



Maintien de la chaîne nationale de traçabilité métrologique mise en œuvre pour la surveillance de la qualité de l'air

Décembre 2022

Groupement d'intérêt scientifique



Travaux réalisés par le LNE



dans le cadre du

Laboratoire Central de  
Surveillance de la Qualité de l'Air

**MAINTIEN DE LA CHAÎNE NATIONALE DE TRAÇABILITÉ  
MÉTROLOGIQUE MISE EN ŒUVRE POUR LA SURVEILLANCE  
DE LA QUALITÉ DE L'AIR**

---

Fabien Mary (LNE)

*Approbation : Tatiana Macé (LNE), le 18 avril 2023*

*Liste des personnes ayant participé à l'étude : Fabrice Marioni, Christophe Sutour, Thomas Venault, Fabien Perez*



## LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

---

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est un groupement d'intérêt scientifique constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches en appui au ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air). Ils 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 au ministère et 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.



## TABLE DES MATIERES

---

<b>RESUME</b> .....	<b>4</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>5</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>6</b>
<b>2. OBJECTIFS</b> .....	<b>8</b>
<b>3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2022</b>	
3.1 Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2.....	9
3.2 Bilan des raccordements BTEX réalisés en 2022 .....	9
3.3 Vérification de l'air zéro des AASQA.....	10
3.4 Raccordements réalisés pour le LCSQA-INERIS et le LCSQA-IMT Nord Europe .....	10
3.5 Raccordements d'ATMO Réunion .....	11
3.6 Raccordements de Hawa Mayotte .....	12
3.5 Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2022 par le LCSQA-LNE .....	12
<b>4. RETOUR D'EXPERIENCE SUR LA CAMPAGNE DE QUANTIFICATION DES IMPURETES DE NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO DANS L'AIR ZERO EN BOUTEILLE UTILISE PAR LES AASQA</b> .....	<b>13</b>
4.1 Introduction.....	13
4.2 Objectif .....	13
4.3 Description de la méthode de mesure .....	13
4.3.1 Principe de la méthode.....	13
4.3.2 Modifications apportées en 2022.....	14
4.4 Résultats obtenus lors de la campagne de mesure de mai/juin 2022 .....	17
4.4 Conclusion et perspectives.....	20
<b>5. BILAN DE LA REUNION LCSQA/LNE - NIVEAUX 2 DES 5 ET 7 OCTOBRE 2022..</b>	<b>20</b>
<b>6. ANNEXE 1 : CR DE LA REUNION ENTRE LE LCSQA/LNE ET LES NIVEAUX 2 DES 5 ET 7 OCTOBRE 2022</b> .....	<b>22</b>

## RESUME

Depuis 1996, sous l'impulsion du Ministère chargé de l'Environnement, un dispositif appelé « chaîne nationale de traçabilité métrologique » a été conçu et mis en place afin de garantir, sur le long terme, la cohérence des mesures réalisées dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air pour les principaux polluants atmosphériques gazeux réglementés. Ce dispositif a pour objectif d'assurer la traçabilité des mesures de la pollution atmosphérique en raccordant les mesures effectuées dans les stations de surveillance à des étalons de référence spécifiques par le biais d'une chaîne ininterrompue de comparaisons appelée « chaîne nationale de traçabilité métrologique ».

Cette chaîne est constituée de 3 niveaux : le LCSQA-LNE en tant que Niveau 1, des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 6) en tant que Niveau 2 et les stations de mesures en tant que Niveau 3. Dans ce cadre, le LCSQA-LNE raccorde tous les 6 mois les étalons de dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), d'oxydes d'azote (NO/NO<sub>x</sub>), d'ozone (O<sub>3</sub>), de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et vérifie une fois par an la qualité des étalons « air zéro » de chaque laboratoire d'étalonnage.

Le LCSQA-LNE raccorde par ailleurs directement les étalons de benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p-xylène (BTEX) de l'ensemble des AASQA, compte tenu du nombre relativement faible de bouteilles de BTEX utilisées par les AASQA.

Le tableau ci-après résume les étalonnages effectués depuis 2018 par le LCSQA-LNE pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA), tous polluants confondus (NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, air zéro et BTEX). La diminution du nombre d'étalonnages LCSQA-LNE/Niveaux 2 en 2020 s'explique par la crise sanitaire.

	Nombre annuel d'étalonnages/vérifications				
	2018	2019	2020	2021	2022
Raccordements Niveaux 2	134	121	93	106	106
Raccordements BTEX	21	27	21	20	16
Raccordements LCSQA	36	35	21	18	50
Vérification de l'air zéro	-	-	-	9	10
Raccordements ATMO Réunion	16	13	10	9	4
Raccordements HAWA Mayotte	-	-	-	12	12
<b>Somme des raccordements</b>	<b>207</b>	<b>196</b>	<b>145</b>	<b>174</b>	<b>198</b>

### Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LCSQA-LNE depuis 2018

Ce rapport fournit également un retour d'expérience sur la campagne de quantification des impuretés de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans l'air zéro en bouteille utilisé par les AASQA.



## ABSTRACT

Since 1996, under the leadership of the Ministry of Environment, a scheme called the "National Metrological Traceability Chain" was designed and implemented to ensure, over the long term, the coherence of air quality monitoring measurements for major regulated air pollutants. The purpose of this device is to ensure the traceability of air pollution measurements by connecting measurements at monitoring stations to national reference standards through an unbroken chain of comparisons called the "national metrological traceability chain".

This chain is made up of 3 levels: LCSQA-LNE as Level 1, 6 inter-regional calibration laboratories as Level 2 and monitoring stations as Level 3. In this framework, the LCSQA-LNE calibrates the standards of sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>), nitrogen oxides (NO/NO<sub>x</sub>), ozone (O<sub>3</sub>), carbon monoxide (CO) and nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) standards every 6 months and checks the quality of the air zero standards once a year for each calibration laboratory.

In addition, the LCSQA-LNE directly calibrates benzene, toluene, ethylbenzene and o,m,p-xylene (BTEX) standards of all AASQA, because of the relatively small number of BTEX cylinders used by the AASQA.

The following table summarizes the calibrations carried out since 2018 by the LCSQA-LNE for the air quality monitoring system (AASQA, LCSQA), all pollutants combined (NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, zero air and BTEX). The decrease in the number of LCSQA-LNE/Levels 2 calibrations in 2020 is explained by the health crisis.

	Annual number of calibrations/verifications				
	2018	2019	2020	2021	2022
Levels 2	134	121	93	106	106
BTEX	21	27	21	20	16
LCSQA	36	35	21	18	50
Zero air	-	-	-	9	10
ATMO Réunion	16	13	10	9	4
HAWA Mayotte	-	-	-	12	12
<b>Sum</b>	<b>207</b>	<b>196</b>	<b>145</b>	<b>174</b>	<b>198</b>

### Overall summary of all calibrations carried out by the LCSQA-LNE since 2018

This report also provides feedback on the campaign for the quantification of NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and CO impurities in zero air in cylinders used by the AASQA.

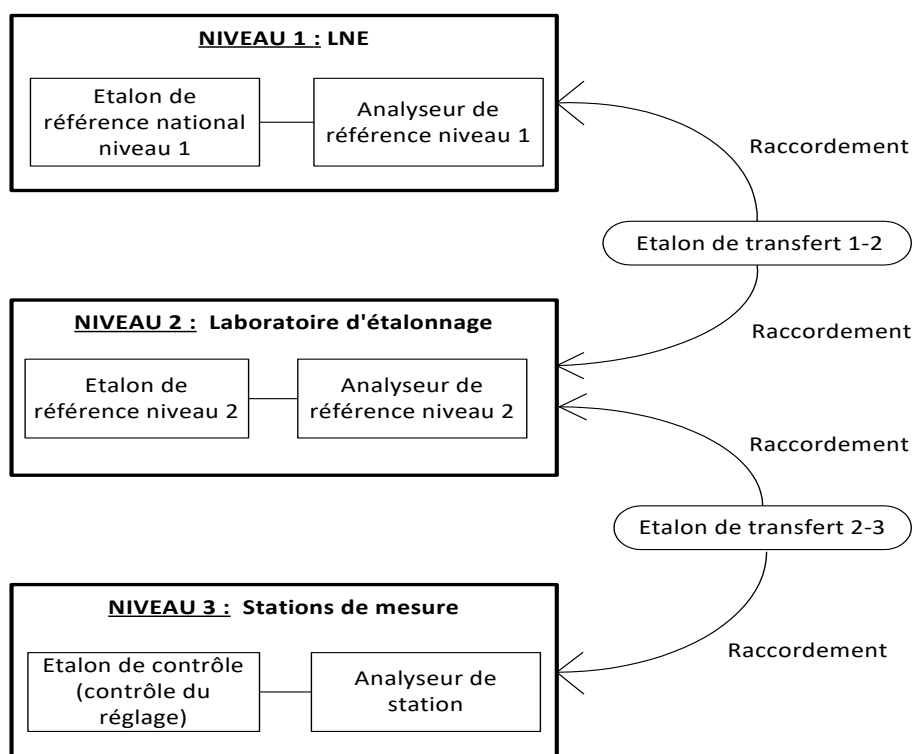
## 1. INTRODUCTION

Au sein du dispositif de surveillance de la qualité de l'air, le rôle du LCSQA-LNE est d'assurer la cohérence des mesures de qualité de l'air sur le long terme, en maintenant des chaînes nationales de traçabilité métrologique pour les principaux polluants atmosphériques gazeux.

Les objectifs de la chaîne nationale de traçabilité métrologique sont les suivants :

- Le raccordement des mesures effectuées en station aux étalons de référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence,
- La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA),
- L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

Cette **chaîne nationale de traçabilité métrologique** est constituée de **3 niveaux** : le **LCSQA-LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 6)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3 (cf. figure 1 ci-après).



**Figure 1 :** Schéma général de la chaîne nationale de traçabilité métrologique dans le domaine de la pollution atmosphérique

La France métropolitaine et les DOM sont organisés en 6 zones géographiques permettant le raccordement de l'ensemble des analyseurs des stations de mesure aux étalons de référence (cf. figure 2).



**Figure 2 :** Représentation des 6 zones géographiques mises en place pour couvrir l'ensemble du territoire français

Dans cette structure, les 6 zones géographiques sont organisées comme indiqué ci-après :

- Le niveau 2 LIM-ATMO Grand EST effectue le raccordement des :
  - Etalons d'ATMO Grand Est,
  - Etalons d'ATMO Bourgogne Franche Comté : raccordement uniquement des étalons de la Franche Comté,
  - Etalons de réserve utilisés par ATMO Grand Est et ATMO Bourgogne Franche Comté,
  - Etalons de Scal'Air.

- Le niveau 2 AIRPARIF effectue le raccordement des :
  - Etalons d’Airparif,
  - Etalons d’ATMO Hauts de France,
  - Etalons d’ATMO Normandie (Rouen et Le Havre uniquement) ; cette situation restera pérenne, car ATMO Normandie souhaite garder deux niveaux 2 différents,
  - Etalons d’ATMO Bourgogne Franche Comté : raccordement uniquement des étalons de la Bourgogne.
- Le niveau 2 ATMO Sud effectue le raccordement des :
  - Etalons d’ATMO Sud,
  - Etalons d’ATMO Auvergne-Rhône-Alpes,
  - Etalons de Qualitair Corse.
- Le niveau 2 ATMO Occitanie effectue le raccordement des :
  - Etalons d’ATMO Occitanie comprenant ceux de Montpellier,
  - Etalons d’ATMO Nouvelle Aquitaine.
- Le niveau 2 AIR PL effectue le raccordement des :
  - Etalons d’AIR PL,
  - Etalons d’AIR Breizh,
  - Etalons d’ATMO Normandie (uniquement pour Caen),
  - Etalons de Lig’air.
- Le niveau 2 MADININAIR effectue le raccordement des :
  - Etalons de MADININAIR,
  - Etalons de GWADAIR,
  - Etalons d’ATMO Guyane.

Quant à ATMO Réunion et Hawa Mayotte, ces deux AASQA sont directement rattachées au LCSQA-LNE.

## 2. OBJECTIFS

---

Les objectifs de ce rapport sont :

- De faire le point sur les raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l’air (AASQA, LCSQA), tous polluants gazeux confondus (NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, air zéro et BTEX) en 2022 ;
- De réaliser un retour d’expérience sur la campagne de quantification des impuretés de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans l’air zéro en bouteille utilisé par les AASQA ;
- De fournir les éléments nécessaires au renouvellement du parc d’analyseurs utilisés pour les raccordements des étalons du dispositif de surveillance de la qualité de l’air.

### 3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2022

#### 3.1 Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2

Les tableaux 1 et 2 ci-après font le bilan des matériels que le LCSQA-LNE a raccordés en 2022 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>.

Nom du niveau 2	Matériel à étalonner				
	Nombre de bouteilles de NO	Nombre de bouteilles de CO	Nombre de bouteilles de SO <sub>2</sub>	Nombre de bouteilles de NO <sub>2</sub>	Nombre de générateurs d'ozone
Laboratoire d'étalonnage d'AIR PL	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2 (en alternance tous les 3 mois)
Laboratoire d'étalonnage du LIM-ATMO Grand-Est	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2 (tous les 6 mois)
Laboratoire d'étalonnage d'ATMO Occitanie	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2 (tous les 6 mois)
Laboratoire d'étalonnage d'ATMO Sud	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	-	2 (en alternance tous les 6 mois)
Laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	1

**Tableau 1 :** Bilan des matériels des niveaux 2 de métropole étalonnés par le LCSQA-LNE en 2022

Madininair		
Matériel testé	Composé	Fractions molaires
2 diluteurs 146i (TEI) + mélange gazeux haute fraction molaire	NO	100, 200, 300, 500 et 800 nmol/mol
	SO <sub>2</sub>	100, 200 et 300 nmol/mol
	CO	2, 3, 5, 8 et 10 µmol/mol
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	O <sub>3</sub>	0 à 400 nmol/mol

**Tableau 2 :** Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour le niveau 2 de MADININAIR en 2022

En conclusion, pour 2022, 106 étalonnages ont été effectués par le LCSQA-LNE pour l'ensemble des niveaux 2.

#### 3.2 Bilan des raccordements BTEX réalisés en 2022

Le LCSQA-LNE raccorde directement les étalons de benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p-xylène (BTEX) de l'ensemble des AASQA, car au vu du nombre relativement faible de bouteilles de BTEX utilisées par les AASQA, il a été décidé en concertation avec le Ministère chargé de

l'Environnement qu'il n'était pas nécessaire de créer une chaîne nationale de traçabilité métrologique à 3 niveaux.

Le tableau 3 ci-après fait un bilan des AASQA s'adressant directement au LCSQA-LNE et du nombre de raccordements BTEX effectués par le LCSQA-LNE pour l'ensemble des AASQA en 2022.

Nom de l'AASQA	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
AIRPARIF	Bouteille de BTEX	4
SynAirGie	Bouteille de BTEX	4
AIR PL	Bouteille de BTEX	2
ATMOsud	Bouteille de BTEX	2
ATMO Hauts de France	Bouteille de BTEX	2
ATMO Normandie	Bouteille de BTEX	1
ATMO AURA	Bouteille de BTEX	1

**Tableau 3 :** Bilan des raccordements BTEX effectués par le LCSQA-LNE en 2022 pour l'ensemble des AASQA

Le tableau 3 montre qu'en 2022,

- 7 AASQA se sont adressées au LCSQA-LNE pour le raccordement de leurs bouteilles de BTEX ;
- 16 étalonnages BTEX ont été réalisés par le LCSQA-LNE pour ces AASQA.

### 3.3 Vérification de l'air zéro des AASQA

Le LCSQA-LNE a mis en œuvre la méthode de quantification développée en 2020 pour déterminer les teneurs des impuretés de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans l'air zéro en bouteille des AASQA lors d'une campagne de mesure (cf. paragraphe 4 du présent rapport). Dans ce cadre, le LCSQA-LNE a réalisé la vérification de l'air zéro en bouteille d'Airparif, d'APL, d'Atmo Grand Est, d'ATMO Occitanie, d'AtmoSud, de Hawa Mayotte, de Madinair, du LCSQA-IMT Nord Europe et du LCSQA-INERIS (2 bouteilles), soit 10 vérifications.

### 3.4 Raccordements réalisés pour le LCSQA-INERIS et le LCSQA-IMT Nord Europe

Le tableau 4 fait état des raccordements effectués pour le LCSQA-INERIS et le LCSQA-IMT Nord Europe en 2022.

Organisme	Matériel testé	Fraction molaire	Nombre de raccordements effectués
LCSQA-INERIS	Bouteille de NO	50 nmol/mol	3
	Bouteille de NO	200 nmol/mol	7
	Bouteille de NO	800 nmol/mol	4
	Bouteille de SO <sub>2</sub>	30 nmol/mol	2
	Bouteille de SO <sub>2</sub>	50 nmol/mol	1
	Bouteille de SO <sub>2</sub>	100 nmol/mol	4
	Bouteille de CO	3 µmol/mol	3
	Bouteille de CO	9 µmol/mol	4
	Bouteille de CO	15 µmol/mol	1
	Bouteille de NO <sub>2</sub>	100 nmol/mol	3
	Bouteille de NO <sub>2</sub>	200 nmol/mol	4
	Générateur d'ozone	-	2
	LCSQA-IMT Nord Europe	Bouteille de NO	200 nmol/mol
Bouteille de NO		400 nmol/mol	2
Bouteille de CO		9 µmol/mol	2
Bouteille de NO <sub>2</sub>		200 nmol/mol	2
Bouteille de SO <sub>2</sub>		100 nmol/mol	2
Générateur d'ozone		-	2

**Tableau 4 :** Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour le LCSQA-INERIS et le LCSQA-IMT Nord Europe en 2022

Le tableau 4 montre que le LCSQA-LNE a réalisé 50 raccordements pour le LCSQA-INERIS et le LCSQA-IMT Nord Europe en 2022.

### 3.5 Raccordements d'ATMO Réunion

En 2022, le LCSQA-LNE a effectué 4 raccordements pour ATMO Réunion, à savoir :

- 1 raccordement en NO (200 nmol/mol),
- 1 raccordement en SO<sub>2</sub> (100 nmol/mol),
- 1 raccordement en CO (9 µmol/mol),
- 1 raccordement en ozone.

### 3.6 Raccordements de Hawa Mayotte

En 2022, le LCSQA-LNE a effectué 12 raccordements pour Hawa Mayotte, à savoir :

- 5 raccordements en NO (50, 100, 200, 300 et 400 nmol/mol),
- 5 raccordements en SO<sub>2</sub> (40, 80, 120, 160 et 200 nmol/mol),
- 1 raccordement en CO (10 µmol/mol),
- 1 raccordement en ozone.

### 3.5 Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2022 par le LCSQA-LNE

Le nombre de raccordements effectués en 2022 par le LCSQA-LNE est reporté dans le tableau ci-après.

	Nombre annuel d'étalonnages/vérifications				
	2018	2019	2020	2021	2022
Raccordements Niveaux 2	134	121	93	106	106
Raccordements BTEX	21	27	21	20	16
Raccordements LCSQA	36	35	21	18	50
Vérification de l'air zéro	-	-	-	9	10
Raccordements ATMO Réunion	16	13	10	9	4
Raccordements HAWA Mayotte	-	-	-	12	12
<b>Somme des raccordements</b>	<b>207</b>	<b>196</b>	<b>145</b>	<b>174</b>	<b>198</b>

**Tableau 5 :** Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LCSQA-LNE depuis 2018

Le tableau 5 montre que globalement le LCSQA-LNE a effectué 198 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA), tous polluants confondus (NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, Air zéro et BTEX) en 2022.

La diminution du nombre d'étalonnages LCSQA-LNE/Niveaux 2 en 2020 s'explique par la crise sanitaire.



## 4. RETOUR D'EXPERIENCE SUR LA CAMPAGNE DE QUANTIFICATION DES IMPURETES DE NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO DANS L'AIR ZERO EN BOUTEILLE UTILISE PAR LES AASQA

---

### 4.1 Introduction

Les normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 donnent des spécifications pour la pureté de l'air zéro utilisé par les AASQA pour étalonner leurs appareils de mesure, à savoir des fractions molaires en NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> inférieures à 1 nmol/mol et des fractions molaires en CO inférieures à 100 nmol/mol.

En 2020, le LCSQA-LNE a finalisé le développement d'une nouvelle méthode de quantification des impuretés de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans l'air zéro en bouteille des AASQA. Cette nouvelle méthode est basée sur la mise en œuvre d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) modèle VERTEX 70V (Brüker), couplé à une cellule de mesure traitée « Silconert » (pour limiter les adsorptions des composés sur les parois de la cellule) avec un trajet optique de 61 m.

### 4.2 Objectif

Du 30 mai au 10 juin 2022, le LCSQA-LNE a mis en œuvre la méthode de quantification pour déterminer les teneurs des impuretés de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans l'air zéro en bouteille des AASQA lors d'une campagne de mesure.

### 4.3 Description de la méthode de mesure

#### 4.3.1 Principe de la méthode

L'air zéro en bouteille à vérifier est analysé par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) couplé à une cellule de mesure traitée « Silconert ». L'appareil est équipé d'un logiciel spécifique développé par le BIPM (Bureau International des Poids et des Mesures) nommé « B\_FOS » permettant d'utiliser la base de données spectroscopique Hitran de 2012 (high-resolution transmission molecular absorption database) et le logiciel MALT afin de calculer les fractions molaires issues des données expérimentales. Il est nécessaire de renseigner la valeur du trajet optique de la cellule ainsi que la pression et la température du gaz pour que le logiciel puisse calculer les fractions molaires des composés analysés. Les pressions et températures sont mesurées en continu avec des capteurs adéquats.

Avant chaque campagne de vérification de l'air zéro, les moyens analytiques tel que le trajet optique de la cellule à gaz ainsi que les paramètres spectroscopiques des méthodes de quantification sont vérifiés et optimisés. Il est également vérifié l'efficacité du filtre spécifique utilisé pour l'air de référence (« background »).

Après ces vérifications, l'air zéro à titrer est analysé et les fractions molaires en impuretés de CO, NO, SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sont déterminées.

Dans le cas où les fractions molaires en NO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> et CO sont inférieures aux spécifications des normes, il est indiqué dans le rapport d'analyse que les fractions molaires en NO, SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sont inférieures ou égales à 1 nmol/mol et que celle en CO est inférieure ou égale à 100 nmol/mol. En revanche, si les fractions molaires sont supérieures à ces limites, il sera indiqué dans le rapport d'analyse la fraction molaire analysée du ou des composé(s) ainsi que l'incertitude associée. Les limites de détection obtenues avec cette méthode sur toutes les molécules d'intérêt sont en accord avec les besoins exigés dans les normes européennes.

#### 4.3.2 Modifications apportées en 2022

Dans le rapport LCSQA « Maintien de la chaîne nationale de traçabilité métrologique mise en œuvre pour la surveillance de la qualité de l'air » de 2021, il a été montré qu'une teneur importante en eau pouvait poser des problèmes pour la quantification du NO et du SO<sub>2</sub>. Pour minimiser ce problème, le mode opératoire décrit au paragraphe 4.3.1 et utilisé en 2021 a été modifié afin de ne pas générer une teneur en eau supplémentaire provenant des détendeurs des bouteilles. Toutes les analyses ont donc été effectuées avec un seul et même détendeur appartenant au LNE (haute pureté) qui a remplacé les détendeurs des AASQA. Ce détendeur n'a jamais été à l'air libre, car une vanne d'isolement a été installée en amont de celui-ci (cf. Figure 3).



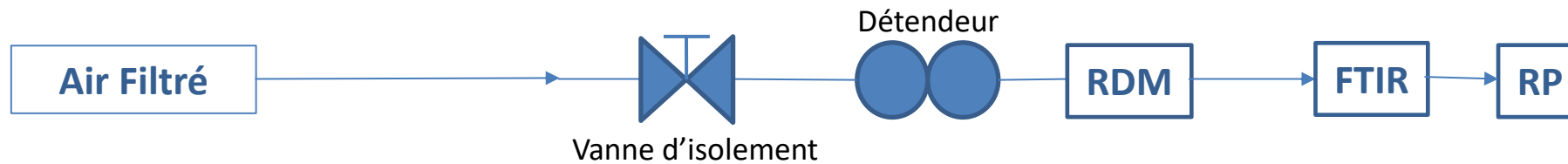
**Figure 3 :** Détendeur et vanne d'isolement utilisés lors de la campagne d'analyse de l'air zéro des AASQA de 2022

Le mode opératoire pour chaque analyse de bouteille d'air zéro a été le suivant :

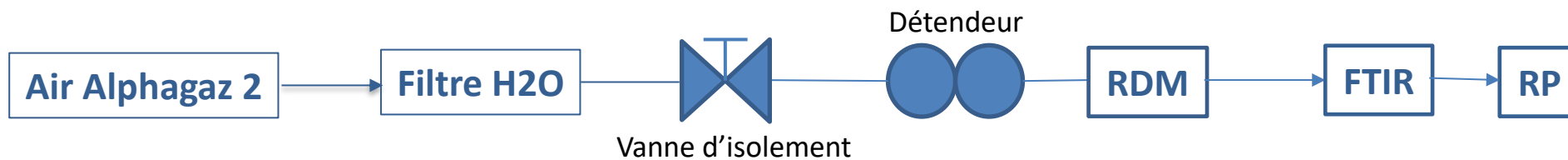
- Purge du détendeur avec de l'air de référence filtré pendant 5 min,
- Passage de l'air de référence dans le FTIR,
- Isolement du détendeur en fermant la vanne en amont,
- Installation du détendeur sur la bouteille d'air zéro à analyser et purge pendant 5 min,
- Analyse de l'air zéro en bouteille par rapport à l'air de référence pendant 1h30.

Afin de valider ce mode opératoire, un test a été effectué en remplaçant la bouteille d'air zéro par une bouteille d'air (Air Alphagaz 2 d'Air liquide) et un filtre H<sub>2</sub>O afin de simuler une bouteille ne contenant pas d'eau. La Figure 4 **Figure** montre les différents montages nécessaires.

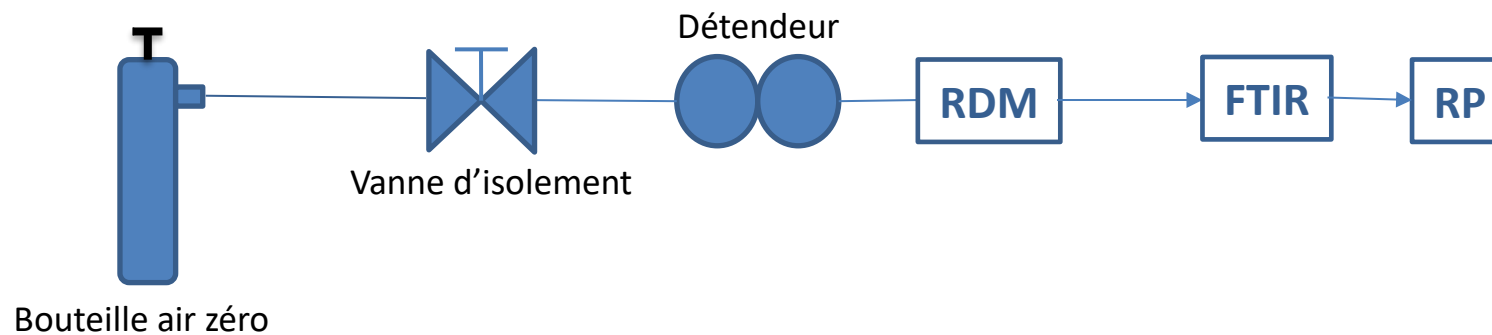
## Air de référence



## Test du mode opératoire



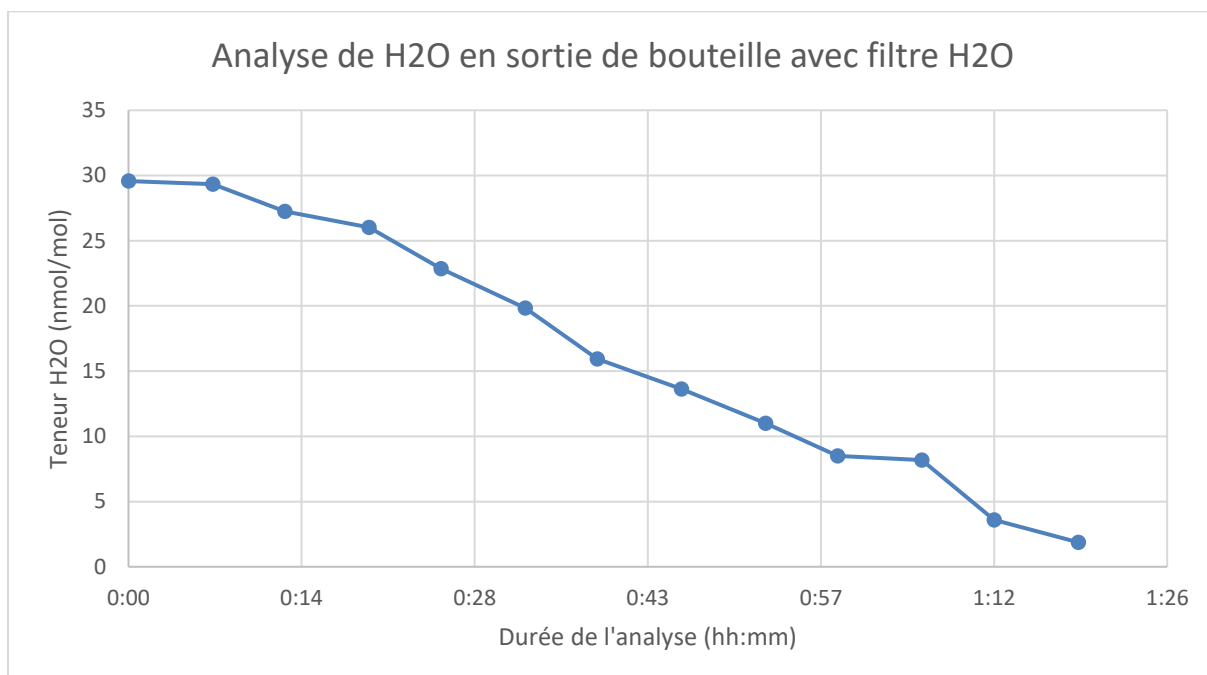
## Analyse des bouteilles air zéro



**Figure 4 :** Montage pour les différents essais réalisés lors de la campagne de mesure de 2022



La Figure 5 montre les résultats d'analyse lors du test du mode opératoire mené avec une bouteille d'air Alphagaz 2 équipé d'un filtre H<sub>2</sub>O.



**Figure 5 :** Analyse d'une bouteille d'air équipé d'un filtre H<sub>2</sub>O en isolant le détendeur de l'air ambiant.

La teneur en H<sub>2</sub>O est relativement faible dès le début de l'analyse, puisque la teneur est de l'ordre de 30 nmol/mol. Rappelons que pendant la campagne de mesure de 2021, les teneurs en H<sub>2</sub>O des différentes bouteilles étaient comprises entre 690 et 3270 nmol/mol. Compte tenu de ces résultats, si de l'eau était présente dans les analyses réalisées en 2022, cela signifierait qu'elle proviendrait de la bouteille (ou du robinet) et non du détendeur ou de la mise en œuvre.

#### 4.4 Résultats obtenus lors de la campagne de mesure de mai/juin 2022

La campagne 2022 (30 mai au 10 juin) a consisté à analyser 10 bouteilles d'air zéro. Les résultats sont reportés dans le tableau 6. Les fractions molaires sont indiquées en nmol/mol. La teneur en H<sub>2</sub>O est également reportée à titre indicatif, car il faudrait attendre un temps beaucoup plus long pour obtenir une teneur stable dans le temps.

Réseau	Type de bouteille	Marque	H <sub>2</sub> O	CO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO
Airparif	B20 Alpagaz 2 Air Smartop	Air Liquide	1488	2,8 ± 6,0	-1,8 ± 1,1	-2,2 ± 1,1	0,1 ± 1,3
Air Pays de la Loire	B20 Alpagaz 2 Air Smartop	Air Liquide	1592	15,6 ± 6,0	0,2 ± 1,1	-2,1 ± 1,1	1,0 ± 1,3
Atmo Grand Est	B20 Alpagaz 2 Air Smartop	Air Liquide	2354	76,2 ± 6,0	-0,7 ± 1,1	-3,3 ± 1,1	-0,7 ± 1,3
Atmo Occitanie	B11 Alpagaz 2 Air Smartop	Air Liquide	2730	17,9 ± 6,0	-2,6 ± 1,1	-3,7 ± 1,1	<b>1,6 ± 1,3</b>
AtmoSud	B11 Alpagaz 2 Air Smartop	Air Liquide	1641	11,9 ± 6,0	-1,4 ± 1,1	-2,5 ± 1,1	0,3 ± 1,3
Hawa Mayotte	B10 Air synthétique 5.0 sans HC	Messer	1909	82,2 ± 6,0	-2,0 ± 1,1	-2,9 ± 1,1	-2,0 ± 1,3
IMT - Nord Europe	B10 Air synthétique 5.0 sans HC	Messer	2915	<b>168,4 ± 6,0</b>	-0,8 ± 1,1	-4,2 ± 1,1	0,5 ± 1,3
Ineris N°H11GMXA	B11 Alpagaz 2 Air Smartop	Air Liquide	1687	14,5 ± 6,0	-2,0 ± 1,1	-2,5 ± 1,1	-0,3 ± 1,3
Ineris N°H43P5T4	B11 Alpagaz 2 Air Smartop	Air Liquide	1547	13,8 ± 6,0	-1,5 ± 1,1	-2,2 ± 1,1	<b>1,3 ± 1,3</b>
Madininair	B20 Alpagaz 2 Air Smartop	Air Liquide	2600	1,1 ± 6,0	-2,4 ± 1,1	-3,8 ± 1,1	-1,4 ± 1,3

**Tableau 6 :** Fractions molaires en nmol/mol de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO et H<sub>2</sub>O (à titre indicatif) dans l'air zéro en bouteille des AAQQA déterminées lors de la campagne de mesure de mai/juin 2022

Il est constaté que trois bouteilles sont hors spécifications par rapport aux exigences européennes.

Pour la bouteille de l'IMT - Nord Europe, la teneur en CO est supérieure à 100 nmol/mol, ce qui induit une non-conformité.

Pour les deux autres bouteilles (Atmo Occitanie et Ineris), la teneur en NO dépasse 1 nmol/mol, mais, comme mentionné dans le rapport LCSQA « Maintien de la chaîne nationale de traçabilité métrologique mise en œuvre pour la surveillance de la qualité de l'air » de 2021, la présence d'eau augmente la limite de quantification pour ce composé. Elle a été estimée à 6,3 nmol/mol pour le NO, même si, dans la pratique, B\_FOS (logiciel sur le FTIR) applique un traitement du signal. Compte-tenu de l'incertitude élevée associée à la mesure, une approche statistique a été effectuée.

Rappelons qu'en métrologie, lorsqu'une spécification est exprimée sous la forme « inférieure à » (comme NO, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> qui doivent être ≤ 1 nmol/mol), elle peut être remplacée par une valeur avec une incertitude associée. Cela permet de l'intégrer dans un test statistique ou un calcul d'incertitude. L'une des possibilités est donc d'utiliser une loi uniforme. Si la spécification est « ≤ x nmol/mol », elle peut être remplacée par  $y \pm U_y$  avec :

$$y = \frac{x}{2} \text{ et } U_y = \frac{x}{\sqrt{3}}$$

Pour NO, SO<sub>2</sub> et NO, la limite « ≤ 1 nmol/mol » peut être remplacée par  $0,5 \pm 0,6$  nmol/mol. Ce calcul permet la détermination de l'écart normalisé entre cette valeur et les mesures analysées afin de déterminer s'il y a recoupement ou non. Pour rappel, afin de savoir si deux valeurs sont significativement différentes, l'écart normalisé est calculé d'après l'équation (1).

$$E_n = \frac{|V_1 - V_2|}{\sqrt{(U_{V_1}^2 + U_{V_2}^2)}} \quad (1)$$

Avec :

- $E_n$  L'écart normalisé entre deux valeurs
- $V_1$  et  $V_2$  Les deux valeurs à comparer
- $U_{V_1}$  et  $U_{V_2}$  Les incertitudes élargies respectives sur les deux valeurs à comparer

$V_1$  et  $V_2$  ne sont pas significativement différentes, si l'écart normalisé  $E_n$  est inférieur à 1.

#### Application numérique :

- Calcul de l'écart normalisé pour la bouteille Atmo Occitanie :

$$E_n = \frac{|1,6 - 0,5|}{\sqrt{(1,3^2 + 0,6^2)}} = 0,77 \text{ donc } E_n < 1$$

- Calcul de l'écart normalisé pour la bouteille INERIS N° H43P5T4 :

$$E_n = \frac{|1,3 - 0,5|}{\sqrt{(1,3^2 + 0,6^2)}} = 0,56 \text{ donc } E_n < 1$$

Les écarts normalisés étant inférieurs à 1, les valeurs analysées ne sont pas significativement différentes de la limite fixée par la norme européenne et par conséquent, ces bouteilles sont conformes.

Notons également que la moyenne de la teneur en eau sur l'ensemble des bouteilles est égale à 2046 nmol/mol contre 1992 nmol/mol pour l'année 2021. Le protocole consistant à utiliser un seul détendeur n'a pas permis de diminuer cette moyenne, car l'eau est en quantité significative dans les bouteilles à analyser.

#### 4.4 Conclusion et perspectives

La technique employée pour l'analyse des impuretés de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans l'air zéro en bouteille des AASQA consiste à ajuster des raies spectroscopiques issues de la base de données Hitran sur le spectre analytique de l'air zéro.

Lorsque ce spectre analytique contient une quantité d'eau importante, l'algorithme de traitement des données du logiciel de l'FTIR Brüker est perturbé par les raies parasites de la vapeur d'eau et conduit à des teneurs en impuretés qui sont erronées.

La campagne de mesure menée sur des bouteilles d'air zéro des AASQA en 2022 confirme donc la complexité de la méthode développée.

En parallèle, au vu de ces éléments, le LCSQA-LNE a commencé à développer en 2022 une méthode analytique qui pourrait être plus simple à mettre en œuvre. Cette méthode consiste à utiliser les analyseurs classiques et à les étalonner avec des mélanges gazeux de référence ayant de très faibles fractions molaires.

## 5. BILAN DE LA REUNION LCSQA/LNE - NIVEAUX 2 DES 5 ET 7 OCTOBRE 2022

---

Une réunion a été organisée entre le LCSQA/LNE et les niveaux 2 des 5 et 7 octobre 2022.

L'ordre du jour a porté sur les points suivants :

- Retour d'expérience sur les étalonnages 2021 (choix et mise en service de nouveaux instruments de référence par le LNE ; retour sur de potentielles dérives et tendances des valeurs d'étalonnage ; point sur les incertitudes des étalonnages BTEX (passage de 0,7-2% à 4-6% suite à la CIL BTEX CCQM-K10.2018),
- Retour d'expérience sur les comparaisons interlaboratoires (CIL) menées en 2021 et 2022 (CIL bilatérales LNE/AASQA avec calcul de l'écart normalisé ; CIL des niveaux 2 organisées par l'IMT - Nord Europe),
- Validation du planning des étalonnages pour 2023,
- Point sur la procédure de vérification de l'air zéro par le LCSQA-LNE (présentation d'une nouvelle méthode en cours de test ; possibilité de caractériser la teneur en CO<sub>2</sub> ? C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ? O<sub>3</sub> ? Demande d'ATMO NA suite à leur écart Cofrac),
- Point sur le raccordement des nouveaux polluants (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, 1,3-Butadiène, CNC),
- Point sur la mise à jour du coefficient d'absorption de l'ozone,
- Echange sur la mise en œuvre et les étalonnages/vérifications des systèmes capteurs (H<sub>2</sub>S, NO, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>),



- Assistance aux niveaux 3 pour le calcul d'incertitude : révision du calcul d'incertitude sur les fractions molaires de NO<sub>2</sub> déterminées par chimiluminescence,
- Caractérisation de l'étalon de poudre Monodust des Fidas.

Le compte rendu de cette réunion est donné en annexe 1 du présent rapport.

## 6. ANNEXE 1 : CR DE LA REUNION ENTRE LE LCSQA/LNE ET LES NIVEAUX 2 DES 5 ET 7 OCTOBRE 2022

---



Date :	5 et 7 octobre 2022 (14h à 16h30)	Rédacteur :	Tatiana Macé
Lieu :	Visio	Approbateur :	-
Participants :	Frédéric Marty (AtmoSud), Mickaël Charuel (Air Pays de la Loire), Vincent Chevalier (Air Pays de la Loire), Christophe Debert (AIRPARIF), Clément Liegey (AIRPARIF), Gérald Lacondemine (AIRPARIF), Jérôme Cugno (ATMO Occitanie), Romain Lesca (ATMO Occitanie), Sébastien Dubost (LIM-Atmo Grand EST), Olivier Noteuil (Madininair), Olivia Rancelli (Madininair), Tatiana Macé (LCSQA-LNE), Christophe Sutour (LCSQA-LNE), Fabien Mary (LCSQA-LNE), Thomas Venault (LCSQA/LNE)		
Excusés :	/		

Diffusion :	Frédéric Marty (AtmoSud), Mickaël Charuel (Air Pays de la Loire), Vincent Chevalier (Air Pays de la Loire), Christophe Debert (AIRPARIF), Clément Liegey (AIRPARIF), Gérald Lacondemine (AIRPARIF), Jérôme Cugno (ATMO Occitanie), Romain Lesca (ATMO Occitanie), Sébastien Dubost (LIM-Atmo Grand EST), Olivier Noteuil (Madininair), Olivia Rancelli (Madininair), Tatiana Macé (LCSQA-LNE), Christophe Sutour (LCSQA-LNE), Fabien Mary (LCSQA-LNE), Thomas Venault (LCSQA/LNE), Marc Durif (LCSQA), Julien Rude (BQA), S. Vaslin-Reimann (LCSQA-LNE)		
Copie(s) pour information :	Nathalie Pla		
Approuvé le	14/10/2022		

### 1. INTRODUCTION

---

L'ordre du jour est donné en annexe 1.

Les documents supports de la réunion sont donnés dans les annexes suivantes.

## 2. RELECTURE DU CR DU 28 JANVIER 2021

---

Le compte-rendu du 28 janvier 2021 est relu en séance et T. Macé apporte des explications sur certains points d'amélioration identifiés lors de cette dernière réunion.

- Améliorer la lisibilité des certificats d'étalonnage du LCSQA-LNE, lorsque des valeurs indiquées dans le certificat d'étalonnage ne sont pas soumises à l'accréditation COFRAC.

T. Macé explique que le LCSQA-LNE a mis en place des fonds de certificat d'étalonnage répondant aux exigences du système qualité du LNE. En conséquence, lorsque des valeurs indiquées dans le certificat d'étalonnage ne sont pas soumises à l'accréditation COFRAC, il est alors porté, sur la première page, un astérisque mentionnant « L'accréditation par le COFRAC atteste de la compétence du laboratoire pour les seuls étalonnages couverts par l'accréditation, les autres sont identifiés par un astérisque ».

- Rajouter la marque et le modèle des analyseurs utilisés pour les étalonnages dans les différents certificats d'étalonnage du LCSQA-LNE.

Ce point n'a pas été mis en œuvre au jour de la présente réunion. T. Macé s'engage à ce que cette disposition soit effective à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2023 au plus tard.

- Le LCSQA-LNE fournira des tubings sur les bouteilles de gaz et les générateurs d'ozone pour les CIL (matériaux, longueur et diamètre à définir).

F. Mary explique qu'après réflexion, il n'est pas possible de mettre en application cette disposition, car il n'est pas acquis que ces tubings soient systématiquement renvoyés au LCSQA-LNE.

- Le LCSQA-LNE remettra en état les caisses de transport.

T. Macé explique que les attaches papillon des caisses de transport sont vérifiées avant envoi aux AASQA et changées si nécessaire.

## 3. RETOUR D'EXPERIENCE SUR LES ETALONNAGES 2021 (INCIDENTS, TRANSPORT...)

---

### 3.1. Choix et mise en service de nouveaux instruments de référence par le LNE

F. Mary présente le retour d'expérience sur les étalonnages effectués en 2021 (cf. annexe 2).

F. Mary explique que pour l'ensemble des AASQA et l'ensemble des polluants, le nombre de certificats d'étalonnage édités sur 2021 est de 316. Le nombre d'« Annule et Remplace » sur l'année 2021 est très faible, puisqu'il est de 4. F. Marty s'étonne du nombre important de certificats d'étalonnage au regard du besoin des laboratoires de niveaux 2. F. Mary explique que ce nombre comprend également les certificats d'étalonnage émis lors des étalonnages effectués dans le cadre des comparaisons interlaboratoires. T. Macé précise que le nombre de raccordements effectués uniquement dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique est de 174.

F. Mary rappelle également les différents analyseurs utilisés dans le cadre des étalonnages et explique que le LCSQA-LNE poursuit sa dynamique d'automatisation des étalonnages, concernant les relevés des différentes mesures et l'édition du certificat d'étalonnage, afin d'éviter des erreurs dues à la recopie des données. Néanmoins, C. Sutour rajoute que les différentes étapes sont vérifiées par l'opérateur.

F. Mary explique que le LCSQA-LNE a planifié le renouvellement de certains de ses analyseurs de référence. Dans ce cadre, la société Horiba a prêté au LCSQA-LNE pendant une semaine des analyseurs de SO<sub>2</sub> et de NO/NO<sub>x</sub> dont le LCSQA-LNE a déterminé les performances métrologiques. Au terme de ces essais, le LCSQA-LNE s'est équipé d'un analyseur de NO/NO<sub>x</sub> qui n'est pas encore utilisé. T. Macé indique que cette mise en service dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique sera formalisée par courrier électronique, lorsqu'elle sera effective. F. Mary décrit également les points forts et les points faibles de ces instruments. S. Dubost indique d'autres points forts, tels que la simplicité d'utilisation des modules et des connections, une maintenance facile, ainsi que des points faibles tels que des parois coupantes lorsque le couvercle est enlevé, des problèmes d'étanchéité au niveau du support de filtre et une photodiode compliquée à changer. De plus, S. Dubost explique qu'Atmo Grand-Est effectue des tests sur les sècheurs qui conduisent à des résultats très hétérogènes : de ce fait, ils préconisent de remplacer les sècheurs très régulièrement. F. Marty a également été confronté à un sécheur défectueux sur un appareil neuf, ce qui est pénalisant sur site, mais pas en laboratoire.

F. Mary mentionne également que le LNE a changé de fournisseur de gaz (Air Liquide a été remplacé par Messer). O. Noteuil s'étonnant de ce changement, C. Sutour explique que suite à l'appel d'offres portant sur le renouvellement de notre fournisseur de gaz de laboratoire (air, azote, hydrogène), le LNE a retenu le fabricant de gaz Messer pour des raisons principalement financières. A la suite des premières livraisons, le LNE a fait face à une période délicate, notamment, car les gaz livrés n'étaient pas conformes au cahier des charges, comme la teneur d'oxygène dans l'air qui était de 20,5% et non 20,9%. Par conséquent, après certains ajustements, l'ensemble des gaz livrés par Messer répondent aux exigences fixées depuis mi-janvier 2022. C. Sutour explique également que les fractions molaires des impuretés ont été déterminées sur les gaz de Messer et sont équivalentes à celles obtenues pour les gaz d'Air Liquide ; il est à noter que tous les gaz sont ensuite purifiés en traversant un filtre afin d'éliminer les impuretés avant d'être utilisés pour les étalonnages. Ce marché ne s'appliquant qu'aux gaz de laboratoire, il est donc possible de s'adresser à d'autres fournisseurs de gaz pour d'autres besoins en termes de bouteilles de gaz pour la fabrication des Matériaux de Référence Certifiés (MRC), de mélanges gazeux (CIL)... M. Charuel indique qu'Air Breizh s'approvisionne auprès de SIAD pour ses mélanges gazeux en NO basse concentration.

### **3.2. Retour sur de potentielles dérives et tendances des valeurs d'étalonnage**

Les AASQA font part au LNE-LCSQA de potentielles dérives des raccordements réalisés sur les étalons de transfert 1-2, qui ont été mises en évidence notamment par le suivi des étalons de référence des niveaux 2. Néanmoins, il est également soulevé le vieillissement des analyseurs de référence des niveaux 1 et 2.

C. Liegey s'interroge sur les incertitudes élargies des fractions molaires de NO et de NOx reportées dans les certificats d'étalonnage des étalons de transfert 1-2 qui peuvent être différentes. C. Sutour explique que 3 mesures sont effectuées à chaque étalonnage et que si l'écart-type des mesures de NO est différent de celui des mesures de NOx, alors les incertitudes élargies seront différentes.

#### **Axe de travail commun LCSQA-LNE/Niveaux 2 :**

- Le LNE-LCSQA synthétisera les résultats d'étalonnage obtenus pour les niveaux 2 sur une période de 3 ans.
- Il sera ensuite organisé une ou deux réunions entre le LCSQA-LNE et les Niveaux 2 pour en discuter.
- Délai : juin 2023.

### **3.3. Point sur les incertitudes des étalonnages BTEX (passage de 0,7-2% à 4-6% suite à la CIL CCQM)**

Le LNE a participé à la comparaison interlaboratoires CCQM-K10.2018 au niveau international qui était organisée par le NIST (Laboratoire de métrologie aux Etats-Unis). Cette comparaison consistait à fabriquer un mélange gazeux de BTEX à 5 nmol/mol par la méthode gravimétrique et à l'envoyer au NIST qui a ensuite déterminé la fraction molaire analytique de l'ensemble des mélanges gazeux gravimétriques reçus. Le LNE a fabriqué le mélange gazeux et a déterminé sa stabilité avant et après envoi au NIST : les résultats ont montré que les fractions molaires en BTEX du mélange gazeux ne dérivait pas au cours du temps. Par contre, le NIST a également déterminé la stabilité du mélange gazeux et a identifié une dérive des fractions molaires, contrairement au LNE. Cette dérive a été incluse dans l'analyse des données, ce qui a conduit à une augmentation des incertitudes élargies sur les fractions molaires de BTEX déterminées par le LNE.

Lors de l'audit COFRAC de mai 2022, après analyse des résultats d'étalonnage avec l'auditeur, il a été décidé d'adopter des incertitudes élargies provisoires sur les résultats d'étalonnage de BTEX comprises entre 6% et 4% sur une gamme de fractions molaires allant de 1 à 100 nmol/mol.

T. Macé explique que des actions sont en cours (essais et organisation d'une nouvelle comparaison interlaboratoires au niveau européen) pour déterminer des valeurs d'incertitude élargies qui seront proposées au COFRAC afin de devenir définitives.

## 4. RETOUR D'EXPERIENCE SUR LES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES (CIL) MENEES EN 2021 ET 2022

---

### 4.1. CIL bilatérales LNE/AASQA avec calcul de l'écart normalisé

T. Macé présente les résultats des comparaisons bilatérales organisées entre le LCSQA-LNE et les AASQA (Niveaux 3) et met en évidence que les AASQA peuvent avoir des incertitudes élargies très différentes (incertitudes élargies relatives de 1% à 13%), car les AASQA ne calculent pas leurs incertitudes avec les mêmes hypothèses (prise en compte de composantes d'incertitude différentes) (cf. annexe 3). F. Marty explique qu'il serait souhaitable de préciser de façon plus claire l'objectif de cette comparaison interlaboratoires : T. Macé explique que cette CIL a pour but de vérifier le bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique, ce qui conduit à ne s'intéresser qu'au processus de mesure de l'analyseur (réglage, dérive et reproductibilité). F. Marty demande s'il pourrait être envisagé d'ajouter une incertitude de dérive sur les fractions molaires de référence annoncées par le LCSQA-LNE (surtout sur l'O<sub>3</sub>), car dans le cas d'incertitudes minimales, des écarts normalisés insatisfaisants pourraient être obtenus à cause d'une incertitude sous-estimée sur la valeur assignée. T. Macé répond que ceci sera testé lors du dépouillement des résultats de 2022. M. Charuel souhaiterait que de premiers résultats soient communiqués aux AASQA après l'étalonnage retour des mélanges gazeux/générateurs par le LCSQA-LNE, afin de ne pas attendre la diffusion du rapport final.

#### **Points d'amélioration :**

- Repréciser l'objectif de la CIL dans les documents envoyés aux AASQA, ainsi que modifier le protocole en précisant de déterminer les fractions molaires des mélanges gazeux en bouteille de NO-NO<sub>x</sub> et de NO<sub>2</sub> sur un même analyseur (fractions molaires en NO-NO<sub>x</sub>, puis celle en NO<sub>2</sub> avant et après étalonnage de l'analyseur avec un mélange gazeux de NO/NO<sub>x</sub>)
- Donner des indications aux AASQA pour le calcul des incertitudes élargies sur les fractions molaires à fournir au LCSQA-LNE.
- Fournir aux AASQA de premiers résultats (année N) pour éviter d'attendre l'émission du rapport en début d'année suivante (année N+1).

### 4.2. CIL des niveaux 2 organisées par l'IMT Nord Europe

M. Charuel présente les résultats provisoires de la CIL des niveaux 2 organisées par l'IMT Nord Europe en semaine 39. Ces premiers résultats montrent des résultats cohérents pour les composés NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et SO<sub>2</sub>. Par contre, il y aurait une alerte pour un des résultats à 9 µmol/mol et pour deux résultats à 18 µmol/mol dans le cas du composé CO. Comme pour les CIL bilatérales LNE/AASQA, il apparaît des incertitudes élargies pas toujours homogènes entre les niveaux 2, ce qui fera l'objet d'une prochaine discussion, lorsque le traitement des résultats sera finalisé.

## 5. VALIDATION DU PLANNING DES ETALONNAGES POUR 2023

---

F. Mary indique que le planning des étalonnages pour 2023 a été envoyé le 26/09/2022 et qu'il a eu un certain nombre de retour sans demande de modification : il est en attente du retour d'ATMO Réunion et de l'INERIS.

F. Marty demande s'il est possible de modifier les points d'étalonnage pour l'ozone. Dans la mesure où il n'a pas été possible d'avoir une homogénéité entre les niveaux 2, T. Macé répond que cette modification des points d'étalonnage pourra être effectuée à la demande du niveau 2.

## 6. POINT SUR LA PROCEDURE DE VERIFICATION DE L'AIR ZERO PAR LE LCSQA-LNE

---

C. Sutour rappelle que la méthode pour la détermination des impuretés de NO, NO<sub>2</sub>, CO et SO<sub>2</sub> dans l'air zéro, développée par le LCSQA-LNE est opérationnelle. Elle est basée sur la mise en œuvre d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque Vertex V70 (Brüker) équipé d'un détecteur MCT et d'une cellule à gaz ICL de 60 m de trajet optique (cf. annexe 4). Néanmoins, le retour d'expérience des vérifications effectuées en 2021 montrent de fortes interférences de la vapeur d'eau sur les mesures de NO, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>. Par conséquent, il a été proposé de développer une nouvelle méthode, basée sur l'utilisation d'analyseurs classiques. Cette méthode est en cours de développement depuis début septembre 2022. Des essais sont en cours pour déterminer le protocole le plus adapté et pour optimiser la consommation de gaz qui doit être la plus faible possible. F. Marty demande si les fractions molaires seront associées à des incertitudes de mesure. C. Sutour explique que lorsque les fractions molaires seront inférieures aux exigences des normes européennes, il sera indiqué dans le rapport d'essais que les fractions molaires sont inférieures à 1 nmol/mol pour NO, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> et inférieures à 100 nmol/mol pour CO. Si elles sont supérieures à ces exigences, il sera alors indiqué la valeur mesurée associée à son incertitude.

Concernant la détermination des teneurs en CO<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et O<sub>3</sub>, C. Sutour s'interroge sur l'utilité de mesurer le CO<sub>2</sub>. M. Charuel explique qu'il a des demandes dans le domaine de l'air intérieur ; cependant, cette demande ne rentre pas pour l'instant dans le champ du LCSQA. Concernant le C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C. Sutour explique que la méthode pourrait être développée, si la demande est acceptée par le ministère en charge de l'environnement. Enfin, dans le cas de l'ozone, il faudrait faire une bibliographie.

S. Lucas (ATMO NA) a eu un écart sur la chaîne d'air zéro que l'auditeur a considérée comme non raccordée au SI. Après échange avec T. Macé, il a été répondu à l'auditeur que cette dernière était bien raccordée au SI en fournissant des éléments pour documenter ce point. La chaîne d'air zéro est donc à identifier comme un raccordement voie 3 externe selon le Gen Ref10. S. Lucas a reçu un courrier positif de leur renouvellement d'accréditation qui néanmoins, stipule qu'un regard attentif sera porté lors de la prochaine évaluation sur la réponse apportée et la levée de cet écart. Au vu de ces éléments, T. Macé propose qu'il soit menée une action commune sur ce point avec l'ensemble des AASQA pour répondre de façon homogène aux exigences du Gen Ref10, la question du respect de ces exigences pouvant être soulevée auprès d'autres AASQA accréditées. Il pourrait être également envisagé de rédiger, dans le cadre de la CS Métrologie – QA/QC, une résolution sur laquelle l'ensemble des AASQA pourrait s'appuyer lors des audits COFRAC.

### Actions :

- C. Sutour réalisera une étude bibliographique sur la quantification de l’ozone dans l’air zéro.
- T. Macé évoquera la traçabilité de la chaîne d’air zéro au SI lors de la prochaine réunion de la CS Métrologie – QA/QC des 11 et 12 octobre 2022 et proposera la rédaction d’une résolution.

## **7. POINT SUR LE RACCORDEMENT DES NOUVEAUX POLLUANTS (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, 1,3-BUTADIENE, CNC)**

---

### **7.1. Ammoniac (NH<sub>3</sub>)**

C. Sutour rappelle que l’étalon de référence du LCSQA-LNE pour l’ammoniac a été développé avec une société Française 2M PROCESS et est basé sur la méthode de la perméation gazeuse avec une double dilution pour pouvoir couvrir la gamme de fractions molaires comprises entre 0 et 400 nmol/mol (cf. annexe 5). Néanmoins, C. Sutour précise que le RDM id3 ne permet pas d’avoir un recoupement entre les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> étages de dilution ; de ce fait, ce système ne permet pas de générer des fractions molaires entre 60 et 100 nmol/mol. Ce RDM id3 devrait être remplacé dans les prochains mois pour pallier ce problème.

C. Sutour indique que 12 analyseurs de NH<sub>3</sub> ont été étalonnés entre 2021 et 2022, tous les instruments étant des G2103 (Picarro). C. Debert s’interroge sur la qualité de ces analyseurs. F. Marty explique qu’ils sont très reproductibles et que la linéarité reste identique d’une année à l’autre. Par contre, il est pénalisant de devoir les renvoyer aux USA quand ils présentent des dysfonctionnements (plusieurs mois d’immobilisation et frais de douane). O. Noteuil demande quelle est la fréquence d’étalonnage. C. Sutour répond qu’elle est annuelle, ce qui au vu des performances métrologiques de ces instruments, paraît suffisant pour l’instant. Par ailleurs, il est à noter que les niveaux 2 n’ont pas d’expérience sur les analyseurs de NH<sub>3</sub> de Tiger Optics.

F. Marty demande s’il serait possible au LCSQA-LNE d’étalonner un mélange gazeux en bouteille de l’ordre 1 µmol/mol et précise que ces mélanges gazeux en bouteille sont stables dans le temps. C. Sutour explique que le LCSQA-LNE ne dispose pas d’un moyen analytique adapté à la mesure de l’ammoniac, ce qui rend impossible l’étalonnage des mélanges gazeux. C. Debert précise que leur étalon de référence en niveau 2 est un mélange gazeux haute fraction molaire (10 µmol/mol) couplé à un diluteur 146i. S. Dubost indique avoir un système de perméation portable (Sycos) en cours d’achat.

F. Marty interroge le LCSQA-LNE sur une potentielle accréditation COFRAC des étalonnages de NH<sub>3</sub>. T. Macé répond que le LCSQA-LNE pourrait être accrédité, car l’ensemble des documents techniques sont rédigés. Néanmoins, il se pose la question du manque de moyens analytiques pour la mesure de l’ammoniac.



M. Charuel demande pourquoi l'étalonnage est payant et n'est pas pris en charge dans la subvention du LCSQA-LNE versée par le ministère en charge de l'environnement. T. Macé répond que ce polluant n'est ni un polluant réglementé, ni un polluant d'intérêt national. De plus, si le LCSQA prenait en charge l'étalonnage des analyseurs de NH<sub>3</sub>, cela diminuerait le budget alloué aux actions prospectives, sachant que le budget du LCSQA est constant et non en augmentation.

## **7.2. 1,3-Butadiène**

Concernant le 1,3-Butadiène, C. Sutour indique que le LCSQA-LNE a fabriqué des mélanges gazeux de référence par gravimétrie et évalue la stabilité dans le temps des fractions molaires de ces mélanges gazeux gravimétriques ; depuis 2,5 ans, il n'a pas été observé de dérive significative des fractions molaires en 1,3-Butadiène. En 2022, le LCSQA-LNE s'est équipé d'un nouveau chromatographe en phase gazeuse avec un détecteur FID (Interscience) pour l'étalonnage des BTEX. Une nouvelle ligne de dilution a été ajoutée pour le 1,3-Butadiène sur le système de génération des mélanges gazeux dynamiques de BTEX (cf. annexe 5). La méthode d'étalonnage du 1,3-Butadiène est en cours de développement et de caractérisation : elle devrait être opérationnelle en décembre 2022 (sans accréditation COFRAC). Ces étalonnages pourraient être rapidement sous accréditation COFRAC, puisque le LNE est en portée flexible. AtmoSud, ATMO Occitanie et Air Pays de la Loire sont intéressés par ces étalonnages en 1,3-Butadiène.

## **7.3. Sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S)**

C. Sutour explique qu'il a réalisé une étude bibliographique en 2021 afin d'identifier les différentes possibilités de développement d'étalons de référence et les différentes méthodes de raccordement des analyseurs des AASQA pour assurer la traçabilité des mesures de H<sub>2</sub>S. En 2022, le LCSQA-LNE a acheté un système de perméation (LNI Swissgas) avec 3 fours à perméation et entièrement traité Silconert 2000 (cf. annexe 5). F. Marty demande la gamme de fractions molaires que ce système pourra générer. C. Sutour répond qu'il pourra générer des fractions molaires entre 10 et 400 nmol/mol ; néanmoins, si on combine les 3 fours à perméation, on pourrait générer des mélanges gazeux à quelques µmol/mol. C. Sutour indique qu'il sollicitera les AASQA pour des prêts d'analyseurs, car le LCSQA-LNE ne dispose pas d'analyseurs classiques de H<sub>2</sub>S. Néanmoins, le LCSQA-LNE développera la méthode en utilisant un chromatographe en phase gazeuse avec détection PDHID.

C. Sutour indique que la méthode d'étalonnage devrait être opérationnelle en 2024. F. Marty demande si l'étalonnage sera sous accréditation COFRAC. Comme pour l'ammoniac, T. Macé répond que le LCSQA-LNE pourrait être accrédité, mais il se pose la question du manque de moyens analytiques pour la mesure de H<sub>2</sub>S.

F. Mary serait également intéressé par le raccordement d'étalons H<sub>2</sub>S (5 µmol/mol, ainsi que dans la plage 10 et 400 nmol/mol).

Actuellement, presque toutes les AASQA disposent d'analyseurs avec un four et un convertisseur. J. Cugno demande s'il sera possible à terme de déterminer l'influence des interférents sur la mesure du H<sub>2</sub>S pour ce type d'instruments de mesure. Après le développement de la méthode d'étalonnage, C. Sutour explique qu'un four du système de perméation pourrait être utilisé pour quantifier ces interférences.

#### **7.4. Compteurs à noyaux de condensation (CNC)**

T. Macé explique qu'un rapport a été rédigé par F. Gaie-Levrel. Ce dernier présente la procédure d'étalonnage des CNC en accord avec le cadre normatif (spécification technique XP CEN/TS 16976:2016 « Air ambiant - Détermination de la concentration en nombre de particules de l'aérosol atmosphérique » faisant appel à la procédure de la norme ISO 27891:2015 « Concentration particulaire en nombre - Étalonnage de compteurs de particules d'aérosol à condensation ») et le cahier des charges technique, financier et humain dédié à la construction d'un banc national d'étalonnage des CNC au sein du LCSQA. T. Macé indique que pour développer cette méthode d'étalonnage, le LCSQA-LNE doit disposer d'un électromètre dont le financement sera demandé dans le cadre de la convention LCSQA de 2023.

C. Debert explique qu'Airparif envoie ses compteurs chez TROPOS et PALAS. Il est à noter que TROPOS modifie les coefficients sans en informer les clients, ce qui ne permet pas de garantir les mesures de concentrations particulières mesurées avant étalonnage. De plus, après étalonnage de plusieurs CNC, il peut être observé des écarts allant jusqu'à 10% entre ces instruments étalonnés.

T. Macé rappelle que le LCSQA-LNE a rédigé un cahier des charges technique permettant aux AASQA de fabriquer leur propre générateur d'aérosol de référence portable afin de vérifier le bon fonctionnement des appareils mesurant les concentrations massiques particulières en temps réel. C. Debert indique qu'Airparif dispose d'un tel générateur qui lui permet de faire du QA/QC sur ses compteurs à noyaux de condensation.

### **8. POINT SUR LA MISE A JOUR DU COEFFICIENT D'ABSORPTION DE L'OZONE**

---

T. Macé rappelle que des études ont été menées au niveau international pour déterminer à nouveau le coefficient d'absorption de l'ozone, ainsi que son incertitude associée, ce qui a conduit à une valeur de  $1,1329 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$  avec une incertitude élargie de  $0,0035 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ . Cette valeur est inférieure de 1,23 % à celle actuellement utilisée (Valeur de Hearn) avec une incertitude élargie relative de 0,31 % contre 2,12 % actuellement. L'application de ce nouveau coefficient conduira donc à une augmentation des concentrations d'ozone de 1,23 %.

T. Macé explique que, pour l'instant, la date pour sa mise en application est 2024. Ce point sera abordé lors de la réunion du groupe international sur l'analyse de fin octobre. T. Macé informera les AASQA des avancées de la mise en application de la nouvelle valeur du coefficient d'absorption de l'ozone après cette réunion en novembre prochain.

## 9. ECHANGE SUR LA MISE EN ŒUVRE ET LES ETALONNAGES/VERIFICATIONS DES SYSTEMES CAPTEURS (H<sub>2</sub>S, NO, NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>)

---

O. Noteuil demande si chaque AASQA devrait construire des moyens d'essais pour évaluer les performances métrologiques des systèmes capteurs. T. Macé explique que cette organisation n'est pas raisonnable et coûterait très chère. T. Macé explique que le LCSQA-LNE a développé une plateforme instrumentale métrologique pour déterminer les performances des systèmes capteurs : cette plateforme est plutôt dédiée aux systèmes capteurs de mesure des particules. La construction d'une seconde plateforme pour la mesure des gaz sera proposée dans le cadre du programme de métrologie française pour 2023.

T. Macé rappelle également la labellisation INERIS intitulée Air Quality Sensor qui a été mise en place pour déterminer les performances métrologiques des systèmes capteurs pour le NO<sub>2</sub> et les PM<sub>2,5</sub>. Un système capteur fabriqué par BOSCH a obtenu cette labellisation en 2020. Depuis 2020, aucun autre système capteur n'a obtenu cette labellisation. De plus, le LNE ne gère plus ce label avec l'INERIS, mais pourrait être amené à effectuer les essais prévus en laboratoire si une demande de labellisation se présentait. T. Macé précise également que la labellisation est complémentaire des challenges organisés par Airlab.

C. Debert explique que ces challenges avaient été organisés de façon transitoire, en attendant la mise en place de la labellisation. Néanmoins, la 4<sup>ème</sup> édition de ce challenge sera organisée à partir du 17 octobre 2022.

T. Macé rappelle que des référentiels existent pour les systèmes capteurs :

- Fascicule de documentation FD X43-121 - Atmosphères ambiantes - Capteurs pour la qualité de l'air - Concepts relatifs à l'utilisation de dispositifs de type "capteur"/"système-capteur"
- Spécification technique CEN/TS 17660-1 - Évaluation des performances des capteurs de qualité de l'air - Partie 1: Polluants gazeux dans l'air ambiant

En conclusion, après discussion, il est conclu que cette technologie n'est pas suffisamment aboutie pour que des procédures soient définies et mises en œuvre pour étalonner/vérifier les systèmes capteurs.

## 10. ASSISTANCE AUX NIVEAUX 3 POUR LE CALCUL D'INCERTITUDE : REVISION DU CALCUL D'INCERTITUDE SUR LES FRACTIONS MOLAIRES DE NO<sub>2</sub> DETERMINEES PAR CHIMILUMINESCENCE

---

M. Charuel explique que les incertitudes élargies associées aux fractions molaires de NO<sub>2</sub> sont faibles par rapport à celles de NO/NO<sub>x</sub>, ce qui s'explique par la covariance appliquée qui est égale à 1. F. Marty rappelle qu'à l'époque, des analyseurs double chambres étaient utilisés et les incertitudes élargies étaient de l'ordre de celles des mesures de NO/NO<sub>x</sub>. Depuis que des analyseurs mono-chambre sont utilisés, il est en effet observé des incertitudes élargies pour NO<sub>2</sub> inférieures à celles pour NO/NO<sub>x</sub>. M. Charuel précise que les incertitudes élargies calculées pour les étalonnages de NO<sub>2</sub> au niveau 2 d'Air Pays de la Loire avec un analyseur CAPS sont parfois supérieures à celles associées aux mesures de NO/NO<sub>x</sub> en niveau 3 avec un analyseur basé sur la chimiluminescence, selon les types d'analyseur utilisés. Cette « minoration » pressentie peut « handicaper » une AASQA lors des CIL bilatérales (résultat d'incertitude faible aboutissant à un écart normalisé hors tolérance).

Après discussion, il est décidé de proposer de réactiver le groupe de travail « Incertitudes » pour travailler sur les calculs d'incertitude. Lors de l'établissement de la feuille de route, il sera décidé sur quels polluants travailler (NO<sub>2</sub>, concentrations particulières mesurées par le Fidas, black carbon, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S...).

## 11. CARACTERISATION DE L'ETALON DE POUVRE MONODUST DES FIDAS

---

T. Macé indique que le LCSQA-LNE proposera de travailler sur l'étalonnage des analyseurs FIDAS dans un prochain programme LCSQA (2023 ou 2024 en fonction des budgets financiers et des ETP), plutôt que sur la détermination de la granulométrie des étalons de poudre Monodust.

## 12. POINTS DIVERS

---

- S. Dubost demande s'il est possible de réaliser l'étalonnage de son mélange gazeux de méthane à 10 µmol/mol. C. Sutour répond que cet étalonnage est envisageable par le LCSQA-LNE.
- S. Dubost demande si le LCSQA-LNE pourrait déterminer les performances métrologiques de systèmes capteurs d'ozone. C. Sutour répond que le LCSQA-LNE ne dispose pas de moyens de tests pour l'ozone.
- T. Macé informe les niveaux 2 de l'arrivée d'un alternant (Fabrice Perez) en BTS. Il est actuellement en cours d'habilitation pour la réalisation des étalonnages.

## ANNEXE 1

**LCSQA**

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

### Ordre du jour

#### REUNION LCSQA-LNE/NIVEAUX 2

Date : 5 et 7 octobre 2022

Horaires : 14h00 - 16h30

Visio : <https://call.lifesizecloud.com/15870046>

SUJET	INTERVENANT
INTRODUCTION	T. MACE
RELECTURE DU CR DU 28 JANVIER 2021	T. MACE ET ALL
RETOUR D'EXPERIENCE SUR LES ETALONNAGES 2021 <ul style="list-style-type: none"><li>Choix et mise en service de nouveaux instruments de référence par le LNE</li><li>Retour sur de potentielles dérives et tendances des valeurs d'étalonnage</li><li>Point sur les incertitudes des étalonnages BTEX (passage de 0,7-2% à 4-6% suite à la CIL CCQM)</li></ul>	F. MARY ET ALL
RETOUR D'EXPERIENCE SUR LES COMPARAISONS INTERLABORATOIRES (CIL) MENEES EN 2021 ET 2022 <ul style="list-style-type: none"><li>CIL bilatérales LNE/AASQA avec calcul de l'écart normalisé</li><li>CIL des niveaux 2 organisées par l'IMT Nord Europe</li></ul>	T. MACE ET ALL
VALIDATION DU PLANNING DES ETALONNAGES POUR 2023	F. MARY ET ALL
POINT SUR LA PROCEDURE DE VERIFICATION DE L'AIR ZERO PAR LE LCSQA-LNE <ul style="list-style-type: none"><li>Présentation d'une nouvelle méthode en cours de test</li><li>Possibilité de caractériser la teneur en CO<sub>2</sub> ? C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ? O<sub>3</sub> ?</li><li>Demande de Sandrine Lucas suite à leur écart Cofrac</li></ul>	C. SUTOUR ET ALL

SUJET	INTERVENANT
POINT SUR LE RACCORDEMENT DES NOUVEAUX POLLUANTS (NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S, 1,3-BUTADIENE, CNC)	C. SUTOUR, T. MACE
POINT SUR LA MISE A JOUR DU COEFFICIENT D'ABSORPTION DE L'OZONE	T. MACE
ECHANGE SUR LA MISE EN ŒUVRE ET LES ETALONNAGES/VERIFICATIONS DES SYSTEMES CAPTEURS (H <sub>2</sub> S, NO, NO <sub>2</sub> , CO, SO <sub>2</sub> )	Tous
ASSISTANCE AUX NIVEAUX 3 POUR LE CALCUL D'INCERTITUDE : REVISION DU CALCUL D'INCERTITUDE SUR LES FRACTIONS MOLAIRES DE NO <sub>2</sub> DETERMINEES PAR CHIMILUMINESCENCE	Tous
CARACTERISATION DE L'ETALON DE POUDRE MONODUST DES FIDAS	Tous
DIVERS	Tous

## ANNEXE 2



### BILAN DES ÉTALONNAGES DE L'ANNÉE 2021

#### Contexte :

Raccordement des étalons de transfert 1-2 dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique pour la surveillance de la qualité de l'air

#### Bilan :

##### ■ Nombre d'étalonnages entre niveau 1 et niveaux 2 en 2021

- ✓ Pour l'ensemble des AASQA et l'ensemble des polluants, le nombre de certificats édités sur 2021 est de 316 CE en incluant les vérifications et les certificats A&R.
- ✓ Le nombre de certificats « Annule et Remplace » pour l'année 2021 est de 4.
  - ✓ les causes de ceux-ci sont :

- 1 pour Atmo Auvergne Rhône Alpes :	erreur n° bouteille
- 1 pour Madinair :	erreurs n° bouteille et valeurs fractions molaires du fabricant
- 1 pour APL :	erreur n° bouteille
- 1 Airparif :	erreur date
- ❖ Il reste un nombre d'amélioration à apporter aux certificats suivant les demandes des AASQA  
« apporter les types d'analyseurs utilisés pour les étalonnages dans les certificats d'étalonnages, autre (à préciser si besoin) »
- ❖ Il est peut être nécessaire de faire un bilan des délais réceptions/étalonnages/mises à disposition

## MATÉRIELS UTILISÉS POUR LES ÉTALONNAGES



Passage chez MESSER pour fourniture de gaz

- ✓ CO : 48 i TL et API Teledyne T300U (toujours pas de logiciel d'automatisation)
- ✓ NO : Thermo 1 x 42 C / 2 x 42 i (1 panne) et 1 Horiba APNA-370
- ✓ NO<sub>2</sub> : API Teledyne T500U (utilisation de Thermo 42C ou 42i possible occasionnellement)
- ✓ SO<sub>2</sub> : Thermo 43i TL (logiciel d'automatisation partiel)
- ✓ BTEX : 2 x Compact GC Intersciences (1 non maintenu depuis janvier 2020 & 1 neuf en caractérisation et validation de méthode)
- ✓ O<sub>3</sub> : SRP NIST et générateurs d'air zéro [Thermo Model 1160 et Teledyne model 701H → Teledyne et Thermo en panne] ou air zéro MESSER 6.0 -  
Attente d'évolution du logiciel et de l'équipement par le NIST et recherche de solution durable pour air zéro

---

3

Le 05 octobre 2022



## RENOUVELLEMENT DE PARC D'ANALYSEURS DE RÉFÉRENCE

### Essais d'analyseurs

- Nous avons eu la possibilité d'essayer des analyseurs de la marque HORIBA dans le but de renouveler le parc d'analyseurs.
  - Les analyseurs testés sont les APNA-370 et APSA-370.
- Lors de la semaine de prêt, des essais métrologiques ont été effectués, mais également des comparaisons avec ceux utilisés en routine pour les étalonnages NO/NO<sub>x</sub> et SO<sub>2</sub>.

---

4

Le 05 octobre 2022





## ESSAIS APSA-370

### 2 linéarités à partir de la génération par perméation (TUB0074)

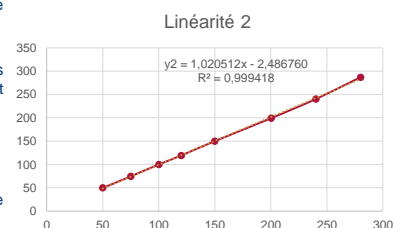
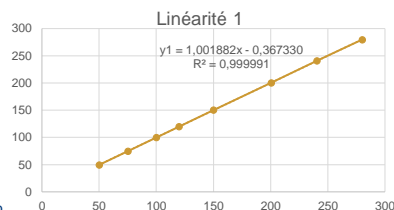
26/10/2021		27/10/2021	
génération 1	Linéarité 1	génération 2	Linéarité 2
280,07	279,8	296,51	287,1
240,29	240,7	239,97	240,5
200,44	200,5	199,72	199,5
150,02	150,2	149,94	150,1
119,95	119,9	120,07	119,3
100,08	99,9	100,5	100,1
75,16	74,8	74,98	74,8
50,04	49,6	50,01	49,7

L'analyseur Horiba a répondu de manière similaire en comparaison à l'analyseur utilisé en routine au laboratoire (Thermo 43i).

Pour un réglage au point échelle haut (env. 280 nmol/mol), les mesures entre la référence (génération) et l'analyseur testé sont non significativement différentes.

Temps de réponse un peu plus rapide sur l'analyseur Horiba.

Bonne stabilité de la mesure, de l'ordre de la résolution, sur le zéro y compris.



## CAS D'UN ÉTALONNAGE SO<sub>2</sub> À 100 NMOL/MOL RÉALISÉ EN SIMULTANÉ SUR L'ANALYSEUR UTILISÉ EN ROUTINE ET L'ANALYSEUR EN TEST (P208388 / 288)

étalon					Mélange étalon généré par perméation			
Masse mètre (g/mol)	64,0643							
Utilisée molaire (g/mol)	0,207							
Volume normal (l)	22,414		air	104,71				4,8193
n° Volume normal (l)	0,0019							
Référence	Diabé (ng/min)	0,0486	ng/min		SO2	128,8293	μC	6,517848
TUB 0074	625,1		4,3					

Titrage				
n° Mesures	5			
SO2	C <sub>10</sub> (nmol/mol)	Coef. Gain	C <sub>10</sub> (nmol/mol)	ET(C <sub>10</sub> ) (nmol/mol)
	128,0000	0,8430	109,3333	0,9577

Valeur de réglage conforme				
Sélectionnées	unité	ppb	mesure 3	mesure 4
SO2		109,300	109,300	109,400

Non-sélectionnées				
	mesure 1	mesure 2		
SO2	107,000	108,100		

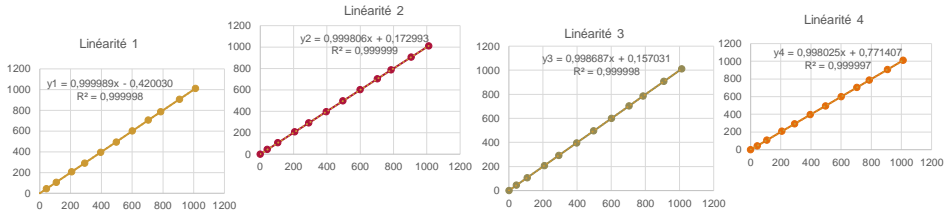
  

Vérification				Résultat	
	0 (nmol/mol)	SD (μL/min)		C (ppb)	SD (nmol/mol)
	2121,93	0,30			
	C calc. (ppb)	μC (ppb)	C lect. (ppb)		
SO2	111,4734	0,4518	111,7000		

Pression finale (bars)	140				Type	B11
TUBE à perméation SO2						
Mélange gazeux étalon généré par perméation						
Masse molaire	64,0643	Volume normal	22,414	Débit AIR	Fraction molaire	
D (molaire molaire)	0,207	l	22,414	l/min	nmol/mol	
Débit (ng/min)	6,5178	μ	0,0019	1,84971		128
Incertitude (k=2) (ng/min)	4,3		0,0019	0,00482		0,5179
n° Split	1,98,0074					
Réglage (nmol/mol)	128					
Coef de réglage	0,88333					
Mesures						
	109,4					
	109,4					
Moyenne	109,4					
Écart type	0,9591					
Valeur de réglage conforme						
VÉRIFICATION DE L'ÉTALONNAGE						
Mélange gazeux étalon généré par perméation						
Volume normal	22,414	AIR	Fraction molaire			
l	22,414	l/min	nmol/mol	111,8		
μ	0,0019	0,0011	0,2859			
Résultat de l'étalonnage du mélange gazeux SO2/AIR N°0517 / H33K4VH						
Vérification conforme						
Fraction molaire			109,4		nmol/mol	
Incertitude (k=2)			1,4		nmol/mol	
Commentaires						

**ESSAIS APNA-370**

**4 linéarités à partir d'une génération par dilution avec un mélange gazeux de haute fraction molaire**



	25/10/2021	26/10/2021 matin	26/10/2021 soir	27/10/2021
génération	Linéarité 1	Linéarité 2	Linéarité 3	Linéarité 4
1011	1010.5	1011.0	1010.3	1010.6
907	906.5	906.7	905.7	905.5
786	786.1	786.3	785.9	785.2
704	704.3	704.2	702.9	703.0
600	599.4	599.9	599.1	599.3
496	494.5	495.8	494.4	494.9
396	395.3	396.4	395.8	396.6
291	290.2	291.0	290.6	291.6
207	206.8	207.7	207.3	208.2
106	105.6	105.6	105.9	106.3
42.6	42.5	42.7	43.0	43.1
0	-0.2	0.3	0.3	0.6

Le bilan et les conclusions des essais menés avec l'analyseur NO/NOx sont sensiblement les mêmes que ceux du SO<sub>2</sub>.

- Temps de réponse meilleur que celui du Thermo 42 C ou i
- Très bonne linéarité
- Réglages simplifiés
- Stabilité meilleure que celle du Thermo 42 C ou i

**CAS D'UN ÉTALONNAGE NO À 800 NMOL/MOL RÉALISÉ EN SIMULTANÉ SUR L'ANALYSEUR UTILISÉ EN ROUTINE ET L'ANALYSEUR EN TEST (P208388 /286)**

Référence				Mélange étalon généré par dilution				NO				NOx			
NO/NO2 0993				D (mL/min)				D (mL/min)				D (mL/min)			
Matrice				N2				N2				N2			
Unité				ppm				ppm				ppm			
Nb Composés				2				2				2			
NO				1				1				1			
NOx				1				1				1			
Sélection				C (ppm)				C (ppm)				C (ppm)			
NO				3.95				0.021				0.021			
NOx				9.98				0.021				0.021			
Titration				C (ppm)				C (ppm)				C (ppm)			
NO				822.4				1.9200				307.27			
NOx				822.6				1.9200				308.97			
Valeur de réglage conforme				NO				NO				NO			
Sélections				Mesure 1				Mesure 2				Mesure 3			
NO				807.7				807.2				807.2			
NOx				809.1				809.2				809.5			
Non-sélections				NO				NO				NO			
NOx				NOx				NOx				NOx			
Vérification				D (mL/min)				u(D) (mL/min)				D (mL/min)			
NO/NO2 0993				M2.45				0.2561				M2.45			
NO				800.00				4.0000				800.00			
NOx				800.00				4.0000				800.00			
Résultat				C (ppm)				C (ppm)				C (ppm)			
NO				806.6				2.7866				806.7			
NOx				806.7				2.7866				807.2			
Résultat				C (ppm)				C (ppm)				C (ppm)			
NO				807.4				5.7				807.4			
NOx				809.0				5.8				809.0			

## CONCLUSION ET BILAN DES ESSAIS

### Horiba APSA 370

#### Les + :

- o Simplicité de mise en œuvre
- o Transposition possible en pilotage par informatique banc LNE
- o Dispose de filtre pour l'échantillon, à remplacer selon usage

### Horiba APNA 370

#### Les + :

- o Simplicité de mise en œuvre
- o Transposition possible en pilotage par informatique banc LNE
- o Dispose de filtre pour l'échantillon, à remplacer selon usage
- o Réglage simple du zéro et simultanément pour les NO et Nox.
- o Réglage simple et simultanément pour le point échelle pour les NO et Nox.

### Les - :

- Poids 21kg (similaire autres analyseurs rack 19").
- Sortie Ethernet / RS232 / analogique : tout en option

### Autre :

- Tout tactile
- Tarif moins cher que la concurrence

## COMPARATIF DES TARIFS DES ANALYSEURS

### Analyseurs NO/NOx

Fournisseur	Addair	Horiba	Menatec	Envea
Marque	Teledyne API	Horiba	Thermo	Envea
Modèle	T200	APNA 370	42 I	AC32e
Gamme	0-20ppm	0-1ppm 0-10ppm option	0-100ppm	0-1ppm ou 0-10ppm programmable
Tarif	12445 €	9023 € - 10% → 8120.7 €	12410€	11144 € - 30% → 7800.8 €

### Analyseurs SO2

Fournisseur	Horiba	Menatec
Marque	Horiba	Thermo
Modèle	APSA 370	43 I
Gamme	0-500ppb 0-10ppm option	0-1ppm
Tarif	9505 € - 10% → 8554.5 €	13150€

## ANNEXE 3



### **CIL NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO -1**

#### **OBJECTIF :**

- ✓ S'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique
- ✓ Pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives

#### **MODE OPERATOIRE :**

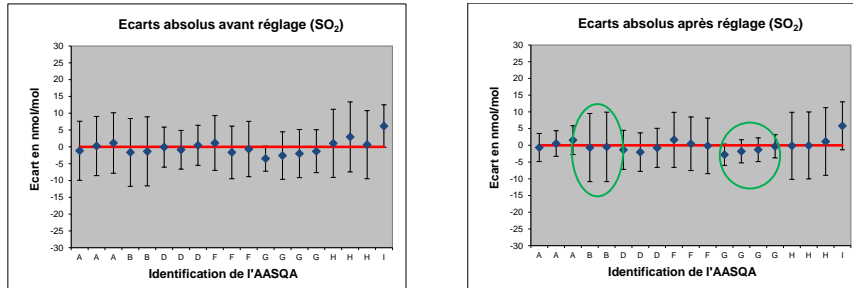
- ✓ Circulation de mélanges gazeux (NO/NO<sub>x</sub>, CO, NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>) en bouteille de fraction molaire inconnue dans les AASQA
- ✓ Comparaison des valeurs mesurées par les AASQA avec les valeurs de référence du LNE

#### **PARTICIPANTS :**

- ✓ 9 participants : Atmo Guyane, Lig'Air, Qualitair Corse, Atmo Hauts de France, Madininair, APL, AIRBREIZH, Atmo Réunion et Atmo Occitanie

## CIL NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO -2

### Composé SO<sub>2</sub> :



Avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3

- ✓ Ecart normalisés inférieurs à 1
- ✓ Manque d'homogénéité des incertitudes élargies entre les AASQA (8% à 13% avant réglage et 4 % à 13% après réglage)

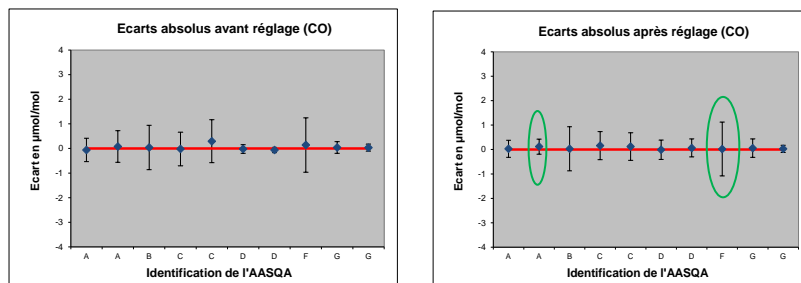
3

5 et 7 octobre 2022



## CIL NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO -3

### Composé CO :



Avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3

- ✓ Ecart normalisés inférieurs à 1
- ✓ Manque d'homogénéité des incertitudes élargies entre les AASQA (1-2% à 13% avant et après réglage)

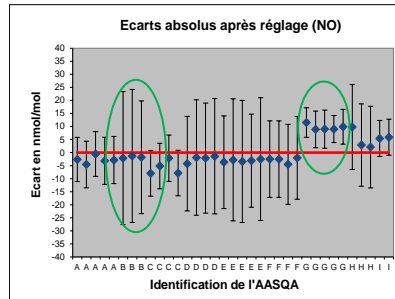
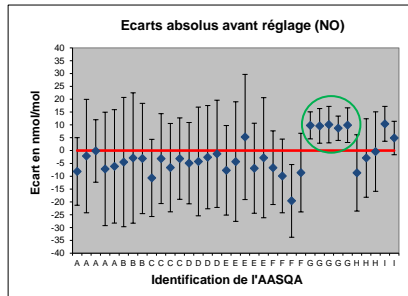
4

5 et 7 octobre 2022



## CIL NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO -4

### Composé NO :



Avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3

- ✓ Ecart normalisés supérieurs à 1 pour certaines AASQA
- ✓ Manque d'homogénéité des incertitudes élargies entre les AASQA (2% à 13% avant et après réglage)

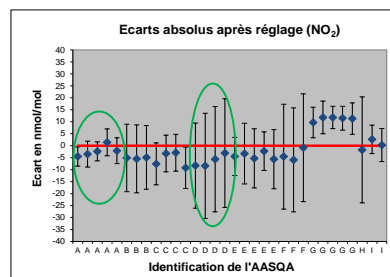
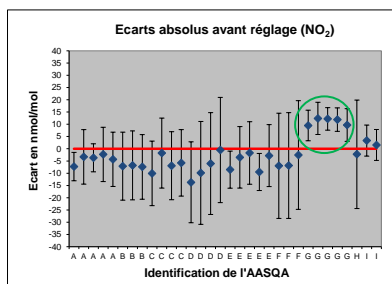
5

5 et 7 octobre 2022



## CIL NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO -5

### Composé NO<sub>2</sub> :



Avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3

- ✓ Ecart normalisés supérieurs à 1 pour certaines AASQA
- ✓ Manque d'homogénéité des incertitudes élargies entre les AASQA (3% à 13% avant et après réglage)

6

5 et 7 octobre 2022



## CIL OZONE -1

### **OBJECTIF :**

- ✓ S'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique
- ✓ Pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives

### **MODE OPERATOIRE :**

- ✓ Circulation de générateurs d'ozone portables délivrant un mélange gazeux à une fraction molaire voisine de 100 nmol/mol dans les AASQA
- ✓ Comparaison des valeurs mesurées par les AASQA avec les valeurs de référence du LCSQA-LNE

### **PARTICIPANTS :**

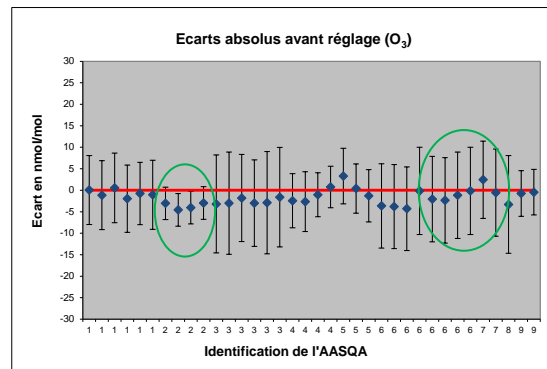
- ✓ 9 participants : Atmo Nouvelle Aquitaine, Qualitair Corse, Atmo Hauts de France, Atmo Occitanie, Atmo Grand Est, Atmo Réunion, Atmo Normandie, Atmo Guyane et Atmo Sud

7

5 et 7 octobre 2022



## CIL OZONE -2



- ✓ Ecart normalisés supérieurs à 1 pour le réseau 2 (1,20 et 1,07)
  - Recalcul des incertitudes élargies par le réseau 2 =>  $E_n$  inférieur à 1
- ✓ Manque d'homogénéité des incertitudes élargies entre les AASQA (3% à 12%)

8

5 et 7 octobre 2022



## EN RÉSUMÉ

Polluant	Nombre de mesures	Nombre de E <sub>n</sub> supérieur à 1
SO <sub>2</sub>	19 avant réglage 19 après réglage	0
CO	10 avant réglage 10 après réglage	0
NO/NO <sub>x</sub>	35 avant réglage 35 après réglage	7 avant réglage => Réseaux F (1 mesure), G (5 mesures) et I (1 mesure) 5 après réglage => Réseau G (5 mesures)
NO <sub>2</sub>	32 avant réglage 32 après réglage	8 avant réglage => Réseaux A (1 mesure), E (2 mesures) et G (5 mesures) 7 après réglage => Réseaux A (1 mesure), C (1 mesure) et G (5 mesures)
O <sub>3</sub>	36	2 => Réseau 2



## ANNEXE 4



### IMPURETÉS DANS L'AIR ZÉRO -1

#### **CONTEXTE :**

- ✓ Spécifications des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 pour l'air zéro
  - Fractions molaires en NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> < à 1 nmol/mol
  - Fractions molaires en CO < à 100 nmol/mol

#### **OBJECTIFS :**

- ✓ Développer des méthodes d'analyse répondant à ces exigences
  - Une mise en œuvre la moins contraignante possible
  - Une consommation de gaz minimale
  - Des limites de détection faibles (< 1 nmol/mol)

## IMPURETÉS DANS L'AIR ZÉRO -2 MATERIELS UTILISÉS EN 2021-2022

- ✓ Spectromètre à transformée de Fourier de marque Vertex V70 (Bruker)
- ✓ Cellule à gaz ICL de 60 m de trajet optique
- ✓ Détecteur MCT
- ✓ Fitting : Malt5/B\_Fos version 1.1 R3
- ✓ Database Hitran 2012
- ✓ Limites de détection < 1 nmol/mol lors de la caractérisation de la méthode

➡ Problèmes analytiques rencontrés lors de l'analyse des bouteilles d'air zéro des AASQA liés à la présence de vapeur d'eau



3

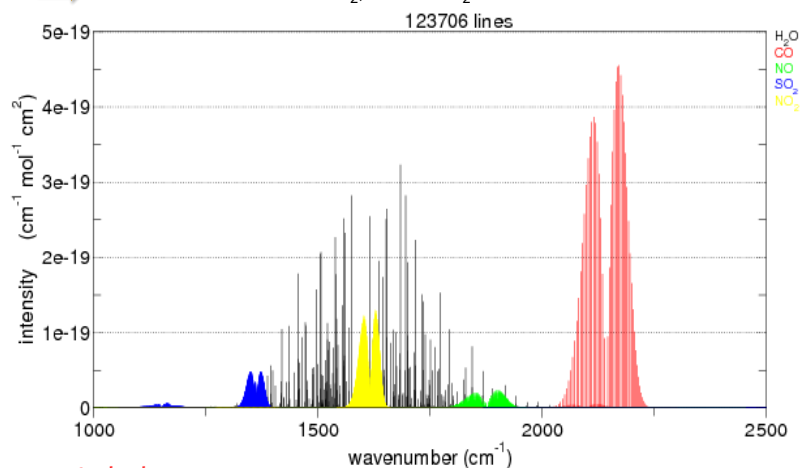
5 et 7 octobre 2022



## IMPURETÉS DANS L'AIR ZÉRO -3 PROBLÈME ANALYTIQUE LIÉ À LA PRÉSENCE DE VAPEUR D'EAU

Fractions molaires de vapeur d'eau comprises entre 1 et 3  $\mu\text{mol/mol}$  dans les bouteilles des AASQA soit 1000 fois supérieures aux LD recherchées

➡ Interférences fortes sur  $\text{NO}_2$ , NO et  $\text{SO}_2$



4


5 et 7 octobre 2022



## IMPURETÉS DANS L'AIR ZÉRO -4 DÉVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE MÉTHODE

- ✓ Reconsidération de la méthode actuelle
- ✓ Développement de nouvelles méthodes basées sur des mesures réalisées avec des analyseurs spécifiques
  - NO par chimiluminescence - Horiba APNA 370
  - NO<sub>2</sub> par CAPS Télédyne T500U
  - SO<sub>2</sub> par fluorescence UV – Horiba APSA 370
  - CO par infrarouge – Télédyne T300U

Etalonnage des appareils entre 0 et 10 nmol/mol et 200 nmol/mol pour le CO par dilution dynamique (Sonimix 2106 à buses soniques traité Silconert 2000) et de mélanges gazeux étalonnés COFRAC

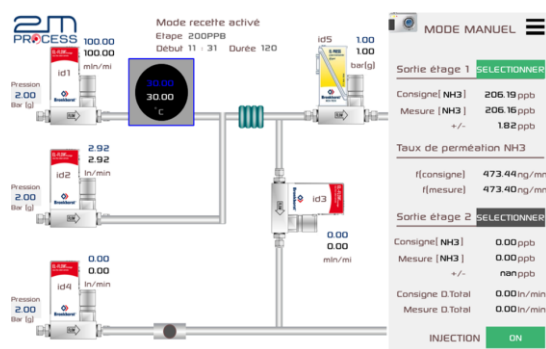
 Développement de ces méthodes en cours

## ANNEXE 5



### RACCORDEMENT DU NH<sub>3</sub> -1 SYSTÈME DE PERMÉATION DE RÉFÉRENCE NH<sub>3</sub>

#### Perméation avec double dilution dynamique (Coating Silconert 2000)



- 1<sup>er</sup> étage de dilution
  - RDM 120 ml/min
  - RDM 10l/minFraction molaire entre 100 et 400 nmol/mol
- 2<sup>em</sup> étage de dilution
  - RDM 120 ml/min
  - RDM 10l/minFraction molaire entre 1 et 80 nmol/mol
- Déverseur de pression à 2 bars (Bronkhorst)
- Calcul de la fraction molaire de NH<sub>3</sub> et de son incertitude en temps réel (débits, température du four)

Publication disponible sur : <https://amt.copernicus.org/articles/15/2703/2022/>

## RACCORDEMENT DU NH<sub>3</sub> -2 ETALONNAGES RÉALISÉS EN 2021-2022

- Interruption des étalonnages pendant plusieurs mois (Fin de vie et instabilité du taux de perméation) entre août 2021 et avril 2022
- 12 analyseurs étalonnés en 2021-2022

AASQA	Nombre d'analyseurs	Fractions molaires nmol/mol
Atmo Aura	2	0-300
Atmo BFC	1	0-300
Atmo Grand Est	1	0-100
Atmo Normandie	3	0-400
Atmo Sud	1	0-400
Ligair	1	0-100
Qualitair Corse	1	0-400
Airparif	2	0-50

8

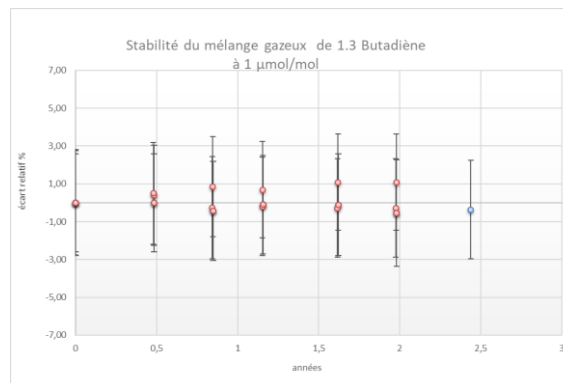
LCSQA-LNE/Niveaux 2

5 et 7 octobre 2022



## RACCORDEMENT DU 1,3-BUTADIÈNE -1 MÉLANGES GAZEUX GRAVIMÉTRIQUES DE 1,3-BUTADIÈNE

- Etude commencée en 2020
- Détermination de la pureté du composé 1,3-Butadiène par GC-FID
- Fabrication de 3 MRC à 1 µmol/mol par méthode gravimétrique selon la norme ISO 6142-1
- Validation analytique par rapport à un MRC à 1 µmol/mol du NPL
- Etude de stabilité réalisée sur une période de 2,5 ans



9

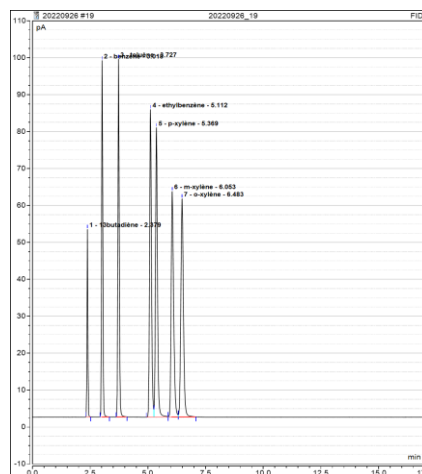
5 et 7 octobre 2022



## RACCORDEMENT DU 1,3-BUTADIÈNE -2 MÉTHODE ANALYTIQUE

- Acquisition d'un nouveau CGC-FID en 2022 (Interscience)
- Ajout d'une ligne de dilution Molbloc pour le 1,3-Butadiène sur notre rampe de dilution dynamique BTEX
- Développement d'une méthode analytique pour les BBTEX
- Caractérisation de la méthode sur le nouveau GC en cours de réalisation
- Finalisation de la caractérisation prévue fin octobre 2022

➔ Début des étalonnages hors accréditation en décembre 2022



100 nmol/mol BBTEX-Colonne CP-Xylène

10

5 et 7 octobre 2022



## RACCORDEMENT H<sub>2</sub>S

- Système de perméation LNI (Permacal) traité Silconert 2000
- 3 fours indépendants pouvant recevoir chacun 3 tubes à perméation et également être combinés entre eux
- Stabilité de la température <0,015°C
- Combinaison de buses soniques (fours) et d'un RDM (dilution).
- Tubes à perméation Fine Metrology @100 et 450 ng/min (pesée mensuelle)

➔ Etalonnage des analyseurs de H<sub>2</sub>S entre 10 et 400 nmol/mol



- Matériel devrait être livré en fin d'année 2022
- Mise en place et caractérisation du système en 2023 avec une probable sollicitation des AASQA pour des prêts d'appareils
- Développement en 2023 d'une méthode analytique par GC-PDHID et pré-concentration à l'N<sub>2</sub> liquide pour un étalonnage futur de systèmes de génération de H<sub>2</sub>S (perméation, dilution dynamique...).

11

5 et 7 octobre 2022



