



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



## Amélioration de la qualité des étalonnages

Novembre 2013

Convention LCSQA/LNE : 2200784778

Convention LCSQA/MD : 2200784276

*Christophe Sutour, Claire Kaiser,  
Tatiana Macé (LNE)*

*Emmanuel Tison, François Mathé (Mines Douai)*



**LNE**

Le progrès, une passion à partager



## 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 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 Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie (MEDDE) 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.**

# SOMMAIRE

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
<b>2. ETALONNAGE DE MELANGES GAZEUX DE NO ET NO<sub>2</sub> PAR CHIMILUMINESCENCE ET PAR SPECTROMETRIE QC-TILDAS.....</b>	<b>3</b>
2.1. OBJECTIFS .....	3
2.2. PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT.....	4
2.3. RESULTATS DES ANALYSES D'UN MELANGE GAZEUX DE NO .....	6
2.4. RESULTATS DES ANALYSES D'UN MELANGE GAZEUX DE NO <sub>2</sub> .....	7
2.5. CONCLUSION.....	9
2.6. PERSPECTIVES .....	9
<b>3. DEVELOPPEMENT D'UN SPECTROMETRE POUR LA MESURE DU NO<sub>2</sub>.....</b>	<b>9</b>
3.1 PROBLEMATIQUE SUR LA MESURE DU NO <sub>2</sub> .....	9
3.2 INVENTAIRE DES APPAREILS DU COMMERCE DISPONIBLES .....	10
3.3 DESCRIPTION DE LA METHODE RETENUE : IBB-CEAS .....	13
3.4 CONCLUSION.....	14
<b>4. TESTS DE SOURCES D'AIR DE ZERO UTILISEES EN AASQA .....</b>	<b>15</b>
4.1 CONTEXTE .....	15
4.2 MOYENS MIS EN ŒUVRE .....	17
4.3 RESULTATS .....	23
4.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....	25
<b>5. BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>26</b>

## RESUME

Les analyseurs de gaz utilisés par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) dans les stations de mesure sont étalonnés au point zéro et au point échelle avec des gaz d'étalonnage, ce qui permet de garantir la justesse des mesures de pollution atmosphérique.

Le LCSQA/LNE raccorde périodiquement les gaz d'étalonnage au point échelle des AASQA par comparaisons analytiques des concentrations à un étalon de référence en utilisant un moyen analytique.

La qualité du moyen analytique utilisé est donc un élément « clé » pour réaliser ces raccordements, car il peut induire un biais ou des incertitudes élevées, s'il ne présente pas des performances métrologiques suffisantes.

Dans le cas du polluant NO<sub>2</sub>, l'analyse actuelle est basée sur une méthode indirecte : en effet, le composé NO<sub>2</sub> est d'abord converti en NO par l'intermédiaire d'un four de conversion contenant du molybdène, avant d'être analysé par chimiluminescence en présence d'ozone.

Cette technique pose non seulement un problème de traçabilité du fait de son fonctionnement, mais peut également engendrer une erreur liée au rendement de conversion du four et à sa non-sélectivité, car d'autres molécules peuvent être converties et donc assimilées par erreur à du NO<sub>2</sub>.

Sur cette thématique, le premier objectif de 2013 a consisté à effectuer une étude de faisabilité portant sur la réalisation d'étalonnages pour NO et NO<sub>2</sub> avec le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 et la comparaison entre les résultats obtenus par méthode optique et par chimiluminescence.

Cette étude montre que pour NO et NO<sub>2</sub>, les résultats d'étalonnage obtenus par méthode optique avec le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 ne sont pas significativement différents de ceux obtenus par chimiluminescence, et que les incertitudes élargies sont du même ordre de grandeur.

Concernant l'analyse du NO<sub>2</sub>, l'avantage d'utiliser une méthode optique permet de s'affranchir de possibles biais analytiques, puisque cette méthode permet d'analyser directement le NO<sub>2</sub> sans mettre en œuvre un convertisseur au molybdène susceptible de convertir d'autres molécules comme dans la méthode par chimiluminescence. Néanmoins, la technique optique utilisée dans cette étude met en œuvre une cellule d'absorption multi-passages ayant un grand volume (5 litres), ce qui peut induire des problèmes d'adsorption/désorption, des temps de stabilisation élevés...

Le second objectif de 2013 a donc porté sur la réalisation d'une étude bibliographique des autres méthodes optiques pour la mesure du NO<sub>2</sub> qui fonctionnent notamment avec des cavités optiques ayant des volumes plus faibles en vue de remplacer les appareils basés sur la chimiluminescence utilisés actuellement par le LCSQA/LNE pour étalonner les mélanges gazeux des AASQA.

Plusieurs appareils du commerce basés sur des techniques optiques sont disponibles sur le marché, à savoir l'analyseur optique QCL (Aerodyne Research), l'analyseur optique OA-ICOS (Los Gatos) et l'analyseur optique CAPS (Aerodyne Research) ou CAPS (Environnement SA). L'étude technique montre que les récentes évolutions des techniques analytiques basées sur des mesures optiques permettent d'effectuer des mesures directes du NO<sub>2</sub> avec des sensibilités très intéressantes et que les appareils proposés sur le marché semblent avoir de bonnes performances métrologiques. Néanmoins, ils ne nous permettent pas de maîtriser totalement les paramètres spectroscopiques nécessaires à une mesure absolue d'autant plus que leurs coûts sont relativement élevés.

Le LCSQA/LNE a acquis une solide expérience dans le cadre d'un projet européen (Metrology for chemical pollutants in air) dont l'objectif était de développer une méthodologie pour réaliser des mesures absolues de concentration par méthode optique. Fort de ces compétences acquises et d'une collaboration avec le LNE-CNAM, il nous a semblé judicieux de développer un appareil spécifique pour la mesure du NO<sub>2</sub> dont nous pourrions maîtriser l'ensemble des paramètres à un coût équivalent à celui des appareils actuellement commercialisés.

Suite aux échanges techniques engagés avec l'Université de Grenoble (Laboratoire Interdisciplinaire de Physique), nous avons orienté notre choix vers une méthode optique « dérivée » de la méthode CRDS (Cavity Rings Down Spectroscopy) classique. Cette méthode appelée IBB-CEAS (Incoherent Broadband - Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) est relativement simple à mettre en œuvre et présente une grande compacité, robustesse, sensibilité à un coût relativement faible. Elle permet également de calculer la concentration d'après les données spectroscopiques connues et d'obtenir des mesures absolues : en conséquence, il n'est pas nécessaire d'étalonner le système de mesure.

Les différents éléments constitutifs du système ont été commandés courant novembre 2013 et devraient être réceptionnés au cours du 1<sup>er</sup> trimestre 2014. Le montage du système sera ensuite effectué au cours de l'année 2014 en assemblant les différents éléments et des premiers essais de caractérisation seront effectués.

Concernant les gaz de zéro, ces derniers prennent de plus en plus d'importance dans le domaine de la qualité de l'air, notamment dans la mesure où, pour certains polluants les teneurs en air ambiant extérieur sont de plus en plus faibles, induisant un besoin de maîtrise et de qualité des gaz mis en œuvre pour le réglage du zéro des analyseurs. Cela s'est d'ailleurs traduit par des spécifications techniques sur les gaz de zéro particulièrement strictes dans les normes EN récemment sorties fin 2012 / début 2013.

Pour déterminer les concentrations de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans les gaz de zéro, le LCSQA/LNE a développé une méthode d'analyse mettant en œuvre un spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de marque DUAL QC-TILDAS-210 (Aerodyne Research). La méthode étant opérationnelle, le LCSQA/LNE contrôle les gaz de zéro en bouteille des niveaux 2. Cependant, ce type de transfert n'est pas forcément celui qui est utilisé en station par un niveau 3, qui recherche une solution plus pragmatique et polyvalente telle que celles décrites dans la norme NF X43-055 (Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Prélèvement d'air ambiant et mise en œuvre des gaz d'étalonnage - 2007). Ce sont par exemple des épurateurs chimiques en cartouches ou la génération de gaz de zéro intégrée aux dispositifs d'étalonnage portables.

Des tests ont ainsi été menés en 2013 par le LCSQA/MD sur des systèmes de génération d'air de zéro utilisés sur le terrain en AASQA, principalement sur des dispositifs intégrés aux étalons de transfert tels que les diluteurs / générateurs portables. L'objectif a été de vérifier leurs caractéristiques dans le cadre d'un fonctionnement usuel et le respect par rapport aux spécifications techniques des normes CEN, par rapport à la chaîne de vérification mise en place par le LCSQA/LNE et selon une méthodologie spécifique. Des systèmes portables dédiés à la génération de gaz de zéro ont été identifiés (modèles 751 et 751H de la marque américaine API, distribuée en France par le distributeur Envicontrol). Ils feront l'objet de tests dès leur commercialisation prévue pour 2014, en parallèle avec les dispositifs « faits maison » (cartouches d'épurateurs chimiques spécifiques mis en série).

## 1. INTRODUCTION

Les analyseurs de gaz utilisés par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) dans les stations de mesure sont étalonnés au point zéro et au point échelle, ce qui permet de garantir la justesse des mesures de pollution atmosphérique. Ces analyseurs sont basés sur des méthodes de référence décrites dans des normes européennes (NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626) et leurs étalonnages au point zéro et au point échelle sont effectués avec des gaz d'étalonnage.

Concernant les gaz d'étalonnage au point échelle, ils sont raccordés aux étalons de référence par une chaîne ininterrompue de comparaisons (chaîne nationale d'étalonnage) en utilisant des moyens de comparaison qui sont en général des analyseurs de gaz identiques à ceux utilisés dans les stations de mesure pour mesurer les concentrations des polluants dans l'air ambiant.

Par exemple, dans le cas du NO et du NO<sub>2</sub>, la même technique basée sur le principe de la chimiluminescence (norme NF EN 14211) est utilisée à chaque niveau de la chaîne nationale d'étalonnage, à savoir :

- Lors du raccordement des étalons de transfert 1 → 2 des laboratoires de niveau 2 par le LCSQA/LNE ;
- Lors du raccordement des étalons de transfert 2 → 3 des niveaux 3 par les laboratoires de niveau 2 ;
- Lors des mesures d'oxydes d'azote dans l'air ambiant sur site.

Par conséquent, l'utilisation de la même méthode de mesure tout au long de la chaîne nationale d'étalonnage peut être à l'origine de biais systématiques sur les mesures de NO et de NO<sub>2</sub> qui peuvent rester indétectés.

Concernant les gaz de zéro, le LCSQA/LNE a finalisé, en 2012, le développement de la méthode d'analyse simultanée des concentrations de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans les gaz de zéro et raccorde les gaz de zéro comprimés en bouteille des niveaux 2 tous les 6 mois (cf. rapport LCSQA « Maintien et amélioration des chaînes d'étalonnage » de novembre 2013). Cependant, le réglage des analyseurs en station peut être effectué à l'aide d'autres types de transfert.

## 2. ETALONNAGE DE MELANGES GAZEUX DE NO ET NO<sub>2</sub> PAR CHIMILUMINESCENCE ET PAR SPECTROMETRIE QC-TILDAS

### 2.1 OBJECTIFS

Actuellement, pour étalonner les mélanges gazeux de NO/NO<sub>2</sub> des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), le LCSQA/LNE utilise un analyseur modèle 42C de la société TEI, dont le principe de fonctionnement est basé sur la chimiluminescence.

Cependant, le LCSQA/LNE dispose également d'un spectromètre d'absorption différentielle doté de lasers infrarouge à cascade quantique de la société Aerodyne Research Inc. qui pourrait être utilisé pour effectuer ces étalonnages. L'utilisation de cette méthode optique pour l'analyse du NO et NO<sub>2</sub> présente les avantages suivants :

- L'analyse actuelle du NO<sub>2</sub> est basée sur une méthode indirecte, puisque NO<sub>2</sub> est d'abord converti en NO avant d'être analysé par chimiluminescence ; l'étalonnage en NO<sub>2</sub> (et en NO) par une méthode optique permettrait donc de disposer d'une nouvelle méthode d'analyse "directe" de ces composés en s'affranchissant de l'utilisation du four de conversion pour le NO<sub>2</sub>;
- Les temps de stabilisation et d'analyse des composés par méthode optique sont relativement courts, ce qui devrait permettre de réduire les temps d'étalonnage lors des raccordements trimestriels des mélanges gazeux de NO et de NO<sub>2</sub> des laboratoires de niveau 2;
- La résolution des méthodes optiques est bien supérieure à celle des analyseurs basés sur le principe de la chimiluminescence, ce qui permettrait d'améliorer la justesse des résultats d'étalonnage et de diminuer les incertitudes.

Au vu de ces éléments techniques, le LCSQA/LNE a effectué une étude de faisabilité portant sur la réalisation des étalonnages pour NO et NO<sub>2</sub> avec le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210.

Cette étude de faisabilité a donc consisté à :

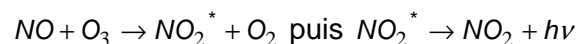
- Réaliser des étalonnages de mélanges gazeux de NO et NO<sub>2</sub> avec le spectromètre,
- Comparer les résultats d'étalonnage obtenus par ce système avec ceux obtenus par la méthode de chimiluminescence.

## 2.2 PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT

### 2.2.1 Analyseur par chimiluminescence

Le LCSQA/LNE dispose d'un analyseur modèle 42C de la société TEI, dont le principe de fonctionnement est basé sur la chimiluminescence.

La chimiluminescence repose sur la réaction du monoxyde d'azote (NO) et de l'ozone (O<sub>3</sub>) produisant une radiation luminescente dont l'intensité est directement proportionnelle à la concentration de NO :



\* à l'état excité

Cette radiation luminescente est sélectionnée par un filtre optique et convertie en signal électrique par un photomultiplicateur refroidi à - 3°C par effet Peltier. Ce photomultiplicateur est utilisé pour détecter la luminescence du NO<sub>2</sub>.

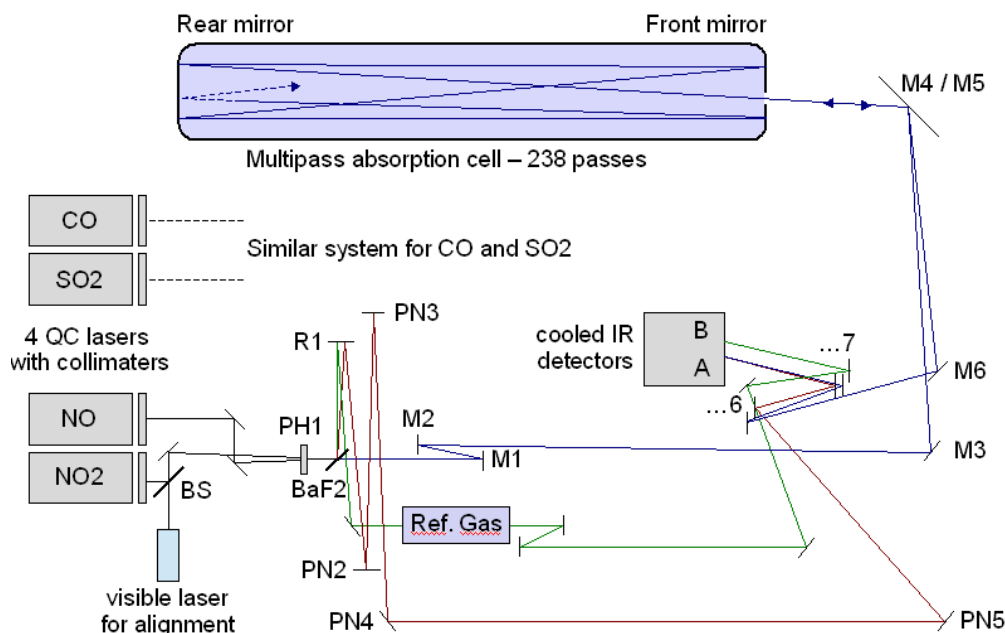
La réaction étant spécifique pour le NO, la mesure du NO<sub>2</sub> n'est pas directe. Le NO<sub>2</sub> est tout d'abord converti en NO par un convertisseur au molybdène chauffé à 325°C, avant d'être envoyé dans la chambre de réaction où il est mélangé avec le NO initial. Le NO « total » réagit ensuite avec l'ozone produit par un générateur interne via l'équation précédemment citée. La concentration en NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>) est ainsi déterminée.

Pour connaître la concentration uniquement en NO<sub>2</sub>, il est nécessaire de retrancher le signal obtenu en mode NO du signal obtenu en mode NO<sub>x</sub>. C'est pourquoi l'analyseur fonctionne en mode cyclique, avec tantôt la mesure en NO seul, tantôt la mesure en NO<sub>x</sub>.

### 2.2.2 Analyseur QC-TILDAS

Le LCSQA/LNE dispose d'un spectromètre d'absorption différentielle DUAL QC-TILDAS-210 doté de lasers infrarouges à cascade quantique de la société Aerodyne Research Inc.

Ce système mesure simultanément quatre composés (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO) et est actuellement plus particulièrement utilisé pour mesurer des composés à l'état de traces. Il comprend 4 lasers pulsés, un système optique avec une cellule d'absorption multi-passages d'environ 210 m de type Herriott et un détecteur HgCdTe (MCT) refroidi à l'azote liquide (Figure 1).



**Figure 1 :** Schéma de fonctionnement du spectromètre QC-TILDAS  
(PH = Diaphragme, BS = lame séparatrice, M = mesure, PN = normalisation du pulse)

La mesure du NO et du NO<sub>2</sub> est réalisée de manière distincte, puisque deux lasers différents sont utilisés. Le laser NO<sub>2</sub> opère à 6,25 μm (1600 cm<sup>-1</sup>), tandis que le laser NO opère à 5,26 μm (1900 cm<sup>-1</sup>).

Un scan en longueur d'onde est réalisé pour chaque laser. Le scan spectral consiste en une série de pulses à différentes longueurs d'onde données, connues grâce à un étalon de Fabry-Pérot au Germanium (Ge). Chaque spectre est défini à partir de 150 points ; cependant, la résolution spectrale dépend de chaque laser. Le NO<sub>2</sub> présente une résolution spectrale de 0,0033 cm<sup>-1</sup> (largeur spectrale du laser : 0,490 cm<sup>-1</sup>) tandis que celle du NO est de 0,0023 cm<sup>-1</sup> (largeur spectrale du laser : 0,351 cm<sup>-1</sup>).

La concentration (NO ou NO<sub>2</sub>) peut être calculée à partir de la loi de Beer-Lambert et de la loi des gaz parfaits selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A_{\text{line}} \cdot k_B \cdot T}{S_T \cdot L \cdot P}$$

où  $A_{\text{line}}$  est l'absorbance intégrée par rapport à la ligne de base du spectre,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température du gaz dans la cellule,  $S_T$  l'intensité de la raie d'absorption à la température  $T$ ,  $L$  la longueur du trajet optique et  $P$  la pression dans la cellule.

Cette technique a l'avantage de ne pas avoir d'interférents majeurs aux longueurs d'onde de travail et de réaliser des mesures absolues.



## 2.3 RESULTATS DES ANALYSES D'UN MELANGE GAZEUX DE NO

### 2.3.1 Procédure d'étalonnage des analyseurs

L'étalonnage est réalisé par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique de référence de NO dans l'azote à 60,58 µmol/mol à l'aide d'un débitmètre de précision Molbox/Molbloc.

Deux concentrations étalon ont été générées : 196,98 ± 1,88 nmol/mol et 806,89 ± 6,88 nmol/mol.

Dans le cas de l'analyse par chimiluminescence, le protocole d'analyse a été le suivant :

- Injection de l'étalon et étalonnage de l'analyseur 42C (TEI),
- Injection et analyse du mélange gazeux à titrer,
- Injection du gaz de dilution et vérification que la concentration indiquée soit inférieure à 1 nmol/mol,
- Répétition des 2 étapes précédentes 2 fois de suite de façon à obtenir trois lectures pour le mélange gazeux à titrer,
- Injection de l'étalon et vérification de l'étalonnage de l'analyseur 42C (TEI).

Dans le cas de l'analyse avec le spectromètre QC-TILDAS, le protocole d'analyse a été le suivant :

- Injection et analyse de l'étalon avec le spectromètre QC-TILDAS,
- Injection et analyse du mélange gazeux à titrer avec le spectromètre QC-TILDAS,
- Répétition des 2 étapes précédentes 4 fois de suite de façon à obtenir cinq lectures pour le mélange gazeux à titrer.

La concentration en NO ( $C_{Gaz \text{ à titrer}}$ ) du mélange gazeux à titrer est calculée à partir de l'équation suivante :

$$C_{Gaz \text{ à titrer}} = \frac{L_{Gaz \text{ à titrer}}}{L_{\text{étalon}}} \times C_{\text{étalon}}$$

avec  $L_{Gaz \text{ à titrer}}$  la lecture de la concentration sur l'analyseur lors de l'analyse du mélange gazeux à titrer,  $L_{\text{étalon}}$  la lecture de la concentration sur l'analyseur lors de l'analyse de l'étalon, et  $C_{\text{étalon}}$  la concentration de l'étalon générée.

### 2.3.2 Résultats à ~ 200 nmol/mol

Le mélange gazeux à titrer (NO dans l'azote) a été acheté chez Air Liquide. La valeur fabricant est donnée à 204 ± 20 nmol/mol.

Les résultats obtenus par les deux techniques analytiques sont synthétisés dans le tableau ci-après.

Méthode analytique	Concentration analytique (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)
Chimiluminescence	196,4	2,3
Spectromètre QC-TILDAS	196,6	2,3

**Tableau 1 :** Résultats obtenus par chimiluminescence et spectromètre QC-TILDAS pour le NO à ~ 200 nmol/mol

### 2.3.3 Résultats à ~ 800 nmol/mol

Le mélange gazeux à titrer (NO dans l'azote) a été acheté chez Air Liquide. La valeur fabricant est donnée à  $807 \pm 81$  nmol/mol.

Les résultats obtenus par les deux techniques analytiques sont synthétisés dans le tableau ci-après.

Méthode analytique	Concentration analytique (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)
Chimiluminescence	801,7	7,0
Spectromètre QC-TILDAS	802,9	7,3

**Tableau 2 :** Résultats obtenus par chimiluminescence et spectromètre QC-TILDAS pour le NO à ~ 800 nmol/mol

### 2.3.4 Analyse des résultats

Que ce soit à une concentration de ~ 200 nmol/mol ou 800 nmol/mol, les résultats obtenus par les deux techniques analytiques sont très proches aux incertitudes près.

De plus, les valeurs d'incertitudes sont également très semblables, car la composante principale de l'incertitude est due à la génération de l'étalon qui est commune aux deux méthodes.

## 2.4 RESULTATS DES ANALYSES D'UN MELANGE GAZEUX DE NO<sub>2</sub>

### 2.4.1 Procédure d'étalonnage des analyseurs

L'étalonnage est réalisé par dilution dynamique dans l'air du NO<sub>2</sub> pur généré par un tube à perméation à l'aide d'un débitmètre de précision Molbox/Molbloc. Son taux de perméation, proche de 1600 ng/min, est déterminé tous les 4 à 7 jours au moyen d'une balance à suspension électromagnétique.

Deux concentrations ont été générées, aux alentours de 200 nmol/mol et de 800 nmol/mol.

Dans le cas de l'analyse par chimiluminescence, le protocole d'analyse a été le suivant :

- Injection et analyse de l'étalon avec l'analyseur 42C (TEI),
- Injection et analyse du mélange gazeux à titrer avec l'analyseur 42C (TEI).
- Répétition des 2 étapes précédentes 2 fois de suite de façon à obtenir trois lectures pour le mélange gazeux à titrer,

La méthode d'étalonnage mise en œuvre pour le NO<sub>2</sub> ayant une moins bonne reproductibilité que celle pour le NO, il a été décidé de répéter cette procédure d'analyse sur 3 jours différents.

Dans le cas de l'analyse avec le spectromètre QC-TILDAS, le protocole d'analyse a été le suivant :

- Injection et analyse de l'étalon avec le spectromètre QC-TILDAS,
- Injection et analyse du mélange gazeux à titrer avec le spectromètre QC-TILDAS,
- Répétition des 2 étapes précédentes 4 fois de suite de façon à obtenir cinq lectures pour le mélange gazeux à titrer.

La concentration en NO<sub>2</sub> ( $C_{Gaz \text{ à titrer}}$ ) du mélange gazeux à titrer est calculée à partir de l'équation suivante :

$$C_{Gaz \text{ à titrer}} = \frac{L_{Gaz \text{ à titrer}}}{L_{\text{étalon}}} \times C_{\text{étalon}}$$

avec  $L_{Gaz \text{ à titrer}}$  la lecture de la concentration sur l'analyseur lors de l'analyse du mélange gazeux à titrer,  $L_{\text{étalon}}$  la lecture de la concentration sur l'analyseur lors de l'analyse de l'étalon, et  $C_{\text{étalon}}$  la concentration de l'étalon générée.

#### 2.4.2 Résultats à ~ 200 nmol/mol

Le mélange gazeux à titrer (NO<sub>2</sub> dans l'azote) a été acheté chez Air Liquide. La valeur fabricant est donnée à  $200 \pm 20$  nmol/mol.

Les résultats obtenus par les deux techniques analytiques sont synthétisés dans le tableau ci-après.

Méthode analytique	Concentration analytique (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)
Chimiluminescence	201,5	2,1
	202,4	2,1
	203,4	2,1
Spectromètre QC-TILDAS	202,6	1,6

**Tableau 3 :** Résultats obtenus par chimiluminescence et spectromètre QC-TILDAS pour le NO<sub>2</sub> à ~ 200 nmol/mol

#### 2.4.3 Résultats à ~ 800 nmol/mol

Le mélange gazeux à titrer (NO<sub>2</sub> dans l'azote) a été acheté chez Air Liquide. La valeur fabricant est donnée à  $780 \pm 78$  nmol/mol.

Les résultats obtenus par les deux techniques analytiques sont synthétisés dans le tableau ci-après.

Méthode analytique	Concentration analytique (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)
Chimiluminescence	797,8	5,6
	795,0	5,6
	798,2	5,5
Spectromètre QC-TILDAS	793,1	7,3

**Tableau 4 :** Résultats obtenus par chimiluminescence et spectromètre QC-TILDAS pour le NO<sub>2</sub> à ~ 800 nmol/mol

#### 2.4.4 Analyse des résultats

Les résultats obtenus à ~ 200 nmol/mol par les deux techniques analytiques sont très proches aux incertitudes près.

A ~ 800 nmol/mol, l'écart entre les résultats des deux techniques analytiques est légèrement plus important mais non significativement différent ( $E_n < 2$ ). De plus, la méthode par chimiluminescence semble surestimer la concentration en NO<sub>2</sub>.

Enfin, les valeurs d'incertitudes entre les deux méthodes sont du même ordre de grandeur pour une analyse à 200 nmol/mol, mais elles sont supérieures par spectrométrie QC-TILDAS à celles obtenues par chimiluminescence à 800 nmol/mol, car à cette concentration, la répétabilité des mesures est plus élevée avec le spectromètre QC-TILDAS.

## **2.5 CONCLUSION**

L'étalonnage de mélanges gazeux de NO et de NO<sub>2</sub> à ~ 200 et 800 nmol/mol avec le spectromètre QC-TILDAS nous fournit des résultats non significativement différents de ceux obtenus par la méthode classique par chimiluminescence.

Néanmoins, une concentration en NO<sub>2</sub> légèrement supérieure à celle déterminée avec le spectromètre QC-TILDAS a pu être observée à 800 nmol/mol par chimiluminescence. La méthode de dosage du NO<sub>2</sub> n'étant pas directe, il est possible que le convertisseur au molybdène convertisse une autre espèce que le NO<sub>2</sub>. Ce biais n'existant pas avec la méthode par spectrométrie QC-TILDAS, l'utilisation de cette technique analytique en laboratoire de métrologie pour l'étalonnage de mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> semble opportune.

## **2.6 PERSPECTIVES**

Cette étude montre que pour les composés NO et NO<sub>2</sub>, les résultats d'étalonnage obtenus par méthode optique ne sont pas significativement différents de ceux obtenus par chimiluminescence, et que les incertitudes élargies sont du même ordre de grandeur.

Concernant l'analyse du NO<sub>2</sub>, l'avantage d'utiliser une méthode optique permet de s'affranchir de possibles biais analytiques, puisque cette méthode permet d'analyser directement le NO<sub>2</sub> sans mettre en œuvre un convertisseur au molybdène susceptible de convertir d'autres molécules comme dans la méthode par chimiluminescence.

Néanmoins, la technique optique utilisée dans cette étude met en œuvre une cellule d'absorption multi-passages ayant un grand volume (5 litres), ce qui peut induire des problèmes d'adsorption/désorption, des temps de stabilisation élevés...

Pour cette raison, il a été décidé de s'intéresser à d'autres méthodes optiques pour la mesure du NO<sub>2</sub> qui fonctionnent notamment avec des cavités optiques ayant des volumes plus faibles (cf. paragraphe 3).

## **3. DEVELOPPEMENT D'UN SPECTROMETRE POUR LA MESURE DU NO<sub>2</sub>**

### **3.1 PROBLEMATIQUE SUR LA MESURE DU NO<sub>2</sub>**

Le LCSQA/LNE effectue l'étalonnage périodique des étalons de transfert des laboratoires d'étalonnage de niveaux 2 par comparaisons analytiques des concentrations à un étalon de référence en utilisant un moyen analytique.

La qualité du moyen analytique utilisé est donc un élément « clé » pour réaliser ces raccordements, car il peut induire un biais ou des incertitudes élevées, s'il ne présente pas des performances métrologiques suffisantes.

Concernant le polluant NO<sub>2</sub>, l'analyse actuelle est basée sur une méthode indirecte : en effet, le composé NO<sub>2</sub> est d'abord converti en NO par l'intermédiaire d'un four de conversion contenant du molybdène, avant d'être analysé par chimiluminescence en présence d'ozone.

Cette technique pose non seulement un problème de traçabilité du fait de son fonctionnement, mais peut également engendrer une erreur liée au rendement de conversion du four et à sa non-sélectivité, car d'autres molécules peuvent être converties et donc assimilées par erreur à du NO<sub>2</sub>.

La littérature scientifique montre que les récentes évolutions des techniques analytiques basées sur des mesures optiques permettent de réaliser des mesures directes du NO<sub>2</sub> avec des sensibilités très intéressantes.

Le LCSQA/LNE s'est donc intéressé à différentes techniques optiques directes permettant de réaliser des mesures de concentrations en NO<sub>2</sub> avec une bonne précision (<0,5 nmol/mol) en vu de remplacer les appareils basés sur la chimiluminescence utilisés actuellement par le LCSQA/LNE pour étalonner les mélanges gazeux des AASQA. La possibilité de mesurer des concentrations absolues (paramètres spectroscopiques connus grâce à la base de données HITRAN) est également un aspect séduisant de ces systèmes.

### 3.2 INVENTAIRE DES APPAREILS DU COMMERCE DISPONIBLES

Plusieurs appareils du commerce basés sur des techniques optiques sont disponibles sur le marché, à savoir :

- L'analyseur optique QCL de la société Aerodyne Research,
- L'analyseur optique OA-ICOS de la société Los Gatos,
- L'analyseur optique CAPS de la société Aerodyne Research ou CAPS de la société Environnement SA.

Ces appareils sont décrits dans les paragraphes ci-après.

#### 3.2.1 Analyseur QCL d'Aerodyne Research

La société américaine Aerodyne Research commercialise un spectromètre à diode laser pulsé ou continu, couplé à une cellule multi réflexions de type Herriott de trajet optique pouvant aller jusqu'à 210 mètres (cf. figure ci-après).



**Figure 2 :** Photo de l'analyseur QCL (Aerodyne Research)

L'avantage de ce type d'instrument réside dans le fait qu'il permet de mesurer des concentrations absolues à partir des caractéristiques spectroscopiques de la base de données HITRAN.

C'est un appareil compact, fiable, reproductible, linéaire, rapide et ayant une limite de détection de l'ordre de 40 pmol/mol pour des mesures de NO<sub>2</sub> réalisées à 1600 cm<sup>-1</sup>. La résolution spectrale du système (0,01 cm<sup>-1</sup>) permet d'effectuer une mesure directe et sans interférence, puisque le composé NO<sub>2</sub> est quantifié à une raie d'absorption spécifique de la molécule.

Le problème principal de ce système est son coût qui est de l'ordre de 100 k€.

### 3.2.2 Analyseur OA-ICOS de Los Gatos

Los Gatos, qui comme précédemment est une société américaine, a développé pour la mesure du NO<sub>2</sub> une technique dérivée de la CRDS (Cavity Ring-Down Spectroscopy) qui s'appelle l'Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy (OA-ICOS) (cf. figure ci-après).



**Figure 3 :** Photo de l'analyseur OA-ICOS (Los Gatos)

Cette technique permet également une mesure directe du composé NO<sub>2</sub> avec des performances métrologiques affichées par le fabricant qui semble être très intéressantes. En effet, la précision annoncée est de 0,05 nmol/mol et l'incertitude sur la mesure inférieure à 1% sur une plage linéaire de 0 à 1000 nmol/mol, sans nécessité de régler l'appareil avec un mélange gazeux de référence. Le coût de cet appareil est de l'ordre de 22k€.

### 3.2.3 Analyseur CAPS de la société Aerodyne Research ou CAPS de la société Environnement SA

Les sociétés Aerodyne Research et Environnement SA commercialisent également un appareil pour la mesure du NO<sub>2</sub> basé sur une autre technologie dérivée de la CRDS qui est la Cavity Attenuated Phase Shift (CAPS). Cette méthode optique met en œuvre une LED et une cavité à une longueur d'onde dans le visible (450 nm), par mesure du déphasage optique (cf. figures ci-après).



**Figure 4 :** Photo de l'analyseur CAPS (Aerodyne Research)



**Figure 5 :** Photo de l'analyseur CAPS (Environnement SA)

Cette technologie est relativement simple et permet d'obtenir des sensibilités de l'ordre de 0,1 nmol/mol. La mesure est directe, rapide et linéaire ; par contre, elle n'est pas absolue et nécessite d'être étalonnée avec un mélange gazeux de référence.

Cet appareil peut être considéré comme une bonne alternative à la chimiluminescence. Le coût de cet appareil est compris entre 12k€ et 18 k€.

### 3.2.4 Conclusion

Cette étude montre que les différents appareils proposés sur le marché semblent avoir de bonnes performances métrologiques. Néanmoins, ils ne nous permettent pas de maîtriser totalement les paramètres spectroscopiques nécessaires à une mesure absolue d'autant plus que leurs coûts sont relativement élevés.

Le LCSQA/LNE a acquis une solide expérience dans le cadre d'un projet européen (JRP ENV 01 – MacPoll - Metrology for chemical pollutants in air) dont l'objectif était de développer une méthodologie pour réaliser des mesures absolues de concentration par méthode optique.

Fort de ces compétences acquises et d'une collaboration avec le LNE-CNAM, il nous a semblé judicieux de développer un appareil spécifique pour la mesure du NO<sub>2</sub> dont nous pourrions maîtriser l'ensemble des paramètres à un coût équivalent à celui des appareils actuellement commercialisés.

Nous nous sommes donc rapprochés de l'Université de Grenoble (Laboratoire Interdisciplinaire de Physique) qui a une grande expérience sur le développement de ces techniques optiques pour la mesure de concentration de NO<sub>2</sub>. L'équipe de M. Romanini nous a donc reçus en septembre 2013 afin d'échanger sur les possibilités de développement d'appareils fonctionnant sur différents principes optiques pour une utilisation en laboratoire.

### 3.3 DESCRIPTION DE LA METHODE RETENUE : IBB-CEAS

Suite aux échanges techniques engagés avec le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, nous avons orienté notre choix vers une méthode optique « dérivée » de la méthode CRDS (Cavity Rings Down Spectroscopy) classique.

Cette méthode appelée IBB-CEAS (Incoherent Broadband - Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) est relativement simple à mettre en œuvre et présente une grande compacité, robustesse, sensibilité à un coût relativement faible. Elle permet également de calculer la concentration d'après les données spectroscopiques connues et d'obtenir des mesures absolues : en conséquence, il n'est pas nécessaire d'étalonner le système de mesure.

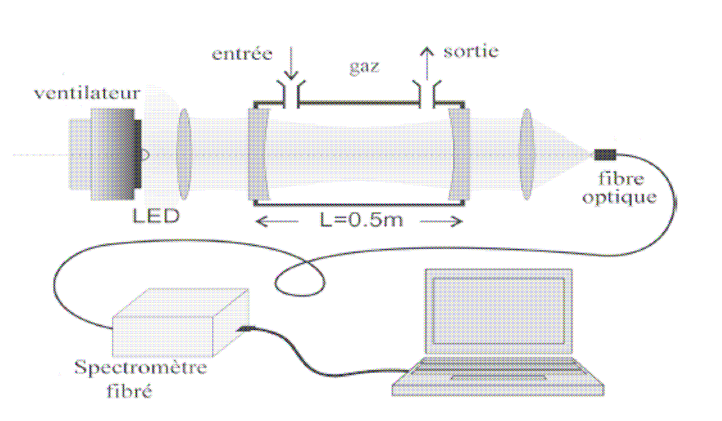
Il est important de noter qu'il sera possible de faire évoluer le système vers de la CRDS classique afin de gagner encore en sensibilité, si cela s'avérait être nécessaire.

#### 3.3.1 Principe de mesure

La méthode consiste à injecter une source incohérente (spatialement et temporellement) ayant une large bande spectrale (par ex : LED de quelques dizaines de nanomètres) dans une cavité optique et à enregistrer le spectre d'absorption à l'aide d'un spectromètre travaillant dans le même domaine spectral.

#### 3.3.2 Montage envisagé

Le montage envisagé pour réaliser les mesures de concentrations de  $\text{NO}_2$  est représenté sur la figure ci-après.



**Figure 6 :** Montage envisagé pour réaliser les mesures de concentrations de  $\text{NO}_2$  en utilisant la méthode IBB-CEAS

La source lumineuse utilisée sera une LED émettant dans le bleu, centrée à une longueur d'onde de 455 nm avec une largeur de l'ordre de 20 nm, car dans cette région spectrale, le composé  $\text{NO}_2$  a de fortes raies d'absorption.

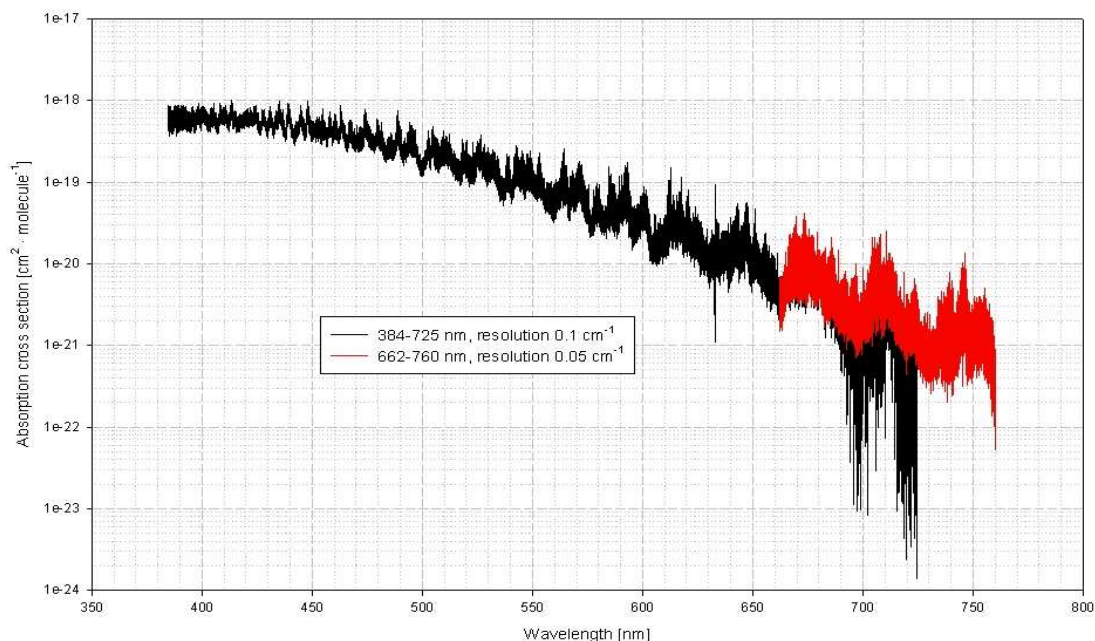
Cette lumière sera injectée dans une cavité de 1 mètre composée de deux miroirs de grande réflectivité autorisant un trajet optique de plusieurs dizaines de kilomètres.

La lumière issue de la cavité sera amenée à l'aide d'une fibre optique vers un spectromètre travaillant de 438 nm à 462 nm avec une résolution de 0,1 nm permettant d'obtenir le spectre du gaz présent dans la cavité.

Des capteurs de pression et température seront également utilisés pour déterminer les conditions opératoires nécessaires à une quantification absolue de la concentration.



Pour obtenir des mesures de concentrations absolues, le spectre sera retraité selon un profil de Voigt intégrant ainsi les conditions opératoires (pression, température) et les coefficients d'absorption des différentes raies du NO<sub>2</sub> dans le domaine spectral considéré (cf. figure ci-après).



**Figure 7 :** Coefficients d'absorption du NO<sub>2</sub> de 350 nm à 750 nm

### 3.4 CONCLUSION

Le développement de ce moyen d'analyse sera réalisé en collaboration avec des spectroscopistes du LNE-CNAM.

Ce système devrait nous permettre de réaliser des mesures absolues de NO<sub>2</sub> et d'atteindre des limites de détection inférieures à 0,1 nmol/mol afin d'améliorer la qualité des étalonnages réalisés pour les AASQA.

Les incertitudes sur les mesures absolues seront limitées par la détermination des coefficients de réflectivité des miroirs et par les incertitudes sur les coefficients d'absorption du NO<sub>2</sub>.

Il est à noter que les différents éléments constitutifs du système ont été commandés courant novembre 2013 et devraient être réceptionnés au cours du 1<sup>er</sup> trimestre 2014.

Le montage du système sera ensuite effectué au cours de l'année 2014 en assemblant les différents éléments et des premiers essais de caractérisation seront effectués.

## 4. TESTS DE SOURCES D'AIR DE ZÉRO UTILISÉES EN AASQA

### 4.1 CONTEXTE

Les gaz de zéro prennent de plus en plus d'importance dans le domaine de la qualité de l'air ambiant dans la mesure où, pour certains polluants tels que SO<sub>2</sub>, les teneurs en air ambiant extérieur sont de plus en plus faibles, induisant un besoin de maîtrise et de qualité des gaz mis en œuvre pour le réglage du zéro des analyseurs. Cela s'est d'ailleurs traduit par des spécifications techniques sur les gaz de zéro particulièrement strictes dans les normes EN récemment sorties fin 2012 / début 2013 [1-4]. Ces spécifications techniques sont rappelées dans les tableaux 5 et 6 ci-après.

<b>Spécification de pureté du gaz de zéro pour les tests métrologiques usuels (ex: répétabilité)</b>				
<b>Impureté</b>	pour SO <sub>2</sub>	pour NO/NO <sub>2</sub>	pour O <sub>3</sub>	pour CO
CO <sub>2</sub>		≤ 400 ppm		≤ 400 ppm
O <sub>3</sub>		≤ 2,0 ppb	<b>≤ 1 ppb</b>	
H <sub>2</sub> S	≤ 0,1 ppm			
NH <sub>3</sub>	≤ 10 ppb	≤ 10 ppb		
NO	≤ 1,0 ppb	<b>≤ 1,0 ppb</b>		≤ 1 ppb
NO <sub>2</sub>	≤ 1,0 ppb	<b>≤ 1,0 ppb</b>		
N <sub>2</sub> O				≤ 0,5 ppb
m-xylène	≤ 1,0 ppb		≤ 1 ppb ( <i>xylenes</i> )	
Toluène			≤ 1 ppb	
H <sub>2</sub> O (vapeur)	≤ 150 ppm			
SO <sub>2</sub>	<b>≤ 1,0 ppb</b>			
CO				<b>≤ 0,1 ppm</b>

**Tableau 5 :** Spécifications de pureté du gaz de zéro pour les essais métrologiques usuels (ex : répétabilité)

<b>Spécification de pureté du gaz de zéro pour les essais portant sur les interférents</b>				
<b>Impureté</b>	pour SO <sub>2</sub>	pour NO/NO <sub>2</sub>	pour O <sub>3</sub>	pour CO
CO <sub>2</sub>		≤ 4 ppm		≤ 4 ppm
O <sub>3</sub>		≤ 2,0 ppb	<b>≤ 1 ppb</b>	
H <sub>2</sub> S	≤ 0,1 ppm			
NH <sub>3</sub>	≤ 2,0 ppb	≤ 1,0 ppb		
NO	≤ 1,0 ppb	<b>≤ 1,0 ppb</b>		≤ 1 ppb
NO <sub>2</sub>	≤ 1,0 ppb	<b>≤ 1,0 ppb</b>		
N <sub>2</sub> O				≤ 0,5 ppb
m-xylène	≤ 1,0 ppb		≤ 1 ppb ( <i>xylenes</i> )	
Toluène			≤ 1 ppb	
H <sub>2</sub> O (vapeur)	≤ 150 ppm			
SO <sub>2</sub>	<b>≤ 1,0 ppb</b>			
CO				<b>≤ 0,1 ppm</b>

**Tableau 6 :** Spécifications de pureté du gaz de zéro pour les essais portant sur les interférents

En effet, l'air de zéro étant impliqué dans 2 types de tests (les performances métrologiques usuelles telles que la répétabilité, le temps de réponse... et les essais spécifiques sur les interférents), sa pureté fait l'objet de spécifications techniques distinctes. Cependant, pour l'espèce mesurée, la teneur résiduelle est identique dans les 2 cas.

Ces spécifications sur l'air de zéro sont à comparer à la limite de détection de l'analyseur employé. Les normes donnent une définition spécifique pour la limite de détection  $l_{det}$ , soit :

$$l_{det} = 3,3 \cdot \frac{S_{r,z}}{B}$$

où :

$S_{r,z}$  est l'écart-type de répétabilité au zéro (exprimé en ppb ou ppm), ce test étant fait sur 20 mesures lors des tests d'approbation de type ;

B est la pente de la fonction d'étalonnage déterminée en utilisant les données de l'essai d'écart de linéarité lors des tests d'approbation de type (sur 6 niveaux de concentration différents zéro inclus, avec 5 mesures par niveau).

Le tableau 7 donne la limite de détection des 4 marques d'appareils respectant les normes EN actuelles et homologués par le Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air [5].

	Limite de détection (calcul EN)				
	API (labo)	Env.SA (labo)	Thermo (labo)	Horiba (labo)	Horiba (terrain)
SO <sub>2</sub> (ppb)	1,65	0,33	0,07	0,66	0,79
NO (ppb)	3,09	2,12	0,69	0,52	
NO <sub>2</sub> (ppb)				0,56	0,60
O <sub>3</sub> (ppb)	2,31	1,32	0,33	1,61	1,52
CO (ppm)	0,33	0,66	0,16	0,13	0,07

**Tableau 7 :** Limite de détection des appareils homologués en France (gaz inorganiques)

Ces informations sont tirées des rapports d'approbation de type basés sur les normes EN version de 2005. L'évaluation est faite sur 2 appareils (en laboratoire et sur le terrain). Le résultat le plus défavorable a été retenu. Il convient de noter que dans le cas de la marque Horiba, une limite de détection est précisée selon le contexte de tests des appareils (laboratoire, terrain). De même, cette marque est la seule à mentionner une limite de détection en NO<sub>2</sub>.

La principale conclusion est que pour certains polluants et certains analyseurs, la limite de détection risque d'être un facteur limitant vis-à-vis d'un jugement de conformité de gaz de zéro.

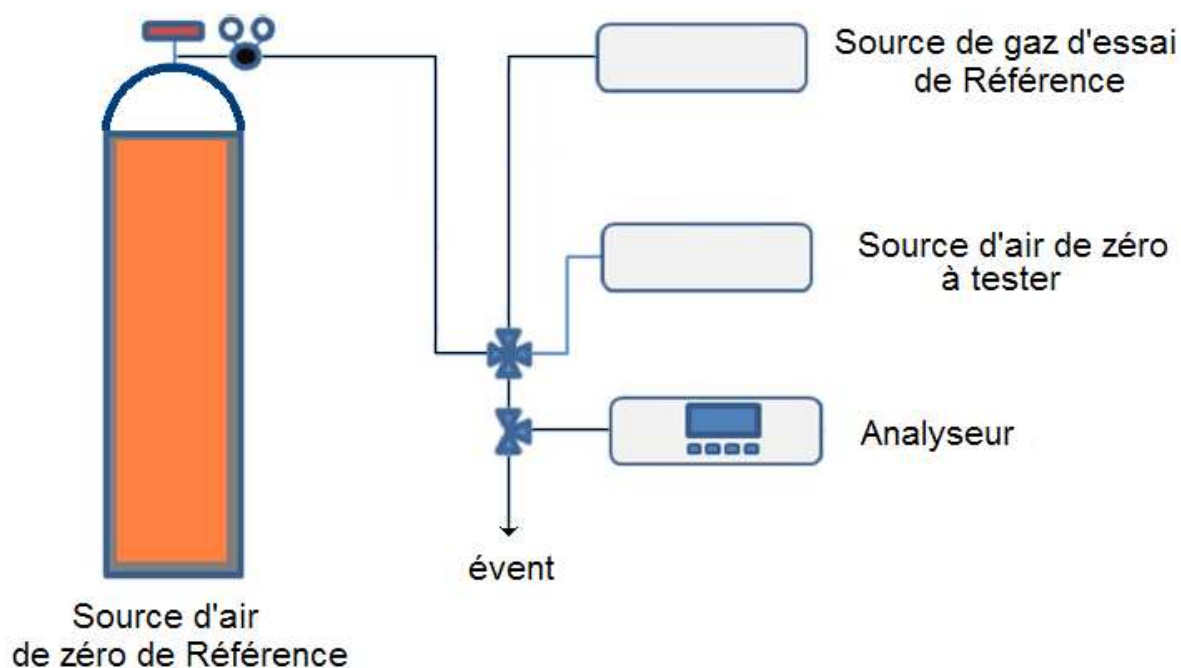
En réponse à ces exigences normatives, pour déterminer les concentrations de NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO dans les gaz de zéro, le LCSQA/LNE a développé une méthode d'analyse mettant en œuvre un spectromètre de type « Tunable Infrared Laser Absorption » de marque DUAL QC-TILDAS-210 (Aerodyne Research). La méthode étant opérationnelle, le LCSQA/LNE contrôle les gaz de zéro en bouteille des niveaux 2. Cependant, ce type de transfert n'est pas forcément celui qui est utilisé en station par un niveau 3, qui recherche une solution plus pragmatique et polyvalente telle que celles décrites dans la norme NF X43-055 [6]. Ce sont par exemple des épurateurs chimiques en cartouches ou la génération de gaz de zéro intégrée aux dispositifs d'étalonnage portables.

Des tests ont ainsi été menés par le LCSQA/MD sur des sources d'air de zéro utilisés sur le terrain en AASQA, principalement via les dispositifs intégrés aux étalons de transfert usuels tels que les diluteurs ou générateurs portables. Il existe également des systèmes « fait maison » (cartouches d'épurateurs chimiques). Des générateurs portables d'air zéro adaptés à la mesure de la qualité de l'air ambiant ont été identifiés, leur commercialisation est prévue pour 2014. Des tests seront alors menés pour vérifier leurs performances techniques par rapport à la chaîne de contrôle actuellement en place.

## 4.2 MOYENS MIS EN ŒUVRE

### 4.2.1 Chaîne analytique

Afin de pouvoir qualifier une source de gaz de zéro, le dispositif suivant a été adopté (cf. figure 8) :



**Figure 8 :** Dispositif d'étude de source de gaz de zéro

Ce dispositif permet d'alterner une analyse de source de gaz de zéro et une vérification en zéro et point d'échelle de l'analyseur. Cela permet également d'obtenir des mesures indépendantes sur la source d'air de zéro à tester, en utilisant la séquence Source d'air de zéro de référence / source de gaz d'essai (point d'échelle) de référence / source d'air de zéro à tester.

La source d'air de zéro de référence a consisté en un mélange gazeux comprimé en format B50, de marque Air Liquide et de référence « Alphagaz 2 ». Ce mélange est vérifié périodiquement au LCSQA/LNE qui annonce des teneurs  $\leq 1$  ppb pour les polluants  $\text{SO}_2$ , NO et  $\text{NO}_2$ .

Par convention, la concentration en polluant de cette source d'air de zéro de référence est considérée comme nulle et son incertitude élargie est de 1 ppb pour  $\text{SO}_2$ , NO,  $\text{NO}_x$  et  $\text{O}_3$  et de 0,1 ppm pour CO.

La source de gaz de référence a consisté respectivement :

- Pour  $\text{SO}_2$  et NO/ $\text{NO}_x$ , un diluteur par Régulation de Débit Massique (RDM) associé à une bouteille à haute concentration,

- Pour O<sub>3</sub>, un photomètre-calibrateur Thermo 49CPS.

Les analyseurs utilisés pour cette étude ont été respectivement :

- Pour SO<sub>2</sub>, un appareil API 100<sup>E</sup>,
- Pour NO/NO<sub>x</sub>, un appareil Thermo TEI 42C,
- Pour O<sub>3</sub>, un appareil Thermo TEI 49C.

Les limites de détection ont été déterminées à partir des tests de réception métrologique pratiqués au Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques (LMPA) et sont précisées dans le tableau 8. Elles sont compatibles avec les valeurs présentées au tableau précédent.

API 100E	Thermo 42C	Thermo 49C
0,28 ppb	0,55 ppb (NO) 0,60 ppb (NO <sub>x</sub> )	0,63 ppb

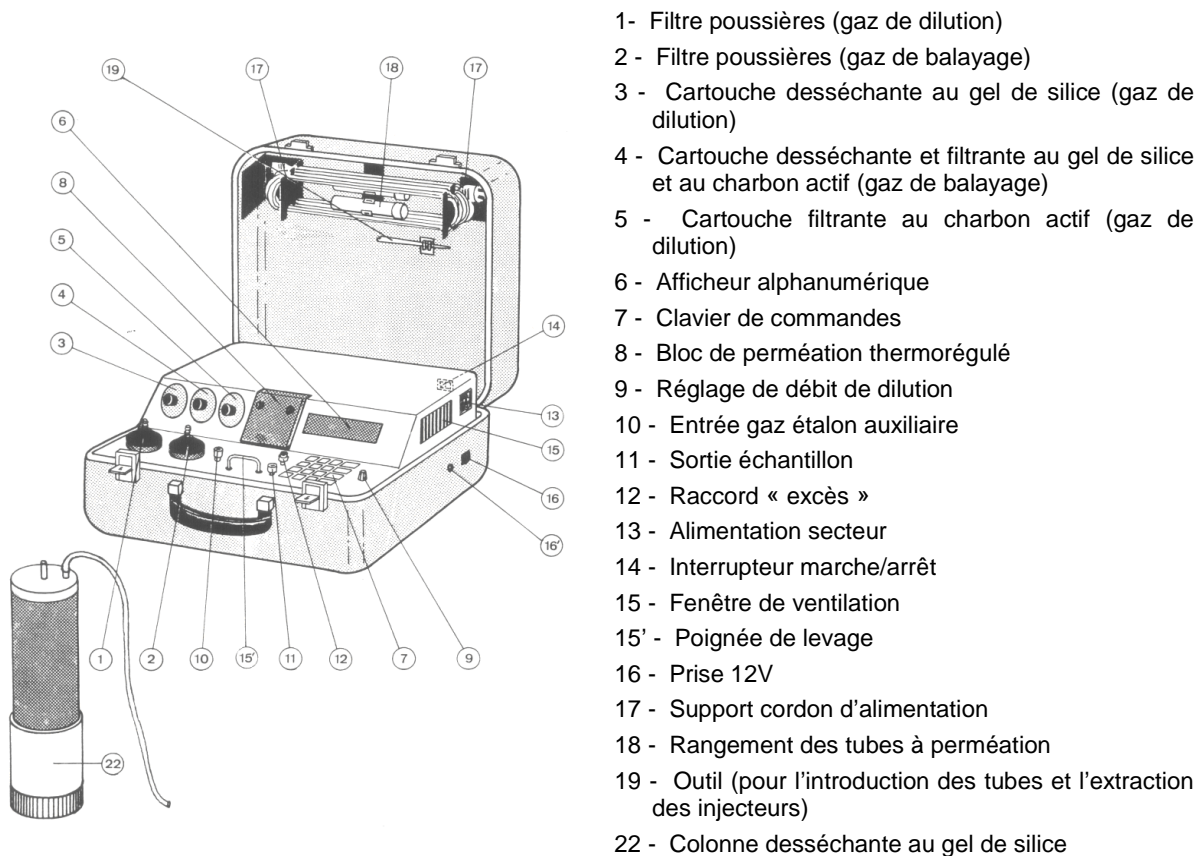
**Tableau 8 :** Limite de détection des appareils du LMPA

#### 4.2.2 Sources d'air de zéro

Les différents dispositifs identifiés pour la présente étude sont les suivants :

- Valise à perméation modèle VE3M d'Environnement SA (pour SO<sub>2</sub>)

La figure 9 présente une vue générale de l'appareil.

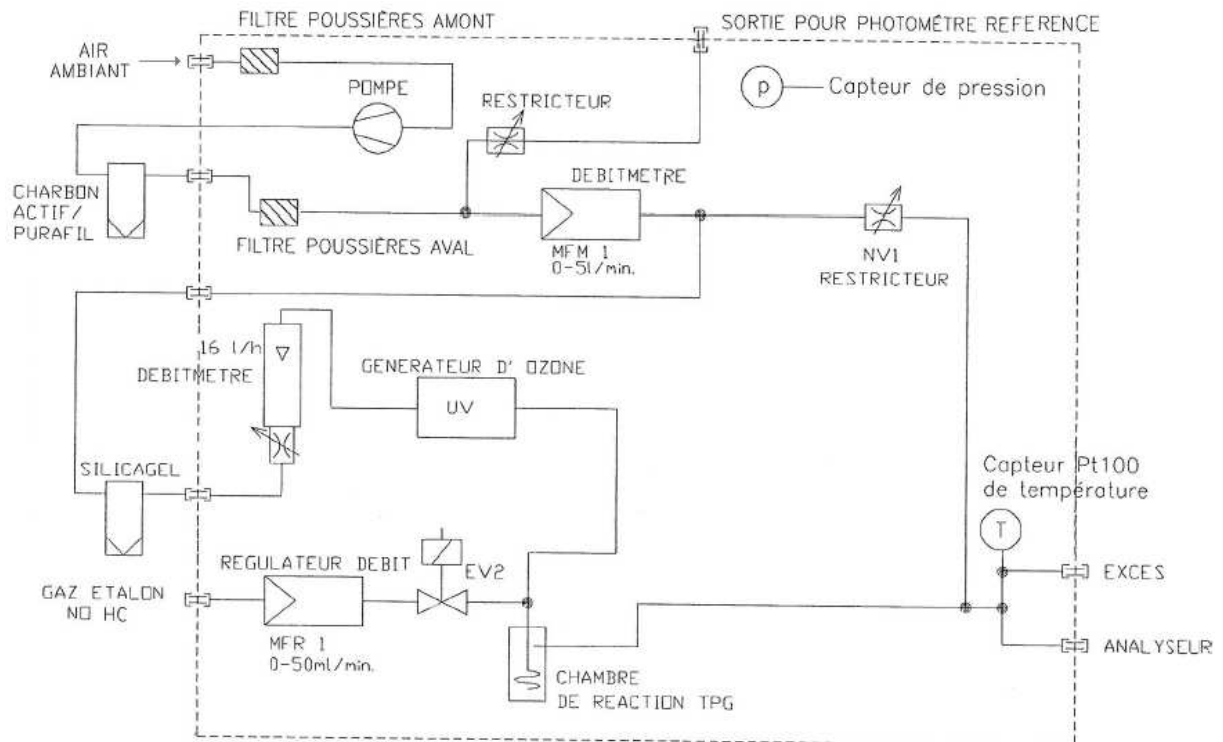


**Figure 9 :** Description d'une valise VE3M

L'utilisateur peut alternativement faire générer par l'appareil du gaz de zéro ou du gaz d'essai à une concentration spécifique. La génération de gaz de zéro est assurée à partir d'air ambiant séché et filtré via les cartouches intégrées dans l'appareil.

➤ Diluteur portable modèle Sycos KT-GPT/M d'Ansyco mettant en œuvre des RDM (pour NO/NO<sub>x</sub>)

La figure 10 présente le principe de fonctionnement de l'appareil et la figure 11 sa face avant.



**Figure 10 :** principe de fonctionnement du diluteur portable Ansyco modèle KT-GPTM



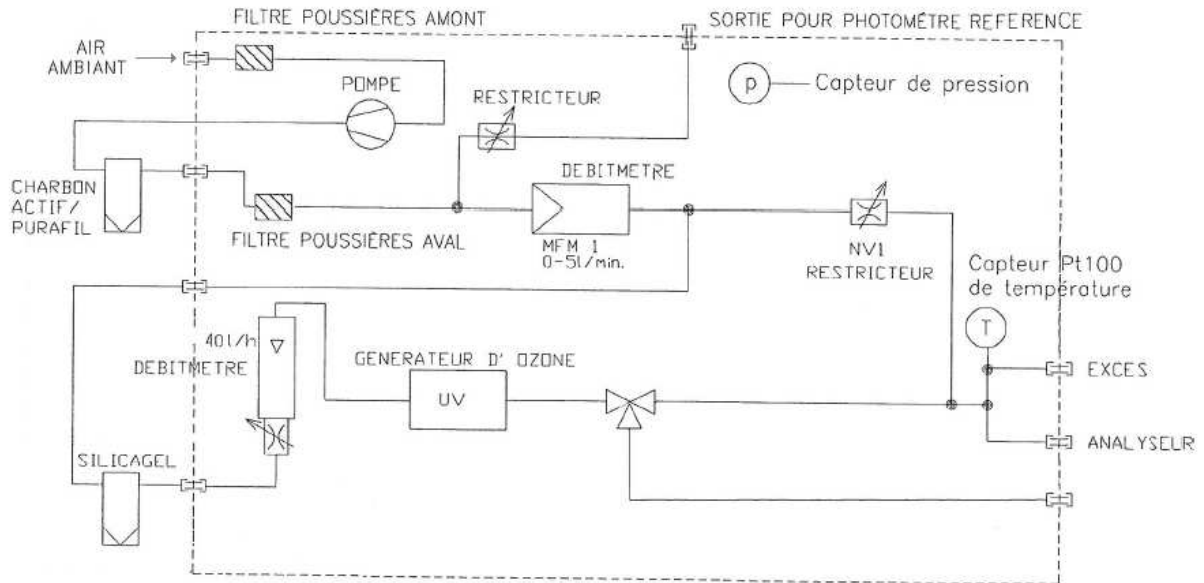
**Figure 11 :** Face avant du diluteur portable Ansyco modèle KT-GPT/M

L'appareil permettant de faire la Titration en Phase Gazeuse (TPG), il peut donc également être utilisé comme source d'ozone pour le contrôle des analyseurs d'O<sub>3</sub>. La génération d'air de zéro peut donc concerner les analyseurs de NO/NO<sub>x</sub> et les analyseurs d'O<sub>3</sub>.

Le constructeur n'annonce aucune spécification sur le « gaz zéro » généré par l'appareil. Seule est mentionnée sa « nature » : il s'agit d'air ambiant passant à travers un filtre à poussières, puis épuré par adsorption au charbon actif et Purafil (oxydant à base de permanganate de potassium supporté sur alumine). Après une nouvelle filtration anti-particules, l'air est séché sur gel de silice pour enfin alimenter le générateur d'ozone (éteint) et servir de « gaz zéro ».

➤ Générateur portable d'ozone modèle Sycos KT-O3/M d'Ansyco (pour O<sub>3</sub>)

La figure 12 présente le principe de fonctionnement de l'appareil. Son apparence est similaire à celle du KT-GPT/M



**Figure 12 :** Principe de fonctionnement du diluteur portable Ansyco modèle KT-O3/M

Comme précédemment, le constructeur n'annonce aucune spécification sur le « gaz zéro » généré par l'appareil. Sa génération est similaire à celle du KT-GPT/M

➤ 2 autres dispositifs ont été identifiés : les modèles 751 et 751H de la marque API, revendue en France par le distributeur Envicontrol (cf. figures 13 et 14) :



**Figures 13 & 14 :** Générateur portable d'air zéro modèle 751 (à gauche) et 751H (à droite) d'API

Le modèle 751 a des dimensions similaires à celles de la VE3M (H x L x P = 18 x 47 x 36 en cm) pour un poids de 11kg environ. Le modèle 751H est un peu plus grand (H x L x P = 23 x 56 x 35 en cm) pour un poids de l'ordre de 21kg.

Le débit maximum de sortie varie de 5 L.min<sup>-1</sup> (pour le modèle 751) à 10 L.min<sup>-1</sup> (pour le modèle 751H). L'air en sortie est très sec (point de rosée < -20°C) dans les 2 cas.

Les principales différences entre les 2 modèles résident :

- ans la méthode de séchage de l'air : séchage par gel de silice pour le modèle 751, sécheur à froid auto-régénérant pour le modèle 751H (avec une durée de vie du système annoncée à 5 ans minimum) ;
- des filtres spécifiques pour le CO et les hydrocarbures pour le modèle 751H (uniquement disponible en option et que pour le CO pour le modèle 751).

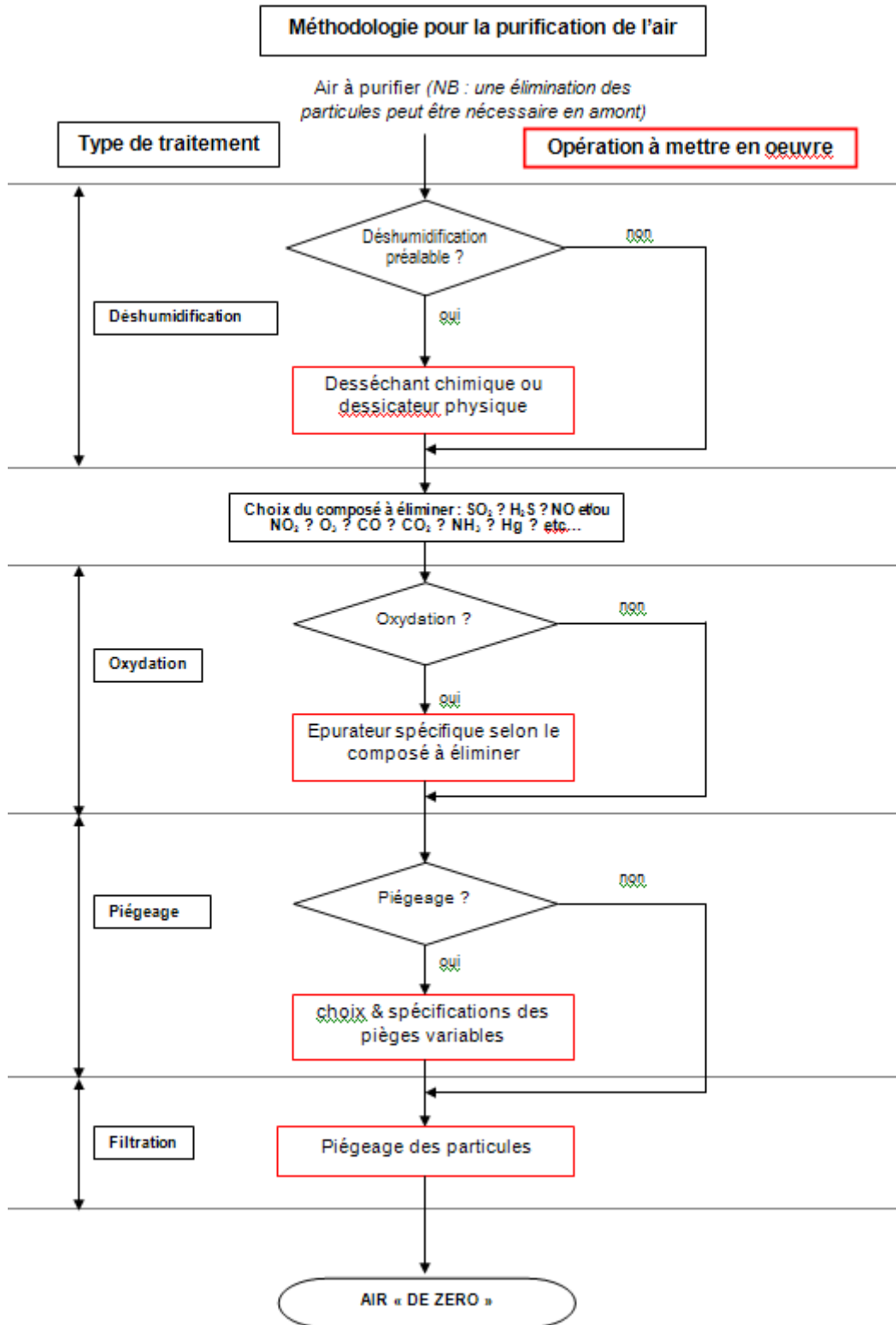
Le tableau 9 résume les spécifications annoncées par API sur le gaz généré par ces 2 systèmes.

Polluant	Modèle 751	Modèle 751H
SO <sub>2</sub>	< 0,5 ppb	SO <sub>2</sub> < 0,025 ppb
NO	< 0,5 ppb	NO < 0,025 ppb
NO <sub>2</sub>	< 0,5 ppb	NO <sub>2</sub> < 0,025 ppb
O <sub>3</sub>	< 0,5 ppb	O <sub>3</sub> < 0,3 ppb
CO	< 25 ppb	CO < 10 ppb
Hydrocarbures		< 0,25 ppb

**Tableau 9** : Spécifications (selon API) de pureté du gaz de zéro générés par les modèles 751 & 751H

La société Envitec prévoit une commercialisation courant 2014. Sous réserve de disponibilité, des tests seront effectués sur ces appareils, en parallèle des dispositifs « faits maison » (cartouches d'épurateurs chimiques spécifiques mis en série). Ces dispositifs peuvent avoir des dimensions variables, avec des épurateurs d'origines diverses. L'important est de respecter les préconisations de la norme X 43-055, résumées par la figure 15, avec notamment l'ordre de mise en œuvre des différents systèmes selon la logique déshumidification / oxydation ou piégeage (en fonction des composés à éliminer) / filtration anti-particules.





**Figure 15 :** Logigramme d'épuration de l'air

### 4.3 RESULTATS

La procédure a été la suivante pour chaque polluant étudié :

- Réglage en zéro et en point d'échelle de l'analyseur
- 1<sup>er</sup> passage de la source d'air de zéro à étudier
- Passage en point d'échelle (pour l'indépendance des mesures)
- 2<sup>ème</sup> passage de la source d'air de zéro à étudier
- Vérification du réglage de l'appareil au point d'échelle et au zéro

Chaque relevé de mesure s'effectue lorsque le signal est stabilisé (amplitude de variation de  $\pm 1$  ppb pendant 10 min a minima).

La compatibilité des 2 valeurs relevées est contrôlée et sous réserve de cette compatibilité, la moyenne des mesures est calculée.

Afin de couvrir les différents cas possibles et selon la disponibilité du matériel, plusieurs exemplaires d'un même modèle ont été testés, les essais ayant été effectués tout au long de l'année. Ceci permet de tenir compte des variations des conditions environnementales, ainsi que des caractéristiques et des conditions d'utilisation des appareils (opérateurs différents, dates de mise en service des appareils différentes).

#### 4.3.1 Source d'air de zéro en SO<sub>2</sub>

Le tableau 10 résume les résultats obtenus sur la VE3M d'Environnement SA (2 instruments testés).

	VE3M n°1	VE3M n°2	Ensemble des appareils
[SO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	0,52	0,61	0,56
écart-type (ppb)	0,33	0,36	0,34
maximum [SO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	1,2	0,9	1,2
minimum [SO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	0,1	-0,1	-0,1

**Tableau 10 :** Caractéristiques du gaz de zéro (SO<sub>2</sub>) des appareils VE3M testés (18 essais entre février et novembre 2013)

La principale conclusion est que dans les conditions usuelles d'utilisation, en respectant les servitudes de mise en œuvre prescrites par le constructeur, la valise VE3M d'Environnement SA délivre un gaz de zéro en SO<sub>2</sub> satisfaisant la spécification de pureté en gaz de zéro de la norme NF EN 14212 (teneur résiduelle en SO<sub>2</sub>  $\leq 1$  ppb), selon la méthodologie de comparaison utilisée pour cette étude.

#### 4.3.2 Source d'air de zéro en NO/NO<sub>x</sub>

Le tableau 11 résume les résultats obtenus sur le diluteur portable modèle Sycos KT-GPT/M d'Ansyco (3 instruments testés).

	KT-GPT/M n°1	KT-GPT/M n°2	KT-GPT/M n°3	Ensemble des appareils
[NO] <sub>0</sub> ± ET (ppb)	0,68 ± 0,29	0,41 ± 0,23	0,43 ± 0,39	0,49 ± 0,32
[NO <sub>x</sub> ] <sub>0</sub> ± ET (ppb)	0,84 ± 0,35	0,61 ± 0,22	0,65 ± 0,51	0,69 ± 0,38
[NO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> ± ET (ppb)	0,16 ± 0,15	0,20 ± 0,17	0,23 ± 0,16	0,20 ± 0,15
maximum [NO] <sub>0</sub> (ppb)	1,0	0,9	1,1	1,1
maximum [NO <sub>x</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	1,3	0,9	1,5	1,5
maximum [NO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	0,4	0,5	0,5	0,5
minimum [NO] <sub>0</sub> (ppb)	0,3	0,2	0,1	0,1
minimum [NO <sub>x</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	0,5	0,3	0,1	0,1
minimum [NO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	0,0	0,0	0,0	0,0

**Tableau 11 :** Caractéristiques du gaz de zéro (NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>) des appareils Sycos KT-GPT/M testés (22 essais entre mars et novembre 2013)

La principale conclusion est que dans les conditions usuelles d'utilisation, en respectant les servitudes de mise en œuvre prescrites par le constructeur, le diluteur portable en NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub> d'Ansyco délivre un gaz de zéro en NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub> satisfaisant la spécification de pureté en gaz de zéro de la norme NF EN 14211 (teneur résiduelle en NO et NO<sub>x</sub> (donc NO<sub>2</sub>) ≤ 1 ppb), selon la méthodologie de comparaison utilisée pour cette étude.

#### 4.3.3 Source d'air de zéro en O<sub>3</sub>

Le tableau 12 résume les résultats obtenus sur le générateur portable d'ozone modèle Sycos KT-O3/M (4 appareils testés) et le tableau 13 ceux obtenus sur le diluteur portable modèle Sycos KT-GPT/M d'Ansyco (3 instruments testés).

	KT-O3/M n°1	KT-O3/M n°2	KT-O3/M n°3	KT-O3/M n°4	Ensemble des appareils
[O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	-1,44	-0,91	1,14	-0,36	-0,7
écart-type (ppb)	1,44	0,63	0,18	1,04	1,11
maximum [O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	-0,3	0,1	1,4	0,9	1,4
minimum [O <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (ppb)	-4,4	-2,4	1,0	-1,9	-4,4

**Tableau 12 :** Caractéristiques du gaz de zéro (O<sub>3</sub>) des appareils Sycos KT-O3/M testés (39 essais entre février et décembre 2013)

La principale conclusion est que dans les conditions usuelles d'utilisation, en respectant les servitudes de mise en œuvre prescrites par le constructeur, le générateur d'ozone portable d'Ansyco délivre un gaz de zéro en O<sub>3</sub> satisfaisant la spécification de pureté en gaz de zéro de la norme NF EN 14625 (teneur résiduelle en O<sub>3</sub> ≤ 1 ppb), selon la méthodologie de comparaison utilisée pour cette étude. Il convient de noter que les valeurs négatives relevées sur l'analyseur sont dues au fait que l'air généré est très sec, ce qui correspond à une des exigences de la norme (la teneur résiduelle demandée en eau vapeur ≤ 150 ppm équivaut à une Humidité Relative < 5%, à 20°C et 10 1325 Pa).

	KT-GPT/M n°1	KT-GPT/M n°2	KT-GPT/M n°3	Ensemble des appareils
<b>[O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> (ppb)</b>	-0,19	0,64	0,52	0,37
<b>écart-type (ppb)</b>	0,83	0,72	0,58	0,74
<b>maximum [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> (ppb)</b>	0,7	1,5	1,3	1,5
<b>minimum [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> (ppb)</b>	-1,5	-0,6	-0,5	-1,5

**Tableau 13 :** Caractéristiques du gaz de zéro (O<sub>3</sub>) des appareils Sycos KT-GPT/M testés (23 essais entre février et décembre 2013)

Comme précédemment, il est mis en évidence que dans les conditions usuelles d'utilisation, en respectant les servitudes de mise en œuvre prescrites par le constructeur, le diluteur portable d'Ansyco (en configuration de générateur d'ozone) délivre un gaz de zéro en O<sub>3</sub> satisfaisant la spécification de pureté en gaz de zéro de la norme NF EN 14625 (teneur résiduelle en O<sub>3</sub> ≤ 1 ppb), selon la méthodologie de comparaison utilisée pour cette étude. Le caractère sec de l'air de zéro généré est cependant moindre que pour le générateur KT-O3/M, le circuit fluide étant un peu plus long et le débit de gaz un peu plus faible.

#### 4.4 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'ensemble des appareils testés en 2013 par le LCSQA/MD montre que les systèmes de génération d'air de zéro utilisés sur le terrain en AASQA (notamment les dispositifs intégrés aux étalons de transfert tels que les diluteurs / générateurs portables) ont des caractéristiques satisfaisantes concernant la qualité de l'air de zéro généré. Dans un cadre de fonctionnement usuel respectant les servitudes d'utilisation du constructeur, par rapport à la chaîne de vérification mise en place par le LCSQA/LNE et selon la méthodologie utilisée, les appareils soumis à essai respectent la spécification technique des normes EN en ce qui concerne la teneur résiduelle en polluant dans le gaz de zéro (concentration ne devant pas excéder 1 ppb).

Des systèmes spécifiques portables de génération de gaz de zéro ont été identifiés (modèles 751 et 751H de la marque API, distribuée en France par Envicontrol) mais ne sont pas pour le moment disponibles sur le marché français. Ils feront l'objet de tests dès leur commercialisation prévue pour 2014, en parallèle avec les dispositifs « faits maison » (cartouches d'épurateurs chimiques spécifiques mis en série).

## 5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] NF EN 14211 - Air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence (2012)
- [2] NF EN 14212 - Air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en dioxyde de soufre par fluorescence UV (2013)
- [3] NF EN 14625 - Air ambiant - Méthode normalisée de mesurage de la concentration d'ozone par photométrie UV (2013)
- [4] NF EN 14626 - Air ambiant - Méthode normalisée de mesurage de la concentration en monoxyde de carbone par spectroscopie à rayonnement infrarouge non dispersif (2012)
- [5] <http://www.lcsqa.org/appareils-homologues>
- [6] NF X43-055 - Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Prélèvement d'air ambiant et mise en œuvre des gaz d'étalonnage