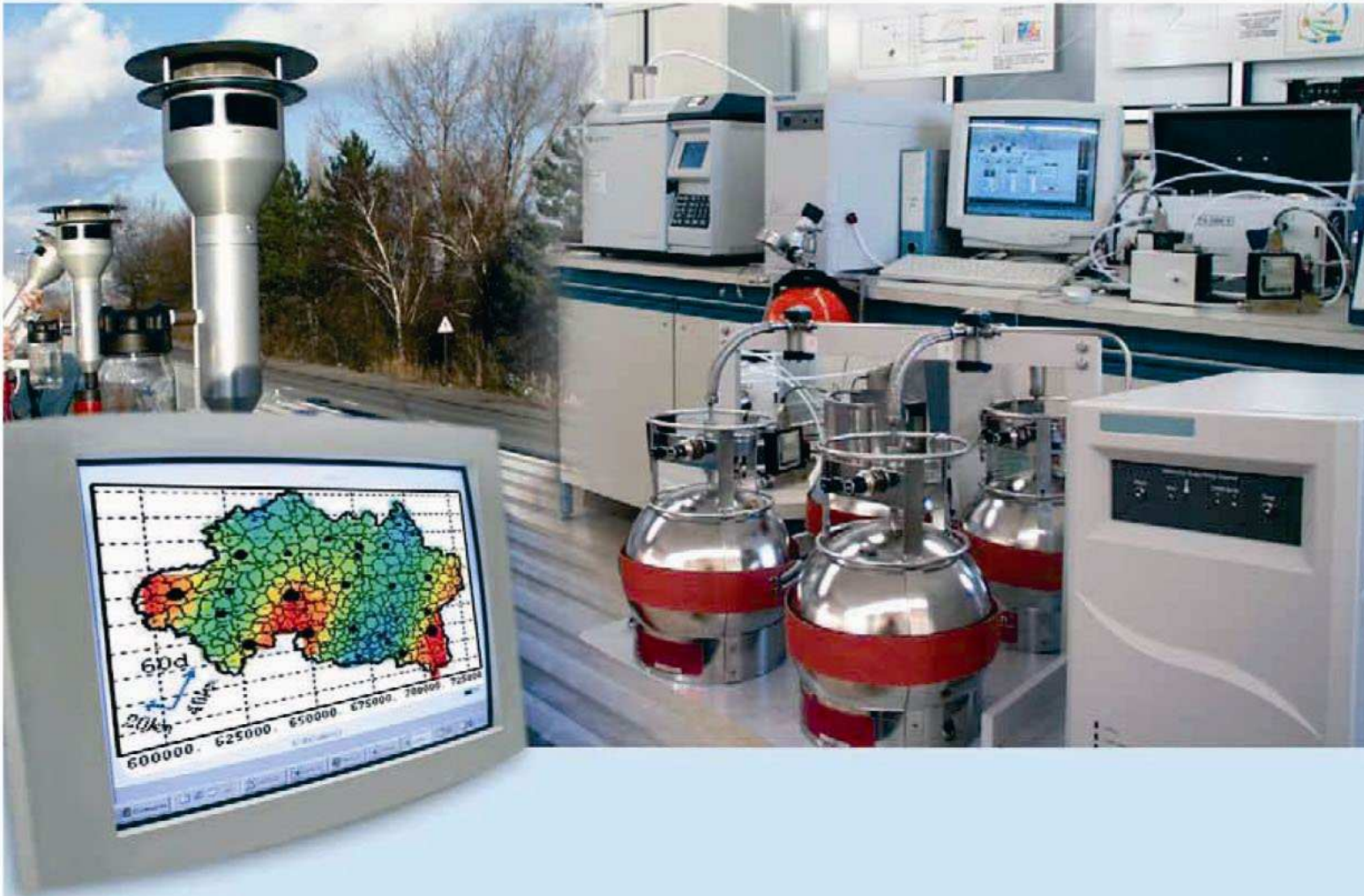




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Influence de la matrice des étalons de transfert pour le polluant NO

FRANÇOIS MATHE
avec la collaboration technique de
Benoît HERBIN et Emmanuel TISON

Novembre 2005





Ministère de l'Écologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

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

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

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**INFLUENCE DE LA MATRICE DES ETALONS DE
TRANSFERT POUR LE POLLUANT NO**

François MATHE
avec la collaboration technique de
Benoît HERBIN et Emmanuel TISON

Novembre 2005

RESUME de l'étude du rapport d'activités de l'EMD 2005

Etude suivie par: François MATHE

☎ 03 27 71 26 10

INFLUENCE DE LA MATRICE DES ETALONS DE TRANSFERT POUR LE POLLUANT NO

Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, le laboratoire de niveau 2 est amené à étalonner les étalons de transfert en NO du niveau 3 qui peuvent être de configuration différente, notamment en ce qui concerne la matrice (ex: bouteille à basse teneur de NO dans l'azote ou diluteur portable de NO à haute concentration utilisant l'air ambiant épuré comme gaz de dilution). Ceci entraîne donc un changement de matrice qui existe également au niveau de l'étalon de référence du niveau 2 (basé essentiellement sur la dilution), mais aussi au niveau de l'analyseur en station de mesure dans l'air ambiant (en cas d'étalonnage à l'aide d'un mélange gazeux comprimé à usage direct). Une telle rupture de maîtrise de la matrice peut avoir un impact (ex : biais systématique) qui n'est pas qualifié à l'heure actuelle.

L'objectif de l'étude est d'apporter des réponses aux questions suivantes:

- Quel est l'effet du changement de matrice des étalons sur la réponse des analyseurs ?
- Quel est l'effet du changement de matrice sur l'étalon de référence du niveau 2 ?
- Quelle est l'incidence des effets potentiels précédents sur le résultat de l'étalonnage en fonction du type d'étalon de transfert (mélange gazeux comprimé, diluteur portable) ?
- En conséquence, y a-t'il des recommandations éventuelles pour les niveaux 2 et les niveaux 3 (correction à apporter, calcul d'incertitude...)?

L'influence sur la réponse d'analyseurs a été étudiée sur différentes marques (Environnement SA, SERES, TEI). Si cette influence est indépendante du système de génération de gaz utilisé (diluteur à régulateurs de débit massique), elle varie en fonction de l'analyseur testé. Pour une marque d'analyseur donnée, cet écart est constant pour un type d'appareil. Par contre, un effet potentiel en fonction de l'origine de l'analyseur est possible.

La prise en compte de l'effet de matrice sur l'étalon de référence du niveau 2 a été évalué (au niveau du titre utilisé et de l'incertitude associée). Selon le cas de figure, l'incertitude sur la concentration de l'étalon de référence est inchangée ou augmente sensiblement. Enfin, l'influence sur le résultat de l'étalonnage d'un étalon de transfert a été qualifiée. Toutefois, la recommandation de la récente norme EN 14211 concernant l'incertitude maximale autorisée de $\pm 5\%$ sur la concentration du gaz pour le contrôle-qualité en routine est toujours respectée.

Des recommandations sont émises avec évaluation de l'impact sur le calcul d'incertitude, tant au niveau de l'utilisateur (prise en compte de l'écart systématique en vue d'une correction de la mesure en station, en fonction du moyen d'étalonnage utilisé) qu'au niveau du laboratoire d'étalonnage (prise en compte de l'incertitude due à la correction du résultat de l'étalonnage ou non correction induisant une incertitude plus grande sur le résultat de l'étalonnage).

Une systématisation du test de l'effet de matrice du gaz d'étalonnage lors de la réception métrologique des analyseurs est suggérée et permettrait à l'utilisateur de connaître le facteur de correction spécifique à l'analyseur avec son incertitude associée.

La méthodologie utilisée dans cette étude pourrait être systématisée à les utilisateurs, permettant de qualifier leur matériel dans leur configuration d'utilisation spécifique.

Enfin, une proposition d'intégration de l'effet de matrice en amont de la chaîne d'étalonnage (dès le niveau 1) est faite, limitant les actions à entreprendre tant au niveau du laboratoire d'étalonnage qu'au niveau de l'analyseur en station de mesure de la qualité de l'air (pas de correction des données). Il est cependant établi que cet effet de matrice, non pris en compte dans le calcul d'incertitude de la norme EN 14211, augmentera l'incertitude de mesure du NO/NO_x/NO₂.

Ces informations devraient permettre de faire évoluer les bonnes pratiques de raccordement appliquées dans la chaîne nationale d'étalonnage ainsi que sur la prise de décision sur le traitement des données de mesure en station de surveillance (ex : biais systématique à prendre en compte, évolution du calcul d'incertitude)

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
2. MOYENS MIS EN OEUVRE	2
3. TESTS EFFECTUES	2
3.1 INFLUENCE DE LA NATURE DU GAZ SUR LE SYSTEME DE DILUTION	3
3.2 IMPACT DU CHANGEMENT DE MATRICE DU GAZ ANALYSE	3
4. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.....	7
4.1 INFLUENCE DU CHANGEMENT DE MATRICE DE L'ÉTALON	7
4.2 RECOMMANDATIONS ET IMPACT SUR L'INCERTITUDE ASSOCIE	8
5. CONCLUSION	12

1. INTRODUCTION

Le principe général de l'organisation de la chaîne d'étalonnage analyseurs de polluants atmosphériques gazeux SO₂, NO/NO_x et CO est décrit par la figure 1. Elle s'articule autour de 3 maillons:

- le niveau 1 (le Laboratoire National d'Essais)
- le niveau 2 (un laboratoire d'étalonnage accrédité)
- le niveau 3 (l'analyseur de polluant atmosphérique gazeux utilisé par l'AASQA)

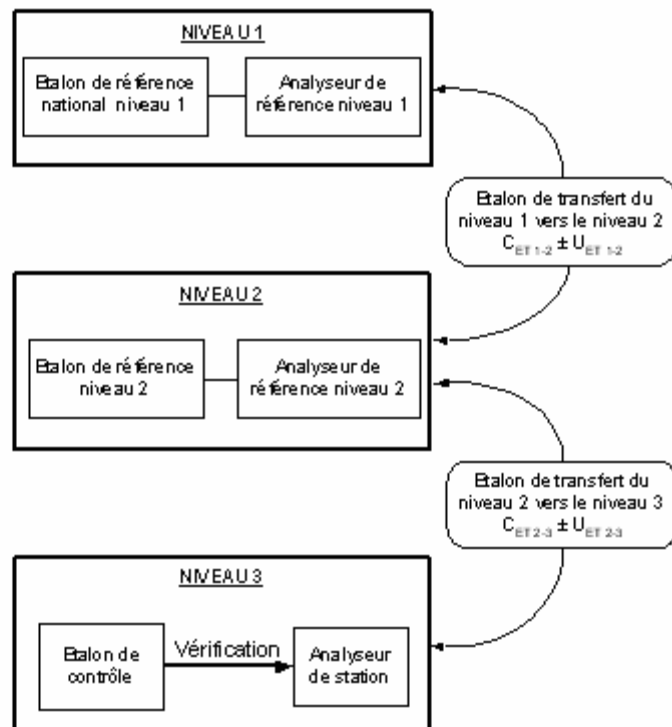


Figure 1: Principe de la chaîne d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux SO₂, NO/NO_x et CO

Dans le cas du NO, le laboratoire de niveau 2 est amené à étalonner les étalons de transfert du niveau 3 qui peuvent être de configuration différente, notamment en ce qui concerne la matrice (ex: bouteille à basse teneur de NO dans l'azote ou diluteur portable de NO à haute concentration utilisant l'air ambiant épuré comme gaz de dilution). Ceci entraîne donc un changement de matrice qui est également constaté entre le niveau 1 et le niveau 2. En effet, l'étalon de référence du niveau 2 (basé essentiellement sur la dilution dans l'air) est raccordé au niveau 1 à l'aide d'un mélange gazeux comprimé à basse teneur en NO dans l'azote. Enfin, la différence de matrice peut intervenir au niveau de l'analyseur en station de mesure dans l'air ambiant en cas d'étalonnage à l'aide d'un mélange gazeux comprimé à usage direct. Une telle rupture de maîtrise de la matrice peut avoir un impact (ex : biais systématique) qui n'est pas qualifié à l'heure actuelle.

Les travaux effectués doivent permettre de qualifier l'influence du changement de matrice :

- lors de l'étalonnage des étalons de transfert de niveau 3 (impact sur l'étalon de référence du niveau 2 au niveau du titre utilisé et de l'incertitude associée, influence sur le résultat de l'étalonnage d'un étalon de transfert)
- sur la mesure du NO dans l'air ambiant, suivant le mode d'étalonnage de l'analyseur (étalon de transfert en matrice air ou azote)

L'influence sur la réponse d'analyseurs est étudiée sur des appareils de différentes marques (SERES, Environnement SA, TEI) ainsi que sur deux appareils de type identique de la même marque (TEI 42C).

L'objectif ultime est l'apport d'informations permettant de faire évoluer les bonnes pratiques de raccordement appliquées dans la chaîne nationale d'étalonnage, l'évaluation du matériel ainsi que le traitement des données de mesure en station de surveillance (ex : biais systématique à prendre en compte, évolution du calcul d'incertitude).

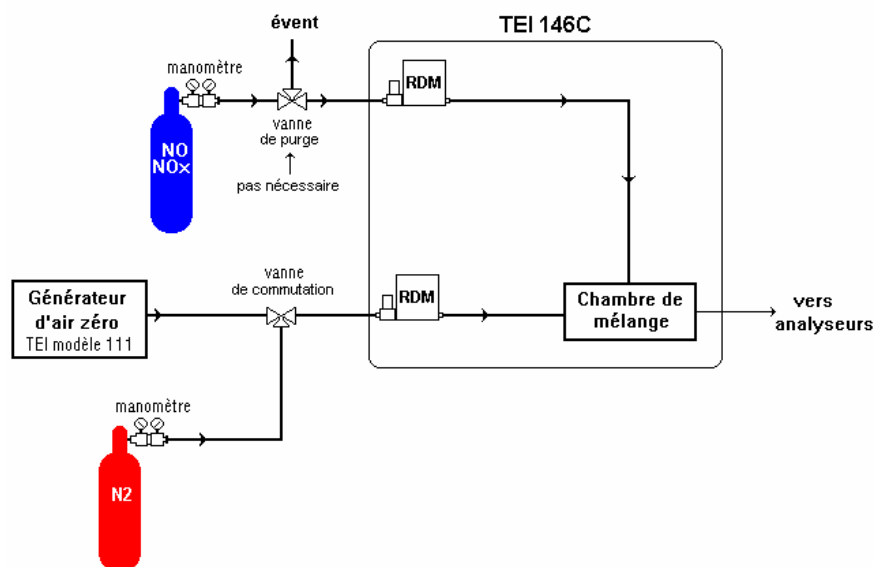
2. MOYENS MIS EN OEUVRE

Le matériel mis en œuvre pour l'étude est le suivant :

- système de dilution par régulateurs de débit massique TEI modèle 146C (avec bouteille de NO à 45ppm environ) alimenté en air de zéro ou en azote
- analyseurs d'oxydes d'azote par chimiluminescence dans l'infra rouge (TEI modèle 42C, Environnement SA modèle AC32M et SERES modèle NOx 2000)

La figure 2 décrit la configuration du matériel dans le cadre de l'étude

Figure 2. Dispositif d'étude utilisé



3. TESTS EFFECTUES

La méthodologie suivante a été utilisée

1) étude de l'influence de la nature du gaz sur le système de dilution par mesure sur débitmètre de référence du débit de dilution à différentes consignes (le diluteur étant alternativement alimenté en azote et en air)

2) étude sur analyseurs TEI, SERES et Environnement SA :

- étalonnage à 400 ppb avec le diluteur alimenté en azote
- changement de matrice (air) puis alimentation de l'analyseur à 2 niveaux de concentration (200 et 400 ppb) pour étudier une influence éventuelle. 1 niveau de concentration supplémentaire a été étudié pour qualifier un éventuel effet sur la linéarité de l'appareil TEI.

3) étude sur 2 analyseurs de la même marque TEI

répétabilité à 3 niveaux de concentration (200, 400 et 800 ppb) sur diluteur alternativement alimenté en azote et en air

3.1 INFLUENCE DE LA NATURE DU GAZ SUR LE SYSTEME DE DILUTION

Le débit de gaz de dilution en sortie de diluteur (alternativement alimenté en azote et en air) a été mesuré à l'aide d'un débitmètre de référence de type BIOS DRYCAL et sur différents points de consigne. Pour chaque consigne, la moyenne de 10 mesures indépendantes a été calculée.

Le tableau 1 rassemble les résultats obtenus :

Tableau I : Influence de la nature du gaz sur le débit de dilution

Consigne (L/min)	Débit moyen air mesuré ± écart-type (L/min)	Débit moyen azote mesuré ± écart-type (L/min)	Ecart azote/air(%)
0,506	0,5932 ± 0,0005	0,5938 ± 0,0007	-0,1
1,006	1,096 ± 0,001	1,097 ± 0,002	-0,1
1,507	1,602 ± 0,001	1,605 ± 0,002	-0,2
2,004	2,105 ± 0,003	2,107 ± 0,002	-0,2
2,501	2,614 ± 0,002	2,614 ± 0,003	0,0
3,002	3,123 ± 0,003	3,121 ± 0,002	0,0
3,500	3,620 ± 0,004	3,620 ± 0,004	0,0
4,007	4,116 ± 0,006	4,113 ± 0,006	+0,1

La nature du gaz ne semble pas avoir d'influence sur le débit de dilution, sur la gamme testée entre 0,5 et 4 L/min.

3.2 IMPACT DU CHANGEMENT DE MATRICE DU GAZ ANALYSE

L'analyseur étudié est étalonné avec le système de dilution alimenté en azote et sur une consigne de 400 ppb. Différentes concentrations entre 0 et 1000 ppb ont ensuite été générées, alternativement avec l'air et l'azote comme gaz de dilution. La même manipulation a été réalisée avec un autre système de dilution, afin de vérifier un effet potentiel du système de dilution (tests effectués sur l'analyseur TEI 42C). Les tableaux II et III résument les résultats obtenus sur l'analyseur TEI 42C:

Tableau II : Etude du changement de matrice AZOTE en AIR sur la réponse de l'analyseur TEI 42C (système de dilution TEI 146C)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 0	0	0
~ 200	-2	-1
~ 400	-1,3	-1
~ 800	-1	-1
~ 1000	-1,1	-1,1

Tableau III : Etude du changement de matrice AZOTE en AIR sur la réponse de l'analyseur TEI 42C (système de dilution DGM 100)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 0	0	0
~ 200	-1,8	-0,9
~ 400	-1,4	-1,4
~ 800	-1	-1
~ 1000	-0,9	-1,1

En conclusion, compte tenu de la sensibilité de réponse de l'analyseur TEI 42C, on peut considérer que l'écart induit par le changement de matrice est indépendant du système de dilution et du niveau de concentration en NO mesuré par l'appareil

Le tableau IV résume les résultats obtenus sur l'analyseur Environnement SA AC32M:

Tableau IV : Etude du changement de matrice AZOTE en AIR sur la réponse de l'analyseur Environnement SA AC32M (système de dilution TEI 146C)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 0	0	0
~ 200	-0,5	-0,1
~ 400	-0,2	0,1

Le tableau V résume les résultats obtenus sur l'analyseur SERES NOX2000:

Tableau V : Etude du changement de matrice AZOTE en AIR sur la réponse de l'analyseur SERES NOx2000 (système de dilution TEI 146C)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 0	0	0
~ 200	-3,8	-5,1
~ 400	-3,6	-4,5

Si les tests pratiqués sur l'analyseur Environnement SA montrent une absence d'effet de matrice, les résultats observés sur l'appareil SERES montrent un effet relativement important (de l'ordre de 4 à 5% selon les voies de mesure).

Suivant l'appareil, l'écart maximum constaté sur la voie NO est de l'ordre de -2 à -4% pour la voie NO et de -1 à -5% pour la voie NOx. Ceci signifie que pour un analyseur étalonné avec un étalon de transfert sous matrice azote (ex : mélange gazeux comprimé à basse teneur), les mesures effectuées en air ambiant peuvent être sous estimées. Ce constat amène à la suggestion suivante : en fonction de l'origine de l'appareil, il est préconisé d'effectuer une étude de l'effet de matrice pour le polluant NO. Cette étude pourrait être menée dans le cadre de la réception métrologique des appareils pratiquée par les AASQA

La répétabilité de cet écart a ensuite été évalué à 2 niveaux de concentrations (200 et 400 ppb). A chaque niveau de concentration étudié, l'analyseur étudié est étalonné avec le système de dilution alimenté en azote puis l'air est utilisé comme gaz de dilution. Les tableaux VI et VII rassemblent les résultats obtenus pour l'analyseur TEI 42C:

Tableau VI : Etude de la répétabilité de l'écart lors du changement de matrice AZOTE en AIR sur la réponse de l'analyseur TEI 42C (système de dilution TEI 146C – 200 ppb)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 200	-1,73%	-0,90%
	-1,72%	-1,44%
	-1,73%	-1,17%
	-1,67%	-1,28%
	-1,78%	-1,28%
	-1,62%	-1,28%
	-1,62%	-1,28%
Moyenne ± écart type	-1,70 ± 0,06%	-1,23 ± 0,17%

Tableau VII : Etude de la répétabilité de l'écart lors du changement de matrice AZOTE en AIR sur la réponse de l'analyseur TEI 42C (système de dilution TEI 146C – 400 ppb)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 400	-1,19%	-1,42%
	-1,19%	-1,18%
	-1,19%	-1,41%
	-1,19%	-1,18%
	-1,19%	-1,42%
	-0,95%	-0,94%
	-0,95%	-0,94%
Moyenne ± écart type	-1,12 ± 0,12%	-1,21 ± 0,21%

Les tableaux VIII et IX rassemblent les résultats obtenus pour l'analyseur Environnement SA AC32M:

Tableau VIII : Etude de la répétabilité de l'écart lors du changement de matrice AZOTE en AIR sur la réponse de l'analyseur Environnement SA AC32M (système de dilution TEI 146C – 200 ppb)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 200	-0,30	-0,15
	-0,71	-0,30
	-0,35	0,10
	-0,96	-0,60
	-0,35	-0,64
	-0,95	-0,74
	-0,35	0,30
Moyenne ± écart type	-0,57 ± 0,30%	-0,29 ± 0,40%

Tableau IX : Etude de la répétabilité de l'écart lors du changement de matrice AIR en AZOTE sur la réponse de l'analyseur Environnement SA AC32M (système de dilution TEI 146C – 400 ppb)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 400	-0,64	-0,58
	-0,34	0,00
	-0,20	0,10
	0,00	0,61
	-0,17	0,07
	-0,15	-0,02
	-0,05	0,17
	-0,47	-0,02
Moyenne ± écart type	-0,25 ± 0,22%	0,04 ± 0,33%

En conclusion, l'influence de la matrice sur la mesure effectuée par l'analyseur Environnement SA modèle AC32M peut être qualifiée de minime

Les tableaux X et XI rassemblent les résultats obtenus pour l'analyseur SERES NOx2000:

Tableau X : Etude de la répétabilité de l'écart lors du changement de matrice AIR en AZOTE sur la réponse de l'analyseur SERES NOx2000(système de dilution TEI 146C – 200 ppb)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 200	-4,7	-5,7
	-5,3	-7,4
	-4,0	-5,9
	-4,2	-5,5
	-3,0	-4,4
	-4,2	-4,9
	-2,6	-3,7
Moyenne ± écart type	-4,0 ± 0,91%	-5,4 ± 1,18%

Tableau XI : Etude de la répétabilité de l'écart lors du changement de matrice AIR en AZOTE sur la réponse de l'analyseur SERES NOx 2000 (système de dilution TEI 146C – 400 ppb)

Niveau de concentration (ppb)	Ecart sur la voie NO (%)	Ecart sur la voie NOx (%)
~ 400	-4,7	-5,9
	-5,4	-6,2
	-3,6	-4,9
	-5,0	-5,1
	-3,0	-4,1
	-2,3	-3,7
	-3,1	-3,5
Moyenne ± écart type	-3,9 ± 1,18%	-4,8 ± 1,06%

L'influence de la matrice sur la mesure effectuée par l'analyseur SERES modèle NOx 2000 est plus importante que pour les autres appareils. L'écart moyen constaté sur la voie NO est de l'ordre de -4% pour la voie NO et de -5% pour la voie NOx.

Enfin, une comparaison entre 2 appareils de la marque TEI type 42C a été effectuée, à 3 niveaux de concentration (200, 400 et 800 ppb). Le tableau XII rassemble les résultats obtenus :

Tableau XII : Etude de l'écart lors du changement de matrice AZOTE en AIR sur la réponse de 2 analyseurs TEI 42C (système de dilution TEI 146C)

Niveau de concentration (ppb)	Analyseur n°1		Analyseur n°1	
	Ecart moyen sur la voie NO (%)	Ecart moyen sur la voie NOx (%)	Ecart moyen sur la voie NO (%)	Ecart moyen sur la voie NOx (%)
~ 200	-1,5	-1,5	-1,3	-1,0
~ 400	-1,3	-1,0	-1,5	-1,5
~ 800	-0,8	-0,9	-1,0	-1,2

Au vu des résultats, on peut considérer que le comportement d'un appareil d'une même marque est homogène pour un type donné et que le changement de matrice a le même effet pour une série d'analyseurs.

4. INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

4.1 INFLUENCE DU CHANGEMENT DE MATRICE DE L'ÉTALON

L'analyseur d'oxydes d'azote en continu par Chimiluminescence dans l'Infra Rouge est basé sur le principe de la réaction spécifique du monoxyde d'azote sur l'ozone suivie de la détection de l'émission lumineuse créée par le NO₂ activé ainsi formé :



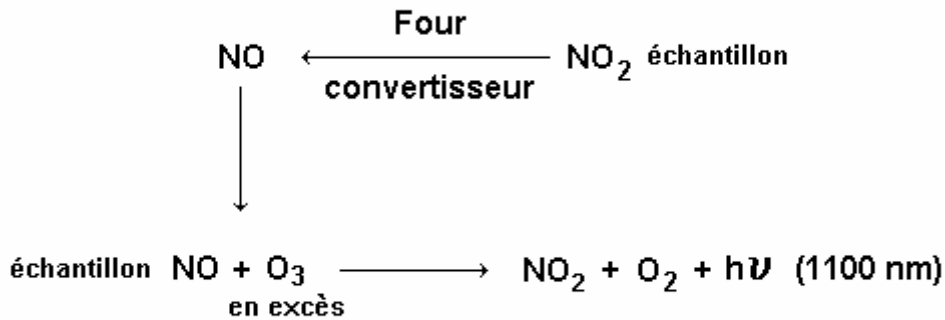
En effet, lorsque la molécule de NO₂ activé revient à son état d'énergie stable, il y a émission d'une radiation spécifique dans l'Infra Rouge (environ 1100 nm).

Cette réaction chimiluminiscente spécifique entre O₃ et NO permet donc la mesure directe du monoxyde d'azote. Elle nécessite une source d'ozone qui est un dispositif spécifique au constructeur.

L'intensité de la raie d'émission est proportionnelle à la quantité de NO dans l'échantillon.

La mesure de NO₂ est indirecte car l'analyse est effectuée après que le NO₂ dans l'échantillon a été chimiquement réduit en NO sur un convertisseur à haute température (en général à plus de 320 °C): la "phase" NO mesure uniquement le NO tandis que la "phase" NO_x mesure le NO et le NO₂ de l'échantillon; la concentration en NO₂ est alors obtenue par soustraction du signal NO du signal NO_x. La figure 3 résume le principe de fonctionnement d'un analyseur

Figure 3. Principe de fonctionnement d'un analyseur d'oxydes d'azote par Chimiluminescence IR



Dans le cas du polluant NO, l'utilisation d'un étalon dans une matrice diazote pour l'étalonnage de l'analyseur par chimiluminescence dans l'Infra Rouge (destiné ensuite à mesurer la concentration d'oxydes d'azote dans l'air ambiant) entraîne un biais systématique sur le résultat de la mesure. Deux explications sont possibles.

Sur le plan du principe de fonctionnement, le changement de l'environnement des molécules de NO₂ excités peut induire une perte en rayonnement spécifique et donc diminuer la réponse de l'appareil pour un échantillon dans une matrice différente de la matrice d'étalonnage.

Sur le plan de la conception de l'appareil, la régulation de débit de prélèvement se fait par orifices critiques calibrés. Selon les marques, ces orifices calibrés peuvent être des buses soniques en métal ou des capillaires en verre et sont plus ou moins bien thermostatés. Le principe de régulation du débit par ce type d'instrument est régi par différents paramètres telle que la température ou les caractéristiques du gaz (masse molaire, coefficient adiabatique, rapport de la chaleur spécifique à pression constante à la chaleur spécifique à volume constant, viscosité qui dépend de la température...). A titre indicatif, la viscosité de l'air est plus élevée de 2,5% par rapport à celle du diazote à 18°C. Une différence de débit est donc possible entraînant une sous estimation de la concentration.

Ce biais négatif systématique (donc sous estimation des valeurs réelles) semble dépendant du type d'appareil utilisé : en fonction des appareils, cet écart peut être qualifié de négligeable (moins de 1% dans le cas de l'appareil AC32M d'Environnement SA) à non négligeable (moins de 2% dans le cas de l'appareil TEI 42C), voire important (de l'ordre de 5% pour l'appareil SERES NO_x 2000).

Compte tenu des caractéristiques de l'étude (nombre et type d'appareil testés), cet écart peut être qualifié de constant pour un type d'appareil de la même origine, sous réserve de conception et de qualité de fabrication identique.

4.2 RECOMMANDATIONS ET IMPACT SUR L'INCERTITUDE ASSOCIE

L'impact sur le calcul de l'incertitude due à l'étalonnage varie en fonction des moyens techniques dont dispose l'utilisateur et du choix de prise en compte ou non du biais systématique. Il est cependant nécessaire que l'utilisateur évalue l'effet du changement de matrice sur ses analyseurs d'oxydes d'azote. Cet effet peut être déterminé en mettant en œuvre la méthodologie décrite dans le présent rapport. Au vu des résultats de l'étude, les tests peuvent être pratiqués sur un seul appareil pour une marque et un type donné. Il peut également être envisagé un test systématique de l'effet de matrice sur les analyseurs de NO/NO_x dans le cadre de la réception métrologique des analyseurs effectuée en AASQA

Plusieurs cas de figure sont possibles :

① Modification du raccordement de l'étalon de transfert entre le niveau 1 et le niveau 2

L'étalon de référence en monoxyde d'azote utilisé au niveau 1 (LCSQA-LNE) est actuellement fabriqué par voie gravimétrique à partir de monoxyde d'azote et de diazote purs. Cet étalon de référence est ensuite dilué avec du diazote pour l'utilisation de l'analyseur de référence du LCSQA – LNE dans le cadre des raccordements des étalons de transferts venant des niveaux 2. Il est donc tout à fait envisageable d'avoir une double évaluation de ces étalons de transfert en fonction de la matrice du gaz de dilution de l'étalon de référence. A un même étalon de transfert seraient attribuées 2 concentrations avec incertitude associée, selon la configuration de l'étalon de référence du niveau 1. En fonction de la configuration de son étalon de référence (dilution d'un mélange gazeux à haute concentration avec de l'air ou du diazote et type d'analyseur utilisé), le niveau 2 pourrait utiliser le résultat adapté à ses opérations de raccordement sans modification de ses procédures existantes et sans perte de maîtrise de la matrice du gaz d'étalonnage : la déclinaison de la chaîne nationale en NO/NO_x se ferait alors selon le tableau XIII suivant :

Tableau XIII : Proposition de configuration technique de la chaîne nationale d'étalonnage en NO/NO_x

Type d'étalons	Principe technique
Etalon de référence du niveau 1	Dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique avec de l'Air ou du diazote N ₂
Etalon de transfert 1-2	Bouteille basse concentration doublement certifiée (utilisation de la matrice N ₂ ou de la matrice Air)
Etalon de référence en niveaux 2	Dilution d'une bouteille haute concentration avec de l'Air ou du diazote N ₂
Etalon de transfert 2-3	Bouteille basse concentration (Matrice diazote N ₂) ou dilution portable (avec de l'Air ou du diazote N ₂)
Etalon de contrôle en niveau 3	Dilution d'une bouteille haute concentration (avec de l'Air ou du diazote N ₂) ou bouteille basse concentration (Matrice diazote N ₂)

L'avantage d'une telle solution est de permettre au niveau 2 de prendre en compte l'influence de la matrice (dépendante du type d'instrument à étalonner) par l'attribution d'une concentration spécifique (avec incertitude associée) à l'étalon de référence lors du raccordement. L'inconvénient est un risque de consommation de gaz accrue lors de la double évaluation au niveau 1. D'un point de vue pratique, cela nécessiterait de changer le format de l'étalon de transfert (passage du format usuel B10 en B20) afin de disposer d'une plus grande quantité de gaz et assurer ainsi un nombre de raccordements suffisant pour l'établissement d'un historique. Cet historique est nécessaire pour la garantie de la maîtrise de la méthode ainsi que pour le calcul d'incertitude.

② Au niveau du raccordement de l'étalon de référence du niveau 2:

Dans le cadre actuel de la chaîne nationale d'étalonnage, le niveau 2 utilise un mélange gazeux comprimé de NO basse teneur dans le diazote pour se raccorder au niveau 1. L'étalon de référence du niveau 2 est un système de dilution par de l'air d'une bouteille à haute concentration.

2 options sont alors possibles, en fonction de l'évaluation préalable de l'effet du changement de matrice sur l'analyseur d'oxydes d'azote du niveau 2:

↪ une correction des mesures est effectuée (augmentation du résultat du raccordement de l'étalon de référence) sur la base de la valeur moyenne obtenue par le niveau 2 lors de ses propres tests. L'incertitude-type sur cette correction est évaluée par l'écart-type sur les mesures obtenues. Cette composante s'ajoute à celles actuellement présentes dans le calcul d'incertitude sur la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 (répétabilité, gaz d'étalonnage)

ex : Raccordement de l'étalon de référence du niveau 2 générant un mélange gazeux à 200 ppb en NO

Résultat brut du raccordement: 209 ± 4 ppb

Effet de matrice constaté sur l'analyseur du niveau 2 (à 200 ppb): $-3 \pm 0,2$ ppb

Résultat (après correction) du raccordement: 212 ± 4 ppb

L'impact sur l'incertitude est « absorbé » par les règles d'arrondissement des résultats établies au niveau national (cf. « Guide des Bonnes Pratiques de Raccordement des résultats de mesure aux étalons – Qualité de l'air »)

↪ Aucune correction est effectuée. Une erreur maximale tolérée (EMT) établie sur la base des essais réalisés par le niveau 2 ou dans la bibliographie est alors fixée. L'incertitude-type sur l'effet de matrice $u(\text{matrice})$ est alors calculée en appliquant une loi uniforme rectangulaire à l'EMT :

$$u(\text{matrice}) = \frac{EMT}{\sqrt{3}}$$

Cette composante s'ajoute à celles actuellement présentes dans le calcul d'incertitude sur la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 (répétabilité, gaz d'étalonnage).

ex : Raccordement de l'étalon de référence du niveau 2 générant un mélange gazeux à 200 ppb en NO

Résultat brut du raccordement: 209 ± 4 ppb

Erreur Maximale Tolérée sur l'effet de matrice constaté sur l'analyseur du niveau 2 (à 200 ppb): 4 ppb (soit 2%)

Incertitude due à l'effet de matrice constaté sur l'analyseur du niveau 2 (à 200 ppb): 2,3 ppb

Résultat (après correction) du raccordement: 209 ± 6 ppb

③ Au niveau du raccordement de l'étalon de transfert par le niveau 2:

Dans le cadre actuel de la chaîne nationale d'étalonnage, le niveau 2 utilise un mélange gazeux comprimé de NO basse teneur dans le diazote pour se raccorder au niveau 1. L'étalon de référence du niveau 2 est un système de dilution d'une bouteille à haute concentration par de l'air. Selon le type d'instrument à étalonner et son utilisation, un effet de matrice peut être évoqué : si il s'agit d'un mélange gazeux comprimé de NO basse teneur dans le diazote, dans la mesure où le raccordement de l'étalon de référence a été fait avec le même type d'instrument, il n'y a pas nécessité de prendre en compte une influence de matrice. Cette prise en compte devrait être effectuée par l'utilisateur du mélange (cf. point ④)

Dans le cas d'un diluteur portable (dilution d'une bouteille à haute concentration par de l'air), cet effet doit être pris en compte.

2 options sont alors possibles, en fonction de l'évaluation préalable de l'effet du changement de matrice sur l'analyseur d'oxydes d'azote du niveau 2:

↪ une correction des mesures est effectuée (augmentation du résultat de l'étalonnage) sur la base de la valeur moyenne obtenues par le niveau 2 lors de ses propres tests. L'incertitude-type sur cette correction est évaluée par l'écart-type sur les mesures obtenues. Cette composante s'ajoute à celles actuellement présentes dans le calcul d'incertitude sur le résultat d'étalonnage effectué par le niveau 2 (répétabilité, gaz d'étalonnage)

ex : étalonnage d'un diluteur portable générant un mélange gazeux à 200 ppb en NO

Résultat brut de l'étalonnage par le niveau 2 : $198,0 \pm 4,5$ ppb

Effet de matrice constaté sur l'analyseur du niveau 2 (à 200 ppb): $-3 \pm 0,2$ ppb

Résultat (après correction) de l'étalonnage par le niveau 2 : 201 ± 5 ppb

↪ Aucune correction est effectuée. Une erreur maximale tolérée (EMT) établie sur la base des essais réalisés par le niveau 2 ou dans la bibliographie est alors fixée. L'incertitude-type sur l'effet de matrice $u(matrice)$ est alors calculée en appliquant une loi uniforme rectangulaire à l'EMT :

$$u(matrice) = \frac{EMT}{\sqrt{3}}$$

Cette composante s'ajoute à celles actuellement présentes dans le calcul d'incertitude sur le résultat d'étalonnage effectué par le niveau 2 (répétabilité, gaz d'étalonnage).

ex : étalonnage d'un diluteur portable générant un mélange gazeux à 200 ppb en NO

Résultat brut de l'étalonnage par le niveau 2 : $198,0 \pm 4,5$ ppb

Erreur Maximale Tolérée sur l'effet de matrice constaté sur l'analyseur du niveau 2 (à 200 ppb): 4 ppb (soit 2%)

Incertitude due à l'effet de matrice constaté sur l'analyseur du niveau 2 (à 200 ppb): 2,3 ppb

Résultat (après correction) de l'étalonnage par le niveau 2 : $198,0 \pm 6,3$ ppb

Il est à noter que la nouvelle incertitude obtenue reste inférieure à la recommandation de la norme EN 14211 concernant l'incertitude maximale autorisée ($\pm 5\%$) sur la concentration du gaz utilisée pour le contrôle qualité en routine sur les analyseurs en station.

④ Au niveau d'un analyseur en station de mesure de la qualité de l'air :

- Si l'étalonnage de cet analyseur est effectué à l'aide d'un diluteur portable (dilution d'une bouteille à haute concentration par de l'air), le problème de biais ne se pose pas. Il convient de voir si l'effet de matrice est pris en compte au niveau du laboratoire d'étalonnage ayant certifié la teneur générée par le diluteur portable (cf. point ③)

- Si l'étalonnage de cet analyseur est effectué à l'aide d'un mélange gazeux comprimé à usage direct (NO basse teneur dans le diazote), le problème de biais apparaît « de facto » pour les mesures en air ambiant.

2 options sont alors possibles, en fonction de l'élément de la chaîne de mesure où sera pris en compte l'effet de matrice (l'analyseur ou son moyen d'étalonnage):

↪ une correction des mesures est effectuée sur l'appareil en station (augmentation du résultat du mesurage) sur la base de la valeur moyenne obtenues par l'utilisateur lors de ses propres tests ou des tests de réception métrologique. L'incertitude-type sur cette correction est évaluée par l'écart-type sur les mesures obtenues. Cette composante s'ajoute à celles actuellement présentes dans le calcul d'incertitude sur le résultat de mesure effectué par l'utilisateur (répétabilité, gaz d'étalonnage, caractéristiques de performance de l'analyseur, ligne de prélèvement, système d'acquisition...)

↳ l'effet de matrice est intégré dans le résultat de l'étalonnage par le niveau 2 de l'étalon de transfert utilisé sur l'analyseur (aucune correction n'est donc apportée sur les mesures issues de l'analyseur). Cependant, une erreur maximale tolérée (EMT) établie sur la base des essais réalisés par l'utilisateur, dans le cadre de tests de réception métrologique ou dans la bibliographie est alors fixée. L'incertitude-type sur l'effet de matrice $u(\text{matrice})$ est alors calculée en appliquant une loi uniforme rectangulaire à l'EMT. Cette composante s'ajoute à celles actuellement présentes dans le calcul d'incertitude sur le résultat de mesure effectué par l'utilisateur (répétabilité, gaz d'étalonnage, caractéristiques de performance de l'analyseur, ligne de prélèvement, système d'acquisition...)

5. CONCLUSION

L'impact du changement de matrice du mélange gazeux étalon en NO sur la mesure d'un analyseur par chimiluminescence IR a été quantifié. Il est variable en fonction de l'analyseur testé et indépendant du système de génération de gaz utilisé (diluteur à régulateurs de débit massique). Pour une marque d'analyseur donnée, cet écart n'est pas influencé par la date de fabrication de l'appareil. Par contre, un effet potentiel en fonction de la marque est possible.

Une méthodologie est proposée et pourrait être systématisée à tous les niveaux 2, permettant de qualifier leur matériel dans leur configuration d'utilisation spécifique.

Des recommandations sont émises avec évaluation de l'impact sur le calcul d'incertitude, tant au niveau de l'utilisateur (prise en compte de l'écart systématique en vue d'une correction de la mesure en station, en fonction du moyen d'étalonnage utilisé) qu'au niveau du laboratoire d'étalonnage (prise en compte de l'incertitude due à la correction du résultat de l'étalonnage ou non correction induisant une incertitude plus grande sur le résultat de l'étalonnage). Toutefois, la recommandation de la récente norme EN 14211 concernant l'incertitude maximale autorisée de $\pm 5\%$ sur la concentration du gaz pour le contrôle-qualité en routine est toujours respectée.

Une systématisation du test de l'effet de matrice du gaz d'étalonnage lors de la réception métrologique des analyseurs est suggérée et permettrait à l'utilisateur de connaître le facteur de correction spécifique à l'analyseur avec son incertitude associée.

Enfin, une proposition d'intégration de l'effet de matrice en amont de la chaîne d'étalonnage (dès le niveau 1) est faite, limitant les actions à entreprendre tant au niveau du laboratoire d'étalonnage qu'au niveau de l'analyseur en station de mesure de la qualité de l'air (pas de correction des données). Il est cependant établi que cet effet de matrice, non pris en compte dans le calcul d'incertitude de la récente norme EN 14211, augmentera l'incertitude de mesure du NO/NO_x/NO₂.

Il est donc nécessaire de faire évoluer les bonnes pratiques de raccordement appliquées dans la chaîne nationale d'étalonnage et, le cas échéant, décider si un traitement des données de mesure en station de surveillance est nécessaire (biais systématique à prendre en compte, évolution du calcul d'incertitude).

*Extrait de l'annexe technique de la convention avec le
MEDD relative aux travaux LCSQA 2005*

INFLUENCE DE LA MATRICE DES ETALONS DE TRANSFERT POUR LE POLLUANT NO

OBJECTIFS

Apporter des réponses aux questions suivantes:

- *Quel est l'effet du changement de matrice des étalons sur la réponse des analyseurs ?*
- *Quel est l'effet du changement de matrice sur l'étalon de référence du niveau 2 ?*
- *Quelle est l'incidence des effets potentiels précédents sur le résultat de l'étalonnage en fonction du type d'étalon de transfert (mélange gazeux comprimé, diluteur portable) ?*
- *En conséquence, y a-t'il des recommandations éventuelles pour les niveaux 2 et les niveaux 3 (correction à apporter, calcul d'incertitude...) ?*

CONTEXTE

Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, le laboratoire de niveau 2 est amené à étalonner les étalons de transfert en NO du niveau 3 qui peuvent être de configuration différente, notamment en ce qui concerne la matrice (ex: bouteille à basse teneur de NO dans l'azote ou diluteur portable de NO à haute concentration utilisant l'air ambiant épuré comme gaz de dilution). Ceci entraîne donc un changement de matrice qui existe également au niveau de l'étalon de référence du niveau 2 (basé essentiellement sur la dilution), mais aussi au niveau de l'analyseur en station de mesure dans l'air ambiant (en cas d'étalonnage à l'aide d'un mélange gazeux comprimé à usage direct). Une telle rupture de maîtrise de la matrice peut avoir un impact (ex : biais systématique) qui n'est pas qualifié à l'heure actuelle.

TRAVAUX PROPOSÉS

Le LCSQA – EMD propose d'effectuer des tests en laboratoire permettant de qualifier l'influence du changement de matrice lors de l'étalonnage des étalons de transfert de niveau 3. Dans un 1er temps, l'influence sur la réponse d'analyseurs sera étudiée sur différentes marques (Environnement SA, SERES, TEI). Dans un 2ème temps, l'impact sur l'étalon de référence du niveau 2 sera évalué (au niveau du titre utilisé et de l'incertitude associée). Enfin, dans un 3ème temps, l'influence sur le résultat de l'étalonnage d'un étalon de transfert sera qualifiée.

L'objectif ultime est l'apport d'informations permettant de faire évoluer les bonnes pratiques de raccordement appliquées dans la chaîne nationale d'étalonnage ainsi que le traitement des données de mesure en station de surveillance (ex : biais systématique à prendre en compte, évolution du calcul d'incertitude).

COLLABORATIONS

Laboratoire National d'Essais

Réseaux de surveillance de la qualité de l'air