

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

RAPPORT FINAL

**MISE EN PLACE D'ETALONS DE REFERENCE
« POLLUTION DE L'AIR » ET TRANSFERT VERS LES
RESEAUX DE MESURE**

INTRODUCTION GENERALE

Ce rapport intermédiaire rend compte de la réalisation d'études décrites dans le cadre de la convention LCSQA n°36/2000 conclue en Août 2000.

Les fiches 1,2, 3 et 4 sont des fiches qui assurent le maintien et l'évolution des raccordements.

Les fiches 5, 6 et 7 sont des axes de recherche pour l'amélioration ou la création de nouvelles chaînes de raccordement.

La fiche 8 est une fiche sur la certification des analyseurs en air ambiant.

Les fiches 9 et 10 sont des fiches d'assistance aux réseaux et la participation aux groupes de normalisation.

Sommaire

Fiche N°1 : Poursuite de la mise en place des chaînes d'étalonnage nationales

Fiche N°2 : Organisation de comparaisons interlaboratoires

Fiche N°3 : Etalons de référence des niveaux 2, étalons de transfert, étalons de travail

Fiche N°4 : Maintien des étalons de référence nationaux

Fiche N°5 : Poursuite de la mise au point d'un système d'analyse des impuretés dans les gaz zéro et dans les gaz purs

Fiche N°6 : Investigation menée sur les polluants particuliers

Fiche N°7 : Investigation sur la mise en place de chaînes nationales d'étalonnage pour les polluants concernés par la directive 96/62/CE

Fiche N°8 : Certification des appareils utilisés pour les mesures dans l'air ambiant

Fiche N°9 : Assistance aux réseaux de mesure

Fiche N°10 : Normalisation

FICHE 1 : POURSUITE DE LA MISE EN PLACE DES CHAINES
D'ETALONNAGE NATIONALES

Sommaire

- 1. Objectif**
- 2. Bilans des raccordements SO₂, NO et NO₂, Ozone, CO et benzène**
- 3. Evolution de la chaîne**
 - 3.1. Bilan au niveau des réseaux**
 - 3.2. Evolution des étalons de transfert**
 - 3.3. Les nouveaux polluants : CO et Benzène**
- 4. Bilan sur le document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air**

1. Objectif

L'objectif de cette investigation est :

- De poursuivre les raccordements des niveaux 1 vers 2 prévus entre le LNE et les 5 niveaux 2.
- D'effectuer des raccordements pour les nouveaux polluants tels que CO
- De finaliser le document de cadrage de la chaîne traitant de la réglementation, du vocabulaire, des procédures, incertitudes et matériels recommandés à tous les niveaux.

2. Bilans des raccordements SO₂, NO et NO₂, Ozone, CO et benzène

Les raccordements ont été établis suivant le planning ci dessous.

	janv	Fev	Mar	Avr	Mai	Juin	Juil	Aout	Sept	Oct	Nov	Dec
1	1 Air LR		9 EMD	14 ASPA						40 APL		
2												
3												
4												
5	2 ASPA					23 ORAMIP	27 APL			45 COPARLY		
6												
7												
8												
9	3 APL	7 COPARLY	11 ORAMIP		19 COPARLY		28 AIRPARIF	32 EMD		41 AIRPARIF		
10												
11												
12												
13	4 AIRPARIF			16 APL				38 ASPA		46 EMD		
14												
15												
16												
17	9 EMD			17 AIRPARIF		21 EMD		34 COPARLY	38 ASPA		51 ASPA	
18												
19												
20												
21							26 ASPA	35 ORAMIP				
22												
23												
24												
25												
26												
27												
28												
29												
30												
31												
31												

Rappels du document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air en France :

- Les essais s'effectuent sur une semaine complète. Pour l'enlèvement au LNE, il est nécessaire d'attendre le lundi suivant la semaine d'étalonnage (sauf indication du technicien).
- S'il y a du retard par rapport au raccordement prévu sur le planning, le technicien du LNE préviendra son correspondant en réseau en l'informant de la nouvelle date d'envoi (ou de prélèvement).
- Pour le prélèvement du matériel, il est nécessaire d'en informer directement la personne qui gère globalement les expéditions et les réceptions de matériels au LNE, à savoir Mme CLAVIER au 01.40.43.37.53.
- Dans le planning, les **étalonnages "retour"** ne sont pas prévus.
- Il est important de noter que les étalonnages de retour nécessitent eux aussi une semaine d'essais
- Les étalonnages "retour" ne seront effectués que si le matériel est de retour avant quatre semaines.
Un exemple : l'étalonnage "départ" a été fait semaine 10 ; l'étalonnage "retour" sera effectué si le matériel est de nouveau réceptionné au LNE avant la semaine 15 ; dans le cas contraire, il n'y aura pas d'étalonnage de "retour" (sauf exception, comme une bouteille qui est en forte décroissance).
- Si le matériel n'est pas de retour avant la date prévue par le planning, pour le prochain raccordement, les éléments seront titrés en fonction des possibilités. Le technicien informera le réseau de la date de départ du matériel, une fois celui-ci titré.

3. Evolution de la chaîne

3.1. Bilan au niveau des réseaux

- Laboratoires de niveau 2

En 2000, le nombre de niveaux 2 raccordés aux chaînes nationales d'étalonnage était de trois (Airparif, Air Pays de la Loire, ASPA) .

Depuis janvier 2001, deux autres laboratoires de métrologie sont raccordés aux chaînes nationales d'étalonnage. Il s'agit de ORAMIP (sud de la France) et de l'EMD(nord de la France).

Ces cinq laboratoires de métrologie raccordent une totalité de 23 réseaux :

• **Laboratoire d'AIRPARIF** : AIRPARIF, AIR NORMAND, ATMOSF'AIR, LIG'AIR, ATMO PICARDIE, LCPP et LHVP.

- **Laboratoire d’AIR PAYS DE LA LOIRE** : AIR PAYS DE LA LOIRE, AIR BREIZH, AIR C.O.M.
- **Laboratoire de l’ASPA** : ASPA, AIRLOR, ESPOL, ARPAM, ASQAB, AERFORM et ARSQA.
- **EMD** : AREMALM, AREMARTOIS, REMASSE, et OPAL’AIR.
- **Laboratoire d’ ORAMIP** : ORAMIP, ATMO AUVERGNE, AIRAQ, AIR P.C et ARQAL.

➤ Cas particuliers

D’autres réseaux de mesure de la pollution atmosphérique n’étant pas intégrés dans les chaînes nationales d’étalonnage viennent se raccorder directement aux références nationales.

Il s’agit de Air LR, COPARLY, Air FOBEP, ATMO PC, ATMO Auvergne, Air COM, et du laboratoire de l’INERIS.

Ces raccordements peuvent être ponctuels ou périodiques selon les réseaux et les polluants concernés et s’intègrent dans le planning des raccordements.

3.2. Evolution des étalons de transfert

Lors de la mise en place des chaînes d’étalonnage pilotes, les laboratoires de métrologie utilisaient différents types d’étalons de transfert (bouteille haute teneur diluée, bouteille basse concentration...).

L’étude de ces différentes configurations a montré que les meilleurs résultats étaient obtenus avec des bouteilles de gaz basse concentration.

Les bouteilles basse concentration ont donc été adoptées par les réseaux concernés. Les concentrations des étalons de transfert ont été fixées afin d’harmoniser les raccordements.

Polluant	Concentration	Matrice
SO ₂	100.10 ⁻⁹ mol/mol	Air
NO/NO _x	200.10 ⁻⁹ mol/mol 800.10 ⁻⁹ mol/mol	Azote
CO	9 et 15.10 ⁻⁹ mol/mol	Air
O ₃	Courbe d’étalonnage entre 0 et 400 .10 ⁻⁹ mol/mol	Air
Benzène Toluène O-Xylène	20.10 ⁻⁹ mol/mol 80.10 ⁻⁹ mol/mol 40.10 ⁻⁹ mol/mol	Air

3.3. Les nouveaux polluants : CO, Benzène

Depuis le printemps 2001, une nouvelle chaîne d'étalonnage a été mise en place concernant le monoxyde de carbone.

La chaîne benzène n'existant pas actuellement, les raccordements sont effectués directement sans étalons de transfert.

4. Bilan sur le document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air

Le projet de document de cadrage a été envoyé à tous les réseaux en mai 2001. Cinq réseaux ont répondu et effectué des remarques.

Le rapport sera à nouveau modifié en fonction de ces remarques.

SOMMAIRE du document de cadrage

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE I : GENERALITES</u>	1
1. contexte européen	1
2. contexte français	1
2.1. Surveillance et information	2
2.2. Adoption d'une loi sur l'air et l'Utilisation Rationnelle de l'énergie (30 décembre 1996)	3
2.3. Conséquences de la loi sur l'air et l'Utilisation Rationnelle de l'énergie (30 décembre 1996) : Mise en place de chaînes nationales d'étalonnage de POLLUTION ATMOSPHERIQUE POUR ASSURER LA QUALITE DES MESURES	4
2.4. Organisation de la métrologie et de l'assurance qualité dans le domaine de LA QUALITE DE L'AIR	5
3. DeScription de la chaine nationale d'étalonnage	10
3.1. Schéma général	10
3.2. Rappel de quelques définitions	11
3.3. Principe	15
3.4. Specificites de la chaîne nationale d'étalonnage	16
3.5. Couverture géographique	16
3.6. Concentrations préconisées	17
3.7. planning de raccordement 1-2	18

CHAPITRE II : DESCRIPTION ET VALIDATION DES REFERENCES NATIONALES (NIVEAU 1) **21**

1.	Description des références nationales	21
1.1.	Références nationales pour SO ₂ et NO ₂	21
1.2.	Références nationales pour NO, C ₆ H ₆ et CO	23
1.3.	Référence nationale pour O ₃	24
2.	incertitudes sur les concentrations des mélanges gazeux	27
2.1.	Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques (MGRG)	27
2.2.	Etalonnage de mélanges gazeux	28
3.	validation des références nationales en participant à La comparaison interlaboratoire européenne "EUROMET 430-Programme HAMAQ"	28
3.1.	Résultats de la première partie de la comparaison interlaboratoire	29
3.2.	Résultats de la deuxième partie de la comparaison interlaboratoire	40
3.3.	Conclusions	56
3.4.	Perspectives	

Page

CHAPITRE III : PROCEDURES TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR DETERMINER LES CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ A CHAQUE ETAPE DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE **58**

1.	Procédures mises en œuvre pour SO₂, NO/NO_x et CO	58
1.1.	Enoncés des règles de réglage des analyseurs et de détermination de la concentration de mélanges gazeux à titrer	58
1.2.	Procédure générale	60
1.3.	Application de la procédure générale	62
2.	Procédures mises en œuvre pour O₃	71
2.1.	Au Niveau 1 (LNE) : Réglage du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2)	71
2.2.	Au Niveau 1 (LNE) : détermination de l'équation de la droite d'étalonnage	72
2.3.	Au Niveau 2 (Laboratoire de métrologie) : détermination de l'équation de la	73
2.4.	Au Niveau 2 (Laboratoire de métrologie) : détermination de l'équation de la	76
2.5.	Au Niveau 2 (Laboratoire de métrologie) : détermination de la concentration des étalons de transfert 2-3	76
2.6.	Au Niveau 3 (Station de mesures) : Vérification du fonctionnement des analyseurs de station avec l'étalon de transfert 2-3	80
2.7.	Au Niveau 3 (Station de mesures) : Détermination de la concentration des étalons de contrôle	80
3.	Procédure complémentaire de détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/No (analyseur de référence du niveau 2 et analyseurs des stations de mesure)	81
3.1.	Objectif	81
3.2.	Principe	81
3.3.	Mode opératoire	82
3.4.	Détermination du rendement du four de conversion	82

<u>CHAPITRE IV : MOYENS TECHNIQUES</u>	83
1. Matériels utilisés dans les chaînes " pilotes "	83
1.1. Les étalons de référence du niveau 1 (LNE/LCSQA)	83
1.2. Les étalons de transfert 1-2	83
1.3. Les étalons de référence du niveau 2	84
1.4. Les étalons de transfert 2-3	84
1.5. Les étalons de contrôle en niveau 3	85
2. Matériels préconisés	85
3. Matériels mis en œuvre par les 3 chaînes (Est, ouest et bassin parisien)	88
3.1. Chaîne Est	88
3.2. Chaîne Bassin parisien	90
3.3. Chaîne Ouest	94
<u>CHAPITRE V : MOYENS MATHÉMATIQUES ET STATISTIQUES</u>	100
1. règles d'arrondissement utilisées	100
1.1. Lors de la détermination des concentrations	100
1.2. Lors de la détermination des incertitudes	100
2. nombre de chiffres significatifs et présentation des RESULTATS	100
3. incertitude-type de reproductibilité	101
3.1. Mode opératoire général	101
3.2. Calcul des incertitudes-types de répétabilité	101
3.5. Comparaison des incertitudes-types de répétabilité avec l'incertitude-type due à l'échelon	101
4. incertitude-type de reproductibilité	102
4.1. Mode opératoire général	102
4.2. Calcul de l'incertitude-type de reproductibilité	102
5. incertitude-type due au réglage d'un appareil de mesure	103
6. Ecart de linéarité : détermination de l'incertitude-type résiduelle de la droite d'étalonnage	106
6.1. Résultats	106
6.2. Exploitation des résultats	106

<u>CHAPITRE VI : ESTIMATION DES INCERTITUDES DUES A LA CHAÎNE NATIONALE D'ÉTALONNAGE</u>	108
<u>1ère PARTIE : ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES POUR SO₂, NO/NO_x ET CO</u>	108
Procédure d'estimation de l'incertitude élargie sur les concentrations en SO ₂ , en NO/NO _x et en CO des étalons de référence du niveau 2 (Document à l'usage des niveaux 2)	108
1.1. Introduction	108
1.2. Objet des essais	109
1.3. Description de l'étalon de référence du niveau 2	109
1.4. Moyens mis en œuvre	109
1.5. Méthode utilisée	110
1.6. Analyse des causes d'erreurs	115
1.7. Modélisation du processus de mesure	115
1.8. Estimation des incertitudes élargies sur les concentrations des étalons de référence du niveau 2 au point échelle et au point zéro	116
2. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LES CONCENTRATIONS EN SO₂, EN NO/NO_x ET EN CO DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 (DOCUMENT A L'USAGE DES NIVEAUX 2)	122
2.1. Introduction	122
2.2. Objet des essais	122
2.3. Description de l'étalon de transfert 2-3	122
2.4. Moyens mis en œuvre	123
2.5. Méthode utilisée	123
2.6. Analyse des causes d'erreurs	127
2.7. Modélisation du processus de mesure	129
2.8. Estimation des incertitudes élargies sur les concentrations des étalons de transfert 2-3 au point échelle et au point zéro	129
3. Procédure d'estimation de l'incertitude élargie due a la chaîne nationale d'étalonnage sur les concentrations en SO₂, en NO/NO_x et en CO (Document à l'usage des niveaux 3)	135
3.1. Introduction	135
3.2. Objet des essais	135
3.3. Description de l'analyseur de station	136
3.4. Moyens mis en œuvre	136
3.5. Méthode utilisée	136
3.6. Analyse des causes d'erreurs	139
3.7. Estimation de l'incertitude élargie due a la chaîne nationale d'étalonnage	141
3.8. Conclusion	149
4. Estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage sur Des concentrations en SO₂ voisines de 100.10⁻⁹ mol/mol	150
5. Estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage sur Des concentrations en NO/NO_x voisines de 100.10⁻⁹ mol/mol	151

<u>2ème PARTIE : ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES POUR O₃</u>	152
1. Estimation de l'incertitude élargie sur les concentrations en O₃ mesurées avec le photomètre de référence SRP-24 (NIST) du niveau 1	152
1.1. Objectif	152
1.2. Procédure suivie pour estimer les incertitudes sur les concentrations en O ₃ mesurées avec le photomètre SRP-24 (NIST) du niveau 1	152
1.3. Résultats	153
2. Estimation de la variance sur les concentrations en O₃ mesurées avec l'étalon de référence du niveau 2	158
2.1. Photomètre UMEG utilise comme étalon de référence du niveau 2	158
2.2. Analyseur O ₃ 41M utilise comme étalon de référence du niveau 2	162
3. Estimation de la variance sur un étalon de transfert SONIMIX 3001A	166
3.1. Mode opératoire	166
3.2. Application numérique	167
4. Estimation de la variance sur un étalon de TRANSFERT 175	169
4.1. Estimation de la variance de reproductibilité d'un étalon de transfert 175	169
4.2. Estimation de la variance due à l'influence de la pression et de la température ambiantes	170
4. Estimation de la variance sur un analyseur de station O₃41M	170
5.1. Estimation de la variance de reproductibilité d'un analyseur O ₃ 41M	171
5.2. Ecart de linéarité : Détermination de la variance résiduelle de la droite d'étalonnage de l'analyseur O ₃ 41M	173
6. Estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage sur Des concentrations de 200.10⁻⁹ mol/mol en ozone	173
6.1. Chaîne LNE / Niveau 2 (Photomètre UMEG) / Stations de mesures mettant en œuvre un générateur SONIMIX 3001A (ET 2-3)	175
6.2. Chaîne LNE / Niveau 2 (Analyseur O ₃ 41M) / Stations de mesures mettant en œuvre un générateur SONIMIX 3001A (ET 2-3)	176
6.3. Chaîne LNE / Niveau 2 (Photomètre UMEG) / Stations de mesures mettant en œuvre un générateur 175 (ET 2-3)	177
7. Estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage sur Des concentrations de 100.10⁻⁹ mol/mol en ozone	178

<u>CHAPITRE VII : VALIDATION DE LA MISE EN PLACE DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE</u>	179
1. Résultats de la comparaison interlaboratoire Niveau 1 / 3 Niveaux 2 pilotes	179
1.1. Objectif	179
1.2. Résultats	180
1.3. Exploitation des resultats	185
2. Résultats de la comparaison LNE/Air Liquide	185
2.1. Objectif	185
2.2. Mode operatoire	185
2.3. Résultats	186
2.4. Exploitation des resultats	189
<u>CHAPITRE VIII : CONCLUSION GENERALE</u>	190
<u>CHAPITRE IX : PERSPECTIVES</u>	192
<u>CHAPITRE X : BIBLIOGRAPHIE</u>	193