



Laboratoire Central  
de Surveillance de la Qualité de l'Air



Synthèse 2012

**Métrieologie et assurance qualité**

Décembre 2012

TATIANA MACE





Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

**Synthèse 2012**

**Métrologie et assurance qualité**

Décembre 2012

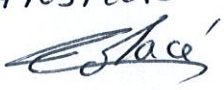
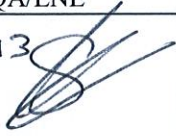

**Tatiana MACÉ (LCSQA-LNE)**

**Contributeurs aux études :**

**LCSQA/LNE :** Jérôme COUETTE, Julien GRENOUILLET, Claire KAISER, François GAIE-LEVREL, Tatiana MACÉ, Fabrice MARIONI, Fabien MARY, Charles MOTZKUS, Christophe SUTOUR, Thomas VENAULT

**LCSQA/EMD :** Laurent ALLEMAN, Benoît HERBIN, François MATHÉ

**LCSQA/INERIS :** Robin AUJAY, Nathalie BOCQUET, Sébastien FABLE, Olivier FAVEZ, Céline FERRET, Eva LEOZ-GARZIANDIA, Fabrice MARLIÈRE

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	T. Macé	S. Vaslin-Reimann	F. Bouvier
<b>Qualité</b>	Responsable du département Qualité de l'Air et Débitmétrie gazeuse  LCSQA/LNE	Responsable du pôle Chimie et Biologie  LCSQA/LNE	Directeur exécutif  LCSQA
<b>Visa</b>	27/05/2013 	27/5/2013 	30/05/13 



## TABLE DES MATIÈRES

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
<b>2. MAINTIEN ET DÉVELOPPEMENT D'ÉTALONS ET DE METHODES DE RÉFÉRENCE.....</b>	<b>9</b>
2.1 Maintien des etalons de référence .....	9
2.2 Développement d'étalons de référence.....	9
2.2.1 Développement d'étalons de référence gravimétriques pour le SO <sub>2</sub> .....	9
2.2.2 Développement de matériaux de référence pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) .....	11
2.2.3 Développement de matériaux de référence pour les métaux (Arsenic, Cadmium, Plomb et Nickel) .....	13
2.3 Développement de méthodes de référence .....	14
2.3.1 Développement d'une méthode de référence pour le formaldéhyde .....	14
2.3.2 Développement d'une méthode de référence pour déterminer les concentrations des impuretés CO, NO, NO <sub>2</sub> et SO <sub>2</sub> dans les gaz de zéro .....	15
2.3.3 Développement d'un dispositif d'étalonnage des appareils mesurant les concentrations massiques de particules .....	16
2.4 Amélioration de la méthode de génération des mélanges gazeux de référence par perméation .....	18
<b>3. TRAÇABILITÉ DES MESURES : LA CHÂÎNE D'ÉTALONNAGE.....</b>	<b>20</b>
3.1 Polluants gazeux.....	20
3.1.1 Maintien de la chaîne nationale d'étalonnage.....	20
3.1.2 Résultats de la comparaison internationale « ozone » .....	21
3.2 Polluant particulaire.....	22

<b>4. CONTRÔLE QUALITÉ DU DISPOSITIF .....</b>	<b>24</b>
4.1 Circulation de mélanges gazeux de concentration inconnue.....	25
4.1.1 Résultats des comparaisons inter-laboratoires menées avec les AASQA dans le cas du NO/NO <sub>x</sub> , CO, SO <sub>2</sub> et NO <sub>2</sub> .....	25
4.1.2 Résultats des comparaisons inter-laboratoires menées avec les AASQA dans le cas de l'ozone .....	26
4.2 Intercomparaison des stations de mesure.....	27
4.2.1 Objectifs.....	27
4.2.2 Résultats obtenus .....	27
<b>5. ASSISTANCE AUX AASQA POUR LES CALCULS D'INCERTITUDE.....</b>	<b>30</b>
<b>6. COLLABORATIONS .....</b>	<b>31</b>
<b>7. RAPPORTS ET PRODUITS DE SORTIE.....</b>	<b>31</b>



## **1. INTRODUCTION**

De par leur nature et du fait de leur émission à proximité du sol, les polluants présents dans l'air ambiant que nous respirons peuvent constituer un risque potentiel pour la santé humaine à l'échelon local mais plus largement à l'échelon régional et global.

L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme est donc devenu une des préoccupations de la population.

Localement, la surveillance de la qualité de l'air est confiée aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui effectuent des mesures dans l'air ambiant : ces résultats de mesure sont ensuite utilisés pour calculer des indicateurs de la qualité de l'air diffusés quotidiennement dans les médias et pour réaliser le rapportage à la Commission Européenne.

Ce dispositif est un outil d'évaluation objective et pertinente de la qualité de l'air qui permet d'informer des situations critiques de pollution, de révéler les mécanismes qui les gouvernent, d'orienter et d'accompagner les actions de réduction des émissions.

Dans ce cadre, une des missions du LCSQA est d'assurer la fiabilité des mesures en air ambiant, comme l'exigent les Directives Européennes, à savoir :

- ✓ **Garantir la qualité, la justesse et la traçabilité des mesures** par le développement d'étalons de référence nationaux et la mise en place de procédures de raccordement des mesures à ces étalons ;
- ✓ **Contrôler le bon fonctionnement du dispositif** grâce à la participation du LCSQA et des AASQA à des exercices d'intercomparaison ;
- ✓ **Estimer les incertitudes de mesure** en s'appuyant sur différentes démarches (Approche intra-laboratoire en se basant sur la méthode décrite dans le Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure NF ENV 13005 :1999 (GUM) ; approche inter-laboratoires en exploitant les résultats de mesures issus de comparaisons interlaboratoire).

Les référent et experts du LCSQA concernant les sujets traités dans ce rapport sont présentés dans le tableau suivant :

Thématique	Sujets	Référent	Expert 1	Expert 2
<b>1 – Métrologie – Assurance qualité</b>	Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage gaz (pour les AASQAs)	Tatiana Macé (LCSQA/LNE)	Jérôme Couette (LCSQA/LNE)	Christophe Sutour (LCSQA/LNE)
	Analyse des gaz de zéro		Christophe Sutour (LCSQA/LNE)	Fabrice Marioni (LCSQA/LNE)
	Support aux calculs d'incertitudes pour les polluants réglementés		Tatiana Macé (LCSQA/LNE)	Cécile Raventos (LCSQA/INERIS)
	Application des normes CEN aux mesures automatiques		Tatiana Macé (LCSQA/LNE)	François Mathé (LCSQA/EMD)
	Raccordement des analyseurs automatiques de particules			Sabine Crunaire (LCSQA/EMD)
	Raccordement des mesures de HAP et matériaux de référence		Béatrice Lalère (LCSQA/LNE)	Julie Cabilic (LCSQA/LNE)
	Raccordement des mesures de métaux et matériaux de référence		Paola Fisicaro (LCSQA/LNE)	Guillaume Labarraque (LCSQA/LNE)
	Comparaisons interlaboratoires "moyens mobiles"		Fabrice Marlière (LCSQA/INERIS)	Nathalie Bocquet (LCSQA/INERIS)
	Comparaisons interlaboratoires "particules"		Fabrice Marlière (LCSQA/INERIS)	Olivier Favez (LCSQA/INERIS)
	Etalons de référence		Christophe Sutour (LCSQA/LNE)	Jérôme Couette (LCSQA/LNE)
	Comparaisons interlaboratoires "analyses chimiques" (HAP, Métaux Lourds, EC/OC, benzène, anions/cations...)		Stéphane Verlhac (LCSQA/INERIS)	Laurent Alleman (LCSQA/EMD)
	Chaîne d'étalonnage pour les laboratoires de niveau 2		Christophe Sutour (LCSQA/LNE)	Jérôme Couette (LCSQA/LNE)

Tableau 1. Référent et experts du LCSQA concernant le thème 1, Métrologie – assurance qualité



## **2. MAINTIEN ET DÉVELOPPEMENT D'ÉTALONS ET DE METHODES DE RÉFÉRENCE**

Le Laboratoire National de Métrologie (LNE) a été mandaté dès 1991 pour développer les étalons et les méthodes de référence applicables au domaine de la qualité de l'air.

### **2.1 MAINTIEN DES ETALONS DE RÉFÉRENCE**

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques qui sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

Par contre, pour des composés tels que le NO<sub>2</sub> et le SO<sub>2</sub>, le LCSQA-LNE a développé des étalons de référence qui sont des mélanges gazeux de référence générés par perméation et utilisés ensuite pour raccorder les mélanges gazeux des AASQA.

Enfin, le LCSQA-LNE a mis en place des étalons de référence pour l'ozone qui sont des photomètres de référence provenant du laboratoire national de métrologie américain NIST (National Institute of Standards and Technology), utilisés pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

Différentes actions (Étalonnage, maintenance, vérification...) sont menées chaque année par le LCSQA-LNE afin de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence utilisés pour titrer les étalons des AASQA et de pouvoir continuer ainsi à produire des prestations de qualité [1].

### **2.2 DÉVELOPPEMENT D'ÉTALONS DE RÉFÉRENCE**

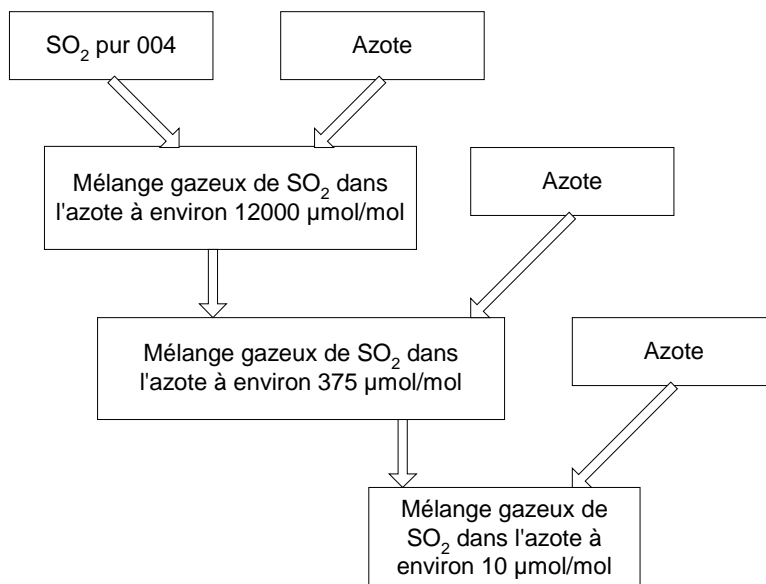
#### **2.2.1 DÉVELOPPEMENT D'ÉTALONS DE RÉFÉRENCE GRAVIMÉTRIQUES POUR LE SO<sub>2</sub>**

Pour le composé SO<sub>2</sub>, le LNE a commencé à développer des étalons de référence dans le cadre de la qualité de l'air dès 1991. A l'époque, le traitement des bouteilles de gaz n'était pas optimisé comme à l'heure actuelle, ce qui dans le cas du composé SO<sub>2</sub> qui est très réactif, avait pour conséquence un manque de stabilité des concentrations au cours du temps (diminution des concentrations en fonction du temps pouvant s'expliquer par exemple par une adsorption du SO<sub>2</sub> sur les parois) : de ce fait, le développement de mélanges gazeux de référence en bouteille par la méthode gravimétrique ne semblait pas adapté au composé SO<sub>2</sub>. Pour ces raisons, le LNE s'est basé sur la méthode de la perméation pour générer des mélanges gazeux de référence de SO<sub>2</sub>. Toutefois, d'autres laboratoires comme le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre génèrent actuellement ces mélanges gazeux de référence par dilution de mélanges gazeux gravimétriques de SO<sub>2</sub> en bouteille.

Le but de cette étude [1] est donc de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO<sub>2</sub> de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux des AASQA ayant une concentration en SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol. Ceci permettra au LNE de disposer d'une seconde méthode de référence qui devrait conduire à des incertitudes plus faibles. De plus, l'avantage de disposer de 2 méthodes de référence est, qu'en cas de dysfonctionnement avéré sur l'une des méthodes, il est possible de mettre tout de suite en œuvre la seconde, évitant ainsi les arrêts d'étalonnage.

Les essais effectués en 2012 ont porté sur la fabrication et la validation des mélanges gazeux de SO<sub>2</sub> à 10 µmol/mol.

La première étape a porté sur la préparation gravimétrique de quatre mélanges gazeux de référence de SO<sub>2</sub> dans l'azote à 10 µmol/mol : lors de la fabrication, il a été mis en œuvre la procédure de passivation développée en 2011. La fabrication de chacun de ces 4 mélanges gazeux a nécessité la fabrication de 2 mélanges gazeux intermédiaires (à 12000 et 375 µmol/mol).

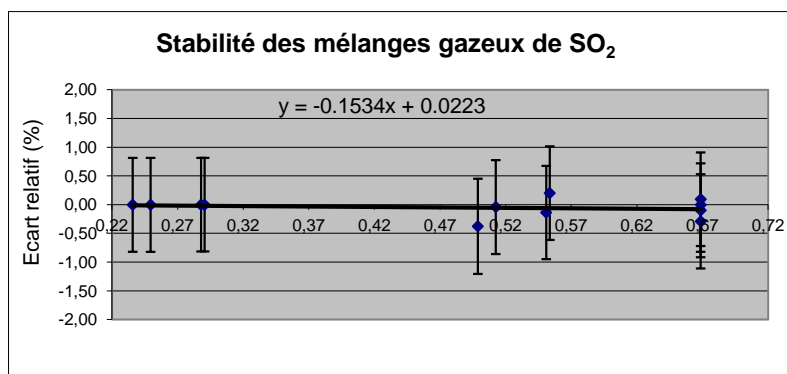


**Figure 1 :** Schéma de principe de la fabrication gravimétrique des mélanges gazeux de référence de SO<sub>2</sub> dans l'azote à 10 µmol/mol

La seconde étape a consisté à valider la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO<sub>2</sub> à 10 µmol/mol dans l'azote en les comparant soit à un mélange gazeux de référence du NPL, soit à des mélanges gazeux de référence générés par perméation.

Les résultats montrent un bon accord entre le mélange gazeux du NPL et les quatre mélanges gazeux gravimétriques préparés par le LCSQA-LNE ; néanmoins, les écarts observés sont plus importants pour deux des quatre mélanges gazeux, ce qui n'a pas pu être expliqué à ce jour. Par contre, les essais de validation effectués par rapport à des mélanges gazeux de référence générés par perméation conduisent à des résultats beaucoup plus dispersés. Ceci s'explique par une variation du débit de perméation du tube entre 2 pesées mensuelles, par un important facteur de dilution du mélange gazeux de référence entre le débit du mélange gazeux de référence et le débit d'air (ordre de grandeur de 45) et la résolution de l'analyseur.

Concernant la détermination de la stabilité dans le temps des quatre mélanges gazeux gravimétriques, les résultats montrent que la dérive globale des concentrations en SO<sub>2</sub> en fonction du temps est, après 6 mois, de l'ordre de - 0,15% par an (cf. courbe ci-après).



**Figure 2 :** Suivi de la stabilité des concentrations des mélanges gazeux de SO<sub>2</sub> à 10 µmol/mol dans le temps

Ces résultats sont très encourageants, mais il est probable qu'une incertitude liée à la stabilité dans le temps des mélanges gazeux doit être considérée et ajoutée à l'incertitude sur la concentration gravimétrique. Ce point sera confirmé par les analyses qui seront réalisées au cours de l'année 2013.

En conclusion, l'étude menée en 2012 a permis de confirmer l'efficacité de la méthode de passivation développée en 2011 qui est un élément clé dans la fabrication gravimétrique des mélanges gazeux. Les mélanges gazeux gravimétriques de SO<sub>2</sub> à 10 µmol/mol sont globalement en accord avec un mélange gazeux de référence du NPL et présentent des concentrations qui sont stables sur 6 mois.

En 2013, le LCSQA-LNE finalisera le développement de ces mélanges gazeux de référence (étude de leur stabilité, reproductibilité du processus de fabrication) et mettra au point la méthode d'étalonnage des mélanges gazeux de SO<sub>2</sub> des AASQA avec ces mélanges gazeux de référence.

## 2.2.2 DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE POUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des agents carcinogènes génotoxiques pour l'homme et leurs effets sur la santé sont principalement dus aux concentrations élevées dans l'air ambiant, et en particulier sur les particules. C'est la raison pour laquelle la Commission Européenne a souhaité améliorer la surveillance et l'évaluation de la qualité de l'air en introduisant le suivi des HAP et plus particulièrement du benzo(a)pyrène (B[a]P) par le biais de la directive 2004/107/CE (4<sup>ème</sup> directive fille).

Cette surveillance des HAP implique deux étapes : des prélèvements d'air ambiant sur filtres effectués par les AASQA et l'analyse de ces prélèvements en laboratoire afin de déterminer les concentrations de HAP.

La pertinence d'un tel dispositif de surveillance de l'air repose sur la qualité des informations obtenues. Elle peut être garantie de façon pérenne en développant des processus de quantification reposant sur le raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence, ainsi que sur l'utilisation d'un Matériau de Référence Certifié (MRC). Cette procédure permet d'assurer la traçabilité des mesures réalisées sur site et de comparer les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et dans l'espace.

Dans le cas des analyses en laboratoire, le LNE a, entre autres, pour objectif d'établir la traçabilité métrologique des résultats d'analyse en développant des MRC à l'aide de méthodes de référence primaires, quand cela est possible : l'utilisation de ces MRC lors des analyses en laboratoire permet de s'assurer de la justesse et de la fidélité des résultats, et de valider la méthode d'analyse.

Une synthèse bibliographique sur les MRC de HAP a été réalisée en 2006 et a permis de mettre en évidence que les références de certains MRC disparaissent des catalogues et de montrer que seuls deux types de MRC dans des particules étaient disponibles : un pour l'analyse des particules diesel et l'autre pour l'analyse de poussières dans les habitations. Mais, ces matériaux proposés ne sont pas représentatifs des particules prélevées dans l'air ambiant.

C'est pourquoi le LNE a proposé de développer un MRC adapté à la problématique de la mesure des HAP dans l'air ambiant qui se présentera sous la forme de particules dopées avec des HAP déposées sur des filtres [2].

La production d'un tel MRC comprend plusieurs phases :

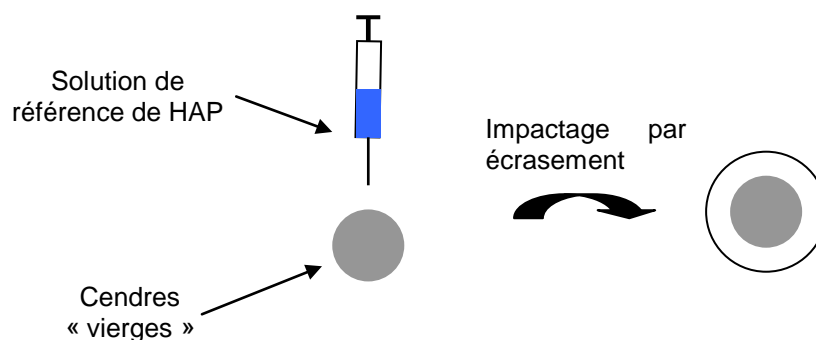
- ✓ Le développement de la méthode d'analyse permettant de caractériser le MRC ;
- ✓ La préparation du MRC (mise au point de la méthode de dopage de particules avec les HAP et détermination du mode d'impactage des particules sur le filtre) ;
- ✓ L'étude d'homogénéité et de stabilité dans le temps du MRC.

La méthode d'analyse des HAP dans les particules par ASE (Accelerated solvent extraction) ayant été finalisée et validée en 2010, il a été entrepris en 2011, de travailler sur le développement du MRC (phases 2 et 3).

Une première étape a consisté à sélectionner des particules à impacter : des cendres d'incinération de déchets urbains et industriels ont été retenues comme matrice pour la fabrication du MRC car leur composition chimique est en adéquation avec celle des particules prélevées en air ambiant et le volume d'échantillon est suffisamment important pour assurer une production sur du long terme.

La deuxième étape a porté sur le développement d'une méthode robuste pour la préparation des matériaux. Elle peut être résumée en trois étapes (cf. schéma ci-dessous):

- 1- Dopage des particules avec un mélange des huit HAP étudiés,
- 2- Tamisage des particules dopées pour garantir l'homogénéité après le dopage,
- 3- Impactage de 15 mg de cendres dopées sur filtre par « écrasement ».



**Figure 3 :** Méthodes de préparation des MRC pour les HAP

La troisième étape a consisté à étudier les conditions de stockage de ce matériau, son homogénéité, sa stabilité dans le temps, ainsi que ses conditions de transport (stabilité lors du transport).

Enfin, la dernière étape a consisté en la validation du MRC en réalisant une comparaison entre l'INERIS et le LNE. Cette comparaison montre qu'il n'existe pas de différence significative entre les résultats analytiques obtenus par le LNE et l'INERIS sur ce type de matériau.

***Au terme de cette étude, le LNE a donc développé un MRC pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) qui se présente sous la forme de particules dopées avec des HAP, déposées sur des filtres.***

Les résultats de l'étude montre que ce MRC est stable durant plus de quatre mois, à condition de le conserver à l'abri de la lumière et à  $4\pm 3^{\circ}\text{C}$ . De même, ce matériau est stable durant le transport dans les conditions suivantes : à l'abri de la lumière et en s'assurant de ne pas dépasser une température de  $4^{\circ}\text{C}$ . Enfin, le protocole de fabrication mis en place permet d'obtenir un lot dont l'homogénéité est inférieure aux incertitudes analytiques.

### **2.2.3 DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX DE RÉFÉRENCE POUR LES METAUX (ARSENIC, CADMIUM, PLOMB ET NICKEL)**

Conformément aux recommandations des directives européennes 2008/50/CE et 2004/107/CE, les AASQA effectuent régulièrement des prélèvements de métaux dans l'air ambiant.

Comme pour les HAP, cette surveillance implique deux étapes : des prélèvements d'air ambiant sur filtres effectués par les AASQA et l'analyse de ces prélèvements en laboratoire afin de déterminer les concentrations de métaux.

Une étude bibliographique ayant permis de mettre en évidence un manque de MRC pour les métaux sur le marché, le LNE s'est proposé de développer des MRC pour les métaux réglementés [3].

Le développement du Matériau de Référence Certifié (MRC) pour les métaux qui a été finalisé au cours de l'année 2012 a nécessité plusieurs étapes :

- La première étape a porté sur le choix des particules. Les résultats obtenus dans le cadre de ce projet ont montré que le matériau de cendres d'incinération urbaines envisagé pour la fabrication d'un Matériau de Référence Certifié (MRC) de filtres impactés de poussières s'est révélé être un bon candidat de par sa quantité disponible, la taille de ses particules après tamisage ( $\text{PM}_{10}$ ) et la teneur des 4 éléments réglementés par les directives européennes.
- La seconde étape a conduit à mettre en place une méthode d'imprégnation des particules sur les filtres en quartz : cette technique s'est avérée bien maîtrisée pour obtenir une bonne homogénéité entre filtres chargés en particules.
- La troisième étape a consisté à certifier les concentrations des quatre métaux réglementés par la méthode de référence primaire, à savoir la dilution isotopique par ICP/MS pour le cadmium, le nickel et le plomb ; la méthode mise en œuvre pour l'arsenic a été la méthode des ajouts dosés.
- Enfin, la dernière étape a porté sur l'étude de la stabilité du MRC. Les différents événements subis par les filtres, tels que des chutes, des chocs thermiques, des transports en avion n'ont pas montré de variation significative des teneurs des 4 métaux réglementés pour la qualité de l'air, ce qui permet de conclure à une

bonne stabilité « mécanique » des particules sur les filtres en quartz. De même, les tests de stabilité au cours du temps permettent d'affirmer que les MRC produits sont stables durant au moins deux ans.

Une comparaison bilatérale a été menée avec l'EMD sur un jeu de 9 filtres et a permis de conforter les conclusions du LNE concernant les valeurs certifiées, l'homogénéité de la production du lot et la bonne stabilité mécanique des MRC suite à leur acheminement par la poste.

***En conclusion, cette étude a permis de développer un MRC qui se présente sous la forme de particules contenant des métaux (arsenic, cadmium, nickel, plomb) déposées sur des filtres.***

***Ce MRC est mis à disposition des laboratoires d'analyses afin qu'ils puissent améliorer la qualité des analyses de métaux dans les particules effectuées pour les AASQA en garantissant leur traçabilité aux étalons de référence : l'avantage de ce MRC est d'avoir la même matrice que les métaux prélevés et analysés en air ambiant.***



**Figure 4 :** Présentation du MRC pour les métaux réglementés

## **2.3 DÉVELOPPEMENT DE MÉTHODES DE RÉFÉRENCE**

### **2.3.1 DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE RÉFÉRENCE POUR LE FORMALDÉHYDE**

Cette étude menée de 2008 à 2012 a porté sur le développement d'un étalon et d'une méthode de référence pour raccorder les mélanges gazeux de formaldéhyde qui pourraient être ensuite utilisés par les AASQA pour régler des analyseurs placés principalement sur des sites industriels [1].

En 2012, une méthode d'analyse du formaldéhyde dans l'air ou l'azote basée sur la mise en œuvre du spectromètre CW-QCL a été développée. La méthode développée consiste à régler ce spectromètre avec un mélange gazeux de référence de formaldéhyde généré par perméation. Une fois réglé, le mélange gazeux à analyser est injecté dans le spectromètre et sa concentration en formaldéhyde est mesurée.

Le domaine d'utilisation de la méthode d'analyse est compris entre 7 et 50 nmol/mol, ce qui est en adéquation avec les valeurs des mesures effectuées dans l'air ambiant. L'incertitude élargie ( $k=2$ ) sur les résultats d'analyse est au maximum égale à 10 % de la concentration analysée. Les composantes majoritaires de l'incertitude sont les écarts-types de répétabilité des mesures ainsi que la non linéarité de l'appareil.

***Grâce à cette étude, le LCSQA-LNE est maintenant en mesure d'analyser des mélanges gazeux de formaldéhyde en bouteille ou générés par perméation et d'assurer ainsi le raccordement de mesures automatiques de formaldéhyde effectuées en air ambiant.***

### **2.3.2 DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE REFERENCE POUR DÉTERMINER LES CONCENTRATIONS DES IMPURETÉS CO, NO, NO<sub>2</sub> ET SO<sub>2</sub> DANS LES GAZ DE ZÉRO**

L'objectif de cette étude était de pouvoir déterminer la pureté des gaz de zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés en concentrations inférieures à 1 nmol/mol pour NO, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> et inférieures à 100 nmol/mol pour CO afin de répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

Les recherches bibliographiques ont montré que seul le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research présentait les performances requises en terme de répétabilité et de sensibilité. Cet appareil a donc été acheté fin 2007 et livré en juin 2008. La configuration de ce spectromètre est classique : en effet, il est constitué d'un laser, d'une cellule à long trajet optique et d'un détecteur infra-rouge (MCT) refroidi par effet Peltier.

Lors de son achat, cet appareil était constitué de 2 lasers pour l'analyse des composés NO et NO<sub>2</sub>. Puis, il a été upgradé afin de rajouter deux nouveaux lasers pour l'analyse des composés CO et SO<sub>2</sub>.

L'année 2012 a permis de terminer les études métrologiques menées depuis 2008 en évaluant la reproductibilité à 200 nmol/mol pour l'ensemble des 4 composés analysés et de finaliser la méthode de mesure des concentrations de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans les gaz de zéro. Le calcul d'incertitude a été ensuite effectué sur l'ensemble des concentrations (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) et les documents qualité afférents à la procédure d'analyse développée dans le cadre de cette étude ont été rédigés et mis en application (procédure technique, fonds de calcul, dossier de validation et fiche de caractérisation).

La méthode de mesure des impuretés étant finalisée, le LCSQA-LNE a pu procéder à l'organisation de la première campagne d'étalonnage des « air zéro » en bouteille des laboratoires de niveau 2. Dans un souci d'optimisation du temps et des moyens matériels, il a été demandé à l'ensemble des niveaux 2 d'envoyer leur bouteille d'air zéro en même temps (Semaine 41). Les sept bouteilles d'air zéro ont donc été analysées en suivant la procédure développée dans le cadre de cette étude et en mettant en œuvre le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 afin de déterminer les concentrations des impuretés NO, SO<sub>2</sub>, CO et NO<sub>2</sub>.



Les résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Laboratoire de niveau 2	Référence du gaz	Fabricant	N° Bouteille	Pression (bars)	Concentration (nmol/mol)			
						CO	NO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
08/10/12	Ecole des Mines de Douai	N57 POL	Air liquide	44235	175	2,95 ± 0,80	≤ 1	≤ 1	≤ 1
08/10/12	AIRPARIF	N57 POL	Air liquide	SMG 1571	95	5,29 ± 0,82	≤ 1	≤ 1	≤ 1
08/10/12	AIR RA	N57 POL	Air liquide	SMG 954	45	9,14 ± 0,90	≤ 1	≤ 1	≤ 1
10/10/12	ORAMIP	Alphagaz 2	Air liquide	H15AR0R	200	2,75 ± 0,79	≤ 1	≤ 1	≤ 1
09/10/12	ASPA	Alphagaz 2	Air liquide	954108	190	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
09/10/12	AIR PL	Alphagaz 2	Air liquide	953725	50	2,99 ± 0,80	≤ 1	≤ 1	≤ 1
10/10/12	AIR PACA	Air 5.7	Praxair	BV11986F	65	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1

**Tableau 1** : Résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage d'octobre 2012

Ces résultats montrent que tous les « air zéro » analysés présentent des concentrations en NO, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> inférieures à 1 nmol/mol et des concentrations en CO inférieures à 100 nmol/mol ; ces « air zéro » sont donc conformes aux exigences des normes européennes. Néanmoins, l'air zéro du fabricant Praxair présente une très bonne pureté, puisque pour tous les composés, les concentrations sont inférieures à 1 nmol/mol. De plus, il semble que pour les « air zéro N57 POL », la concentration en CO augmente lorsque la pression dans la bouteille diminue. Enfin, l'air zéro de type « Alphagaz 2 » paraît avoir une pureté équivalente sinon meilleure que celle de l'air zéro de type N57 POL. Toutefois, ces différentes hypothèses mériteront d'être confirmées ou non lors des prochaines campagnes d'étalonnage organisées en 2013.

### 2.3.3 DÉVELOPPEMENT D'UN DISPOSITIF D'ÉTALONNAGE DES APPAREILS MESURANT LES CONCENTRATIONS MASSIQUES DE PARTICULES

Le TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) est un appareil de mesure très répandu au sein des AASQA. Il est capable de mesurer en continu la concentration massique des particules en suspension dans l'air (en µg/m<sup>3</sup>), ce qui le rend préférable à la méthode gravimétrique qui nécessite des analyses postérieures au prélèvement.

A l'heure actuelle, cet appareil est étalonné à l'aide de cales étalons raccordées au système international. Ces cales, de masses connues, permettent de vérifier aisément la constante d'étalonnage de l'appareil. Néanmoins, elles présentent deux inconvénients majeurs :

- ✓ Leur masse est de l'ordre de 80 mg alors que les concentrations massiques de particules dans l'air ambiant sont plutôt de l'ordre de quelques µg.
- ✓ Un tel étalonnage ne permet pas de prendre en compte tout le système de prélèvement en amont de la mesure de la masse.

Par conséquent, le LNE a proposé de développer une méthode d'étalonnage en masse du TEOM [4] qui tienne compte des particularités décrites ci-dessus et qui consiste à :

- ✓ Injecter des particules ayant des concentrations connues et stables dans le temps d'une part, sur le filtre du TEOM en passant par le système de prélèvement (hors tête de prélèvement) et d'autre part, sur un filtre externe,
- ✓ Comparer les concentrations massiques mesurées par le TEOM avec les concentrations massiques « vraies » mesurées par la méthode de référence (méthode gravimétrique) sur le filtre externe.

De plus, cette méthode doit tenir compte des spécificités des AASQA, puisqu'elle doit pouvoir être facilement mise en œuvre directement par les AASQA dans les stations de mesure pour l'étalonnage de leurs TEOM.

Les essais réalisés en 2012 ont essentiellement porté sur (1) l'utilisation et l'optimisation d'un nouveau générateur (Constant Output Atomizer, model 3076, TSI) permettant d'améliorer la stabilité temporelle de la génération d'aérosols, (2) la mise en place d'un nouveau porte-filtre externe permettant de caractériser le générateur de particules, (3) l'optimisation de la méthode d'étalonnage du TEOM-FDMS avec le générateur de particules.

La caractérisation de l'aérosol produit et la qualification du générateur, en mode « recirculation » et « non recirculation », en terme de répétabilité, de reproductibilité et de linéarité ont été effectuées grâce à un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) composé d'un analyseur à mobilité différentiel (DMA, modèle 3080, TSI) et d'un compteur de particules (CPC, modèle 3775, TSI). Le mode « recirculation » est apparu comme étant le plus approprié pour cette étude. Les essais ont montré une variation temporelle (sur 30 min) du chargement particulaire total comprise entre 58 et 86  $\mu\text{g}/\text{min}$ . Les différents paramètres caractéristiques des distributions en nombre et en masse obtenues grâce au SMPS (concentrations, diamètre médian, diamètre moyen, diamètre modal) ont fait l'objet d'un traitement statistique en accord avec la norme ISO 5725-2. Les écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité varient de 1 à 5% pour les différents paramètres pris en compte sauf pour le diamètre modal qui présente des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité de 11 et 17%.

Le générateur a été ensuite couplé à un nouveau porte-filtre externe. Des masses de KCl ont été générées et impactées sur des filtres type filtre TEOM placés dans ce nouveau porte-filtre. Des écarts-types relatifs de répétabilité et de reproductibilité compris entre 2 et 5% ont été obtenus pour la mesure des masses pesées du filtre TEOM inséré dans le nouveau porte-filtre.

Dans le cadre du couplage du générateur avec le TEOM-FDMS, les masses de KCl lues sur le TEOM-FDMS ont été relevées à 7,5 ; 15 ; 22,5 et 30 minutes pour neuf essais réalisés sur trois jours. Pour chacune de ces expériences, la pesée des filtres TEOM a également été effectuée. Ces nouveaux essais de couplage ont conduit à des écarts-types relatifs globalement compris entre 0,1 et 4,7% entre les masses lues sur le TEOM-FDMS et les masses pesées du filtre TEOM.

De plus, les écarts compris entre 1,6 et 10,0% ont été obtenus dans le cadre de la comparaison des masses pesées du filtre inséré dans le porte-filtre externe et des masses lues sur le TEOM-FDMS.

Enfin, des écarts relatifs obtenus entre les masses pesées du filtre inséré dans le porte-filtre externe et du filtre TEOM sont compris entre 2,6 et 11,5%.

Ces nouvelles expériences ont permis de mettre en avant une sous-estimation des masses particulaires pesées et lues liées à la mesure avec le TEOM-FDMS en comparaison avec les masses prélevées sur le filtre TEOM inséré dans le nouveau porte-

filtre externe. Une explication à cette constatation concerne les pertes liées au transport des particules de KCl au sein du module FDMS, amenant alors à une sous-estimation de la masse particulaire mesurée par le TEOM-FDMS.

Les essais liés à cette étude seront poursuivis en 2013 par le couplage du système de génération mis en place avec des TEOM-FDMS sur le site de l'INERIS à Verneuil-en-Halatte.

Cette perspective impliquera en amont des travaux pour rendre le système de génération portable (ajout d'un compresseur d'air...).

## **2.4 AMELIORATION DE LA METHODE DE GENERATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE PAR PERMEATION**

De récents exercices d'intercomparaisons menés au niveau international montrent des différences significatives entre des étalons préparés par méthode gravimétrique (norme ISO 6142) et des étalons préparés par perméation pour le SO<sub>2</sub> (ceci est également valable pour le NO<sub>2</sub>) : les raisons des écarts observés n'ont pour l'instant pas pu être expliqués.

Le but de cette étude [1] est donc de réexaminer la méthode de génération des étalons de référence par perméation en reprenant la procédure de pesée des tubes à perméation, en reconsidérant le calcul des débits de perméation et en y associant un nouveau calcul d'incertitude dans l'objectif d'améliorer la justesse des mesures et l'estimation des incertitudes associées.

L'étude effectuée en 2012 a permis de réaliser une bibliographie sur les différents systèmes existants et d'identifier un bain à débordement dont la régulation de température se fait au centième de degré.



**Figure 5 :** Photo du bain à débordement

La mise en œuvre de ce bain à débordement permet de s'affranchir des variations de température et donc d'utiliser un tube dont la température de fonctionnement nominale est de 21°C : ceci permet de négliger l'impact lié à la sortie du tube nécessaire pour le peser afin de déterminer son taux de perméation. Par conséquent, la justesse du taux de perméation s'en trouve améliorée et les incertitudes associées diminuées.

En parallèle, le LNE a commencé en 2012 à développer de nouveaux fonds Excel pour optimiser les calculs. Actuellement, le débit de perméation et les incertitudes associées sont calculés dans des fonds de calcul séparés : ceci implique plusieurs saisies de mêmes valeurs et peut donc induire des erreurs. Par conséquent, les nouveaux fonds ont pour but de simplifier le traitement des données pour l'opérateur : en effet, les calculs du taux de perméation et des incertitudes associées seront réalisés automatiquement dans Excel et de façon simultanée, contrairement à ce qui est effectué actuellement. Avec ces fonds, par exemple, une seule saisie des pesées sera nécessaire.

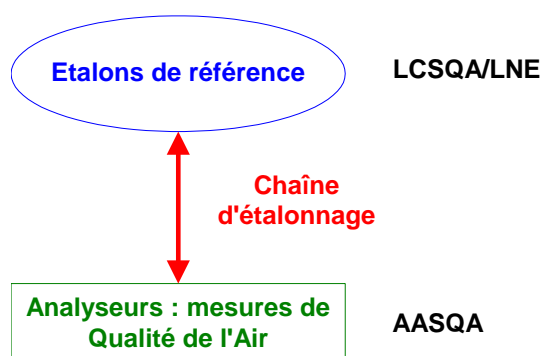
L'étude sera poursuivie en 2013 pour évaluer d'autres paramètres intervenant sur la justesse de la concentration générée et compléter les essais réalisés en 2012.

### 3. TRAÇABILITÉ DES MESURES : LA CHAÎNE D'ÉTALONNAGE

#### 3.1 POLLUANTS GAZEUX

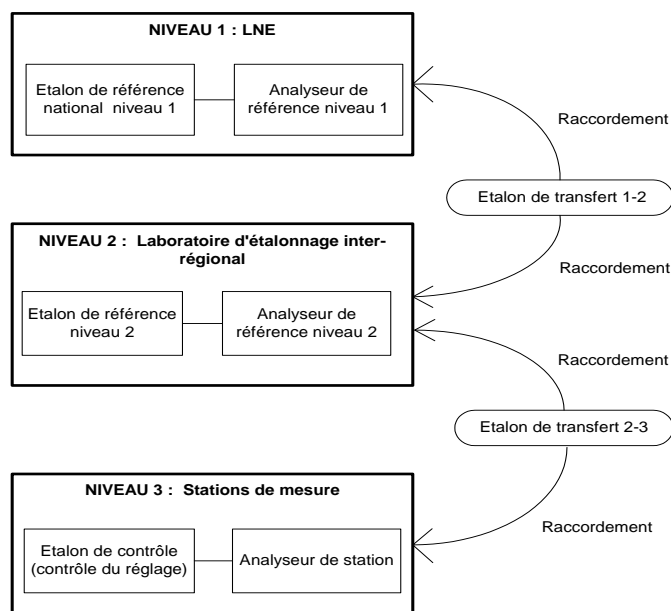
##### 3.1.1 MAINTIEN DE LA CHAÎNE NATIONALE D'ÉTALONNAGE

Une chaîne nationale d'étalonnage a été mise en place afin de garantir la cohérence des mesures de qualité de l'air sur le long terme pour les principaux polluants atmosphériques gazeux. Ce dispositif a pour objectif d'assurer la traçabilité des mesures de qualité de l'air en raccordant les analyseurs automatiques en station de mesure à des étalons de référence spécifiques à l'évaluation de la pollution atmosphérique par le biais d'une chaîne ininterrompue de comparaisons appelée « chaîne d'étalonnage ».



**Figure 6 :** Principe de traçabilité des mesures de qualité de l'air

La **chaîne nationale d'étalonnage** est constituée de **3 niveaux** et couvre les polluants gazeux (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, BTEX et O<sub>3</sub>).



**Figure 7 :** Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

Le niveau 1 est le **LCSQA/LNE**. Son rôle est d'étalonner les étalons de transfert 1-2 circulant entre les niveaux 1 et 2 périodiquement à partir des étalons de référence nationaux.

Les niveaux 2 sont des **laboratoires (inter)régionaux (au nombre de 8)** dont le rôle est de raccorder les étalons de transfert 2-3 des niveaux 3 avec ses étalons et ses analyseurs de référence, eux-mêmes raccordés au niveau 1 à l'aide des étalons de transfert 1-2. Ces laboratoires (inter)régionaux hormis le niveau 2 de Madininair sont sous accréditation COFRAC (NF EN ISO 17025).

Les niveaux 3 sont **les gestionnaires des stations de mesure** et leur rôle est de régler périodiquement les analyseurs de station avec les étalons de transfert 2-3.

Le tableau ci-après [6] résume les étalonnages effectués depuis 2006 par le LCSQA-LNE pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA- INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants confondus (NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, BTEX et Air zéro).

	Nombre						
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146	180	180	180	180	180	181
Raccordements BTEX	38	42	37	40	38	33	23
Raccordements LCSQA-INERIS	12	21	18	20	36	39	32
Raccordements ORA	0	8	6	6	5	7	4
Raccordements MADININAIR	16	24	13	25	19	13	27
Vérification « Air zéro » (AIRPARIF, AIR RA, AIR PACA, ORAMIP, APL, ASPA, ORA, LCSQA-EMD)	4	4	4	7	6	12	14
<b>Somme totale des raccordements</b>	<b>216</b>	<b>279</b>	<b>258</b>	<b>278</b>	<b>284</b>	<b>284</b>	<b>281</b>

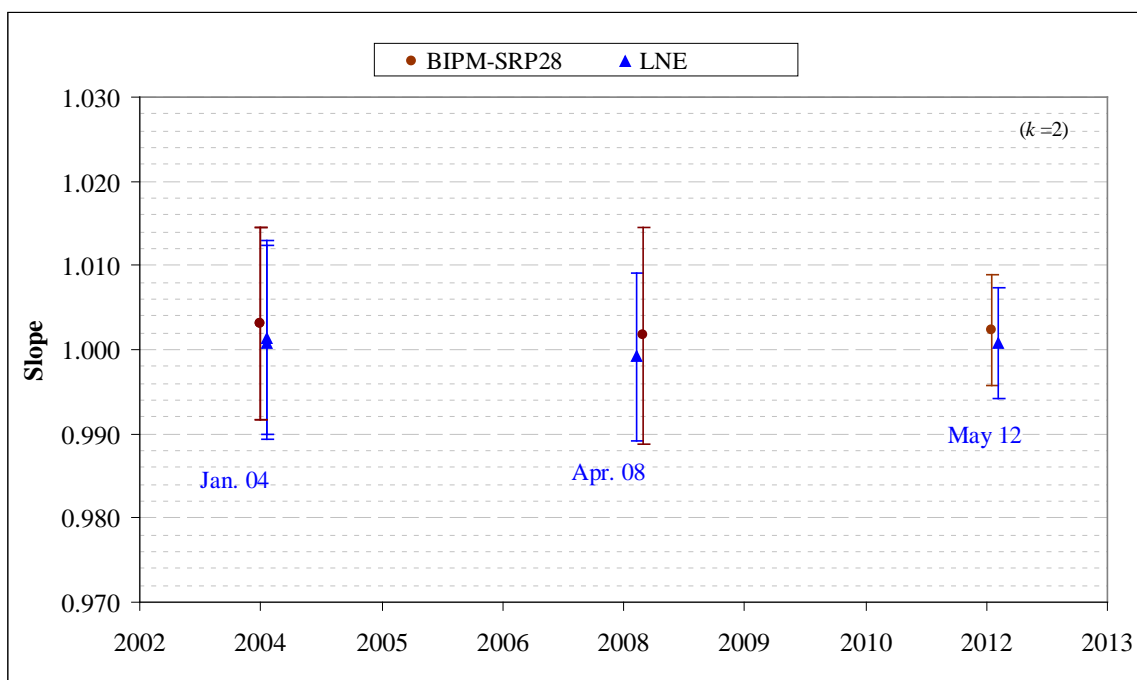
### 3.1.2 RÉSULTATS DE LA COMPARAISON INTERNATIONALE « OZONE »

En 2012, le LCSQA-LNE a participé à une comparaison internationale BIPM.QM-K1 sur l'ozone pilotée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Dans ce cadre, le photomètre NIST de référence SRP40 du LCSQA-LNE a été déplacé au BIPM pour être comparé au photomètre de référence NIST SRP27 du BIPM.

Depuis 2004, il s'agit de la troisième comparaison entre les références ozone du LCSQA-LNE et du BIPM.

Différents mélanges gazeux d'ozone dans l'air de concentration comprise entre 0 et 500 nmol/mol sont générés et mesurés simultanément par le photomètre SRP40 du LCSQA-LNE et le photomètre de référence SRP27 du BIPM.

Sur la figure ci-après, sont représentées la pente de la droite reliant le photomètre SRP40 du LCSQA-LNE et le photomètre SRP27 du BIPM et son incertitude lors de chaque comparaison.



**Figure 8** : Résultats des comparaisons entre les SRP27 (BIPM), SRP28 (BIPM) et SRP40 (LCSQA-LNE) réalisées au BIPM

Les résultats obtenus en 2012 démontrent la cohérence des concentrations d'ozone mesurées par le LCSQA-LNE et les références internationales.

Cette comparaison permet de valider le maintien de la justesse des références ozone du LCSQA-LNE.

### 3.2 POLLUANT PARTICULAIRE

La chaîne d'étalonnage nationale ne concernant que les polluants atmosphériques gazeux (SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> et BTEX), une mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs de particules en suspension dans l'air ambiant (PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub>) sur site est assurée dans l'attente de l'intégration de ces polluants dans la chaîne.

Les objectifs de cette mise à disposition par le LCSQA-EMD sont les suivants :

- ✓ Fournir aux AASQA un moyen de contrôle raccordé à une chaîne d'étalonnage, leur permettant de vérifier, si possible directement sur le site, l'étalonnage de leurs appareils,
- ✓ Vérifier les caractéristiques métrologiques suivantes (justesse de l'étalonnage, linéarité et débit de prélèvement de l'appareil) par le biais d'une procédure commune et, donc, de permettre une intercomparaison de l'ensemble des résultats de mesures au niveau national.

Dans le domaine de la mesure des particules en suspension, le LCSQA-EMD effectue une mise à disposition de moyens d'intercomparaison pour les microbalances TEOM depuis la fin de l'année 2000 et depuis 2009 pour les jauges radiométriques MP101M.

Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalon pour les analyseurs automatiques de particules (microbalances à variation de fréquence et jauges radiométriques), en y associant le débit de prélèvement.

Chaque cale étalon est accompagnée d'un certificat d'étalonnage.



Concernant le contrôle de débit, l'AASQA utilise ses propres moyens de mesure de débit (ex : débitmètre volumique à piston marque BIOS type DRYCAL ou par dépression marque Streamline type Pro Multical System).

Des procédures spécifiques d'utilisation de la cale étalon pour le contrôle de l'étalonnage, de contrôle des débits de la microbalance ou de vérification de la linéarité de l'appareil sont fournies avec le matériel de mise en œuvre aux AASQA.

Le comportement de cette « chaîne de contrôle pour la mesure des particules » assurée par le LCSQA-EMD peut être qualifié de satisfaisant. Les résultats obtenus pour les microbalances TEOM (concernant les paramètres débit de prélèvement, étalonnage et linéarité) et pour les radiomètres bêta MP101M (concernant le contrôle de moyens d'étalonnage) sont des éléments probants de l'Assurance Qualité / Contrôle Qualité (QA/QC) appliquée aux analyseurs automatiques de particules en suspension et sont des sources d'information nécessaires dans le cadre du calcul de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil.

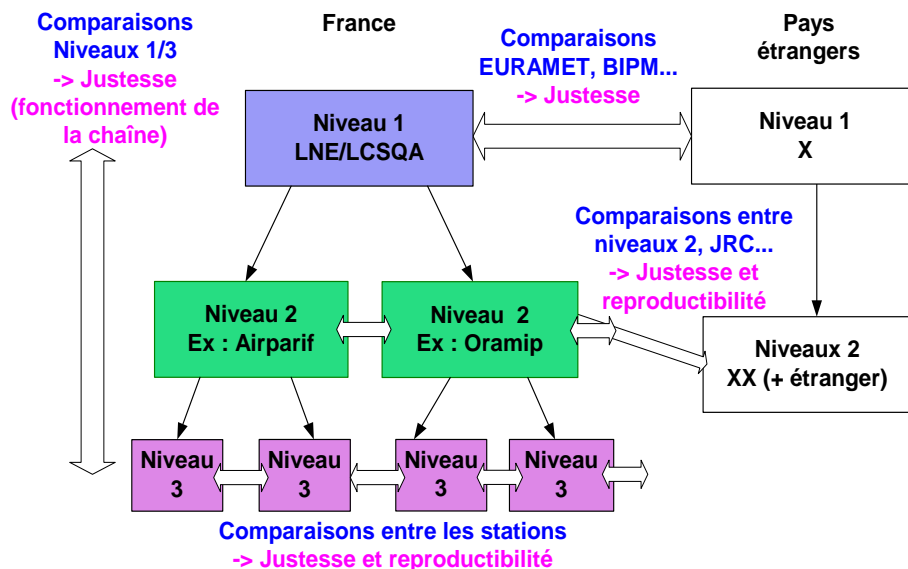
## 4. CONTRÔLE QUALITÉ DU DISPOSITIF

Les campagnes d'intercomparaison organisées périodiquement à tous les niveaux de la chaîne nationale d'étalonnage sont un moyen fiable et performant pour attester du bon fonctionnement du dispositif de surveillance de la qualité de l'air mis en place en France.

Les objectifs typiques de ces campagnes d'intercomparaison sont les suivants :

- ✓ Vérifier la justesse et la reproductibilité des résultats d'étalonnages et d'essais produits à chaque niveau de la chaîne d'étalonnage, tant au niveau national qu'international, ce qui garantit la qualité des résultats de mesure.
- ✓ Déterminer les performances d'analyse de chaque intervenant (LCSQA, AASQA) en le positionnant par rapport aux autres participants (ex : en identifiant des écarts significatifs pour lesquels des investigations devront être menées afin de proposer des actions correctives ; en suivant l'évolution de ces performances au cours du temps...).
- ✓ Etablir l'efficacité et la comparabilité de nouvelles méthodes d'essai ou de mesure et veiller à la bonne application des méthodes utilisées.
- ✓ Assurer la traçabilité des résultats de mesure lorsque le raccordement aux étalons nationaux ou internationaux des équipements d'analyse, d'essais ou d'étalonnage est difficilement réalisable (par exemple pour des raisons techniques dans le cas des mesures des concentrations massiques des particules).
- ✓ Evaluer les incertitudes de mesure en tenant compte de la variation de différents facteurs (changement de lieu, de méthode, de conditions, d'instrument, ...) et les comparer avec celles obtenues lors de l'estimation des incertitudes basée sur le GUM.

Les différents types de campagnes d'intercomparaison menées en France pour l'air ambiant sont récapitulés sur la figure 9.



**Figure 9** : Différents types de campagnes d'intercomparaison menées en air ambiant

## 4.1 CIRCULATION DE MÉLANGES GAZEUX DE CONCENTRATION INCONNUE

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires entre le niveau national (LCSQA-LNE) et les AASQA pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

### 4.1.1 RÉSULTATS DES COMPARAISONS INTER-LABORATOIRES MENÉES AVEC LES AASQA DANS LE CAS DU NO/NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub> ET NO<sub>2</sub>

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue (NO/NO<sub>x</sub> de l'ordre de 200 nmol/mol, CO de l'ordre de 9 µmol/mol et SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol) dans les niveaux 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage. En 2010, des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> de l'ordre de 200 nmol/mol ont été rajoutés [7].

Ces mélanges gazeux ont été titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3.

Ces niveaux 3 ont ensuite déterminé la concentration de ces mélanges gazeux avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, puis les ont renvoyés au LNE qui les a titrés de nouveau.

En 2012, 3 campagnes d'intercomparaison ont été réalisées :

- ✓ Avec les réseaux de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne, AIR LORRAINE, AIR NORMAND, ATMO RA et AIR BREIZH de mars à mai 2012,
- ✓ Avec les réseaux de mesure ATMO Franche Comté, AIRAQ, ATMO CA, GWAD'AIR et AIR PACA d'avril à septembre 2012,
- ✓ Avec les réseaux de mesure ATMO Auvergne, AIR COM, LIMAIR, ASPA et ORAMIP de septembre à novembre 2012.

En règle générale, les AASQA communiquent au LNE les concentrations mesurées soit sans les incertitudes élargies associées, soit avec des incertitudes de mesure inexploitable (inférieures à celles du LNE, valeurs très élevées...). Dans ces conditions, il n'est pas possible de traiter les résultats par des méthodes statistiques.

Par conséquent, le traitement des données a été effectué en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus depuis 2002 lors des campagnes précédentes qui ont conduit à définir des intervalles maximum dans lesquels doivent se trouver les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Globalement, en 2012, lorsque les concentrations aberrantes sont éliminées, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 restent dans ces intervalles qui sont les suivants :

- ✓  $\pm 7\%$  avant et après réglage pour une concentration en SO<sub>2</sub> voisine de 100 nmol/mol ;
- ✓  $\pm 6\%$  avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO<sub>x</sub> et en NO<sub>2</sub> voisines de 200 nmol/mol ;
- ✓  $\pm 6\%$  avant réglage et  $\pm 4\%$  après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9 µmol/mol.

Les résultats montrent que :

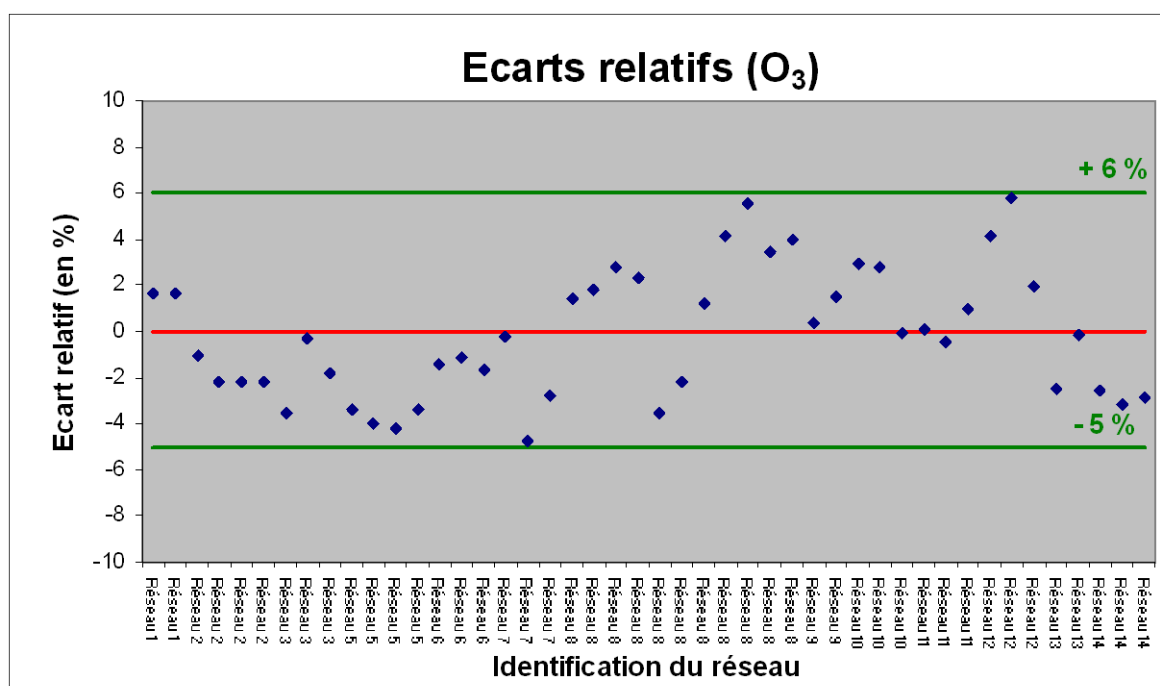
- ✓ Globalement la chaîne nationale d'étalonnage mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de SO<sub>2</sub>, de NO/NO<sub>x</sub> et de CO aux étalons de référence fonctionne correctement.
- ✓ Le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs au cours du temps.

#### 4.1.2 RÉSULTATS DES COMPARAISONS INTER-LABORATOIRES MENÉES AVEC LES AASQA DANS LE CAS DE L'OZONE

Comme pour les composés SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub>, CO et NO<sub>2</sub>, le but est de faire circuler, dans les niveaux 3, un générateur d'ozone portable délivrant un mélange gazeux à une concentration voisine de 100 nmol/mol pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage [7].

La présente campagne d'intercomparaison a été effectuée avec 13 réseaux 3 en 2012, à savoir : ASPA, AIRPARIF, ORAMIP, AIR COM, GWADAI, AIR BREIZH, AIR PACA, ATMO NPDC, LIMAIR, AIR PL, MADININAI, ATMO Auvergne et LIGAIR.

Les résultats obtenus en 2012 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O<sub>3</sub> déterminées par les 13 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de  $\pm 6\%$ . De plus, les écarts relatifs observés entre les valeurs des AASQA et du LNE sont aléatoirement répartis de part et d'autre de zéro.



**Figure 10 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> effectuée entre le LNE et 13 réseaux 3 de février à décembre 2012

## 4.2 INTERCOMPARAISON DES STATIONS DE MESURE

### 4.2.1 OBJECTIFS

Les AASQA sont tenues de participer aux essais d'intercomparaison destinées aux organismes agréés de surveillance de la qualité de l'air mis en place dans le cadre du LCSQA (article 9 de l'arrêté du 21 octobre 2010).

Dans l'objectif de vérifier le respect des exigences de la directive européenne 2008/50/CE (notamment les incertitudes), le LCSQA propose annuellement aux AASQA et ceci depuis 2004 des intercomparaisons sur le terrain, soit des moyens mobiles soit des stations de mesures fixes, pour les polluants SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO et PM<sub>10</sub> à différents niveaux des concentrations. Les différentes concentrations sont obtenues par enrichissement de la matrice air ambiant avec des concentrations connues en gaz d'intérêt ou en particules générées par deux dispositifs développés et validés par le LCSQA-INNERIS.

En 2012, les travaux suivants ont été réalisés [8][9] :

- ✓ Un essai d'intercomparaison de moyens de mesure mobiles, en mars 2012, en collaboration avec ORAMIP ;
- ✓ Des travaux métrologiques visant à faire évoluer le système de génération des particules.

### 4.2.2 RÉSULTATS OBTENUS

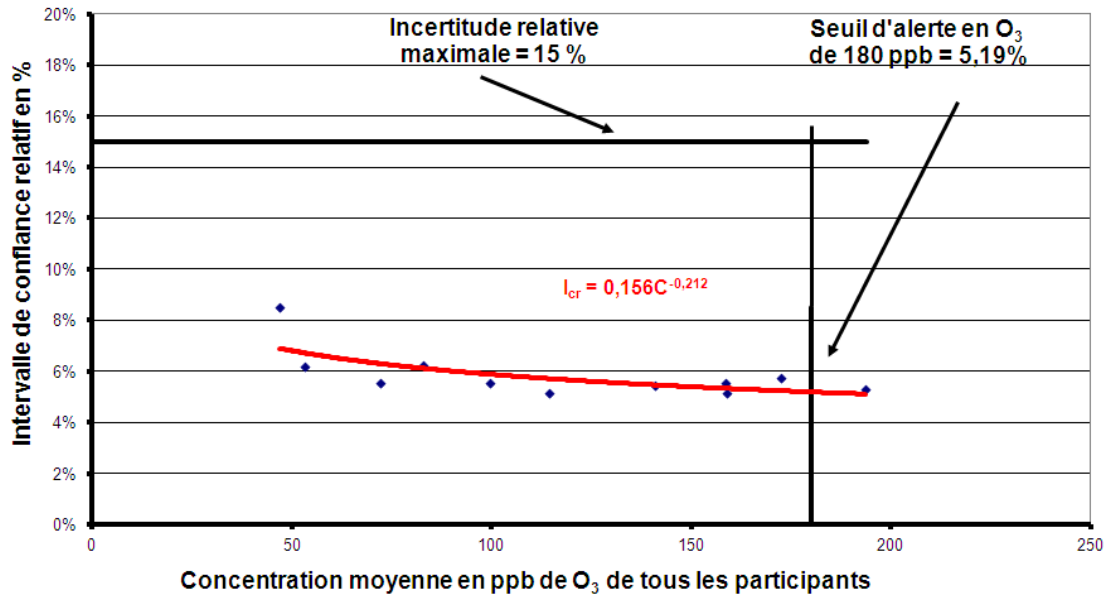
#### Intercomparaison des moyens mobiles :

L'exercice d'intercomparaison de moyens de mesure mobiles a réuni 7 participants et entités de mesure, conduisant à un parc de 42 analyseurs (12 NOx, 10 SO<sub>2</sub>, 7 CO et 13 O<sub>3</sub>). Il a permis d'estimer les incertitudes de mesure de chaque participant pour chaque polluant, mais également de tester un nouveau dispositif permettant d'intégrer les têtes et lignes de prélèvement de chaque moyen mobile dans la détermination des incertitudes de mesure.

Pour ce qui est de l'exercice réalisé dans des conditions classiques (raccordement individuel des analyseurs au dispositif de distribution), on retiendra que l'examen des intervalles de confiance (ou incertitudes) pour les polluants CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, et NO<sub>2</sub> a conduit à des résultats satisfaisants en termes de respect des exigences des Directives Européennes.

- ✓ Pour le polluant CO, l'intervalle de confiance (incertitude) expérimental est de 7,5 % ;
- ✓ Pour le polluant SO<sub>2</sub> l'intervalle de confiance (incertitude) expérimental est de 4,7 % ;
- ✓ Pour le polluant O<sub>3</sub>, l'intervalle de confiance (incertitude) est de 5,2 % au seuil réglementaire de 180 nmol/mol. On notera que les incertitudes estimées aux autres seuils de concentration de 90 nmol/mol (seuil d'information) et 120 nmol/mol (seuil d'alerte horaire sur 3 heures) respectent également les exigences de la Directive Européenne (voir figure 1) ;
- ✓ L'incertitude des mesures à la valeur horaire en NO de 505 nmol/mol est de 6,7 %, et de 7,7 % pour le NO<sub>2</sub> à la valeur limite horaire de 105 nmol/mol.

**Intercomparaison Toulouse de mars 2012 - Polluant O<sub>3</sub>  
après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 11** : Résultats de l'intercomparaison des moyennes mobiles réalisée à Toulouse (Mars 2012)

La réalisation du même exercice en intégrant les lignes de prélèvement des moyens mobiles a conduit à des résultats encourageants dans la mesure où les intervalles de confiance (incertitudes) de chaque polluant ne sont pas très éloignés de ceux de l'exercice habituel.

Pour ce premier test, les incertitudes relevées pour les polluants CO, NO, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> respectent les exigences de la Directive Européenne :

- ✓ L'incertitude des mesures à la valeur horaire en NO de 505 nmol/mol est de 6,7 %, et de 7,7 % pour le NO<sub>2</sub> à la valeur limite horaire de 105 nmol/mol ;
- ✓ Pour le polluant CO, l'intervalle de confiance (incertitude) expérimental est de 10,7 % ;
- ✓ Pour le polluant SO<sub>2</sub>, l'intervalle de confiance (incertitude) expérimental est de 5,8 % ;
- ✓ L'incertitude des mesures à la valeur horaire en NO de 505 nmol/mol est de 7,6 % et de 6,8 % pour le NO<sub>2</sub> à la valeur limite horaire de 105 nmol/mol.

Pour le polluant O<sub>3</sub>, l'intervalle de confiance de reproductibilité (incertitude) de 15,6 % au seuil réglementaire de 180 nmol/mol dépasse légèrement le seuil d'exigence européen. On constate un écart de 10 points avec le niveau d'incertitude de l'exercice classique (5,2%). Compte-tenu de la bonne cohérence des incertitudes obtenues pour les autres polluants, cet écart est à attribuer au dispositif de dopage différent, dont la passivation était vraisemblablement hétérogène, dont le trajet des gaz est plus long (temps de résidence accru), et qui met en œuvre l'alimentation des têtes de prélèvement via des sacs Tedlar transparents donc sensibles aux réactions photochimiques (UV).

Le prochain exercice d'intercomparaison 2013 reconduira le même schéma d'essais en intégrant les modifications appliquées au dispositif d'alimentation des têtes de prélèvement.

### Evolution du système de génération des particules :

Les travaux de métrologie effectués ont porté essentiellement sur les paramètres de fonctionnement d'un système de nébulisation permettant de générer des concentrations de particules dans une gamme de 20 – 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Les essais ont été réalisés sur différentes solutions salines mais également des solutions de particules (latex) calibrées.

Des conditions de fonctionnement conduisant à une génération de particules stable sur une longue durée (plusieurs heures) ont été recherchées. La répétabilité de ces conditions a également été testée.

Il en découle que la génération de particules de sels (seuls ou en mélanges) est tout à fait envisageable par la gamme de concentration couverte, la souplesse de fonctionnement (réglages aisés, stabilité) et la durée de génération offerte de plusieurs heures voire plusieurs jours.

Les essais sur billes de latex calibrées font ressortir des résultats satisfaisants mais nécessitent des concentrations élevées et des volumes de solution importants pour atteindre plusieurs heures de génération dans la gamme recherchée. Le coût des solutions de latex n'étant pas négligeable, il n'est pas envisagé de poursuivre dans cette voie sauf à identifier un fournisseur au tarif plus abordable.

La génération de particules carbonées repose toujours sur le système de combustion de LNI. Quelques essais d'orientation ont pu être engagés et ont rapidement abouti à la conclusion que les modifications apportées par le constructeur nous imposent de revoir la paramétrisation de ces conditions de fonctionnement.



## **5. ASSISTANCE AUX AASQA POUR LES CALCULS D'INCERTITUDE**

Au niveau réglementaire, les directives européennes relatives à la surveillance de la qualité de l'air fixent des seuils d'incertitude sur les concentrations mesurées par les AASQA « au voisinage de la valeur limite appropriée ».

Il est donc nécessaire d'évaluer les incertitudes associées aux mesurages. Aussi, les normes décrivant les méthodes de mesure, élaborées depuis 2005, intègrent-elles des procédures ou des exemples d'estimation de ces incertitudes. Une lecture attentive de ces normes montre qu'elles ne sont cependant pas très faciles d'application et qu'elles peuvent être interprétées de diverses façons, ce qui peut conduire à des résultats très différents.

Par conséquent, pour répondre aux exigences des directives et aider les AASQA à estimer leurs incertitudes sur la base de procédures harmonisées, le LCSQA a rédigé un guide pratique pour estimer l'incertitude sur les mesures effectuées en air ambiant. Ce guide est structuré en huit parties, correspondant chacune à une technique de mesure particulière applicable à un ou plusieurs composés. Une fois finalisées, les différentes parties ont été validées en Commission de normalisation X43D « Air ambiant » de l'AFNOR et publiées sous forme de fascicules de documentation.

Il a également été élaboré un guide de « Recommandations techniques pour la mise en œuvre de la partie 2 du guide d'estimation des incertitudes portant sur les mesurages automatiques de SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et CO réalisés sur site » (novembre 2010).

Dans le cadre de l'assistance aux AASQA pour le calcul des incertitudes, la mission du LCSQA en 2012 a porté sur les 2 points suivants [10] :

- Le développement d'une méthodologie différente de celle décrite dans la norme NF ISO 11222 - Qualité de l'air - Détermination de l'incertitude de mesure de la moyenne temporelle des mesurages de la qualité de l'air pour estimer la contribution des données manquantes dans le calcul d'incertitude associée aux moyennes horaires ;
- La mise en équation de l'estimation des incertitudes associée aux moyennes temporelles calculées sur différents pas de temps (horaire, 8 heures, journalier, annuel).

Cette étude a été menée dans le cadre d'un sous-groupe de travail du GT "Incertain" composé d'AIRPARIF, d'AIR NORMAND, de l'ASPA et du LCSQA.

Le fascicule de documentation FD X43-070-2 sera remis à jour pour la fin du premier semestre 2013 pour intégrer les différents points abordés dans le guide de recommandations LCSQA de novembre 2010 et l'estimation détaillée des incertitudes sur les moyennes temporelles.

Par ailleurs, il a été décidé de créer la Commission de Suivi « Mesures automatiques NO/NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, particules » et de mettre en sommeil le Groupe de Travail « Incertitudes » à la fin des travaux de 2012 (une réactivation sera possible en fonction des besoins de la CS).

L'objectif général de cette nouvelle Commission de Suivi « Mesures automatiques NO/NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, particules » est de s'assurer de la conformité des mesures de polluants réglementés réalisées au moyen d'analyseurs automatiques, avec les exigences des directives européennes et des normes EN associées.

Une première réunion a eu lieu le 1<sup>er</sup> octobre 2012 dont les principaux éléments sont donnés dans le rapport de 2012 [10].

## **6. COLLABORATIONS**

Ces études sont réalisées en collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQAs).

## **7. RAPPORTS ET PRODUITS DE SORTIE**

- [1] Rapport LCSQA "Maintien des étalons de référence", Jérôme Couette, Julien Grenouillet, Thomas Venault, Fabien Mary, Claire Kaiser, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2012
- [2] Rapport LCSQA "Développement de matériaux de référence pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)", Carine Fallot, Julie Cabillic, Béatrice Lalere, Tatiana Macé, Novembre 2012
- [3] Rapport LCSQA "Développement de matériaux de référence pour les métaux (Arsenic, Cadmium, Plomb et Nickel)", Guillaume Labarraque, Caroline Oster, Paola Fisicaro, Tatiana Macé, Novembre 2012
- [4] Rapport LCSQA "Analyse des impuretés dans les gaz de zéro", Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2012
- [5] Rapport LCSQA "Développement d'un dispositif d'étalonnage des appareils mesurant les concentrations massiques de particules", François Gaie-Levrel, Thomas Venault, Charles Motzkus, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2012
- [6] Rapport LCSQA "Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage", Jérôme Couette, Julien Grenouillet, Thomas Venault, Fabien Mary, Christophe Sutour, Tatiana Macé (LNE), François Mathé, Emmanuel Tison (EMD), Novembre 2012
- [7] Rapport LCSQA "Contrôle Qualité de la chaîne nationale d'étalonnage", Jérôme Couette, Thomas Venault, Julien Grenouillet, Fabien Mary, Christophe Sutour, Tatiana Macé, Novembre 2012
- [8] Rapport LCSQA « Intercomparaisons des stations de mesures : Intercomparaison des moyens mobiles nationaux (Toulouse 2012). DRC-12-126710-14188A. F. Marlière. Décembre 2012
- [9] Note de synthèse LCSQA « Intercomparaison des analyseurs de PM : finalisation des essais de génération de particules variées » DRC-12-126710-14189A. R. Aujay, F. Marlière. Décembre 2012
- [10] Rapport LCSQA "Assistance aux AASQA pour les calculs d'incertitude", Tatiana Macé (LNE), François Mathé (EMD), Cécile Raventos (INERIS), Novembre 2012