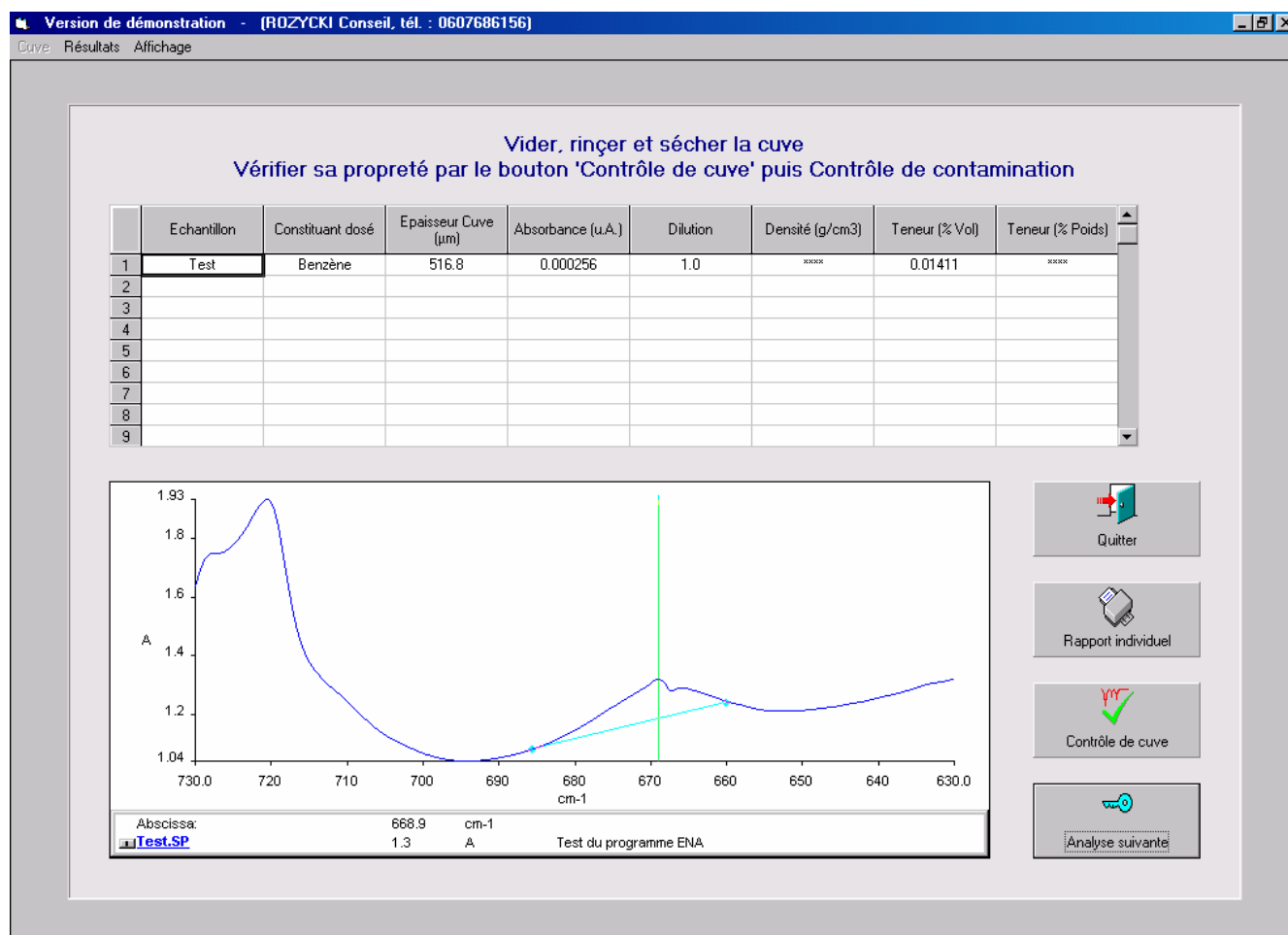
Le tableau rassemble les résultats d'analyse réalisés au cours d'une journée. Le tableau et les spectres des échantillons analysés sont sauvegardés dans le répertoire créé à partir du nom de la méthode et de la date du jour. Les logiciels **EN & ENA** utilisent le même tableau et le même répertoire.

Le nom du fichier tableau est créé à partir du nom de la méthode et des extensions :

- ANT – pour le fichier en format binaire,
- TB2 – pour le fichier en format Excel.

Le contenu du tableau peut être imprimé en utilisant le menu **Résultats, Impression du rapport global**.

Les manipulations du spectre à l'écran sont possibles grâce au contenu du menu **Affichage** et à l'interactivité du graphe. Ainsi, par exemple, les points d'encrage de la ligne de base peuvent être repositionnés avec la souris.



Le réajustement de la ligne de base, fait apparaître le message suivant : *Position de la ligne de base modifiée ! Pour recalculer la concentration utiliser le menu Résultats*. Compte tenu des modifications effectuées, la concentration peut être recalculée en utilisant le menu **Résultats, Recalculer concentration**. Le réajustement de la ligne de base ne modifie pas le paramétrage de la méthode.

Les quatre boutons situés à droite de l'écran permettent d'entreprendre les actions suivantes :

1. **Analyse suivante** – affiche le dialogue **Choix de Méthode** pour faire l'analyse suivante. Le changement de méthode implique l'obligation d'acquisition des spectres de fond et de la cellule pour la méthode sélectionnée.

Le nom et la description du spectre d'échantillon à analyser ainsi que le nom d'utilisateur peuvent être modifiés.

2. **Contrôle de Cuve** – Après chaque analyse la cuve de mesure devrait être vidée, rincée, séchée puis remplie de nouveau avec le solvant en vue du contrôle de sa contamination. L'action du bouton affiche l'écran avec le choix d'option de balayage (page 26). Il faut alors sélectionner le bouton d'option **Contrôle de contamination**, puis cliquer sur le bouton **Contrôle de cuve**. Pour l'interprétation du résultat de contrôle consulter la page 9 de ce guide.

Après le contrôle de la cuve deux possibilités s'offrent à l'utilisateur :

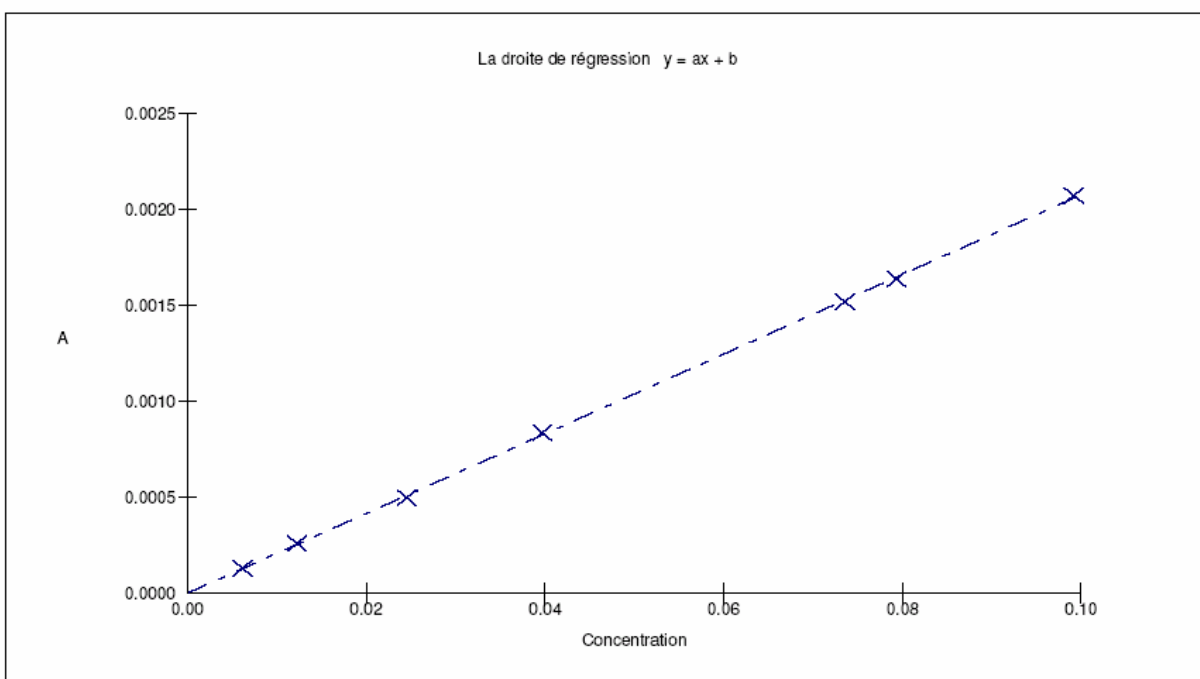
- ✚ Démarrage d'une nouvelle analyse avec le bouton **Spectre d'échantillon** – à la fin d'acquisition le logiciel propose le changement du nom du spectre.
  - ✚ Retour au dialogue **Choix de Méthode** pour la sélection d'une méthode différente et le choix du nouveau nom & description du spectre.
3. **Rapport individuel** – Imprime le rapport d'analyse de l'échantillon qui vient d'être analysé.
  4. **Quitter** – Quitte l'application.

## Annexe – Exemple du rapport d'étalonnage

Analyse quantitative des produits pétroliers liquides Version de démonstration	
Date : 25/11/2009 Heure : 18:52	Dosage selon la norme EN238

### RAPPORT D'ETALONNAGE

Méthode d'étalonnage : c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\en238a.enm      Opérateur : André ROZYCKI  
 Constituant dosé : Benzène      Solvant utilisé : Cyclohexane      Trajet optique de la cuve : 516.5 µm  
 Positions des pics d'absorption : 674.0, ± 5 cm-1  
 Ligne de base utilisée pour la mesure d'absorbance : 682.0 et 664.0 ± 4 cm-1  
 Pente de la droite : 0.020790      Valeur à l'origine : -0.000002  
 Corrélation : 0.999902      Ecart Type : 0.000012



Nom d'étalon	Concentration (mg/L)	Absorbance Totale (u. A.)
c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\etalon01.sp	0.00613	0.000128
c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\etalon02.sp	0.01226	0.000258
c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\etalon03.sp	0.02452	0.000496
c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\etalon04.sp	0.07356	0.001518
c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\etalon05.sp	0.03968	0.000835
c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\etalon06.sp	0.07936	0.001638
c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\etalon07.sp	0.0992	0.002073

## Annexe – Exemple du rapport d'analyse

Analyse quantitative des produits pétroliers liquides  
Version de démonstration

Date : 24/11/2009 Heure : 12:17

Dosage selon la norme EN238

### RAPPORT D'ANALYSE

Méthode d'étalonnage : c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\en238a.enm Opérateur : André ROZYCKI

Date d'étalonnage : 04/11/2009 Date de contrôle d'étalonnage : 16/07/2009

Nom d'échantillon analysé : c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\09-11-24\Test01.SP

### Conditions analytiques

Constituant dosé : Benzène

Facteur de dilution : 1.0

Densité : 0.8711

Trajet optique de la cuve : 516.8  $\mu\text{m}$ ,

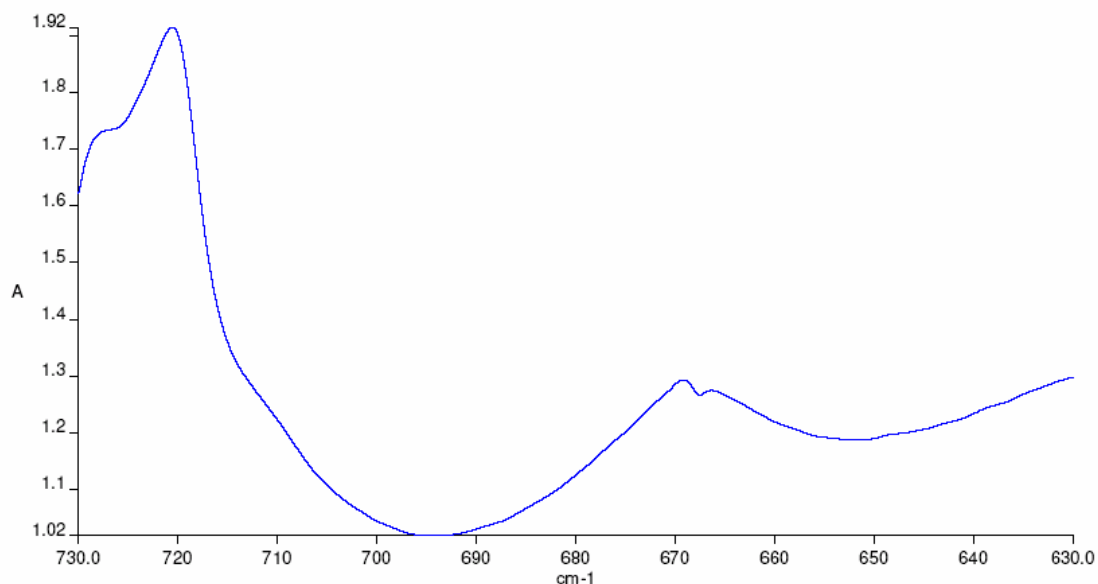
Solvant utilisé : Cyclohexane

Position du pic d'absorption : 669.0  $\text{cm}^{-1}$

Ligne de base utilisée pour la mesure d'absorbance : 691.5 et 649.7  $\text{cm}^{-1}$

Absorbance totale : 0.000346 u. A.

Teneur en Benzène : 0.01905 % Vol 0.01921 % Pds



c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\09-11-24\test01.sp - Echantillon TEST



## Annexe – Exemple du rapport de validation d'étalonnage

Analyse quantitative des produits pétroliers liquides Version de démonstration	
Date : 24/11/2009 Heure : 15:05	Dosage selon la norme EN238

### RAPPORT DE CONTROLE

Méthode d'étalonnage : c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\en238a.enm      Opérateur : André ROZYCKI  
Date d'étalonnage : 04/11/2009      Date de contrôle d'étalonnage : 24/11/2009  
Nom d'échantillon analysé : C:\QUANTSTD\STDMIR\MTDSEN\EN238A\ETALON06.SP

### Conditions analytiques

Constituant dosé : Benzène  
Facteur de dilution : 1.0  
Densité : \*\*\*\*

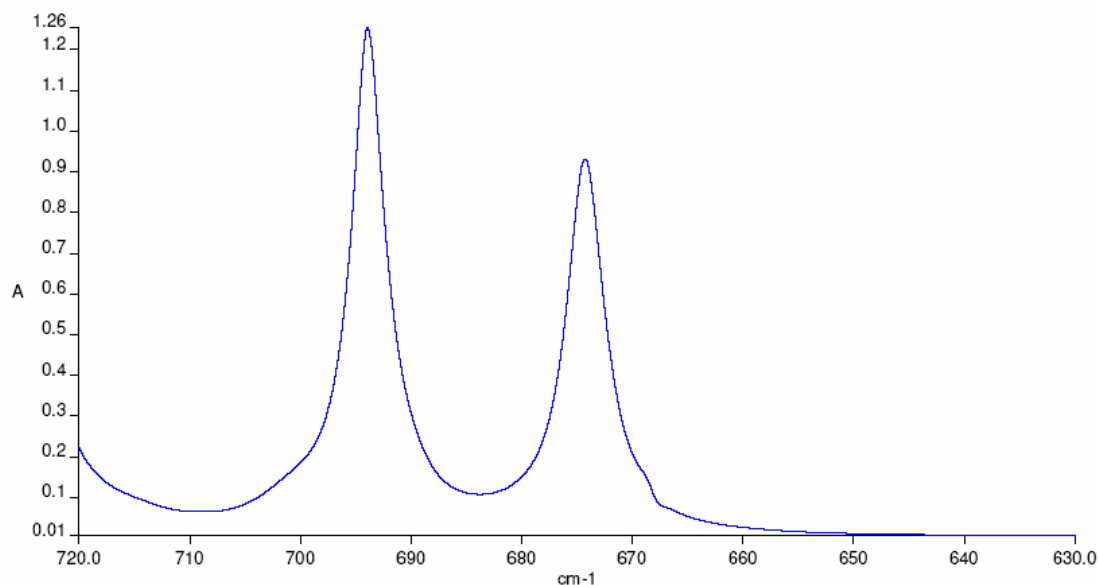
Trajet optique de la cuve : 515.5 µm,      Solvant utilisé : Cyclohexane  
Position du pic d'absorption : 674.5 cm<sup>-1</sup>  
Ligne de base utilisée pour la mesure d'absorbance : 683.5 et 660.0 cm<sup>-1</sup>

Absorbance totale : 0.001638 u. A.

Teneur en Benzène : Mesurée = 0.07885 g/100 ml,      Attendue = 0.07936 g/100 ml

Ecart : Mesurée - Attendue = -0.00051 g/100 ml,      Erreur = 0.64364 %,      Erreur Tolérée = 5 %

Conclusion : étalonnage validé



c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\etalon06.sp - 0.07936 g de benzène / 100 ml de cyclohexane

## Annexe – Exemple du rapport global d'analyse

Version de démonstration - Rapport d'analyse

Date: 24 nov 2009

Heure: 12:18

Analyse quantitative des produits pétroliers liquides : Dosage selon la norme EN238

Méthode d'étalonnage : c:\quantstd\stdmir\mtdsen\en238a\en238a.enm

Date d'étalonnage : 04/11/2009

Date de contrôle : 16/07/2009

Solvant utilisé : Cyclohexane

Nombre d'échantillons analysés : 2

	Echantillon	Constituant dosé	Epaisseur Cuve (µm)	Absorbance (u.A.)	Dilution	Densité (g/cm3)	Teneur (% Vol)	Teneur (% Poids)
1	TEST01.SP	Benzène	516,8	0,000249	1	0,8711	0,01372	0,01384
2	TEST01.SP	Benzène	516,8	0,000346	1	0,8711	0,01905	0,01921