



Maintien et amélioration des étalons de référence mis 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 ET AMELIORATION DES ETALONS DE  
REFERENCE MIS EN ŒUVRE POUR LA SURVEILLANCE DE LA  
QUALITE DE L'AIR**

---

Christophe Sutour (LNE)

*Approbation : Tatiana Macé (LNE)*

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



## LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE 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. CONTEXTE.....</b>	<b>6</b>
<b>2. OBJECTIF .....</b>	<b>7</b>
<b>3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX .....</b>	<b>7</b>
3.1 But .....	7
3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (NH <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> et NO <sub>2</sub> ) .....	7
3.3 Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX) .....	8
3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence .....	8
3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre .....	8
3.4.2 Vérification de la qualité de l'air comprimé épuré utilisé pour l'étalonnage des générateurs d'ozone.....	9
<b>4. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE ET DE LA METHODE D'ETALONNAGE POUR LE 1,3-BUTADIENE.....</b>	<b>9</b>
<b>5. MISE EN PLACE D'UNE CHAINE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE POUR LES MESURES DE H<sub>2</sub>S.....</b>	<b>10</b>

## RESUME

---

Ce rapport décrit les travaux qui ont été conduits pour maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) utilisés pour titrer les étalons des AASQA et pour développer des étalons de référence pour de nouveaux polluants (1,3-butadiène, H<sub>2</sub>S).

**La première partie** a consisté à faire une **synthèse des principales actions menées pour maintenir l'ensemble des étalons de référence** afin de pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien de la chaîne nationale de traçabilité métrologique mise en œuvre pour la surveillance de la qualité de l'air » de décembre 2022.

**La deuxième partie** fait un point sur l'état d'avancement du **développement d'étalons de référence et de la méthode d'étalonnage pour le 1,3-butadiène**.

**La troisième partie** fait un point sur l'état d'avancement de la **mise en place d'une chaîne de traçabilité métrologique pour les mesures de H<sub>2</sub>S**.



## ABSTRACT

---

This report describes the work that has been carried out to maintain a good level of metrological performance for the national reference standards SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> and BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) used to calibrate the AASQA standards and to develop reference standards for new pollutants (1,3-butadiene, H<sub>2</sub>S).

***The first part*** consists of summarizing ***the main metrological actions taken to maintain all the reference standards used to carry out the calibrations performed in the study "Update of the national metrological traceability chain set up for air quality monitoring" of December 2022.***

***The second part*** provides an update on the ***progress of the development of reference standards and the calibration method for 1.3-butadiene.***

***The third part*** reports on the ***status of the implementation of a metrological traceability chain for H<sub>2</sub>S measurements.***

## 1. CONTEXTE

---

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

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

Localement, la surveillance de la qualité de l'air est confiée aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui effectuent des mesures dans l'air ambiant.

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

Toutefois, la pertinence et les performances d'un tel dispositif de surveillance de l'air reposent sur la qualité des informations obtenues qui peut être garantie de façon pérenne en mettant en œuvre les principes de base explicités dans les référentiels d'assurance qualité et en développant des méthodes de mesure impliquant un raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence.

Le principe du raccordement des mesures de qualité de l'air est alors le suivant :

- Le laboratoire de référence titre les étalons des AASQA en mettant en œuvre ses étalons de référence et délivre une fraction molaire certifiée,
- Les AASQA étalonnent leurs systèmes d'analyse avec cette fraction molaire certifiée,
- Les systèmes d'analyse ainsi étalonnés peuvent être ensuite utilisés pour effectuer des mesures dans l'air ambiant.

Cette procédure conduit à un dispositif de mesure étalonné de façon homogène et raccordé à un même étalon de référence sur l'ensemble du territoire français, ce qui garantit la traçabilité des mesures et permet de comparer les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et d'une région à l'autre.

Le LNE étant Laboratoire National de Métrologie, il a été mandaté dès 1991 pour développer les étalons de référence dans le domaine de la qualité de l'air.

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

En revanche, pour des composés tels que le NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> et le SO<sub>2</sub>, le LCSQA-LNE a développé des étalons de référence qui sont des mélanges gazeux de référence générés par perméation et utilisés ensuite pour raccorder les mélanges gazeux ou les analyseurs des AASQA.

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

## 2. OBJECTIF

---

L'objectif est :

- d'assurer un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) et NH<sub>3</sub> utilisés pour effectuer le raccordement des étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité ;
- d'améliorer les méthodes de fabrication et de génération des étalons de référence,
- de développer des étalons ou des méthodes de référence pour de nouveaux polluants.

## 3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

---

### 3.1 But

Cette étude a pour but de faire un point sur les actions mises en œuvre pour maintenir un bon niveau de qualité des étalons de référence.

### 3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>)

Les étalons de référence nationaux développés par le LCSQA-LNE pour le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) sont des tubes à perméation respectivement de SO<sub>2</sub>, de NO<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> stockés dans une enceinte thermostatée : leur principe de fonctionnement est basé sur la méthode de perméation en phase gazeuse.

Les tubes à perméation de SO<sub>2</sub>, de NO<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> sont sortis de l'enceinte thermostatée chaque mois et sont pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs débits de perméation.

Le LCSQA-LNE dispose également de 2 tubes à perméation de NO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub> placés chacun dans un système appelé « Balance à suspension électromagnétique », permettant de peser les tubes à perméation en continu.

Des mélanges gazeux de référence de SO<sub>2</sub>, de NO<sub>2</sub> et de NH<sub>3</sub> sont générés de façon dynamique en balayant les tubes à perméation avec un gaz de dilution (air ou azote) dont le débit est mesuré de façon très précise avec un débitmètre Molbox/Molbloc (SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>) ou des débitmètres massiques (NH<sub>3</sub>) : ils sont utilisés pour étalonner les mélanges gazeux "basse fraction molaire" en bouteille des niveaux 2 (SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>) ou les analyseurs des AASQA (NH<sub>3</sub>).

### **3.3 Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX)**

Chaque année, le LCSQA-LNE prépare des mélanges gazeux de référence "haute fraction molaire" de NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p-xylène) en mettant en œuvre la méthode gravimétrique. Ces mélanges gazeux ont des fractions molaires allant de quelques  $\mu\text{mol/mol}$  à quelques centaines de  $\mu\text{mol/mol}$  et sont stables dans le temps.

La préparation de ces mélanges gazeux est ensuite validée en les comparant à d'autres mélanges gazeux de référence gravimétriques (LCSQA-LNE ou autres laboratoires nationaux de métrologie) par voie analytique.

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques "haute fraction molaire" sont utilisés pour réaliser les étalonnages de NO, CO et BTEX prévus dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique (cf. étude « Maintien de la chaîne nationale de traçabilité métrologique mise en œuvre pour la surveillance de la qualité de l'air » de décembre 2022).

Ils sont dilués de façon dynamique avec un gaz de dilution (air ou azote) dont le débit est mesuré de façon très précise avec un débitmètre de précision Molbox/Molbloc pour générer des mélanges gazeux de référence "basse fraction molaire" de NO, de CO et de BTEX qui sont ensuite utilisés pour titrer les mélanges gazeux "basse fraction molaire" en bouteille des AASQA.

### **3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence**

#### **3.4.1 Etalonnage des matériels 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 :

- Etalonnage effectué tous les ans des débitmètres Molbox/Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA,
- Vérification des 2 photomètres de référence NIST tous les 6 mois,
- Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- Etalonnage des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques, effectué tous les deux ans,
- Etalonnage du capteur de pression, température et humidité environnante, utilisé pour la pesée des tubes à perméation, effectué tous les deux ans,
- Détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NOx tous les 6 mois.

### 3.4.2 Vérification de la qualité de l'air comprimé épuré utilisé pour l'étalonnage des générateurs d'ozone

Le LCSQA-LNE utilise de l'air zéro comprimé épuré pour alimenter les générateurs d'ozone des niveaux 2 lors des étalonnages.

Par conséquent, le LCSQA-LNE a mis en place une procédure de vérification mensuelle 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 :

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

Cette vérification est effectuée tous les mois.

## 4. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE ET DE LA METHODE D'ETALONNAGE POUR LE 1,3-BUTADIENE

---

Pour répondre à l'avis de l'Anses saisine n° « 2015\_SA\_0216 » relatif à l'identification, la catégorisation et la hiérarchisation de polluants actuellement non réglementés pour la surveillance de la qualité de l'air et pour assurer la traçabilité métrologique du 1,3-butadiène, le LCSQA-LNE a proposé de développer de nouveaux Matériaux de Référence Certifiés (MRC).

En 2019, les travaux ont consisté à fabriquer des mélanges gazeux de référence de 1,3-butadiène dans l'azote à 10 µmol/mol par gravimétrie.

Des bouteilles de gaz compatibles avec le 1,3-butadiène en termes d'adsorption/désorption sur les parois internes de la bouteille ont été achetées auprès du fabricant de gaz Air Products.

Le 1-3 butadiène pur qui se présente sous la forme de gaz en bouteille a également été approvisionné.

Des mélanges gazeux de 1-3 butadiène dans l'azote à 10 µmol/mol ont été ensuite fabriqués par la méthode gravimétrique en fin d'année 2019.

En 2020, le LCSQA-LNE a poursuivi ses travaux avec l'étude de la justesse des mélanges gazeux gravimétriques préparés en utilisant un matériau de référence certifié du NPL (laboratoire national de métrologie anglais). Les essais de comparaison des mélanges gazeux entre eux effectués en chromatographie en phase gazeuse avec détection FID et boucle d'injection montrent que les fractions molaires en 1,3-butadiène des mélanges gazeux gravimétriques préparés sont cohérentes avec celle du matériau de référence certifié du NPL.

Des essais ont été ensuite effectués de 2020 à 2022 pour déterminer la stabilité des mélanges gazeux gravimétriques dans le temps. Les résultats obtenus montrent que les fractions molaires en 1,3-butadiène de ces mélanges gazeux sont stables sur 3 ans.

En parallèle, en 2021, le LCSQA-LNE a commencé à développer la méthode analytique de raccordement des mélanges gazeux utilisés par les AASQA pour étalonner leurs analyseurs de 1,3-butadiène.

Les étalonnages des mélanges gazeux de BTEX sont effectués par la méthode de dilution dynamique. En effet, le LCSQA-LNE prépare des mélanges gazeux de référence "haute fraction molaire" de benzène, de toluène, d'éthylène, d'o-xylène, de m-xylène et de p-xylène par la méthode gravimétrique. Ces 6 mélanges gazeux sont ensuite dilués de façon dynamique avec un gaz de dilution (air ou azote) dont le débit est mesuré de façon très précise avec un débitmètre de précision Molbox/Molbloc pour générer des mélanges gazeux de référence "basse fraction molaire" de BTEX. Ces mélanges gazeux dynamiques de référence sont ensuite utilisés pour étalonner un chromatographe en phase gazeuse avec détection FID pour titrer les mélanges gazeux "basse fraction molaire" en bouteille des AASQA.

L'année 2021 a permis au LCSQA-LNE de modifier le banc d'étalonnage des mélanges gazeux de BTEX en lui ajoutant une ligne de dilution supplémentaire pour le 1,3-butadiène (dilution dynamique du Matériau de Référence Certifié (MRC) de 1,3-butadiène fabriqué par le LCSQA-LNE par gravimétrie avec un débitmètre de précision Molbloc/Molbox). La méthode d'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA a été ensuite caractérisée sur la gamme de 1 à 100 nmol/mol en matière de justesse (comparaison à un MRC du NPL à 100 nmol/mol), de répétabilité, de linéarité et de reproductibilité. Cette caractérisation a été effectuée avec le chromatographe en phase gazeuse Compact de marque Interscience.

Grâce à la subvention 2021 du ministère chargé de l'environnement, il a été possible de remplacer cet instrument vieillissant par un nouveau chromatographe en phase gazeuse qui est également un Compact de marque Interscience. En 2022, la méthode d'étalonnage du 1,3-butadiène, conjointement à celle des BTEX a été transposée sur le nouveau chromatographe en phase gazeuse et caractérisée en termes de justesse, de répétabilité, de linéarité et de reproductibilité.

En 2023, les documents qualité (procédures techniques, fichier Excel de calcul et dossier de validation) seront finalisés et un rapport LCSQA sera rédigé.

## **5. MISE EN PLACE D'UNE CHAÎNE DE TRAÇABILITÉ MÉTROLOGIQUE POUR LES MESURES DE H<sub>2</sub>S**

---

Afin de suivre l'avis de l'Anses émis en saisine n° 2015\_SA\_0216 relatif à l'identification, la catégorisation et la hiérarchisation de polluants actuellement non réglementés pour la surveillance de la qualité de l'air tel que le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S), dès 2021, le LCSQA-LNE a proposé de mener des travaux pour à terme, mettre en place une chaîne de traçabilité métrologique pour les mesures de H<sub>2</sub>S effectuées par les AASQA.

En 2021, le LCSQA-LNE a réalisé une étude bibliographique pour déterminer les besoins des AASQA en matière d'étalonnage. A partir de cette bibliographie, le LCSQA-LNE a décidé de développer une méthode de raccordement des moyens d'étalonnage des AASQA sur une gamme de mesure entre 0,1 et 1  $\mu\text{mol/mol}$  et de baser son étalon de référence  $\text{H}_2\text{S}$  sur la technique de la perméation gazeuse. Un cahier des charges a été rédigé au début de l'année 2022 et soumis aux fabricants d'instruments spécialisés dans la surveillance de la qualité de l'air. Au vu des réponses des fabricants, le choix du LCSQA-LNE s'est porté sur la société LNI Swissgas pour le développement de l'étalon de référence. Le futur générateur de référence a donc été commandé en juin 2022 et a été livré début 2023.

Cette étude permettra à terme de garantir la traçabilité au système international des mesures de  $\text{H}_2\text{S}$  réalisées sur le territoire français.

