

**LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA
QUALITE DE L'AIR**

**MISE EN PLACE DES CHAINES NATIONALES
D'ETALONNAGE**

**SYNTHESE DES PROBLEMES RENCONTRES DANS LA CHAINE
D'ETALONNAGE PILOTE "OZONE"**

Jean-Pierre Kosinski, Tatiana Macé

Réf. LNE : C524J20

Mai 2000

RESUME

Cette partie du rapport intermédiaire fait le point sur les difficultés rencontrées au cours de la mise en place des chaînes d'étalonnage pilotes "ozone" :

- Bilan des problèmes rencontrés sur le photomètre de référence UMEG du LNE depuis août 1999,

- Point sur la comparaison des photomètres UMEG des niveaux 1 et 2,

- Point sur les premiers résultats obtenus avec le photomètre SRP-24 (NIST),

- Synthèse des décisions prises sur l'évolution de la chaîne d'étalonnage « ozone ».

SOMMAIRE

Page

1. OBJECTIF
1

2. PROBLEMES RENCONTRES AVEC LE PHOTOMETRE UMEG DU LNE
1
DEPUIS AOUT 1999

3. POINT SUR LA COMPARAISON DES PHOTOMETRES UMEG DES
2
NIVEAUX 1 ET 2
 - 3.1. OBJECTIF
2
 - 3.2. MODE OPERATOIRE
2
 - 3.3. RESULTATS OBTENUS AVANT LE DEMONTAGE DU PHOTOMETRE UMEG
2
DU LNE D'AOUT/SEPTEMBRE 1999
 - 3.4. RESULTATS OBTENUS APRES LE DEMONTAGE DU PHOTOMETRE UMEG
3
DU LNE D'AOUT/SEPTEMBRE 1999
 - 3.5. RESULTATS OBTENUS SUITE AU REGLAGE DU SIGNAL DES DETECTEURS
5
(JANVIER 2000)
 - 3.6. CONCLUSION
6

4. POINT SUR LES PREMIERS RESULTATS OBTENUS AVEC LE
6
PHOTOMETRE DE REFERENCE SRP-24 (NIST)

4.1. DESCRIPTION

7

4.2. PRINCIPE

7

4.3 PREMIERS RESULTATS OBTENUS AVEC LE PHOTOMETRE SRP-24
10

5. SYNTHESE DES DECISIONS PRISES SUR L'EVOLUTION
11
DE LA CHAINE D'ETALONNAGE « OZONE »

1. OBJECTIF

Cette partie du rapport intermédiaire fait :

- le bilan des problèmes rencontrés sur le photomètre de référence UMEG du LNE depuis août 1999,
- le point sur la comparaison des photomètres UMEG des niveaux 1 et 2,
- le point sur les premiers résultats obtenus avec le photomètre SRP-24 (NIST),
- la synthèse des décisions prises sur l'évolution de la chaîne d'étalonnage « ozone ».

2. PROBLEMES RENCONTRES AVEC LE PHOTOMETRE UMEG DU LNE DEPUIS AOUT 1999

Fin août 1999, les cellules du photomètre UMEG du LNE ont été démontées pour pouvoir mesurer la longueur du trajet optique. Les essais ont conduit à une longueur de trajet optique de 265,3 cm. Cette valeur n'est pas significativement différente de celle indiquée par le fabricant UMEG, à savoir 265,5 cm, compte-tenu des incertitudes.

Au cours de ce démontage, il a également été effectué un nettoyage des différents éléments du photomètre UMEG du LNE (cellules, miroirs...).

Cependant, lors de la remise en fonctionnement du photomètre UMEG du LNE en septembre 1999, on a constaté une augmentation des concentrations mesurées avec le photomètre UMEG du LNE de 1,5% : la cause de cette augmentation était vraisemblablement due au nettoyage.

Toutefois, en octobre 1999, pour essayer de mieux cerner les causes de cette augmentation, il a été décidé d'effectuer des essais supplémentaires en remplaçant les cellules, les miroirs et la lampe à mercure. Ces matériels ont donc été commandés en octobre 1999 et livrés en novembre 1999.

En décembre 1999, les modifications ont été effectuées. Cependant, au moment de remettre le photomètre en fonctionnement, une panne est survenue : cette panne était due à un problème de régulation de l'alimentation de la lampe.

Ne parvenant pas à le réparer par nos propres moyens, le photomètre a dû être envoyé à la société UMEG en Allemagne au mois de janvier 2000.

Après réparation (changement de l'alimentation de la lampe, de l'amplificateur et du capteur de température ; ajustement des composants optiques), le photomètre a été renvoyé au LNE à la fin du mois de février 2000.

3. POINT SUR LA COMPARAISON DES PHOTOMETRES UMEG DES NIVEAUX 1 ET 2

3.1. OBJECTIF

Dans le cadre de la mise en place des chaînes d'étalonnage pilotes "ozone", les niveaux 2 se sont équipés de photomètres UMEG comme étalon de référence.

Les essais effectués dans cette partie ont pour objectif de quantifier les écarts entre les différents photomètres UMEG en utilisant un générateur d'ozone asservi.

Le présent rapport comporte :

- les premiers résultats obtenus (cf. rapport de septembre 1999) afin de fournir des informations supplémentaires,
- les résultats obtenus après l'augmentation des concentrations mesurées par le photomètre UMEG du LNE de 1,5 % en septembre 1999 (cf. § 2),
- les résultats obtenus suite au réglage du détecteur (information fournie par le fabricant UMEG en janvier 2000).

3.2. MODE OPERATOIRE

Le générateur d'ozone asservi du Laboratoire de Métrologie du niveau 2 est réglé à différentes consignes. Pour chaque consigne, la concentration en ozone générée est mesurée :

- avec le photomètre UMEG du LNE,
- puis avec le photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie du niveau 2.

On calcule ensuite les écarts relatifs.

3.3. RESULTATS OBTENUS AVANT LE DEMONTAGE DU PHOTOMETRE UMEG DU LNE D'AOUT/SEPTEMBRE 1999

3.3.1. Laboratoire de métrologie de l'ASPA

Consigne	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG du LNE le 04/06/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG de l'ASPA le 29/07/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Ecart relatif (%)
0	0,1	- 0,1	-
50	49,8	48,5	-2,6
100	99,8	97,5	-2,3
150	149,8	146,5	-2,2
200	199,9	195,4	-2,3

Tableau 1 : Comparaison des photomètres du LNE et du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA avant le démontage du photomètre UMEG du LNE d'août/septembre 1999

3.3.2. Laboratoire de métrologie d'Air Pays de la Loire

Consigne	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG du LNE le 05/07/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG d'Air Pays de la Loire le 04/06/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Ecart relatif (%)
0	0,2	0,6	-
100	100,8	103,1	2,3
150	150,6	154,3	2,5
200	200,6	205,5	2,4
300	300,5	307,5	2,3
400	400,8	408,8	2,0

Tableau 2 : Comparaison des photomètres du LNE et du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire avant le démontage du photomètre UMEG du LNE d'août/septembre 1999

3.3.3. Conclusion

Les résultats montrent qu'avant le démontage du photomètre UMEG du LNE d'août/septembre 1999 :

- les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA étaient plus faibles que celles mesurées avec le photomètre UMEG du LNE ($\approx -2,4\%$),
- les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire étaient plus fortes que celles mesurées avec le photomètre UMEG du LNE ($\approx +2,3\%$).

Cependant, les résultats obtenus pour le Laboratoire de Métrologie de l'ASPA n'ont pas été pris en compte, car, à cette époque, le générateur d'ozone asservi 49CPS (TEI) ne fonctionnait pas correctement (fuite dans le circuit « fluide »).

3.4. RESULTATS OBTENUS APRES LE DEMONTAGE DU PHOTOMETRE UMEG DU LNE D'AOUT/SEPTEMBRE 1999

3.4.1. Laboratoire de métrologie de l'ASPA

Consigne	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG du LNE le 27/10/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG de l'ASPA le 07/12/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Ecart relatif (%)
0	0,3	0,0	-
50	49,9	48,2	-3,4
100	99,6	96,9	-2,7
150	149,6	145,2	-2,9
200	198,5	194,2	-2,2

Tableau 3 : Comparaison des photomètres du LNE et du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA après le démontage du photomètre UMEG du LNE d'août/septembre 1999

3.4.2. Laboratoire de métrologie d'Air Pays de la Loire

Consigne	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG du LNE le 12/10/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG d'Air Pays de la Loire le 27/10/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Ecart relatif (%)
0	0,3	0,66	-
50	51,3	52,0	1,4
100	102,1	102,6	0,5
150	152,6	153,6	0,7
200	203,3	203,8	0,2
300	304,9	307,6	0,9
400	406,9	409,8	0,7

Tableau 4 : Comparaison des photomètres du LNE et du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire après le démontage du photomètre UMEG du LNE d'août/septembre 1999

3.4.3. Laboratoire de métrologie d'AIRPARIF

Consigne	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG du LNE le 17/11/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG d'AIRPARIF le 19/11/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Ecart relatif (%)
0	0,3	0,5	-
50	50,5	51,7	2,4
100	101,2	102,7	1,5
150	150,6	153,1	1,7
200	200,1	203,8	1,8
300	300,4	305,2	1,6
400	401,1	406,2	1,3

Tableau 5 : Comparaison des photomètres du LNE et du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF après le démontage du photomètre UMEG du LNE d'août/septembre 1999

3.4.4. Conclusion

Les résultats montrent qu'après le démontage du photomètre UMEG du LNE d'août/septembre 1999 :

- les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA sont plus faibles que celles mesurées avec le photomètre UMEG du LNE ($\approx -2,8$ %),
- les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire sont légèrement plus fortes que celles mesurées avec le photomètre UMEG du LNE ($\approx +0,7$ %),
- les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF sont plus fortes que celles mesurées avec le photomètre UMEG du LNE ($\approx +1,7$ %).

3.5. RESULTATS OBTENUS SUITE AU REGLAGE DU SIGNAL DES DETECTEURS (JANVIER 2000)

Lors de la visite du LNE à l'UMEG en janvier 2000, un technicien a expliqué que le signal du détecteur (photodiode) était susceptible de dériver dans le temps, ce qui correspond à l'apparition d'un courant d'obscurité. Dans le cas où le signal du détecteur a effectivement dérivé dans le temps, il est nécessaire de ramener le courant d'obscurité à zéro en tournant la vis située sur le capot en aluminium de la photodiode. Le mode opératoire est le suivant :

- Mettre l'interrupteur M/A du photomètre UMEG sur la position A,
- Enlever la fiche de l'alimentation de la lampe,
- Mettre l'interrupteur M/A du photomètre UMEG sur la position M,
- Noter la valeur lue sur l'afficheur,
- Tourner la vis située sur le capot en aluminium de la photodiode jusqu'à obtenir la valeur 00000 sur l'afficheur,
- Mettre l'interrupteur M/A du photomètre UMEG sur la position A,
- Remettre en place la fiche de l'alimentation de la lampe,
- Mettre l'interrupteur M/A du photomètre UMEG sur la position M.

3.5.1. Laboratoires de métrologie d'AIRPARIF et d'Air Pays de la Loire

Dans le cas des photomètres des Laboratoires de Métrologie d'AIRPARIF et d'Air Pays de la Loire, la dérive du signal des détecteurs était égale à quelques digits.

Par conséquent, ceci ne permet pas :

- De réduire l'écart moyen de 1,7 % trouvé entre les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du LNE et avec celui du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF,
- D'améliorer l'écart moyen de 0,7 % trouvé entre les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du LNE et avec celui du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire.

3.5.2. Laboratoire de métrologie de l'ASPA

Une forte dérive du signal du détecteur a été observée dans le cas du photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA.

Après avoir ramené le signal du détecteur à zéro, une nouvelle inter-comparaison entre les photomètres UMEG du LNE et du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA a été effectuée.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

Consigne	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG du LNE le 27/10/99 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Conc. en O ₃ mesurée avec le photomètre UMEG de l'ASPA le 14/01/1999 (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Ecart relatif (%)
0	0,3	0,2	-
50	49,9	49,3	-1,2
100	99,6	98,7	-0,9
150	149,6	147,9	-1,1
200	198,5	197,1	-0,7

Tableau 6 : Comparaison des photomètres du LNE et du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA suite au réglage du signal du détecteur (janvier 2000)

Le fait de ramener le signal du détecteur à zéro a permis de réduire les écarts moyens de -2,8 à -1 % entre les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du LNE et avec celui du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA.

3.6. CONCLUSION

Les résultats montrent qu'après le démontage du photomètre UMEG du LNE d'août/septembre 1999 et le réglage du signal des détecteurs (janvier 2000) :

- les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA sont plus faibles que celles mesurées avec le photomètre UMEG du LNE ($\approx -1,0$ %),
- les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire sont légèrement plus fortes que celles mesurées avec le photomètre UMEG du LNE ($\approx +0,7$ %),
- les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF sont plus fortes que celles mesurées avec le photomètre UMEG du LNE ($\approx +1,7$ %).

Par conséquent, les écarts moyens entre les 4 photomètres UMEG sont compris entre -1 % et +2 %.

4. POINT SUR LES PREMIERS RESULTATS OBTENUS AVEC LE PHOTOMETRE DE REFERENCE SRP-24 (NIST)

Il a été décidé de se doter du photomètre de référence SRP développé par le National Institute of Standards and Technology (NIST).

L'appareil SRP-24 a été livré et installé au cours de la semaine du 14 février 2000.

4.1. DESCRIPTION

Le photomètre de référence SRP-24 est constitué de 4 modules :

- **Module photométrique :**
Ce module contient une lampe à vapeurs de mercure thermostatée basse pression, deux cellules d'absorption en verre borosilicaté de 89,55 cm, deux photodiodes, deux convertisseurs (courant/fréquence) et des capteurs de pression et de température. Une lentille de quartz permet de focaliser le faisceau lumineux. Puis, celui-ci est divisé en 2 faisceaux qui traversent ensuite les 2 cellules d'absorption (cf. figure 1).
- **Module fluide :**
Il comporte deux systèmes de régulation des débits (un tube capillaire pour l'air zéro et un régulateur de débit massique pour l'air contenant l'ozone), un générateur d'ozone et son alimentation, des électrovannes en téflon, une pompe et deux « manifolds » qui sont utilisés pour fournir l'air zéro et l'air contenant l'ozone.
- **Module électronique :**
Il contient toute l'électronique nécessaire pour gérer les différents éléments du système (alimentation...).
- **Module de gestion et d'acquisition des données :**
Un ordinateur est utilisé pour faire l'acquisition et le traitement des données.

4.2. PRINCIPE

Le principe de fonctionnement est schématisé sur la figure 2.

Partie « génération » :

Le photomètre de référence SRP-24 fonctionne avec de l'air zéro qui est obtenu soit à partir d'air en bouteille, soit à partir d'air comprimé purifié (silicagel, charbon actif et purafil).

Cet air zéro est divisé en deux parties :

- une partie passe à travers un tube capillaire et ensuite dans un manifold en verre borosilicaté permettant de fournir l'air zéro ;
- l'autre partie passe à travers un régulateur de débit massique, puis dans l'unité de génération d'ozone et dans le manifold en verre borosilicaté permettant de fournir l'air contenant l'ozone.
L'unité de génération d'ozone est constituée d'une lampe à vapeurs de mercure basse pression placée dans une chambre en aluminium thermostatée ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) : l'ozone est produit par photolyse de l'oxygène de l'air zéro en utilisant une radiation UV à 185 nm. La concentration en ozone dépend de la puissance de la lampe et de la durée d'exposition à la lampe de l'air zéro (le temps de résidence dans la chambre est déterminé par le débit d'air dans le système). La puissance de la lampe est contrôlée en utilisant une source de courant réglable, haute tension, haute fréquence qui fournit un courant de lampe stable entre 1,6 et 16 mA.

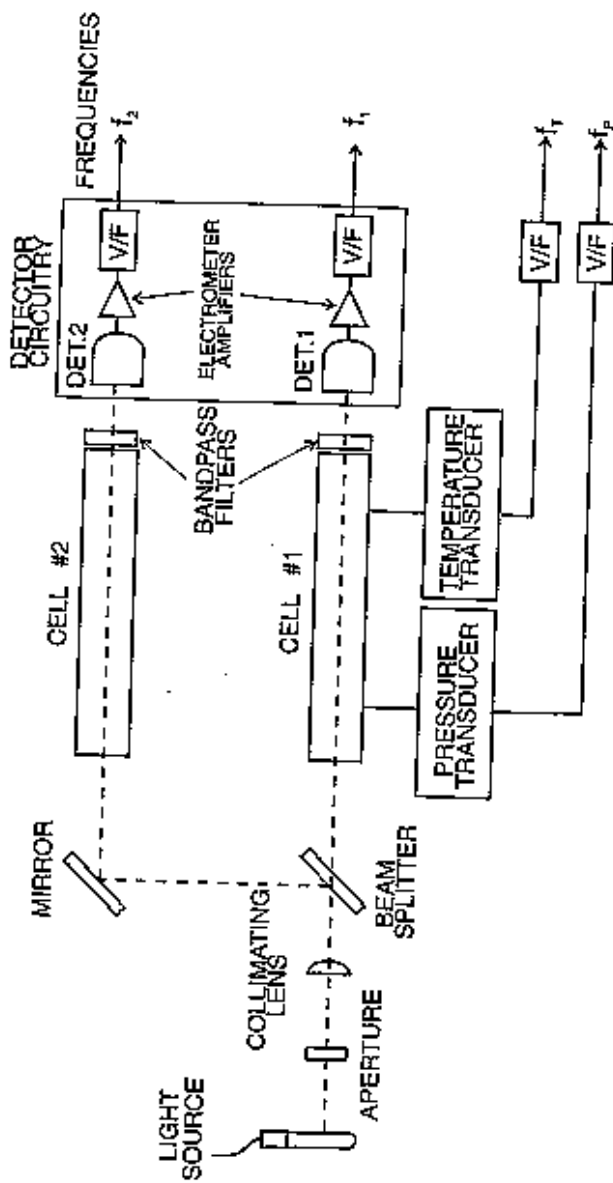


Figure 1:

NIST SRP Gas Flow Schematic

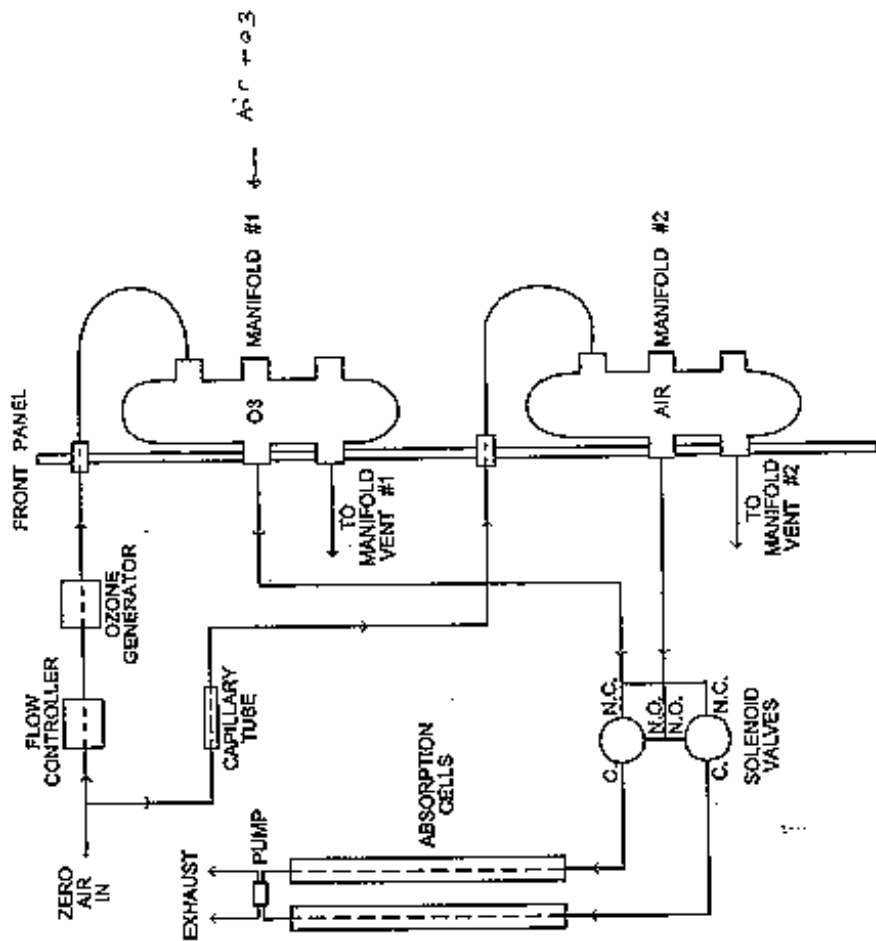


Figure 2:

Partie « analyse » :

Puis, une pompe à double diaphragmes envoie l'air contenant l'ozone ou l'air zéro dans les cellules d'absorption. Deux électrovannes en PTFE permettent d'envoyer l'air zéro ou l'air contenant l'ozone dans l'une ou l'autre cellule d'absorption : quand l'une des 2 cellules est traversée par l'air contenant l'ozone, l'autre contient l'air zéro (et vice-versa). Les deux électrovannes fonctionnent en faible tension pour minimiser l'échauffement du gaz.

Partie « acquisition des données » :

L'ordinateur fait ensuite l'acquisition en continu des données (pression, température et intensités lumineuses) et effectue automatiquement les calculs de concentration d'ozone.

En conclusion :

Le photomètre de référence SRP-24 peut être utilisé :

- soit pour générer des mélanges gazeux de concentrations connues et stables en ozone,
- soit pour analyser la concentration en ozone d'un mélange gazeux délivré par un générateur d'ozone externe (ex : 49 CPS (TEI)).

4.3. PREMIERS RESULTATS OBTENUS AVEC LE PHOTOMETRE SRP-24

Une première comparaison des photomètres SRP-24 et UMEG du LNE a été effectuée en utilisant le générateur d'ozone 49CPS (TEI) d'Air Pays de la Loire.

Des mélanges gazeux de concentrations différentes en ozone sont délivrés par le générateur d'ozone asservi 49CPS (TEI) d'Air Pays de la Loire. Puis, ces mélanges gazeux sont injectés soit dans le photomètre SRP-24, soit dans le photomètre UMEG du LNE. Les concentrations en ozone mesurées avec chaque photomètre sont relevées.

Les résultats obtenus le 04/04/2000 sont reportés dans le tableau 7 ci-après.

Consigne (en ppb)	Photomètre NIST		Photomètre UMEG		Ecart relatif entre les 2 photomètres (en %)
	Conc. mesurée (en ppb)	Ecart-type (en ppb)	Conc. mesurée (en ppb)	Ecart-type (en ppb)	
0	0,0	0,3	0,0	0,5	0,0
50	51,3	0,4	50,7	0,4	-1,2
100	103,2	0,6	101,1	0,7	-2,0
150	154,6	0,4	152,2	1,0	-1,6
200	205,8	0,2	203,0	0,8	-1,4
300	309,4	0,5	304,5	0,6	-1,6
400	412,8	0,8	405,5	0,6	-1,8

Tableau 7 : Comparaison des photomètres SRP-24 et UMEG du LNE en utilisant le générateur d'ozone 49CPS (TEI) d'Air Pays de la Loire

Les premiers résultats montrent :

- Que l'on obtient un accord inférieur à 2 % entre les concentrations mesurées avec les photomètres SRP-24 et UMEG du LNE en utilisant comme source d'ozone le générateur asservi 49CPS (TEI) d'Air Pays de la Loire,
- Que les concentrations en ozone mesurées avec le photomètre UMEG du LNE sont inférieures à celles mesurées avec le photomètre SRP-24 du LNE.

5. SYNTHÈSE DES DÉCISIONS PRISES SUR L'ÉVOLUTION DE LA CHAÎNE D'ÉTALONNAGE « OZONE »

- L'étalon de référence national pour le polluant ozone est désormais le photomètre de référence SRP-24 (NIST).
- Pour les 3 chaînes d'étalonnage « pilotes », les générateurs d'ozone 49 CPS (TEI) circulant entre les niveaux 1 et 2 seront réglés de nouveau par le niveau 1 (LNE/LCSQA) en utilisant comme étalon de référence de niveau 1, le photomètre de référence SRP-24 (NIST).
- D'après les retours d'expérience des niveaux 2 « pilotes », les photomètres de référence UMEG ne sont pas très faciles d'utilisation (équilibrage des 2 cellules en débit et en pression...) : par conséquent, ceci implique un temps relativement long pour effectuer les raccordements des étalons de transfert 2 vers 3. De plus, il nécessite une automatisation.
De ce fait, dans les prochaines chaînes d'étalonnage mises en place dans les régions Nord et Grand-Sud-Ouest et pour les chaînes « pilotes » des régions Est et Ile-de-France, l'étalon de référence des niveaux 2 ne sera plus un photomètre de référence UMEG, mais un analyseur du commerce...
Toutefois, le Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire souhaite conserver son photomètre de référence UMEG, ce qui permettra de prolonger l'expérience et d'en tirer des conclusions plus précises.
- Enfin, il a été décidé de conserver la détermination de la droite d'étalonnage pour les générateurs d'ozone asservis circulant entre les niveaux 1 et 2, afin que les Laboratoires de Métrologie puissent faire la linéarité des analyseurs lors des essais de réception, lors de maintenance particulière...