



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

RESUME

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTX (benzène, toluène, xylènes) afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

Dans cette optique, il a été fait une ***synthèse des différentes actions menées pour maintenir les étalons de référence***, à travers les points suivants :

- Û La préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques pour les composés NO, CO et BTX (benzène, toluène et o-xylène) utilisés ensuite pour le raccordement des étalons des AASQA,
- Û La pesée mensuelle des tubes à perméation de SO₂, de NO₂ et de BTX,
- Û L'étalonnage des matériels mis en œuvre.

De plus, les étalonnages réalisés pour les différents polluants ont mis en évidence principalement ces 2 dernières années un certain nombre de dysfonctionnements.

Une analyse des causes de ces dysfonctionnements a conduit le LNE à ***renforcer ses procédures et à mettre en œuvre des axes d'amélioration*** qui devraient permettre de diminuer les anomalies rencontrées ces 2 dernières années, à savoir :

- Û La vérification hebdomadaire des étalons de référence pour SO₂,
- Û La vérification mensuelle des bouteilles d'air de zéro et d'azote,
- Û La vérification mensuelle de l'air comprimé épuré utilisé lors de l'étalonnage des générateurs d'ozone,
- Û La mise en place d'une cartouche d'épuration pour les étalonnages de CO.

Enfin, l'expérience acquise lors des étalonnages en SO₂ et en NO₂ montre que le débit de certains tubes à perméation décroît au cours du temps.

Par conséquent, ***pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés, mais également pour disposer de méthodes complémentaires***, une étude a été menée dans le but de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ et de NO₂ ayant une concentration de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol et en NO₂ de l'ordre de 200 nmol/mol.

- Û Les essais réalisés ont permis de développer une procédure de fabrication et de validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂.
- Û Les essais réalisés montrent que la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ n'est pas simple.
En effet, sur 4 mélanges gazeux préparés, seulement deux mélanges gazeux préparés en suivant pour chacun une procédure différente ont pu être validés.
Par conséquent, la procédure mise en œuvre pour la fabrication et la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ devra être optimisée ultérieurement.

Concernant la stabilité des mélanges gazeux au cours du temps, les premiers résultats tendent à montrer une décroissance de la concentration en SO₂ au cours du temps et une certaine stabilité de la concentration en NO₂ au cours du temps.

Toutefois, pour pouvoir statuer de façon précise sur la stabilité des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ dans l'air et de SO₂ dans l'azote dans le temps, il sera nécessaire de poursuivre au cours de l'année 2006 ces essais qui consisteront à étalonner régulièrement les mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ et de SO₂.

Par ailleurs, il est à noter **deux faits marquants pour l'année 2005** :

- ü Le LNE est maintenant en mesure de **préparer des mélanges gazeux de référence gravimétriques en benzène, en toluène et en o-xylène et de réaliser des étalonnages** pour ces 3 composés ; de plus, il **est accrédité** pour la préparation de ces mélanges gazeux de référence gravimétriques et pour la réalisation des étalonnages,
- ü **Deux personnes sont à présent habilitées pour les étalonnages à réaliser dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.**

SOMMAIRE

1. OBJECTIF	1
2. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX	1
2.1. Objectif	1
2.2. Préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques	1
2.3. Pesée mensuelle des tubes à perméation SO ₂ , NO ₂ et de BTX	13
2.4. Etalonnage des matériels mis en œuvre	13
3. AMELIORATION DES PROCEDURES TECHNIQUES	14
3.1. Objectif	14
3.2. Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO ₂	14
3.3. Vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro et de l'azote	18
3.3. Vérification de la qualité de l'air comprimé épuré	20
3.4. Epuration de l'air zéro lors de la génération des mélanges gazeux dynamiques de CO	20
4. DEVELOPPEMENT DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LES COMPOSES SO₂ ET NO₂	23
4.1. Objectif	23
4.2. Préparation et validation de mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO ₂ dans l'azote	24
4.3. Préparation et validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO ₂ dans l'air	29
5. ANNEXE	31

1. OBJECTIF

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTX (benzène, toluène, xylènes) afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

NB : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2005 est fourni en annexe.

2. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

2.1. OBJECTIF

Dans le cadre du maintien des étalons de référence, cette étude a pour objectif de faire un point sur :

- Ü La préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques pour les composés NO, CO et BTX (benzène, toluène et o-xylène) utilisés ensuite pour le raccordement des étalons des AASQA,
- Ü La pesée mensuelle des tubes à perméation de SO₂, de NO₂ et de BTX,
- Ü L'étalonnage des matériels mis en œuvre.

2.2. PREPARATION DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

Les étalons de référence pour le NO, le CO et les BTX (benzène, toluène et o-xylène) sont des mélanges gazeux de référence préparés par la méthode gravimétrique par le LNE.

Par conséquent, pour réaliser les étalonnages prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude n°2), le LNE doit préparer, puis valider chaque année des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

2.2.1. Principe

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à peser des masses de composés sous forme gazeuse ou liquide qui sont ensuite introduites dans une bouteille préalablement mise sous vide et pesée.

Les concentrations molaires sont calculées à partir des masses pesées et des masses molaires des différents constituants.

2.2.2. Schéma de la rampe de fabrication

La rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques a été assemblée par le LNE et est schématisée ci-après.

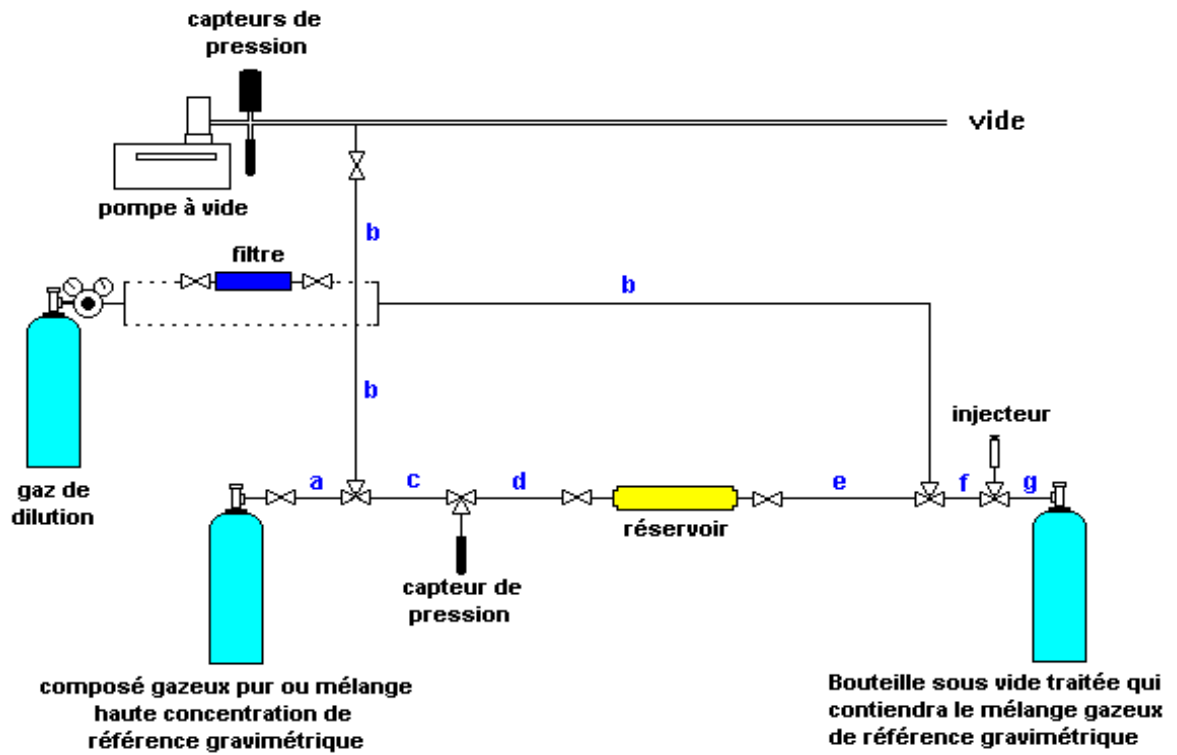


Figure 1 : Schéma de la rampe de fabrication

2.2.3. Description succincte du mode opératoire

2.2.3.1. Pour les BTX

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » de benzène, de toluène ou d'o-xylène sont les suivantes :

- ∅ La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique et la bouteille du gaz de dilution sont placées dans la rampe de fabrication.
- ∅ Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique grâce à une pompe turbomoléculaire.
- ∅ La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- ∅ Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- ∅ Une quantité de benzène, de toluène ou d'o-xylène liquide pur est prélevée avec une seringue et pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°2 ».
- ∅ La seringue est positionnée dans l'injecteur et son contenu est vaporisé dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique par l'intermédiaire du septum.

- ∅ Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est réalisé avec le gaz de dilution à la pression désirée.
- ∅ La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

Ces mélanges gazeux sont ensuite dilués de façon gravimétrique en utilisant la même rampe de fabrication afin d'obtenir des mélanges gazeux de référence gravimétriques « basse concentration » (environ 2 $\mu\text{mol/mol}$ de benzène, de toluène ou d'o-xylène dans l'azote).

2.2.3.2. Pour NO et CO

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » de NO ou de CO sont les suivantes :

- ∅ La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique et la bouteille du gaz de dilution sont placées dans la rampe de fabrication.
- ∅ Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique grâce à une pompe turbomoléculaire.
- ∅ La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- ∅ Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- ∅ Une quantité de NO ou de CO gazeux pur est introduite dans le réservoir qui après avoir été retiré de la rampe de fabrication est pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°3 ».
- ∅ Le réservoir est replacé dans la rampe de fabrication et son contenu est injecté dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique.
- ∅ Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est réalisé avec le gaz de dilution à la pression désirée.
- ∅ La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

Ces mélanges gazeux sont ensuite dilués de façon gravimétrique en utilisant la même rampe de fabrication afin d'obtenir des mélanges gazeux de référence gravimétriques « basse concentration » (environ 400 $\mu\text{mol/mol}$ de CO dans l'azote et environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ de NO dans l'azote).

2.2.4. Calcul de la concentration des composés

Les masses des différents composés et du gaz de dilution sont déterminées à partir des différentes pesées effectuées.

La concentration molaire gravimétrique C_A du composé A dans le mélange gazeux de référence est calculée en utilisant la formule suivante :

$$C_A = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}}$$

Avec : m_A la masse de composé A introduite
 M_A la masse molaire du composé A
 m_i la masse de chaque composé i, $i=1, \dots, n$ introduite
 M_i la masse molaire de chaque composé i, $i=1, \dots, n$

2.2.5. Bilan de la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques pour l'année 2005

2.2.5.1. Composé NO

La préparation de 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ (NO/N₂ 0033 et NO/N₂ 0034) a nécessité les étapes suivantes :

- ü Détermination des impuretés majeures présentes dans le NO gazeux pur (NOpur 0006) utilisé pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- ü Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0031 à environ 140 $\mu\text{mol/mol}$ à partir de NO gazeux pur (NOpur 0006) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0031 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0033 à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0031 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0034 à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$.

- a) Détermination des impuretés majeures présentes dans le NO gazeux pur utilisé pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques

Les principales impuretés présentes dans le monoxyde d'azote (NO) pur sont le dioxyde d'azote (NO₂), le protoxyde d'azote (N₂O), le dioxyde de carbone (CO₂), la vapeur d'eau (H₂O) et l'azote (N₂).

- ü Les concentrations en N₂O, en NO₂, en CO₂ et en H₂O sont déterminées par spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infra-rouge à transformée de fourrier modèle FTS 175C fabriqué par la société BIO RAD. La résolution spectrale est de 0,5 cm^{-1} et le détecteur est un détecteur MCT (mercure cadmium tellure) refroidi à l'azote liquide. La cellule à gaz (société Spectra) a un trajet optique de 11 cm. Un spectre infrarouge du NO pur à analyser est réalisé dans un domaine de nombres d'onde compris entre 500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} à l'aide du spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier. Ce spectre est ensuite comparé à des spectres de référence de chacun des composés (N₂O, NO₂, CO₂ et H₂O) afin de les identifier et de les quantifier.

Ü Les concentrations en N₂ sont déterminées par chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatographe en phase gazeuse est un chromatographe Hewlett Packard modèle 6890 équipé d'un détecteur de type catharomètre et d'une colonne remplie de tamis moléculaire.

Le chromatographe en phase gazeuse est étalonné avec un mélange gazeux de référence gravimétrique de N₂.

Le NO pur à analyser est ensuite injecté dans le chromatographe en phase gazeuse.

La concentration en N₂ dans le NO pur à analyser est calculée à partir des surfaces des pics chromatographiques.

En 2005, le NO gazeux pur (NOpur 0006) a été utilisé pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Les résultats de l'analyse du NO gazeux pur (NO 0006) sont donnés ci-après.

Impureté	Concentration (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
N ₂	97,8	4,9
NO ₂	53	3
N ₂ O	95	5
CO ₂	0,55	0,06
H ₂ O	1,2	0,2

Tableau 1 : Concentrations des impuretés majeures du NO gazeux pur (NOpur 0006)

Ces résultats permettent de déterminer la pureté du NO gazeux pur (NOpur 0006), ainsi que son incertitude élargie élargie, soit :

- Ü Pureté : 0,99975 %
- Ü Incertitude élargie : 0,00001 %

b) Mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0033

La préparation du mélange gazeux à environ 10 µmol/mol a nécessité la préparation d'un mélange gazeux intermédiaire, ce qui a conduit à une fabrication en 2 étapes qui sont les suivantes :

- Ü Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0031 à environ 140 µmol/mol à partir de NO gazeux pur (NOpur 0006) et d'azote pur,
- Ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0031 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0033 à environ 10 µmol/mol.

Cette fabrication en 2 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
29/11/2004	NO/N2 0031 (Mélange intermédiaire)	NO : 136,635 NO ₂ : 0,0073 NOx : 136,635	NO : 0,092 NO ₂ : 0,00043 NOx : 0,092
26/01/2005	NO/N2 0033	NO : 11,653 NO ₂ : 0,00062 NOx : 11,653	NO : 0,024 NO ₂ : 0,00004 NOx : 0,024

Tableau 2 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote NO/N2 0033

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0033 a dû être ensuite validée.

Ceci a été réalisé par comparaison à un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé ultérieurement : dans le cas présent, le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0033 a été comparé au mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0023 en utilisant un analyseur 42C (TEI) dont le principe est basé sur la technique de la chimiluminescence.

Valeurs gravimétriques ($\mu\text{mol/mol}$)		Valeurs analytiques ($\mu\text{mol/mol}$)		$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
11,653	0,024	11,623	0,022	Oui

Tableau 3 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0033

Les résultats montraient que la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0033 pouvait être validée. Toutefois, les résultats ont mis en évidence une concentration importante de NO (60-70 nmol/mol), ce qui montrait une évolution de la composition du mélange gazeux au cours du temps (transformation du NO en NO₂).

Par conséquent, il a été décidé que le mélange gazeux NO/N2 0033 ne pouvait pas être utilisé pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air et qu'il était nécessaire de préparer un nouveau mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$.

c) Mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0034

Le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0034 à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ a été préparé à partir du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0031 à environ 140 $\mu\text{mol/mol}$ (cf. ci-dessus).

Cette fabrication en 2 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
29/11/2004	NO/N2 0031 (Mélange intermédiaire)	NO : 136,635 NO ₂ : 0,0073 NOx : 136,635	NO : 0,092 NO ₂ : 0,00043 NOx : 0,092
07/02/2005	NO/N2 0034	NO : 11,447 NO ₂ : 0,00061 NOx : 11,447	NO : 0,023 NO ₂ : 0,00004 NOx : 0,023

Tableau 4 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote NO/N2 0034

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0034 a dû être ensuite validée.

Ceci a été réalisé en comparant les mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0034 et NO/N2 0028 par l'intermédiaire d'un analyseur 42C (TEI) dont le principe est basé sur la technique de la chimiluminescence.

Valeurs gravimétriques ($\mu\text{mol/mol}$)		Valeurs analytiques ($\mu\text{mol/mol}$)		$\frac{ C_{Gravi} - C_{Analy} }{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
11,447	0,023	11,472	0,020	Oui

Tableau 5 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0034

Les résultats montraient que la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0034 pouvait être validée et donc que ce mélange gazeux pouvait être ensuite utilisé pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

2.2.5.2. Composé CO

Deux mélanges gazeux de référence gravimétriques de CO dans l'azote à environ 400 $\mu\text{mol/mol}$ (CO/N2 0035 et CO/N2 0038) ont été préparés.

Les mélanges gazeux de référence gravimétriques CO/N2 0035 et CO/N2 0038 à environ 400 $\mu\text{mol/mol}$ ont été préparés directement à partir de CO gazeux pur et d'azote pur.

La pureté du CO pur (COpur 0008) est donnée à 99,9985 % par le fabricant de gaz Air Liquide.

Il est à noter que les concentrations fournies par Air Liquide pour chaque impureté sont très faibles : par conséquent, ceci ne nécessite pas que le LNE dose ces impuretés de façon plus précise.

a) Mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0035

Le mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0035 à environ 400 µmol/mol a été préparé directement à partir de CO gazeux pur (COpur 0008) et d'azote pur.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
21/06/2005	CO/N2 0035	455,1	1,7

Tableau 6 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de CO dans l'azote CO/N2 0035

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0035 a dû être ensuite validée.

Ceci a été réalisé en comparant les mélanges gazeux de référence gravimétriques CO/N2 0035 et CO/N2 0019 par l'intermédiaire d'un analyseur 48C (TEI) dont le principe est basé sur la technique d'absorption Infra-Rouge.

Valeurs gravimétriques (µmol/mol)		Valeurs analytiques (µmol/mol)		$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
455,1	1,7	460,5	1,5	Non

Tableau 7 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0035

Les résultats montraient que le mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0035 ne pouvait pas être validé, ce qui a nécessité la préparation d'un nouveau mélange gazeux de référence gravimétrique.

b) Mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0038

Suite aux essais précédents, un nouveau mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0038 à environ 400 µmol/mol a donc été préparé directement à partir de CO gazeux pur (COpur 0008) et d'azote pur.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
11/10/2005	CO/N2 0038	490,07	0,53

Tableau 8 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de CO dans l'azote CO/N2 0038

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0038 a dû être ensuite validée.

Ceci a été réalisé en comparant les mélanges gazeux de référence gravimétriques CO/N2 0038 et CO/N2 0019 par l'intermédiaire d'un analyseur 48C (TEI) dont le principe est basé sur la technique d'absorption Infra-Rouge.

Valeurs gravimétriques ($\mu\text{mol/mol}$)		Valeurs analytiques ($\mu\text{mol/mol}$)		$\frac{C_{\text{Gravi}} - C_{\text{Analy}}}{\sqrt{u^2(C_{\text{Gravi}}) + u^2(C_{\text{Analy}})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
490,07	0,53	489,6	4,9	

Tableau 9 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0038

Les résultats montraient que la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N2 0038 pouvait être validée et donc que ce mélange gazeux pouvait être ensuite utilisé pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

2.2.5.3. Composé C_6H_6

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de C_6H_6 dans l'azote à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$ (Ben/N2 0014) a nécessité la préparation de deux mélanges gazeux intermédiaires, ce qui conduit à une fabrication en 3 étapes qui sont les suivantes :

- ü Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0009 à environ 90 $\mu\text{mol/mol}$ à partir de C_6H_6 liquide pur et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0009 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0010 à environ 15 $\mu\text{mol/mol}$,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0010 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0014 à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$.

Cette fabrication en 3 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
04/11/2003	Ben/N2 0009 (Mélange intermédiaire)	86,284	0,047
06/11/2003	Ben/N2 0010 (Mélange intermédiaire)	15,4662	0,0098
09/02/2005	Ben/N2 0014	2,2270	0,0045

Tableau 10 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de benzène dans l'azote Ben/N2 0014

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0014 a dû être ensuite validée.

Ceci a été réalisé en comparant les mélanges gazeux de référence gravimétriques Ben/N2 0014 et Ben/N2 0012 par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID.

Valeurs gravimétriques ($\mu\text{mol/mol}$)		Valeurs analytiques ($\mu\text{mol/mol}$)		$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
2,227	0,0045	2,213	0,0024	Oui

Tableau 11 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0014

Les résultats montraient que la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0014 pouvait être validée et donc que ce mélange gazeux pouvait être ensuite utilisé pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

2.2.5.4. Composé Toluène

Deux mélanges gazeux de référence gravimétriques de toluène dans l'azote à environ $2 \mu\text{mol/mol}$ (Tol/N2 0004 et Tol/N2 0006) ont été préparés.

a) Mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0004

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène dans l'azote à environ $2 \mu\text{mol/mol}$ (Tol/N2 0004) a nécessité la préparation d'un mélange gazeux intermédiaire, ce qui conduit à une fabrication en 2 étapes qui sont les suivantes :

- ü Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0003 à environ $45 \mu\text{mol/mol}$ à partir de toluène liquide pur et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0003 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0004 à environ $2 \mu\text{mol/mol}$.

Cette fabrication en 2 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
17/08/2005	Tol/N2 0003 (Mélange intermédiaire)	43,694	0,088
19/08/2005	Tol/N2 0004	2,2372	0,0046

Tableau 12 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène dans l'azote Tol/N2 0004

b) Mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0006

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène dans l'azote à environ 2 µmol/mol (Tol/N2 0006) a nécessité la préparation d'un mélange gazeux intermédiaire, ce qui conduit à une fabrication en 2 étapes qui sont les suivantes :

- ü Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0005 à environ 45 µmol/mol à partir de toluène liquide pur et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0005 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0006 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication en 2 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
22/09/2005	Tol/N2 0005 (Mélange intermédiaire)	46,065	0,093
26/09/2005	Tol/N2 0006	2,7778	0,0057

Tableau 13 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène dans l'azote Tol/N2 0006

c) Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0004 et Tol/N2 0006

Les préparations des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0004 et Tol/N2 0006 ont dû être ensuite validées.

Ceci a été réalisé en comparant les mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0004 et Tol/N2 0006 entre eux par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID.

Lorsque le mélange gazeux Tol/N2 0004 est considéré comme l'étalon de référence, on obtient les résultats suivants pour le mélange gazeux Tol/N2 0006.

Valeurs gravimétriques (µmol/mol)		Valeurs analytiques (µmol/mol)		$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
2,7778	0,0057	2,7736	0,0022	Oui

Tableau 14 : Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0004 et Tol/N2 0006

Ces essais permettaient de valider la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0004 et Tol/N2 0006, qui pouvaient être ensuite utilisés pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

NB : Des essais avaient été menés par ailleurs pour comparer le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0004 et un mélange gazeux de référence gravimétrique contenant du benzène, du toluène et de l'o-xylène (BTX 0001) préparé plusieurs années auparavant pour une comparaison internationale. Ces essais conduisaient à un écart de 0,6 % entre les concentrations gravimétrique et analytique pour le mélange gazeux Tol/N2 0004, lorsque le mélange gazeux BTX 0001 était considéré comme étalon de référence. Ces résultats montraient donc également que la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0004 pouvait être validée.

2.2.6. Conclusion

Pour pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude n°2 (Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage), le LNE a préparé 12 mélanges gazeux de référence gravimétriques qui sont répertoriés dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)	Commentaires
29/11/2004	NO/N2 0031	NO : 136,635 NO ₂ : 0,0073 NOx : 136,635	NO : 0,092 NO ₂ : 0,00043 NOx : 0,092	Mélange intermédiaire
26/01/2005	NO/N2 0033	NO : 11,653 NO ₂ : 0,00062 NOx : 11,653	NO : 0,024 NO ₂ : 0,00004 NOx : 0,024	Non validé
07/02/2005	NO/N2 0034	NO : 11,447 NO ₂ : 0,00061 NOx : 11,447	NO : 0,023 NO ₂ : 0,00004 NOx : 0,023	Validé
21/06/2005	CO/N2 0035	455,1	1,7	Non validé
11/10/2005	CO/N2 0038	490,07	0,53	Validé
04/11/2003	Ben/N2 0009	86,284	0,047	Mélange intermédiaire
06/11/2003	Ben/N2 0010	15,4662	0,0098	Mélange intermédiaire
09/02/2005	Ben/N2 0014	2,2270	0,0045	Validé
17/08/2005	Tol/N2 0003	43,694	0,088	Mélange intermédiaire
19/08/2005	Tol/N2 0004	2,2372	0,0046	Validé
22/09/2005	Tol/N2 0005	46,065	0,093	Mélange intermédiaire
26/09/2005	Tol/N2 0006	2,7778	0,0057	Validé

Tableau 15 : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude n°2

2.3. PESEE MENSUELLE DES TUBES A PERMEATION SO₂, NO₂ ET DE BTX

Les étalons de référence nationaux développés par le LNE dans le cadre du LCSQA pour le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont des tubes à perméation : leur principe de fonctionnement est basé sur la méthode de perméation en phase gazeuse.

Des tubes à perméation de BTX peuvent être également utilisés pour valider la préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques de BTX qui sont ensuite mis en oeuvre comme étalons de référence lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des réseaux de mesure.

Ces tubes à perméation de SO₂, de NO₂ et de BTX sont stockés soit dans un bain d'eau régulé à 30°C, soit dans un four thermostaté à 30°C et sont constamment balayés par de l'azote.

Chaque mois, ces tubes à perméation sont sortis du bain d'eau et du four et sont pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs débits de perméation.

Actuellement, le LNE dispose de 5 bancs de perméation :

- Û Banc n°2 qui est constitué d'un bain d'eau avec 3 puits distincts contenant chacun un tube à perméation (SO₂, toluène et benzène),
- Û Banc n°3 qui est un four thermostaté (Kintek) avec 1 puits contenant un tube à perméation SO₂,
- Û Banc n°4 qui est un four thermostaté (Kintek) avec 1 puits contenant un tube à perméation NO₂,
- Û Banc n°5 qui est un four thermostaté (Kintek) avec 1 puits contenant un tube à perméation SO₂,
- Û Banc n°6 qui est un four thermostaté (Kintek) avec 1 puits contenant un tube à perméation NO₂.

En 2005, ces tubes à perméation ont été pesés chaque mois pour déterminer leur débit de perméation.

Le débit de perméation est ensuite calculé à partir des masses mesurées et du temps écoulé entre deux pesées.

NB : Il est à noter que le LNE dispose également de 2 tubes à perméation de SO₂ et de NO₂ placés chacun dans un système appelé « Balance à suspension électromagnétique ». Ces tubes ne sont pas pesés tous les mois, puisque l'avantage de ces systèmes est de pouvoir peser ces tubes à perméation en continu.

2.4. ETALONNAGE DES MATERIELS MIS EN ŒUVRE

Dans le cadre du maintien des étalons de référence et conformément à notre accréditation COFRAC, les procédures techniques prévoient l'étalonnage de certains matériels selon une périodicité déterminée.

Quelques exemples sont donnés ci-après :

- Û Etalonnage annuel des débitmètres Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des réseaux de mesure,
- Û Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- Û Etalonnage annuel des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- Û Etalonnage annuel du capteur mesurant la pression, la température et l'humidité environnante,
- Û Détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NOx tous les 6 mois...

3. AMELIORATION DES PROCEDURES TECHNIQUES

3.1. OBJECTIF

Les étalonnages réalisés pour les différents polluants ont mis en évidence principalement ces 2 dernières années un certain nombre de dysfonctionnements. Une analyse des causes de ces dysfonctionnements a conduit le LNE à renforcer ses procédures et à mettre en œuvre des axes d'amélioration qui devraient permettre de diminuer les anomalies rencontrées ces 2 dernières années.

Par conséquent, cette étude a pour objectif de faire un point sur les différentes procédures mises en œuvre pour garantir la qualité de ses étalons de référence, à savoir :

- Û La vérification hebdomadaire du débit des tubes à perméation de SO₂,
- Û La vérification périodique des bouteilles d'air de zéro et d'azote,
- Û La vérification mensuelle de l'air comprimé épuré utilisé lors de l'étalonnage des générateurs d'ozone,
- Û La mise en place d'une cartouche d'épuration pour les étalonnages de CO.

Par ailleurs, pour faire face à l'ensemble des activités de raccordement des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, un nouvel opérateur a été habilité pour effectuer l'ensemble des étalonnages à réaliser dans le cadre du LCSQA.

Par conséquent, deux personnes sont à présent habilitées au LNE pour les étalonnages à réaliser dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

3.2. VERIFICATION HEBDOMADAIRE DES TUBES A PERMEATION SO₂

Le LNE a mis en place une procédure réalisée de façon hebdomadaire pour s'assurer de la cohérence de ses étalons de référence SO₂.

3.2.1. Contexte

L'étalon de référence pour le SO₂ est un mélange gazeux de référence généré de façon dynamique par le biais d'un tube à perméation : cet étalon est mis en œuvre pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure.

En 2004, de nombreux problèmes sont survenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2 (Cf. Etude n°1 de 2004 « Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage »).

Après analyse des problèmes rencontrés, il a été décidé de mettre en place une procédure de vérification hebdomadaire du débit des tubes à perméation dans le but de valider le tube à perméation que l'on souhaite ensuite utiliser pour réaliser les étalonnages de mélanges gazeux de SO₂.

Cette procédure consiste à comparer un mélange gazeux généré avec un tube à perméation avec un autre mélange gazeux de référence.

Pour l'instant, la comparaison est effectuée avec un mélange gazeux de référence généré avec un autre tube à perméation.

NB : Dans le futur, cette comparaison pourrait être également effectuée avec un mélange gazeux de référence gravimétrique de SO₂ dans l'air zéro dilué de façon dynamique (cf. paragraphe 4.2.).

3.2.2. Principe

Le mode opératoire est le suivant :

- Réglage de l'analyseur avec un mélange gazeux ayant une concentration de l'ordre de 300 nmol/mol avec un tube à perméation A,
- Génération d'un mélange gazeux ayant une concentration légèrement inférieure à 300 nmol/mol avec un tube à perméation B : lecture de sa concentration et retour à zéro ; cette étape est effectuée 3 fois de suite,
- Vérification du réglage de l'analyseur en générant un mélange gazeux ayant une concentration de l'ordre de celle du mélange gazeux généré avec le tube à perméation B : lecture de sa concentration.

Pour le tube à perméation B, si l'écart entre la concentration mesurée et la concentration théoriquement générée est inférieur à l'incertitude élargie obtenue sur la concentration mesurée, alors on considère le tube à perméation A comme « validé » ; dans le cas contraire, il ne peut pas être utilisé et les causes de l'anomalie doivent être recherchées.

Pour réaliser ces essais, le LNE dispose de 4 tubes à perméation :

- ü Banc n°2 : un tube à perméation (TUB 0006) placé dans un bain d'eau thermostaté à 30°C (Fabrication LNE),
- ü Banc n°3 : un tube à perméation (TUB 0014 remplacé ensuite par TUB 0038) placé dans un four thermostaté à 30°C (Kintek),
- ü Banc n°5 : un tube à perméation (TUB 0034) placé dans un autre four thermostaté à 30°C (Kintek),
- ü Le tube à perméation (TUB 0039) placé dans un système appelé « Balance à suspension électromagnétique ».

3.2.3. Résultats obtenus

Les résultats des essais hebdomadaires de validation des tubes à perméation sont reportés dans le tableau ci-après.

Date de l'essai	Tube à perméation testé	Tube à perméation utilisé lors de l'étalonnage	Concentration théorique du tube testé (en nmol/mol)	Concentration mesurée pour le tube testé (en nmol/mol)	Commentaires
10/01/2005	TUB 0014	TUB 0006	296,3	296,7	TUB 0014 conforme
17/01/2005	TUB 0014	TUB 0039	294,1	296,0	TUB 0014 conforme
24/01/2005	TUB 0006	TUB 0039	295,7	302,0	TUB 0006 Non conforme
25/01/2005	TUB 0006	TUB 0039	293,9	299,0	TUB 0006 Non conforme
26/01/2005	TUB 0006	TUB 0039	295,3	299,0	TUB 0006 Non conforme
25/01/2005	TUB 0006	TUB 0039	296,4	298,0	TUB 0006 conforme
01/02/2005	TUB 0006	TUB 0039	298,8	301,0	TUB 0006 conforme
07/02/2005	TUB 0006	TUB 0039	298,2	304,0	TUB 0006 Non conforme
08/02/2005	TUB 0006	TUB 0039	294,6	300,0	TUB 0006 Non conforme
09/02/2005	TUB 0006	TUB 0039	293,3	295,2	TUB 0039 conforme
14/02/2005	TUB 0006	TUB 0039	294,5	296,0	TUB 0039 conforme
14/02/2005	TUB 0006	TUB 0014	295,9	294,7	TUB 0006 conforme
07/03/2005	TUB 0006	TUB 0014	297,1	295,0	TUB 0006 conforme
14/03/2005	TUB 0006	TUB 0014	297,7	296,0	TUB 0006 conforme
21/03/2005	TUB 0006	TUB 0014	297,9	296,3	TUB 0006 conforme
29/03/2005	TUB 0006	TUB 0014	296,8	296,3	TUB 0006 conforme
04/04/2005	TUB 0006	TUB 0014	296,8	294,7	TUB 0006 conforme
12/04/2005	TUB 0006	TUB 0014	295,9	294,0	TUB 0006 conforme
19/04/2005	TUB 0006	TUB 0014	296,7	296,0	TUB 0006 conforme
02/05/2005	TUB 0006	TUB 0014	297,1	295,3	TUB 0006 conforme
09/05/2005	TUB 0006	TUB 0014	294,6	293,0	TUB 0006 conforme
17/05/2005	TUB 0006	TUB 0014	299,5	301,0	TUB 0006 conforme
23/05/2005	TUB 0006	TUB 0014	296,8	298,0	TUB 0006 conforme
30/05/2005	TUB 0006	TUB 0014	297,1	296,0	TUB 0006 conforme
06/06/2005	TUB 0006	TUB 0014	294,5	295,0	TUB 0006 conforme
13/06/2005	TUB 0006	TUB 0014	295,0	295,0	TUB 0006 conforme
20/06/2005	TUB 0006	TUB 0014	292,6	290,0	TUB 0006 conforme
27/06/2005	TUB 0006	TUB 0039	296,3	298,7	TUB 0006 conforme
04/07/2005	TUB 0006	TUB 0014	294,9	295,7	TUB 0006 conforme
11/07/2005	TUB 0006	TUB 0014	295,0	297,0	TUB 0006 conforme
18/07/2005	TUB 0006	TUB 0014	295,6	299,3	TUB 0006 Non conforme
19/07/2005	TUB 0034	TUB 0006	292,4	292,0	TUB 0034 conforme
26/07/2005	TUB 0006	TUB 0034	286,4	287,0	TUB 0006 conforme
22/08/2005	TUB 0006	TUB 0034	286,4	287,3	TUB 0006 conforme
29/08/2005	TUB 0006	TUB 0034	285,4	286,3	TUB 0006 conforme
05/09/2005	TUB 0006	TUB 0034	284,9	286,0	TUB 0006 conforme
13/09/2005	TUB 0006	TUB 0034	287,2	288,7	TUB 0006 conforme
26/09/2005	TUB 0006	TUB 0034	286,9	287,0	TUB 0006 conforme
03/10/2005	TUB 0006	TUB 0034	286,3	286,0	TUB 0006 conforme
11/10/2005	TUB 0006	TUB 0034	297,9	296,0	TUB 0006 conforme
18/10/2005	TUB 0034	TUB 0039	288,3	289,0	TUB 0034 conforme
07/11/2005	TUB 0034	TUB 0038	221,6	224,0	TUB 0034 Non conforme
09/11/2005	TUB 0034	TUB 0038	221,2	221,7	TUB 0034 conforme
14/11/2005	TUB 0034	TUB 0038	219,4	221,0	TUB 0034 conforme
21/11/2005	TUB 0034	TUB 0038	218,6	220,7	TUB 0034 conforme

Tableau 16 : Résultats des essais hebdomadaires de validation des tubes à perméation

3.2.4. Commentaires

Les tubes à perméation TUB 0006 et TUB 0034 ont été régulièrement comparés avec d'autres tubes à perméation répertoriés dans le paragraphe 3.2.2. pour vérifier leur débit de perméation avant de les utiliser pour réaliser les étalonnages des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2.

En début d'année 2005 (janvier-février), la vérification du tube à perméation TUB 0006 s'est révélée « non conforme » : les dysfonctionnements constatés provenaient d'un problème au niveau du tube à perméation TUB 0039 de la balance à suspension électromagnétique.

Après investigations, il est apparu que ceci résultait d'une part, d'une mauvaise régulation de la température autour du tube à perméation et d'autre part, de fortes fluctuations de la lecture de la masse du tube à perméation.

Par conséquent, il a été décidé de vérifier le tube à perméation TUB 0006 avec le tube à perméation TUB 0014 qui était placé dans un four thermostaté Kintek : la vérification étant conforme, le tube à perméation TUB 0006 pouvait être à nouveau utilisé.

Courant juillet 2005, un nouveau dysfonctionnement avait été constaté, rendant la vérification du tube à perméation TUB 0006 avec le tube à perméation TUB 0014 « non conforme » : celui-ci avait été occasionné par des essais préliminaires lors de l'installation d'un groupe électrogène au laboratoire, rendant le tube à perméation TUB 0014 inutilisable. De plus, les pesées des tubes à perméation réalisées en août 2005 avaient montré que le tube à perméation TUB 0014 était en fin de vie : par conséquent, fin août 2005, le tube à perméation TUB 0014 a été réformé et remplacé par le tube à perméation TUB 0038.

Il a été ensuite décidé de vérifier le tube à perméation TUB 0006 avec le tube à perméation TUB 0034. La vérification s'étant avérée conforme, le tube à perméation TUB 0006 pouvait être utilisé.

En octobre 2005, le thermostat du banc n°2 est tombé en panne, ce qui a provoqué la transformation de l'eau du banc n°2 en glace. De ce fait, le tube à perméation TUB 0006 ne pouvait plus être utilisé.

Par conséquent, le tube à perméation TUB 0034 a été utilisé à la place du tube à perméation TUB 0006, après avoir été comparé au tube à perméation TUB 0039 de la balance à suspension électromagnétique, qui fonctionnait de nouveau correctement après la réalisation d'une maintenance et après avoir vérifié sa stabilité au cours du temps.

Cependant, ayant constaté le 07/11/2005 que le tube à perméation TUB 0039 était en fin de vie, le débit du tube à perméation TUB 0034 a dû être validé avec le tube à perméation TUB 0038.

3.2.5. Conclusion

La mise en place de cette nouvelle procédure de vérification du débit des tubes à perméation avant leur utilisation pour le raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 des niveaux 2 a permis d'améliorer la qualité des étalonnages en SO₂.

3.3. VERIFICATION MENSUELLE DE LA QUALITE DE L'AIR ZERO ET DE L'AZOTE

3.3.1. Vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro en bouteille

Le LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

Comme les spécifications fournies par le fabricant de gaz Air Liquide notamment en CO sont relativement importantes (de l'ordre de 100 nmol/mol), il convient de déterminer précisément les concentrations des impuretés majeures de l'air zéro N57 POL, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau de façon mensuelle.

3.3.1.1. Principe

Un spectre infrarouge de l'air zéro à analyser est réalisé dans un domaine de nombres d'onde compris entre 500 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier.

Ce spectre est ensuite comparé à des spectres de référence des composés CO, CO₂ et H₂O afin de quantifier les concentrations en CO, CO₂ et H₂O dans l'air zéro à analyser.

3.3.1.2. Matériels utilisés

a) Spectromètre Infra-Rouge

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre infra-rouge à transformée de fourrier modèle FTS 175C fabriqué par la société BIO RAD ayant une résolution spectrale de 0,5 cm⁻¹.

Le détecteur est un détecteur MCT (mercure cadmium tellure) refroidi à l'azote liquide allant de 500 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹.

Une purge du spectromètre est réalisée avec de l'air épuré afin d'éliminer toutes traces d'eau et de dioxyde de carbone.

Les domaines spectraux utilisés pour titrer les composés CO, CO₂ et H₂O sont résumés dans le tableau ci-après.

Composé	Nombre d'onde (en cm ⁻¹)	Limite de détection (en nmol/mol)
CO	2040 à 2250	5
CO ₂	2280 à 2400	1
H ₂ O	1300 à 2000	8

Tableau 17 : Domaines spectraux utilisés pour titrer les composés CO, CO₂ et H₂O

b) Cellule à gaz

La cellule à gaz a été fabriquée par la société INFRARED ANALYSIS : elle est en verre borosilicaté et son volume est de 16 litres.

Le trajet optique dans la cellule à gaz est de 96 m.

Le background est effectué sous vide à 10⁻⁶ mbars.

3.3.1.3. Résultats obtenus

Les résultats obtenus au cours de l'année 2005 sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Concentration (en nmol/mol)		
	CO	CO ₂	H ₂ O
03/01/2005	0	0	509
13/04/2005	0	0	257
14/06/2005	0	0	960
05/08/2005	0	0	806
23/09/2005	0	0	979
19/10/2005	0	0	331
15/11/2005	0	0	329

Tableau 18 : Vérification de la qualité de l'air zéro N57 POL en CO, en CO₂ et en H₂O

3.3.1.4. Conclusion

Les résultats obtenus montrent des teneurs nulles en CO et CO₂, et des teneurs en H₂O inférieures à 1 µmol/mol dans l'air zéro N57 POL en bouteille.

3.3.2. Vérification de la qualité de l'azote en bouteille

Le LNE utilise de l'azote en bouteille de pureté 99,9999 % (N60) provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

De même que pour l'air zéro N57 POL en bouteille, la qualité de l'azote N60 en bouteille est vérifiée périodiquement, en mesurant les impuretés majeures, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau.

Le principe et les matériels utilisés sont identiques à ceux décrits dans les paragraphes 3.3.1.1. et 3.3.1.2.

Les résultats obtenus au cours de l'année 2005 sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Concentration en nmol/mol		
	CO	CO ₂	H ₂ O
14/06/2005	0	0	231
23/09/2005	0	0	347
19/10/2005	0	0	115
15/11/2005	0	0	77

Tableau 19 : Vérification de la qualité de l'azote N60 en CO, en CO₂ et en H₂O

Les résultats obtenus montrent des teneurs nulles en CO et CO₂, et des teneurs en H₂O inférieures à 400 nmol/mol dans l'azote N60 en bouteille.

3.3. VERIFICATION DE LA QUALITE DE L'AIR COMPRIME EPURE

Le LNE utilise de l'air zéro comprimé épuré pour alimenter les générateurs d'ozone 49CPS (TEI) des niveaux 2 lors des étalonnages.

Par conséquent, le LNE a mis en place une procédure de vérification de la qualité de l'air zéro comprimé épuré.

Cette procédure consiste à comparer l'air zéro comprimé épuré à de l'air zéro N57 POL (Air Liquide) en utilisant le photomètre de référence NIST de la façon suivante :

- Û Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et dans la voie « Air Zéro »,
- Û Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et de l'air N57 POL dans la voie « Air Zéro »,
- Û Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air N57 POL dans la voie « Ozone » et de l'air comprimé épuré dans la voie « Air Zéro ».

Dans le cas où un écart entre les différentes concentrations, aux incertitudes près, est constaté, le filtre à particules du photomètre NIST et la cartouche de charbon actif sont mis en cause et changés, si nécessaire.

3.4. EPURATION DE L'AIR ZERO LORS DE LA GENERATION DES MELANGES GAZEUX DYNAMIQUES DE CO

En 2004, il avait été prévu que le LNE développe une procédure pour la mesure des concentrations des impuretés de CO dans les gaz zéro.

L'étude n'ayant pas pu être réalisée en 2004, celle-ci a été reportée et effectuée en 2005.

3.4.1. Développement de la méthode

3.4.1.1. Schéma

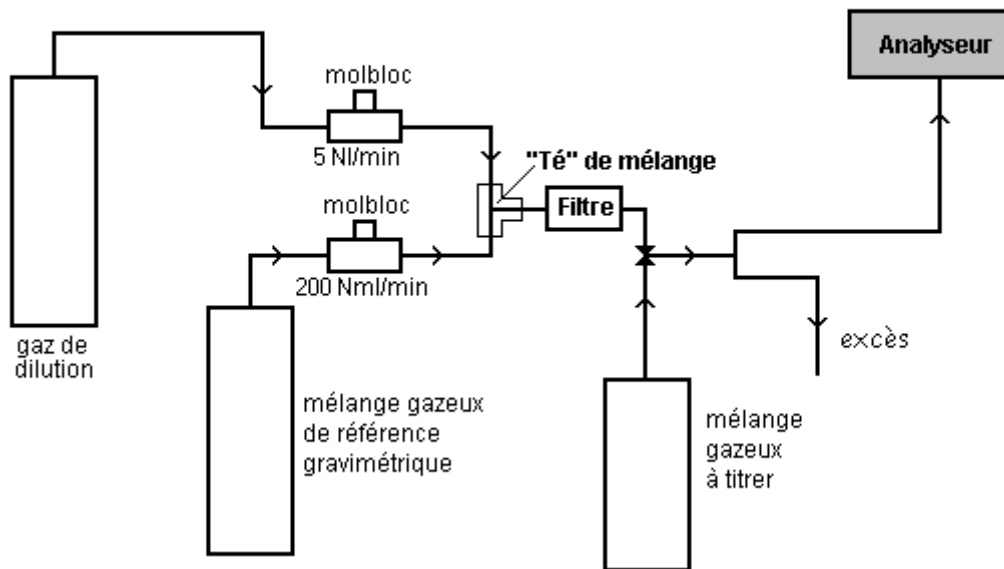


Figure 2 : Schéma du montage pour la mesure des impuretés de CO dans l'air zéro

3.4.1.2. Mode opératoire

Le filtre utilisé pour réaliser les essais est constitué d'un adsorbant vendu par la société LNI qui est placé dans une cartouche achetée à la société TEI.

Les essais ont consisté à :

- ü Générer des mélanges gazeux de CO dans l'air à des faibles concentrations (comprises entre 0 et 200 nmol/mol) par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique CO/air 0005 à $10,097 \pm 0,021 \mu\text{mol/mol}$ avec de l'air zéro N57 POL,
- ü Injecter ces mélanges gazeux dynamiques dans un analyseur 48C (TEI) étalonné au préalable,
- ü Déterminer leur concentration avec et sans le filtre.

3.4.1.3. Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après.

Date	Débit CO/air 0005 (ml/min)	Débit d'air N57 POL (ml/min)	Concentration générée ($\mu\text{mol/mol}$)	Lecture sans filtre ($\mu\text{mol/mol}$)	Lecture avec filtre ($\mu\text{mol/mol}$)
14/06/2005	0,00	2000,0	0,000	0,000	0,000
14/06/2005	41,07	1999,5	0,203	0,203	0,000
14/06/2005	30,71	1999,4	0,153	0,151	0,000
14/06/2005	20,20	1999,3	0,101	0,101	0,003
15/06/2005	14,92	1999,7	0,075	0,075	0,002
15/06/2005	14,61	2938,9	0,050	0,052	0,004
15/06/2005	13,49	4500,50	0,030	0,030	0,004
15/06/2005	9,90	4997,50	0,020	0,022	0,003

Tableau 20 : Développement d'une procédure pour la détermination des concentrations en impuretés de CO dans l'air zéro

3.4.1.4. Conclusion

Les résultats montrent que :

- ü Cette méthode permet de mesurer de très faibles concentrations en CO dans l'air zéro (de l'ordre de 3-4 nmol/mol),
- ü Le filtre utilisé a une très bonne efficacité de filtration.

3.4.2. Application de la méthode à d'autres types d'air zéro en bouteille

La même méthode a été mise en œuvre pour mesurer les concentrations en impuretés de CO dans des « air zéro » de qualité différente et pour vérifier l'efficacité de filtration du filtre décrit ci-dessus.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Echantillon	Lecture sans filtre ($\mu\text{mol/mol}$)	Lecture avec filtre ($\mu\text{mol/mol}$)
16/06/2005	Air zéro N57 POL	0,000	0,000
16/06/2005	Air Alpha1	0,002	0,002
16/06/2005	Air ambiant	0,330	0,000

Tableau 21 : Détermination de la concentration en impuretés de CO dans des « air zéro » de qualité différente (avec et sans filtre)

3.4.3. Modification de la procédure d'étalonnage en CO

Les principales étapes de la procédure d'étalonnage des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2 sont décrites ci-après.

Un mélange gazeux de référence (CO) est généré par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique de CO dans l'azote à environ 400 $\mu\text{mol/mol}$ avec de l'air zéro pour régler un analyseur de CO, basé sur le principe de l'absorption des rayonnements dans le domaine de l'infra-rouge (48C-TEI).

Le mélange gazeux à titrer (étalons de transfert 1-2) est ensuite injecté dans l'analyseur réglé.

La concentration en CO du mélange gazeux à titrer (étalons de transfert 1-2) est égale à la valeur indiquée par l'analyseur.

Dans cette procédure, le mélange gazeux servant à étalonner l'analyseur de CO est obtenu par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique de CO dans l'azote à environ 400 $\mu\text{mol/mol}$ avec de l'air zéro.

Si lors de la génération du mélange gazeux dynamique, du CO était présent même à l'état de traces (10-20 nmol/mol) dans l'air zéro, ceci entraînerait une sous-estimation de la concentration du mélange gazeux à titrer (étalons de transfert 1-2).

Pour pallier ce problème, il a donc été décidé d'épurer l'air zéro avant de l'utiliser pour diluer le mélange gazeux de référence gravimétrique de CO dans l'azote à environ 400 $\mu\text{mol/mol}$.

Cette épuration est effectuée avec le filtre décrit précédemment, puisque les essais ont permis de démontrer son efficacité vis-à-vis du piégeage du composé CO.

Le montage a donc été modifié comme le montre la figure ci-après.

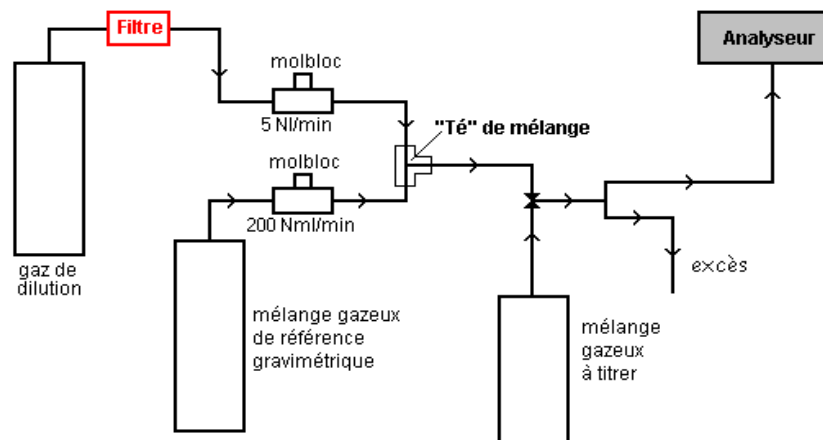


Figure 3 : Modification du montage utilisé dans le cadre des étalonnages des étalons de transfert 1-2

De plus, l'efficacité d'épuration du filtre est vérifiée périodiquement en filtrant de l'air ambiant ou un mélange gazeux de CO à 150 nmol/mol et en vérifiant que la concentration en CO est alors voisine de zéro.

4. DEVELOPPEMENT DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LES COMPOSES SO_2 ET NO_2

4.1. OBJECTIF

L'expérience acquise lors des étalonnages en SO_2 et en NO_2 montre que le débit de certains tubes à perméation décroît au cours du temps.

Par conséquent, pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés, mais également pour disposer de méthodes complémentaires, l'objectif est de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ et de NO₂ ayant une concentration de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol et en NO₂ de l'ordre de 200 nmol/mol.

4.2. PREPARATION ET VALIDATION DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE SO₂ DANS L'AZOTE

4.2.1. Préparation et validation des mélanges gazeux SO₂/N₂ 0012 et SO₂/N₂ 0014

4.2.1.1. Préparation

Deux mélanges gazeux de référence à environ 10 µmol/mol ont été préparés par la méthode gravimétrique décrite dans le paragraphe 2.2.

La préparation de chaque mélange gazeux a nécessité la préparation d'un mélange gazeux intermédiaire, ce qui a conduit à une fabrication en 2 étapes, soit :

- ü Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à environ 100 µmol/mol à partir de SO₂ gazeux pur (SO₂ 0002) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique à environ 100 µmol/mol avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 µmol/mol.

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques est résumée dans les tableaux suivants.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
08/08/2005	SO ₂ /N ₂ 0011 (Mélange intermédiaire)	86,24	0,57
10/08/2005	SO ₂ /N ₂ 0012	10,452	0,070

Tableau 22 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO₂ dans l'azote SO₂/N₂ 0012

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
24/08/2005	SO ₂ /N ₂ 0013 (Mélange intermédiaire)	122,93	0,34
25/08/2005	SO ₂ /N ₂ 0014	10,522	0,030

Tableau 23 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO₂ dans l'azote SO₂/N₂ 0014

4.2.1.2. Validation

- a) Comparaison directe des 2 mélanges gazeux SO₂/N₂ 0012 et SO₂/N₂ 0014

Pour pouvoir valider la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques SO₂/N₂ 0012 et SO₂/N₂ 0014, les 2 mélanges gazeux ont été comparés entre eux en utilisant un analyseur 43C (TEI) dont le principe est basé sur la technique de la fluorescence UV.

L'étalonnage de l'analyseur a été réalisé avec le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0012 et la concentration analytique du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0014 a été déterminée.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Etalonnage avec le mélange gazeux SO ₂ /N ₂ 0012	Mélange gazeux SO ₂ /N ₂ 0014				$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
	Valeurs gravimétriques (μmol/mol)		Valeurs analytiques (μmol/mol)		
	Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
	10,522	0,030	10,260	0,076	

Tableau 24 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0014 (par comparaison avec le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0012) le 02/09/2005

Les résultats montraient un écart de 2,5 % entre les concentrations gravimétrique et analytique pour les 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques SO₂/N₂ 0012 et SO₂/N₂ 0014 : par conséquent, la préparation de ces mélanges gazeux ne pouvait pas être validée.

- b) Détermination de la concentration analytique en utilisant la perméation

L'étalonnage de l'analyseur 43C (TEI) a été réalisé avec un mélange gazeux dynamique ayant une concentration de l'ordre de 300 nmol/mol généré à partir d'un tube à perméation.

Puis, le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0012 a été dilué pour obtenir également un mélange gazeux de l'ordre de 300 nmol/mol et sa concentration a été mesurée.

Connaissant les débits de dilution et la concentration mesurée, la concentration analytique du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0012 a pu être calculée.

Les mêmes essais ont été réalisés pour le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0014.

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-après.

Etalonnage avec le tube à perméation TUB 0006	Mélange gazeux SO ₂ /N ₂ 0012		Ecart relatif absolu (en %)
	Concentration gravimétrique ($\mu\text{mol/mol}$)	Concentration analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	
		10,452	10,313

Tableau 25 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0012 (par comparaison avec un tube à perméation) le 02/09/2005 le 07/09/2005

Etalonnage avec le tube à perméation TUB 0006	Mélange gazeux SO ₂ /N ₂ 0014		Ecart relatif absolu (en %)
	Concentration gravimétrique ($\mu\text{mol/mol}$)	Concentration analytique ($\mu\text{mol/mol}$)	
		10,522	10,253

Tableau 26 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0014 (par comparaison avec un tube à perméation) le 06/09/2005

On constatait des écarts importants entre la concentration analytique et la concentration gravimétrique pour les deux mélanges gazeux SO₂/N₂ 0012 et SO₂/N₂ 0014.

Par conséquent, ces essais confirmaient que la préparation de ces mélanges gazeux ne pouvait pas être validée et qu'un nouveau mélange gazeux de SO₂ dans l'azote devait être préparé.

4.2.2. Préparation et validation du mélange gazeux SO₂/N₂ 0016

4.2.2.1. Préparation

Un mélange gazeux de référence à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ a été à nouveau préparé par la méthode gravimétrique décrite dans le paragraphe 2.2., mais en apportant les modifications suivantes :

- ü Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0015 à environ 100 $\mu\text{mol/mol}$ à partir de SO₂ gazeux pur (SO₂ 0002) et d'azote pur,
 - Remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique et des tuyauteries avec du SO₂ gazeux pur pendant au moins une heure de façon à effectuer une passivation de l'ensemble de la rampe gravimétrique,
 - Mise sous vide de la rampe gravimétrique,
 - Injection directe du SO₂ gazeux pur dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique, sans passer par un réservoir.

- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0015 à environ 100 µmol/mol avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016 à 10 µmol/mol.
 - Remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique et des tuyauteries avec le mélange gazeux SO₂/N₂ 0015 pendant au moins une heure de façon à effectuer une passivation de l'ensemble de la rampe gravimétrique,
 - Mise sous vide de la rampe gravimétrique,
 - Injection du mélange gazeux SO₂/N₂ 0015 dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique en passant par un réservoir.

La concentration gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016, ainsi que son incertitude élargie sont reportées dans le tableau suivant.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
08/09/2005	SO ₂ /N ₂ 0015 (Mélange intermédiaire)	15198,1	5,9
13/09/2005	SO ₂ /N ₂ 0016	11,795	0,026

Tableau 27 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO₂ dans l'azote SO₂/N₂ 0016

4.2.2.2. Validation

La validation de la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016 a été réalisée en utilisant la méthode de perméation.

L'étalonnage de l'analyseur 43C (TEI) a été réalisé avec un mélange gazeux dynamique ayant une concentration de l'ordre de 300 nmol/mol généré à partir d'un tube à perméation.

Puis, le mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016 a été dilué pour obtenir également un mélange gazeux de l'ordre de 300 nmol/mol et sa concentration a été mesurée.

Connaissant les débits de dilution et la concentration mesurée, la concentration analytique du mélange gazeux de référence gravimétrique SO₂/N₂ 0016 a pu être calculée.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Mélange gazeux SO2/N2 0016						$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}}$
Valeurs gravimétriques (µmol/mol)			Valeurs analytiques (µmol/mol)			
Date	Concentration	Incertitude élargie	Date	Concentration	Incertitude élargie	
13/09/2005	11,795	0,026	21/09/2005	11,723	0,13	Oui

Tableau 28 : Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique SO2/N2 0016 (par comparaison avec un tube à perméation)

Aux incertitudes près, les résultats montraient que la concentration analytique et la concentration gravimétrique n'étaient pas significativement différentes pour le mélange gazeux SO2/N2 0016.

Par conséquent, la préparation de ce mélange gazeux de référence gravimétrique SO2/N2 0016 pouvait être validée.

4.2.3. Conclusion

Les essais réalisés ont permis de développer une procédure de fabrication et de validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ dans l'azote.

Toutefois, la validation complète de la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO₂ implique une évaluation de la stabilité de sa concentration au cours du temps : ceci est actuellement effectué en étalonnant régulièrement le mélange gazeux de référence gravimétrique SO2/N2 0016.

En effet, ce mélange gazeux a de nouveau été titré le 24/11/2005. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Mélange gazeux SO2/N2 0016						$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}}$
Valeurs gravimétriques (µmol/mol)			Valeurs analytiques (µmol/mol)			
Date	Concentration	Incertitude élargie	Date	Concentration	Incertitude élargie	
13/09/2005	11,795	0,026	24/11/2005	11,673	0,13	Oui

Tableau 29 : Evaluation de la stabilité du mélange gazeux de référence gravimétrique SO2/N2 0016 au cours du temps (par comparaison avec un tube à perméation)

Cette première mesure montre que, pour l'instant, le mélange gazeux de référence gravimétrique SO2/N2 0016 est stable dans le temps.

Toutefois, d'autres mesures ont été effectuées par la suite qui tendent à montrer une diminution de la concentration en SO₂ au cours du temps.

Par conséquent, pour pouvoir statuer de façon précise sur la stabilité du mélange gazeux de référence gravimétrique SO2/N2 0016 dans le temps, il sera nécessaire de poursuivre au cours de l'année 2006 ces essais qui consisteront à étalonner régulièrement les mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂.

4.3. PREPARATION ET VALIDATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES DE NO₂ DANS L'AIR

4.3.1. Préparation

Quatre mélanges gazeux de référence à environ 10 µmol/mol ont été préparés par la méthode gravimétrique décrite dans le paragraphe 2.2.

La préparation de chaque mélange gazeux a nécessité la préparation d'un mélange gazeux intermédiaire, ce qui a conduit à une fabrication en 2 étapes, soit :

- ü Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote à partir de NO gazeux pur (NO 0006) et d'air zéro,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique ci-dessus avec de l'air zéro pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 µmol/mol.

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques est résumée dans les tableaux suivants.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
29/11/2004	NO/N2 0031 (Mélange intermédiaire)	NO : 136,635 NO ₂ : 0,0073 NO _x : 136,635	NO : 0,092 NO ₂ : 0,00043 NO _x : 0,092
29/08/2005	NO2/Air 0009	10,116	0,055

Tableau 30 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO₂ dans l'air NO2/Air 0009

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
29/11/2004	NO/N2 0031 (Mélange intermédiaire)	NO : 136,635 NO ₂ : 0,0073 NO _x : 136,635	NO : 0,092 NO ₂ : 0,00043 NO _x : 0,092
31/08/2005	NO2/Air 0010	9,26	0,13

Tableau 31 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO₂ dans l'air NO2/Air 0010

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
25/11/2004	NO/N2 0030 (Mélange intermédiaire)	NO : 38298,3 NO ₂ : 2,03 NOx : 38298,3	NO : 7,1 NO ₂ : 0,12 NOx : 7,1
02/09/2005	NO2/Air 0011	13,81	0,28

Tableau 32 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO₂ dans l'air NO2/Air 0011

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$)	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$)
25/11/2004	NO/N2 0030 (Mélange intermédiaire)	NO : 38298,3 NO ₂ : 2,03 NOx : 38298,3	NO : 7,1 NO ₂ : 0,12 NOx : 7,1
06/09/2005	NO2/Air 0012	12,06	0,14

Tableau 33 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO₂ dans l'air NO2/Air 0012

4.3.2. Validation

Un mélange gazeux de référence à 1178 $\mu\text{mol/mol}$ (NO2/Air 0008) avait été préparé en juin 2004 par le LNE en mettant en œuvre la méthode gravimétrique.

Ce mélange gazeux avait été ensuite comparé avec un mélange gazeux du NIST, ce qui avait permis de le valider.

De plus, ce mélange gazeux est utilisé régulièrement lors d'étalonnage de mélanges gazeux et les résultats des essais montrent que la concentration de ce mélange gazeux est stable dans le temps.

Ce mélange gazeux de référence gravimétrique à 1178 $\mu\text{mol/mol}$ a donc été utilisé comme étalon de référence pour valider la préparation des 4 mélanges gazeux de référence gravimétriques en utilisant le spectrophotomètre FTS 175C (BIO RAD).

Les essais ont consisté à :

- ü Générer un mélange gazeux dynamique à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique à 1178 $\mu\text{mol/mol}$,
- ü Déterminer le spectre Infra-Rouge de ce mélange gazeux dynamique,
- ü Injecter chaque mélange gazeux de NO₂ préparé,
- ü Déterminer le spectre de chaque mélange gazeux de NO₂ préparé.

La concentration analytique de chaque mélange gazeux de NO₂ préparé est déterminée en comparant le spectre du mélange gazeux de NO₂ préparé et celui du mélange gazeux dynamique à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$ généré par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique à 1178 $\mu\text{mol/mol}$.

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-après.

Référence du mélange gazeux	Valeurs gravimétriques (µmol/mol)			Valeurs analytiques (µmol/mol)			$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
	Date	Concentration	Incertitude élargie	Date	Concentration	Incertitude élargie	
NO2/Air 0009	29/08/2005	10,116	0,055	30/09/2005	10,09	0,20	Oui
NO2/Air 0010	31/08/2005	9,26	0,13	30/09/2005	1,15	0,20	Non
NO2/Air 0011	02/09/2005	13,81	0,28	30/09/2005	12,85	0,25	Non
NO2/Air 0012	06/09/2005	12,06	0,14	30/09/2005	11,88	0,24	Oui

Tableau 34 : Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO2/Air 0009, NO2/Air 0010, NO2/Air 0011 et NO2/Air 0012 (par comparaison avec le mélange gazeux de référence gravimétrique NO2/Air 0008 traçable au NIST)

Aux incertitudes près, les résultats montraient que la concentration analytique et la concentration gravimétrique :

- ü N'étaient pas significativement différentes pour les mélanges gazeux NO2/Air 0009 et NO2/Air 0012,
- ü Etaient significativement différentes pour les mélanges gazeux NO2/Air 0010 et NO2/Air 0011.

Par conséquent, la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO2/Air 0009 et NO2/Air 0012 pouvait être validée. Par contre, la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO2/Air 0010 et NO2/Air 0011 ne pouvait pas être validée : ceci peut s'expliquer par un problème lors de la passivation des parois internes des bouteilles de gaz, par une entrée incontrôlée d'oxygène...

Les mélanges gazeux de référence gravimétriques NO2/Air 0010 et NO2/Air 0011 ont donc été réformés, tandis que les mélanges gazeux de référence gravimétriques NO2/Air 0009 et NO2/Air 0012 ont été mis en service.

4.3.3. Conclusion

Les essais réalisés montrent que la fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ n'est pas simple. En effet, sur 4 mélanges gazeux préparés, seulement deux mélanges gazeux préparés en suivant pour chacun une procédure différente ont pu être validés. Par conséquent, la procédure mise en œuvre pour la fabrication et la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂ devra être optimisée ultérieurement.

Des essais effectués par la suite tendent à montrer une certaine stabilité de la concentration en NO₂ au cours du temps.

Toutefois, pour pouvoir statuer de façon précise sur la stabilité des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO2/Air 0009 et NO2/Air 0012 dans le temps, il sera nécessaire de poursuivre au cours de l'année 2006 ces essais qui consisteront à étalonner régulièrement les mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO₂.

5. ANNEXE

Thème I : Assurance qualité

Programme permanent

MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE

1. OBJECTIF

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et COV (benzène, toluène, xylènes) afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

2. ETALONS DE REFERENCE SO2 ET NO2

2.1. TRAVAUX EN COURS

L'expérience acquise lors des étalonnages en SO₂ montrait que le débit de perméation des tubes pouvait s'avérer parfois instable au cours du temps, ce qui pouvait avoir une influence non négligeable sur les résultats d'étalonnage des mélanges gazeux à titrer.

Par conséquent, pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés et également pour disposer de méthodes complémentaires, il a été décidé de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO₂ de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux ayant une concentration en SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol.

Ces mélanges gazeux de référence sont préparés au LNE par la méthode gravimétrique.

2.2. TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

Les travaux proposés en 2005 consisteront donc à :

- ü Poursuivre la fabrication de mélanges gazeux de SO₂ et de NO₂ à 10 µmol/mol par la méthode gravimétrique (déjà utilisée dans le cas du NO, du CO et du benzène),
- ü Comparer les étalons de référence SO₂ et NO₂ générés par perméation et les étalons de référence générés par dilution dynamique de mélanges gazeux de SO₂ et de NO₂ à 10 µmol/mol préparés par la méthode gravimétrique.

3. AMELIORATION DES PROCEDURES D'ETALONNAGE

Les étalonnages réalisés pour les différents polluants ont mis en évidence principalement ces 2 dernières années un certain nombre de dysfonctionnements.

Une analyse des causes de ces dysfonctionnements conduit le LNE à proposer un certain nombre de voies d'amélioration qui devraient permettre de diminuer les anomalies rencontrées ces 2 dernières années :

- Û Mise en place des méthodes analytiques redondantes (perméation, dilution de mélanges gravimétriques haute concentration...) pour les étalons de référence,
- Û Mise en place de nouveaux matériels,
- Û Modification des procédures techniques.

Par ailleurs, pour faire face à l'ensemble des activités de raccordement des réseaux de surveillance de la qualité de l'air (Fiches 2 et 4), il est proposé de renforcer les moyens humains en formant un nouvel opérateur.

De cette façon, deux opérateurs seront habilités pour effectuer l'ensemble des étalonnages à réaliser dans le cadre du LCSQA.

4. MISE EN ŒUVRE DE LA PROCEDURE DE RACCORDEMENT DU TOLUENE ET DE L'O-XYLENE

Les réseaux de surveillance de la qualité de l'air utilisent des mélanges gazeux contenant entre autres, du benzène, du toluène et de l'o-xylène pour étalonner leurs chromatographes en phase gazeuse.

Jusqu'en 2004, le LNE étalonnait ces mélanges gazeux seulement en benzène, ne disposant pas du matériel nécessaire pour réaliser l'étalonnage en toluène et en o-xylène.

Toutefois, en 2004, le LNE a anticipé en écrivant une procédure technique décrivant les différentes étapes théoriques d'étalonnage qui pourraient être mises en œuvre pour étalonner les mélanges gazeux en toluène et en o-xylène.

Ayant été doté en 2005 d'une subvention d'équipement pour l'achat du matériel d'étalonnage (Débitmètres de précision Molbloc), le LNE pourra mettre en œuvre la procédure technique moyennant certaines optimisations : ceci nécessitera probablement la réactualisation de la procédure technique, le développement d'un fond de calcul d'étalonnage et d'un fond de calcul d'incertitude, ainsi que la rédaction d'un fond de rapport.

5. COLLABORATION

- Û MEDD, ADEME
- Û Fabricants

6. DUREE DES TRAVAUX

Ceci s'inscrit dans une activité permanente de veille et d'amélioration des étalons de référence.

7. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- ü Christophe Sutour (coordinateur)
- ü Ana Surget, Jean-Pierre Kosinski, Jérôme Couette