

FICHE 4 : MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

Sommaire
----------

- 1. Objectif**
- 2. Etalons de référence NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>**
- 3. Etalons de référence nationaux CO, NO et BTX**
  - 3.1. Etalon de référence NO**
  - 3.2. Etalons de référence BTX**
  - 3.3. Etalon de référence CO**
- 4. Etalons de référence nationale ozone**
  - 4.1. Comparaison Nist et Umeg**
  - 4.2. Mesure de l'ozone par infrarouge**

## 1. Objectif

L'objectif est de maintenir les étalons de référence nationaux : SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> et COV

## 2. Etalons de référence NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>

Les étalons de référence utilisés pour le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre sont des tubes à perméation.

Le taux de perméation des tubes est calculé par pesées successives tous les mois.

Pour remplacer les pesées mensuelles par des pesées continues, une balance à suspension magnétique a été achetée.

Les premiers essais réalisés ont montré des problèmes de fonctionnement de la balance et de l'informatique conduisant à des erreurs sur la détermination des pesées.

Tous les problèmes rencontrés sont identifiés et sont en voie d'être résolus.

La mise en place d'une deuxième balance à suspension électromagnétique va permettre pour les tubes à perméation SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> de déterminer en temps réel et in situ leurs pertes de masse.

La principale composante de l'incertitude sur les étalons de référence SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> est la détermination de la perte de masse des tubes en fonction du temps.

La pesée par balance à suspension électromagnétique permettra de réduire les incertitudes des étalons de référence.

Les délais de fabrication d'un tel système sont de l'ordre de six mois, on espère que cette mise en place sera effective au début de l'année 2002.

## 3. Etalons de référence nationaux CO, NO et BTX

### 3.1. Etalon de référence NO

Les étalons de référence en monoxyde d'azote sont fabriqués à partir de Monoxyde d'azote pur et d'azote pur par voie gravimétrique.

#### ➤ Détermination de la pureté des gaz utilisés

Un travail a été mené sur la détermination de la pureté des gaz sources servant à fabriquer les mélanges de référence.

Le système utilisé est le FTIR couplé à différentes cellules à gaz.

Une cellule à gaz de 96 mètres est utilisée pour la détermination des impuretés dans l'azote.

Une cellule à gaz de 10 cm de trajet optique est utilisée pour la détermination de la pureté du monoxyde d'azote.

Ces deux configurations du spectromètre à Transformée de Fourier donne la possibilité de connaître avec une meilleure précision la pureté des gaz servant à la fabrication des gaz de référence de monoxyde d'azote dans l'azote.

Les spécifications des fabricants de gaz purs peuvent ainsi être vérifiées.

➤ Vérification du mélange de référence fabriqué

Les mélanges de monoxyde d'azote fabriqués par voie gravimétrique (de l'ordre de  $10 \cdot 10^{-6}$  mol/mol) sont vérifiés en monoxyde d'azote par comparaison avec d'autres mélanges de monoxyde d'azote afin d'être validés.

Cependant, la fabrication peut entraîner des transformations en dioxyde d'azote. Il est donc nécessaire de mesurer la concentration en dioxyde d'azote dans le mélange fabriqué.

Cela est réalisé avec un appareil spécifique au dioxyde d'azote qui est le Luminox. Cet appareil de mesure fonctionne sur le principe de la chimiluminescence du dioxyde d'azote avec une solution de Luminol.

L'intérêt principal de cet appareil est de pouvoir mesurer le dioxyde d'azote dans une matrice d'air sans conversion du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote et d'obtenir une limite de détection de  $0,1 \cdot 10^{-9}$  mol/mol.

L'analyse du monoxyde d'azote et du dioxyde d'azote peut ainsi être effectuée de manière indépendante, sans interaction et sans prise en compte de rendement de four de conversion.

Il est donc désormais possible de valider à tous les niveaux que ce soit (des produits purs aux mélanges fabriqués) les concentrations en monoxyde d'azote et en dioxyde d'azote de manière indépendante.

Cela constitue une amélioration non négligeable de la référence nationale en monoxyde d'azote développée par le LNE.

➤ Perméation NO

Un système de génération de monoxyde d'azote est actuellement en commande et devrait être livré au mois de septembre prochain.

Ce système repose sur le principe de la perméation en phase gazeuse du monoxyde d'azote à travers une membrane de Téflon dont le taux de perméation sera déterminé par voie gravimétrique.

Des concentrations connues en monoxyde d'azote pourront être générées et comparées aux mélanges gravimétriques de référence.

Ce système permettrait pour le monoxyde d'azote d'avoir deux méthodes différentes de génération de gaz de référence.

### 3.2. Etalons de référence BTX

Dans le cadre de l'évolution des polluants atmosphériques mesurés, des références nationales concernant le Toluène et l'ortho Xylène ont été développées.

➤ Préparation du mélange gravimétrique

Un mélange comprenant ces trois constituants a été réalisé par voie gravimétrique. La procédure est la suivante :

- Préparation d'une solution liquide pure de Benzène, Toluène et Xylène par voie gravimétrique.
- Injection liquide d'une petite quantité de ce mélange dans une bouteille sous vide (vaporisation des composés).
- Remplissage de la bouteille avec de l'azote haute pureté.

Un premier mélange des trois composés de l'ordre de  $100 \cdot 10^{-6}$  mol/mol est obtenu. Une deuxième dilution est réalisée afin d'obtenir un mélange contenant les trois produits dans des concentrations de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-6}$  mol/mol. Ce mélange pourra ensuite être utilisé en dilution dynamique afin de générer des concentrations très faibles.

Ce mélange a été comparé au mélange de référence national en Benzène et validé puisque l'écart obtenu entre les mélanges est de l'ordre de 0.3% relatif.

➤ Perméation

Afin de diversifier nos méthodes de référence, des tubes à perméation en Toluène et Xylène ont été achetés et placés dans un bain thermostaté.

La pesée périodique de ces tubes montre une instabilité du taux de perméation, les tubes n'ayant pas été suffisamment conditionnés.

La comparaison du mélange gravimétrique avec les tubes à perméation Toluène et Xylène n'est donc pas encore possible.

Cependant une intercomparaison internationale sur le benzène, Toluène et Xylène(CCQM-K10) est en cours et devrait nous fournir des éléments de comparaison.

### 3.3. Etalon de référence CO

Les travaux réalisés sur les impuretés contenues dans le monoxyde d'azote pur seront transposés au monoxyde de carbone.

La mesure de la pureté du monoxyde de carbone sera effective dans le courant de l'année avec principalement la détermination de la concentration en dioxyde de carbone.

Une intercomparaison internationale concernant le monoxyde de carbone est actuellement en cours(CCQM P23).

## **4. Etalon de référence national ozone**

### **4.1. Comparaison NIST/Umeg**

Le photomètre NIST SRP-24 a été validé par le biais d'intercomparaison internationale.

Des comparaisons entre le NIST et l'UMEG ont été effectuées et un écart inférieur à 2% a été mesuré.

Ces essais confirment ceux effectués auparavant.

### **4.2. Mesure de l'ozone par infra rouge**

Une collaboration entre le LNE-BNM et le Laboratoire de Physique (LPMA) de l'université de Jussieu est en cours afin de mettre au point un système de mesure de l'ozone par infra rouge.

Le but est de redéterminer le coefficient d'absorption de l'ozone utilisé pour la mesure dans l'ultra violet.

#### 4.2.1. Principe

Les concentrations en ozone seront déterminées par comparaison de l'intensité des raies d'absorption du mélange d'ozone dans l'air par rapport aux intensités des raies obtenues avec de l'ozone pur à basse pression et à très grande résolution.

#### 4.2.2. Matériel

Afin d'obtenir la sensibilité nécessaire à la mesure de l'ozone dans l'air, une cuve d'Herriot de 1.5 mètres de base et de 145 mètres de trajet optique a été fabriquée au LPMA.

La détection se fera à l'aide d'une diode laser soigneusement sélectionnée.

Les premiers essais comparatifs commenceront au mois de septembre 2001.