



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



### Etude n°1 Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage

NOVEMBRE 2004 – VERSION 2  
Convention : CV04000090

*Jean-Pierre Kosinski, Ana Surget, Christophe  
Sutour, Jean-Claude Texte, Tatiana Macé*



## RESUME

Au sein du LCSQA, le LNE a été chargé de mettre en place des **chaînes nationales d'étalonnage** dès 1997 pour que les mesures effectuées en stations de mesure soient raccordées aux étalons de référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence.

Ces **chaînes nationales d'étalonnage** sont constituées de **3 niveaux** : le **LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** créés au sein de réseaux de mesure déjà existants en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3.

Ces chaînes nationales d'étalonnage ont été mises en place pour le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), les oxydes d'azote (NO/NO<sub>x</sub>), l'ozone (O<sub>3</sub>) et le monoxyde de carbone (CO).

Dans ce cadre, les **étalons de transfert 1 vers 2 de chaque laboratoire d'étalonnage sont raccordés par le LNE/LCSQA tous les 3 mois.**

**Toutefois, en marge des chaînes nationales d'étalonnage, des raccordements sont également effectués pour d'autres polluants et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS, EMD, fabricants de gaz).**

**La première partie du rapport** présente les plannings de raccordement pour l'année 2004 (cf. **paragraphe 3**).

**La deuxième partie du rapport** fait le point sur l'ensemble des raccordements effectués par le LNE de janvier à fin décembre 2004 (cf. **paragraphe 4**).

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	149
Raccordements BTX	32
Raccordements INERIS	5
Raccordements « Air zéro » (Airparif)	4
Raccordements ORA	4
Raccordements Madinainair	1
Raccordements de bouteilles du commerce « Praxair »	6
<b>Somme totale des raccordements</b>	<b>201</b>

Le tableau ci-dessus montre que globalement le LNE a effectué **200 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS, EMD et le fabricant de gaz « Praxair »), tous polluants confondus (NO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et Air zéro) de janvier à fin décembre 2004.**

**La troisième partie du rapport** explique les difficultés rencontrées lors des raccordements effectués en 2004 : ces difficultés ont principalement porté sur les étalonnages en SO<sub>2</sub> (**cf. paragraphe 5**).

**La quatrième partie du rapport** fait le point sur les étalonnages de bouteilles de NO<sub>2</sub> effectués dans le cadre de raccordements « pilotes » des laboratoires d'étalonnage d'AIRPARIF et de l'EMD (**cf. paragraphe 6**).

**La cinquième partie du rapport** donne le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 prévu pour l'année 2005 après accord des 7 laboratoires d'étalonnage (**cf. paragraphe 7**).

## SOMMAIRE

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJECTIFS.....</b>	<b>3</b>
<b>3. PLANNING DES RACCORDEMENTS.....</b>	<b>3</b>
3.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour 2004 _____	3
3.2. Autres raccordements _____	4
<b>4. BILAN DES RACCORDEMENTS EFFECTUES DE JANVIER A FIN     DECEMBRE 2004 .....</b>	<b>5</b>
4.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 _____	5
4.2. Raccordements BTX _____	5
4.3. Raccordements réalisés pour l'INERIS _____	6
4.4. Autres raccordements effectués par le LNE _____	7
4.5. Bilan global du nombre de raccordements effectués de janvier à fin décembre 2004 par le LNE _____	9
<b>5. DIFFICULTES RENCONTREES LORS DES RACCORDEMENTS EFFECTUES     EN 2004 .....</b>	<b>9</b>
5.1. Mise en œuvre d'un nouvel étalon de référence de SO <sub>2</sub> en février 2004 _____	10
5.2. Mise en évidence de problèmes d'étalonnage sur les mélanges gazeux de SO <sub>2</sub> en mars 2004 _____	13
5.3. Synthèse des problèmes rencontrés au cours des semaines 23 et 24 de l'année 2004 sur les analyseurs de SO <sub>2</sub> _____	22
5.4. Mise en évidence de nouveaux problèmes d'étalonnage sur les mélanges gazeux de SO <sub>2</sub> en juillet/août 2004 _____	24
5.5. Synthèse des actions correctives mises en place à partir d'octobre 2004 _____	28
<b>6. POINT SUR LES RACCORDEMENTS « PILOTES » EFFECTUES POUR     LE NO<sub>2</sub>.....</b>	<b>29</b>
6.1. Objectif _____	29
6.2. Résultats obtenus _____	30
6.3. Conclusions _____	30
<b>7. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS     NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2005 .....</b>	<b>31</b>
<b>8. ANNEXES.....</b>	<b>31</b>
8.1. Annexe 1 _____	32
8.2. Annexe 2 _____	34

## 1. INTRODUCTION

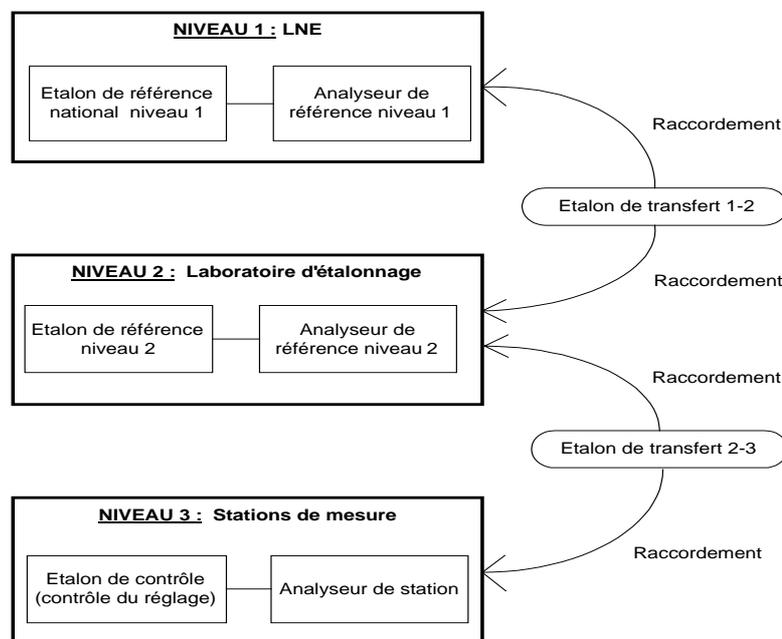
Au sein du LCSQA, **le rôle du LNE est d'assurer la cohérence des mesures de qualité de l'air sur le long terme.**

Après avoir mis en place des étalons de référence pour les principaux polluants atmosphériques gazeux, **le LNE a été chargé de mettre en place des chaînes nationales d'étalonnage dès 1997.**

Les objectifs de la chaîne nationale d'étalonnage sont les suivants :

- Le raccordement des mesures effectuées en station aux étalons de référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence,
- La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

Compte tenu du nombre élevé d'Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il a été décidé de mettre en place des étalons intermédiaires gérés par un nombre restreint de laboratoires d'étalonnage régionaux ou inter-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux), ce qui s'est traduit par la création de chaînes nationales d'étalonnage à 3 niveaux.



**Figure 1 :** Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique



## **2. OBJECTIFS**

Les objectifs de ce rapport sont :

- de faire le point sur l'ensemble des raccordements effectués par le LNE de janvier à fin novembre 2004,
- d'expliquer les difficultés rencontrées et leurs causes,
- de faire le point sur les raccordements « pilotes » effectués pour le NO<sub>2</sub>.

### Remarque :

En 2004, à la demande du réseau de mesure AIRPARIF, le LNE avait proposé de s'intéresser aux mesures de concentrations massiques de particules effectuées par les appareils automatiques (TEOM par exemple) afin d'identifier les différences sources d'incertitudes et de modéliser le processus de mesure dans le but d'évaluer l'incertitude élargie sur les concentrations massiques de particules.

Ces travaux seront effectués dans le cadre du programme 2005 (sous réserve de l'obtention de la tranche 2) compte tenu des problèmes actuels rencontrés pour déterminer l'équivalence des différentes méthodes de mesure des concentrations massiques de particules.

Ne pouvant réaliser cette étude, mais souhaitant faire avancer les travaux dans le domaine de la mesure des concentrations de particules, il a été demandé au LNE de rédiger un cahier des charges sur l'évaluation des analyseurs de particules, ce qui a été effectué dans le cadre de l'étude n°8 « Préparation à la certification des générateurs de gaz étalons ».

## **3. PLANNING DES RACCORDEMENTS**

### **3.1. RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR 2004**

Seuls les raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour les polluants SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et CO sont planifiés sur l'année, après accord des 7 laboratoires d'étalonnage (cf. figure 3).

Ce planning indique la périodicité de raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 effectués pour l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage pour l'année 2004.

Note : Ce planning ne tient donc pas compte du raccordement des étalons de l'INERIS, du raccordement des niveaux 2 et 3 concernant les BTX et des raccordements divers.

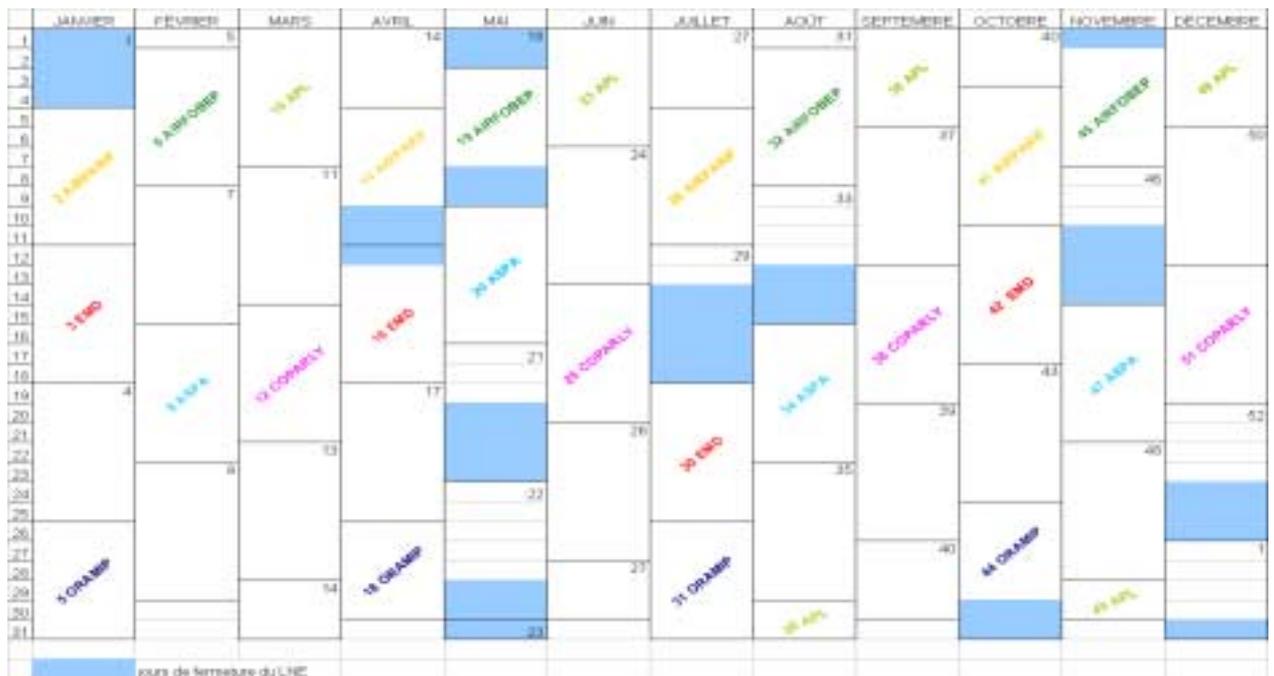


Figure 3 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1 vers 2 pour 2004

### 3.2. AUTRES RACCORDEMENTS

Le planning des raccordements effectués pour l'INERIS, pour les DOM-TOM (Madininair et ORA) et pour déterminer la stabilité de la concentration de mélanges gazeux du commerce (Prax'air) est représenté sur la figure 4.

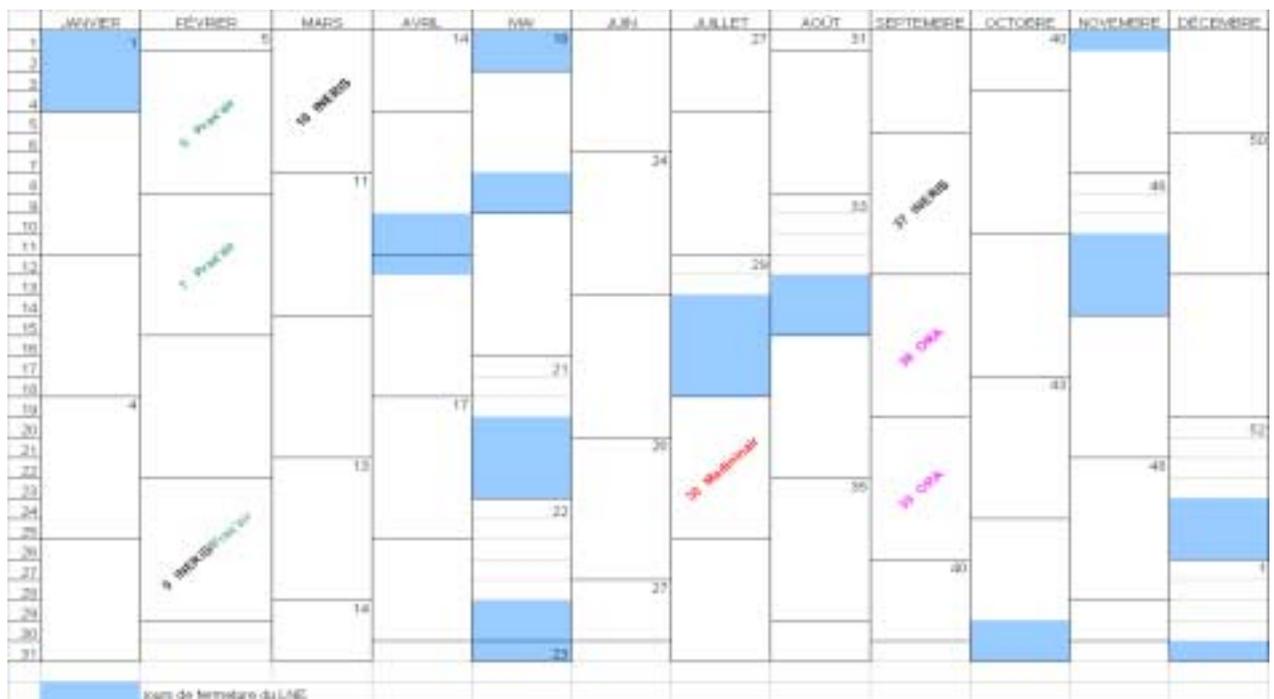


Figure 4 : Planning des autres raccordements

#### 4. BILAN DES RACCORDEMENTS EFFECTUES DE JANVIER A FIN DECEMBRE 2004

##### 4.1. RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2

Le tableau 1 ci-après fait le bilan des matériels que le LNE a raccordés de janvier à fin décembre 2004 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub>.

Nom du niveau 2	Matériel à étalonner			
	Nombre de bouteilles de NO	Nombre de bouteilles de CO	Nombre de bouteilles de SO <sub>2</sub>	Nombre de générateurs d'ozone
Laboratoire d'étalonnage d'APL	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage de COPARLY	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage de l'EMD	2 (à 400 et à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	2 (à 100 et à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	2 (à 9 et à 15 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1

Tableau 1 : Bilan des matériels des niveaux 2 étalonnés par le LNE en 2004

Ce tableau fait état d'un total de 35 matériels à étalonner pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2).

Comme ces matériels sont étalonnés tous les 3 mois, **149 étalonnages effectués par le LNE ont été recensés pour l'ensemble de ces matériels de janvier à fin décembre 2004.**

##### 4.2. RACCORDEMENTS BTX

Compte-tenu du nombre de bouteilles de COV utilisées en réseaux qui est relativement faible et afin d'éviter de créer une nouvelle chaîne inutilement lourde à gérer, la procédure suivante a été adoptée : les concentrations des bouteilles neuves achetées par les réseaux de mesure sont systématiquement déterminées par le LNE/LCSQA (ces bouteilles peuvent ensuite être titrées à nouveau à la demande des réseaux de mesure : ceci est relativement rare, car les bouteilles sont rapidement utilisées par les réseaux pour étalonner les chromatographes en stations).

Le tableau 2 ci-après fait un bilan des réseaux s'adressant directement au LNE et du nombre de raccordements BTX effectués par le LNE pour l'ensemble des réseaux de janvier à fin décembre 2004.

Nom du réseau de mesure	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
Coparly	Bouteille de BTX basse concentration	6
Airparif	Bouteille de BTX basse concentration	4
Arema	Bouteille de BTX basse concentration	2
Oramip	Bouteille de BTX basse concentration	4
Atmo PC	Bouteille de BTX haute concentration + diluteur	2
Air LR	Bouteille de BTX basse concentration	2
Airfobep	Bouteille de BTX basse concentration	1
Espol	Bouteille de BTX basse concentration	1
Aspa	Bouteille de BTX basse concentration	2
Ampasel	Bouteille de BTX basse concentration	1
Atmo Auvergne	Bouteille de BTX basse concentration	1
Asquadra	Bouteille de BTX basse concentration	1
Air Com	Bouteille de BTX basse concentration	1
Atmo Picardie	Bouteille de BTX basse concentration	2
Opal'air	Bouteille de BTX basse concentration	2

Tableau 2 : Bilan des raccordements BTX effectués par le LNE de janvier à fin décembre 2004 pour l'ensemble des réseaux de mesure

Le tableau 2 montre que de janvier à fin décembre 2004, **15 réseaux de mesure se sont adressés au LNE pour le raccordement de leurs bouteilles ou matériels de BTX.**

De plus, ce tableau fait état d'un total de **32 raccordements BTX réalisés de janvier à fin décembre 2004** par le LNE pour l'ensemble des réseaux de mesure.

#### 4.3. RACCORDEMENTS REALISES POUR L'INERIS

Le tableau 3 fait état des raccordements effectués pour l'INERIS de janvier à fin décembre 2004.

Matériel testé	Concentration
1 Bouteille de NO	200 nmol/mol
2 Bouteilles de NO	800 nmol/mol
1 Bouteille de SO <sub>2</sub>	200 nmol/mol
1 Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400 nmol/mol

Tableau 3 : Bilan des raccordements effectués par le LNE pour l'INERIS de janvier à fin décembre 2004

Le tableau 3 montre que le LNE a réalisé **5 raccordements pour l'INERIS de janvier à fin décembre 2004**.

#### 4.4. AUTRES RACCORDEMENTS EFFECTUES PAR LE LNE

##### 4.4.1. Raccordements « Air zéro »

Pour l'instant, les raccordements « Air zéro » ont été maintenus pour **le laboratoire d'étalonnage d'Airparif**.

En 2004, **4 raccordements « Air zéro »** (bouteille d'air synthétique) ont été réalisés pour **le laboratoire d'étalonnage d'Airparif**.

##### 4.4.2. Raccordements des réseaux de mesure des DOM-TOM

Dès 2003, **le réseau de mesure ORA** s'est posé la question du raccordement des mesures de pollution atmosphérique qu'il réalisait et a décidé de s'équiper d'étalons de référence pour effectuer le raccordement de ses analyseurs de mesure : ces étalons de référence sont des mélanges gazeux en bouteilles basse concentration.

Vu la situation géographique de ce réseau de mesure, il a été décidé pour l'instant de ne pas le rattacher aux chaînes nationales d'étalonnage. En contrepartie, le LNE effectue un raccordement direct des étalons de ce réseau chaque année.

En 2004, le LNE a réalisé **4 raccordements pour le réseau de mesure ORA** (bouteilles de NO, SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>).

Fin 2003, **le réseau de mesure Madinair** a mené une étude sur les différentes possibilités de raccordement de ses analyseurs de station : l'option retenue a été de s'équiper de diluteurs et de mélanges gazeux en bouteilles haute concentration pour les polluants NO, SO<sub>2</sub> et CO et d'un générateur d'ozone.

Comme pour le réseau de mesure ORA, il a été décidé pour l'instant de ne pas les rattacher aux chaînes nationales d'étalonnage et d'effectuer un raccordement direct des étalons de ce réseau de mesure chaque année par le LNE.

En 2004, le LNE a réalisé **1 raccordement pour le réseau de mesure Madinair** (générateur d'ozone).

**Ces raccordements restent expérimentaux et permettront à terme de statuer sur la procédure et les équipements à mettre en œuvre pour pouvoir raccorder les réseaux de mesure des DOM-TOM.**

#### 4.4.3. Raccordements des bouteilles du fabricant de gaz « Praxair »

Le but de ces essais était de suivre dans le temps l'évolution de la concentration de 3 bouteilles de SO<sub>2</sub> dans l'air à 100 nmol/mol et de 3 bouteilles de NO/NO<sub>x</sub> dans l'azote à 200 nmol/mol mises à disposition par le fabricant de gaz « Praxair ».

Ces bouteilles ont été livrées en décembre 2002 et ont été étalonnées 5 fois depuis leur arrivée : **6 raccordements ont été effectués en 2004.**

Les résultats obtenus sont reportés ci-après.

Date	Bouteille N° SI116305		Date	Bouteille N° SI12811		Date	Bouteille N° SI16822	
	Conc. (nmol/mol)	U(k=2) (nmol/mol)		Conc. (nmol/mol)	U(k=2) (nmol/mol)		Conc. (nmol/mol)	U(k=2) (nmol/mol)
12/12/2002	143,0	1,9	10/12/2002	123,0	1,9	18/12/2002	124,0	1,9
07/05/2003	140,0	1,8	07/05/2003	123,3	1,8	05/05/2003	124,7	1,8
07/08/2003	135,0	1,8	12/08/2003	118,7	1,8	08/08/2003	121,3	1,8
14/11/2003	140,0	1,8	12/11/2003	117,3	1,8	13/11/2003	126,0	1,8
05/02/2004	135,7	1,8	23/02/2004	114,0	1,9	11/02/2004	121,3	1,8

**Tableau 4 :** Bilan des raccordements effectués par le LNE sur les bouteilles de SO<sub>2</sub> mises à disposition par le fabricant de gaz « Praxair ».

Date	Bouteille N° SI116270		Date	Bouteille N° SI119413		Date	Bouteille N° SI126647	
	Conc. (*) (nmol/mol)	U(k=2) (*) (nmol/mol)		Conc. (*) (nmol/mol)	U(k=2) (*) (nmol/mol)		Conc. (*) (nmol/mol)	U(k=2) (*) (nmol/mol)
18/12/2002	218,0/218,0	2,3/2,3	19/12/2002	222,0/222,0	2,3/2,3	12/12/2002	218,0/218,0	2,3/2,3
08/04/2003	219,0/219,0	2,4/2,4	07/04/2003	217,0/217,0	2,4/2,4	08/05/2003	217,0/217,0	2,4/2,4
28/07/2003	214,0/214,0	2,2/2,2	30/07/2003	214,0/214,0	2,3/2,3	29/07/2003	213,0/213,0	2,2/2,3
14/11/2003	214,0/214,0	2,2/2,2	13/11/2003	213,0/213,0	2,3/2,3	17/11/2003	215,0/215,0	2,3/2,3
11/02/2004	211,3/211,3	2,3/2,3	13/02/2004	210,0/210,0	2,3/2,3	05/02/2004	209,0/209,0	2,3/2,3

**Tableau 5 :** Bilan des raccordements effectués par le LNE sur les bouteilles de NO/NO<sub>x</sub> mises à disposition par le fabricant de gaz « Praxair ».

(\*) La première valeur correspond à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO, la seconde à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO<sub>x</sub>.

#### Concernant le SO<sub>2</sub> :

Les résultats mettent en évidence un problème d'étalonnage pour le SO<sub>2</sub> en août 2003 : ceci peut s'expliquer par la canicule de l'été 2003, qui s'est traduite par une forte augmentation de la température dans le laboratoire, la climatisation n'étant pas prévue pour compenser de telles valeurs de température.

Ces résultats n'étant pas pris en compte, globalement, les résultats montrent que les concentrations en SO<sub>2</sub> des mélanges gazeux en bouteille à basse concentration ont tendance à diminuer dans le temps.

Concernant le NO/NO<sub>x</sub>:

Globalement, les résultats montrent que les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> des mélanges gazeux en bouteille à basse concentration ont tendance à diminuer dans le temps.

#### 4.5. BILAN GLOBAL DU NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES DE JANVIER A FIN DECEMBRE 2004 PAR LE LNE

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	149
Raccordements BTX	32
Raccordements INERIS	5
Raccordements « Air zéro » (Airparif)	4
Raccordements ORA	4
Raccordements Madinair	1
Raccordements de bouteilles du commerce « Praxair »	6
<b>Somme totale des raccordements</b>	<b>201</b>

Tableau 6 : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LNE de janvier à fin décembre 2004

Le tableau 6 montre que globalement le LNE a effectué **200 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS, EMD et le fabricant de gaz « Praxair »), tous polluants confondus (NO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et Air zéro) de janvier à fin décembre 2004.**

#### 5. DIFFICULTES RENCONTREES LORS DES RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2004

Les difficultés rencontrées lors des raccordements effectués en 2004 ont principalement porté sur les étalonnages en SO<sub>2</sub>.

## 5.1. MISE EN ŒUVRE D'UN NOUVEL ETALON DE REFERENCE DE SO<sub>2</sub> EN FEVRIER 2004

### 5.1.1. Développement d'un nouvel étalon de référence dès 2003

L'expérience acquise lors des étalonnages en SO<sub>2</sub> montrait que le débit de perméation des tubes pouvait s'avérer parfois instable au cours du temps, ce qui pouvait avoir une influence non négligeable sur les résultats d'étalonnage des mélanges gazeux à titrer.

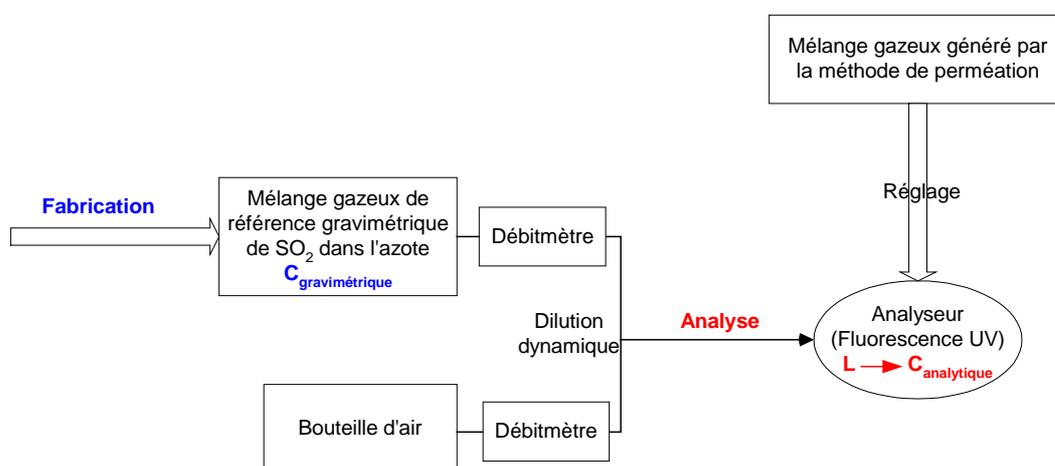
Par conséquent, dès 2003, pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés, il a été décidé de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO<sub>2</sub> de l'ordre de 10 µmol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux ayant une concentration en SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol.

Ces mélanges gazeux de référence sont préparés au LNE par la méthode gravimétrique.

Le LNE étant accrédité en portée 3, il a été possible de mettre en oeuvre ce nouvel étalon de référence pour le composé SO<sub>2</sub>, moyennant l'écriture d'un dossier de validation, d'une nouvelle procédure et la réalisation de nouveaux fonds de calculs et de certificats d'étalonnage.

### 5.1.2. Procédure de validation du nouvel étalon de référence

La procédure mise en oeuvre a consisté à valider la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO<sub>2</sub> ayant une concentration de l'ordre de 10 µmol/mol en utilisant la méthode de perméation classique (pesée des tubes à perméation tous les mois) (cf. figure ci-après).



**Figure 5 :** Schéma de la procédure de validation

En utilisant les débits de dilution et la lecture (L), on recalcule la concentration analytique du mélange gazeux de référence gravimétrique de SO<sub>2</sub> dans l'azote. La concentration analytique et la concentration gravimétrique sont comparées entre elles.

Si l'écart absolu entre la concentration analytique ( $C_{\text{Analytique}}$ ) et la concentration gravimétrique ( $C_{\text{Gravimétrique}}$ ) est inférieur ou égal à deux fois la racine de la somme de la variance sur la concentration gravimétrique et de la variance sur la concentration analytique, on considère que les concentrations ne sont pas significativement différentes.

Dans le cas contraire, on recherche les causes de l'anomalie.

a) Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique :

Un mélange gazeux de référence de SO<sub>2</sub> dans l'azote (référéncé SO2/N2 0002 sous SPLIT) a été préparé au LNE en mettant en œuvre la méthode gravimétrique.

Composé	Concentration (µmol/mol)	Incertitude élargie (µmol/mol)
SO <sub>2</sub>	12,690	0,075

Tableau 7 : Concentration gravimétrique en SO<sub>2</sub> dans le mélange gazeux de référence SO2/N2 0002 et incertitude élargie associée

b) Etalonnage du mélange gazeux de référence gravimétrique :

L'analyseur (Fluorescence UV) est réglé avec un mélange gazeux généré par la méthode de perméation classique.

Puis, le mélange gazeux de référence gravimétrique SO2/N2 0002 est dilué de façon dynamique en utilisant des débitmètres Molbloc à une concentration légèrement inférieure à la valeur du point de réglage : le mélange gazeux ainsi généré est injecté dans l'analyseur.

Après stabilisation, la lecture indiquée par l'afficheur de l'analyseur est relevée.

La concentration analytique du mélange gazeux de référence gravimétrique SO2/N2 0002 est ensuite recalculée en utilisant l'équation suivante :

$$C_{\text{analytique}} = L \times \left( \frac{D_{\text{SO}_2} + D_{\text{Air}}}{D_{\text{SO}_2}} \right)$$

Les essais conduisent aux résultats suivants :

Date	Concentration gravimétrique (µmol/mol)	Incertitude élargie (µmol/mol)	Concentration analytique (µmol/mol)	Incertitude élargie (µmol/mol)
04/09/2003	12,690	0,075	12,67	0,13
01/12/2003	12,690	0,075	12,67	0,13

Tableau 8 : Résultats des essais de validation pour la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique SO2/N2 0002

Les résultats montrent que la concentration gravimétrique et la concentration analytique ne sont pas significativement différentes.

c) Conclusion :

Au vu des résultats obtenus, **la fabrication du mélange gazeux de référence gravimétrique a pu être validée.**

## 5.1.3. Description de l'incident survenu mi-février 2004

Depuis un certain nombre d'années, pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux de SO<sub>2</sub>, le LNE utilise comme étalons de référence des tubes à perméation pesés régulièrement, tous les mois.

Dans la semaine du 19 au 23 janvier 2004, des onduleurs ont été installés pour pallier les micro-coupures sur les bains de perméation dans lesquels sont conservés les tubes à perméation.

Mi-février 2004, **une coupure de courant s'est produite, mais l'onduleur n'a pas pu prendre le relais, car il était défectueux** : la température du bain est alors passée de 30°C à 20°C. Par conséquent, **les tubes à perméation classiques ne pouvaient plus être utilisés et ceci pendant 3 mois** puisqu'il était nécessaire de disposer de 3 nouvelles pesées mensuelles pour pouvoir redéterminer leurs débits de perméation, après l'incident.

Cet incident impliquait donc que **les étalonnages de mélanges gazeux soient arrêtés pendant au moins 3 mois.**

Disposant du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 validé avec la méthode classique de perméation, **il a été décidé de ne pas interrompre les étalonnages pour le composé SO<sub>2</sub> et de changer d'étalons de référence : ceci est donc intervenu à la fin du mois de février 2004.**

**Pour informer les réseaux de mesure du changement d'étalon de référence, une lettre leur a été envoyée en mars 2004 (cf. annexe 1).**

5.1.4. Réalisation de l'étalonnage d'un mélange gazeux de SO<sub>2</sub> du laboratoire d'étalonnage de l'ASPA avec le nouvel étalon de référence

Le premier étalonnage avec le nouvel étalon de référence a été effectué sur un mélange gazeux en bouteille du laboratoire d'étalonnage de l'ASPA.

ASPA				
N°	Date	C (nmol/mol)	U (nmol/mol)	Référence
10964	05/09/2003	117,7	1,8	Perméation
	20/11/2003	117,0	1,8	Perméation
	19/02/2004	116,0	2,0	Gravimétrie

Tableau 9 : Résultats d'étalonnage du mélange gazeux de SO<sub>2</sub> du laboratoire d'étalonnage de l'ASPA

Les résultats montrent que la concentration mesurée le 19/02/2004 en utilisant comme référence un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 n'était pas significativement différente de celle mesurée 3 mois plus tôt avec comme référence un mélange gazeux généré par perméation.

Par conséquent, ceci constituait un élément supplémentaire pour la validation du nouvel étalon de référence pour le composé SO<sub>2</sub>.

## 5.2. MISE EN EVIDENCE DE PROBLEMES D'ETALONNAGE SUR LES MELANGES GAZEUX DE SO<sub>2</sub> EN MARS 2004

### 5.2.1. Contexte

Mi-mars 2004, les laboratoires d'étalonnage d'AIRFOBEP et de COPARLY ont émis des doutes sur les résultats d'étalonnage fournis par le LNE pour deux mélanges gazeux en bouteille ayant une concentration de l'ordre de 100 nmol/mol.

Par conséquent, des fiches de réclamation ont été ouvertes en avril 2004, ainsi qu'une fiche d'anomalie.

Après concertation, il a été décidé que les deux laboratoires d'étalonnage renverraient les bouteilles au LNE pour que de nouveaux étalonnages puissent être réalisés.

***Cette partie développe les difficultés rencontrées, les causes de ces problèmes et les actions mises en œuvre pour les résoudre.***

### 5.2.2. Résultats d'étalonnage obtenus pour les 2 mélanges gazeux en bouteille renvoyés par les laboratoires d'étalonnage d'AIRFOBEP et de COPARLY

Après réception de chacune des 2 bouteilles, un nouvel étalonnage a été réalisé dont les résultats sont donnés ci-après.

AIRFOBEP				
N°	Date	C (nmol/mol)	U (nmol/mol)	Référence
13683	05/08/2003	95,0	1,7	Perméation/TUB 0007
	03/11/2003	96,7	1,8	Perméation/TUB 0007
	<b>09/02/2004</b>	<b>92,7</b>	<b>1,7</b>	<b>Perméation/TUB 0005</b>
	<b>30/03/2004</b>	<b>94,0</b>	<b>1,8</b>	<b>Gravimétrie</b>

**Tableau 10 :** Résultats d'étalonnage du mélange gazeux de SO<sub>2</sub> du laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP

COPARLY				
N°	Date	C (nmol/mol)	U (nmol/mol)	Référence
52549	29/09/2003	108,3	1,8	Perméation/TUB 0007
	17/12/2003	109,3	2,7	Perméation/TUB 0007
	<b>17/03/2004</b>	<b>110,7</b>	<b>2,0</b>	<b>Gravimétrie</b>
	<b>31/03/2004</b>	<b>111,7</b>	<b>2,0</b>	<b>Gravimétrie</b>

**Tableau 11 :** Résultats d'étalonnage du mélange gazeux de SO<sub>2</sub> du laboratoire d'étalonnage de COPARLY

***Au vu des incertitudes, pour chacune des 2 bouteilles, on ne pouvait pas dire que la concentration obtenue lors du nouvel étalonnage et celles obtenues lors des précédents étalonnages soient significativement différentes.***

***Toutefois, on constatait une légère augmentation des concentrations obtenues pour les 2 mélanges gazeux des laboratoires d'étalonnage d'AIRFOBEP et de COPARLY.***

De plus, les laboratoires d'étalonnage d'AIRFOBEP et de COPARLY nous ont indiqué que ces nouveaux résultats d'étalonnage allaient entraîner une modification du réglage de leur étalons de référence au niveau 2, ce qui au vu de leurs résultats de suivi pour ces étalons ne leur semblait pas cohérent.

Par conséquent, il a été décidé ***de rechercher un éventuel problème dans notre procédure d'étalonnage.***

### **5.2.3. Comparaison de mélanges gazeux générés par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques et par perméation**

Le mélange gazeux de référence gravimétrique de SO<sub>2</sub> dans l'azote ayant servi pour l'étalonnage des mélanges gazeux des laboratoires d'étalonnage d'AIRFOBEP et de COPARLY était le mélange gazeux SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002.

Vu les problèmes rencontrés, il a été décidé de préparer un nouveau mélange gazeux de référence gravimétrique de SO<sub>2</sub> dans l'azote le 22/03/2004 dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Concentration de 11,360 nmol/mol avec une incertitude élargie de 0,039 nmol/mol,
- Référence SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 dans SPLIT.

#### **5.2.3.1. 1<sup>ère</sup> série d'essais**

Les premiers essais réalisés ont consisté à ***générer d'une part, des mélanges gazeux par dilution des mélanges gazeux de référence gravimétriques et d'autre part, des mélanges gazeux par perméation, puis à les comparer entre eux.***

A cette période, les tubes à perméation classiques ne pouvaient toujours pas être utilisés vu la coupure de courant de mi-février 2004. Par conséquent, il a été décidé de générer des mélanges gazeux ***par perméation en utilisant la balance à suspension électromagnétique (BSM)*** : ce système permet en même temps de générer des mélanges gazeux par perméation et de mesurer en continu le débit de perméation du tube.

Les essais ont été réalisés le **1 avril 2004** de la façon suivante :

- Réglage de l'analyseur SF2000G avec un mélange gazeux ayant une concentration de 354 nmol/mol généré par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 avec le Molbox MOL 0008 et les Molbloc DEB 0019 et 0020,
- Génération d'un mélange gazeux ayant une concentration de 352 nmol/mol par perméation (balance à suspension électromagnétique) : lecture de sa concentration,

- Génération d'un mélange gazeux ayant une concentration de 353 nmol/mol par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 avec le Molbox MOL 0008 et les Molbloc DEB 0019 et 0020 : lecture de sa concentration,
- Génération d'un mélange gazeux ayant une concentration de 351 nmol/mol par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 avec le Molbox MOL 0008 et les Molbloc DEB 0019 et 0020 : lecture de sa concentration.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

	Concentration générée (nmol/mol)	Lecture (nmol/mol)
Réglage avec un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0002 avec le Molbox MOL 0008 et les Molbloc DEB 0019 et 0020	354	354
Génération d'un mélange gazeux par perméation (BSM)	352	361
Génération d'un mélange gazeux par dilution du mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0002 avec le Molbox MOL 0008 et les Molbloc DEB 0019 et 0020	353	352
Génération d'un mélange gazeux par dilution du mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0004 avec le Molbox MOL 0008 et les Molbloc DEB 0019 et 0020	351	351

Tableau 12 : Comparaison de mélanges gazeux générés par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques et par perméation (1<sup>ère</sup> série d'essais)

Ces résultats tendent à montrer que :

- les concentrations des mélanges gazeux de référence gravimétriques SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 et SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 sont en accord,
- la perméation et les mélanges gazeux de référence gravimétriques ne sont pas en accord.

Par conséquent, **le bon fonctionnement de la rampe de dilution (Molbox MOL 0008 et Molbloc DEB 0019 et 0020) a été mis en cause et il a été décidé de refaire des essais en utilisant une rampe de dilution indépendante.**

#### 5.2.3.2. 2<sup>ème</sup> série d'essais

Les essais ont été réalisés le **2 avril 2004** de la façon suivante :

- Réglage de l'analyseur SF2000G avec un mélange gazeux ayant une concentration de 353 nmol/mol généré par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 avec le Molbox MOL 0008 et les Molbloc DEB 0019 et 0020,

- Génération d'un mélange gazeux ayant une concentration de 342 nmol/mol par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 avec le Molbox MOL 0011 et les Molbloc DEB 0009 et 0010 : lecture de sa concentration,
- Génération d'un mélange gazeux ayant une concentration de 349 nmol/mol par perméation à l'aide de la balance à suspension électromagnétique : lecture de sa concentration.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

	Concentration générée (nmol/mol)	Lecture (nmol/mol)
Réglage avec un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0004 avec le Molbox MOL 0008 et les Molbloc DEB 0019 et 0020	353	353
Génération d'un mélange gazeux par dilution du mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0002 avec le Molbox MOL 0011 et les Molbloc DEB 0009 et 0010	342	341
Génération d'un mélange gazeux par perméation (BSM)	349	350

Tableau 13 : Comparaison de mélanges gazeux générés par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques et par perméation (2<sup>ème</sup> série d'essais)

Les résultats tendent à montrer que :

- les concentrations des **mélanges gazeux de référence gravimétriques SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 et SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 sont en accord**,
- les **rampes de dilution Molbox MOL 0011/Molbloc DEB 0009 et 0010 et Molbox MOL 0008/Molbloc DEB 0019 et 0020 sont équivalentes** du point de vue de la dilution,
- **les mélanges gazeux de référence gravimétriques SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 et SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 sont en accord avec la méthode de perméation** (balance à suspension électromagnétique).

### 5.2.3.3. Conclusion

Ces essais tendaient à montrer que le **mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 pouvait être validé**.

Toutefois, même si les résultats obtenus précédemment étaient encourageants, **il a été décidé de poursuivre cette étude de comparaison entre la dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques et la perméation (Balance à suspension électromagnétique)**.

#### **5.2.4. Nouvelle comparaison de mélanges gazeux générés par dilution de mélanges gazeux de référence gravimétriques et par perméation**

Par conséquent, des **essais ont été réitérés** : ils ont consisté à générer des mélanges gazeux d'une part, par dilution des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques et d'autre part, par perméation classique et avec la balance à suspension électromagnétique, puis à les comparer entre eux.

Les résultats obtenus étaient très difficiles à exploiter, mais semblaient tout de même montrer :

- un **nouveau désaccord entre les mélanges gazeux de référence gravimétriques SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 et SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004,**
- un **nouveau désaccord entre la dilution des mélanges gazeux de référence gravimétriques et la méthode de perméation (BSM),**
- une **baisse de la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002,**
- un **accord entre la perméation avec la balance à suspension électromagnétique et la perméation classique (pesée des tubes tous les mois).**

Il est donc apparu indispensable de :

- **fabriquer un troisième mélange gazeux de référence gravimétrique,**
- **disposer d'un analyseur permettant de mesurer des concentrations supérieures à 1 µmol/mol pour pouvoir comparer les concentrations des 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques en direct sans passer par une dilution.**

Par conséquent, il a été décidé de :

- 1) Préparer un nouveau mélange gazeux de référence gravimétrique de SO<sub>2</sub> dans l'azote le 22/04/2004 dont les caractéristiques sont les suivantes :
  - Concentration de  $10,332 \cdot 10^{-9}$  mol/mol avec une incertitude élargie de  $0,089 \cdot 10^{-9}$  mol/mol,
  - Référence SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0006 dans SPLIT.
- 2) Se faire prêter un analyseur 43 C (TEI) permettant de mesurer des concentrations jusqu'à 100 µmol/mol par la société MEGATEC.

#### **5.2.5. Validation des 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques**

##### **5.2.5.1. Comparaison des 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques en direct**

Les essais réalisés le **26 avril 2004** ont été les suivants :

- Réglage de l'analyseur 43C avec le mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 ayant une concentration de 11,360 µmol/mol,
- Injection du mélange gazeux SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0006 ayant une concentration gravimétrique de 10,332 µmol/mol : lecture de sa concentration,

- Injection du mélange gazeux SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 ayant une concentration gravimétrique de 12,689 µmol/mol : lecture de sa concentration,
- Vérification du réglage en injectant le mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 ayant une concentration de 11,360 µmol/mol : lecture de sa concentration.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

	Valeur gravimétrique (µmol/mol)		Valeur mesurée (µmol/mol)	
	Concentration	U (k=2)	Concentration	U (k=2)
Réglage avec le mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0004	11,360		11,36	
Mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0006	10,332	0,089	10,29	0,04
Mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0002	12,689	0,075	12,37	0,05
Vérification du réglage avec le mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0004	11,360		11,37	

**Tableau 14 :** Comparaison des 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques en direct

Les résultats montrent que :

- les concentrations des **mélanges gazeux de référence gravimétriques SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 et SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0006 sont en accord,**
- la concentration du **mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 n'est pas en accord avec celles des mélanges gazeux de référence gravimétriques SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 et SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0006** (ce que l'on n'avait pas pu apprécier avec la même précision lorsque les essais avaient été effectués par dilution : cf paragraphe 4.2.3. et 4.2.4.),
- **la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 a diminué au cours du temps,**
- le réglage de l'analyseur 43C n'a pas dérivé au cours des essais.

#### 5.2.5.2. Détermination de la répétabilité de l'analyseur 43C et de la reproductibilité du processus de mesure

Les essais ont été réalisés le **27 avril 2004** de la façon suivante :

- Réglage de l'analyseur 43C avec le mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 ayant une concentration de 11,360 µmol/mol,
- Injection du mélange gazeux SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 ayant une concentration gravimétrique de 12,689 µmol/mol, lecture de sa concentration et retour à zéro : cette étape est effectuée 5 fois de suite.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

	Concentration gravimétrique ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Concentration mesurée ( $\mu\text{mol/mol}$ )
Réglage avec le mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0004	11,360	11,36
Mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0002	12,689	12,35 12,35 12,37 12,35 12,36

Tableau 15 : Détermination de la répétabilité de la réponse de l'analyseur 43C et de la reproductibilité du processus de mesure

Ces résultats montrent que :

- ***l'écart-type de répétabilité qui est égal à 0,0089  $\mu\text{mol/mol}$***  est de l'ordre de la résolution de l'analyseur 43C (0,01  $\mu\text{mol/mol}$ ), ***ce qui est tout à fait acceptable***,
- la moyenne des résultats est de 12,36  $\mu\text{mol/mol}$ , ce qui n'est pas significativement différent de la concentration mesurée la veille (12,37  $\mu\text{mol/mol}$  le 26 avril 2004) : ***les mesures sont donc reproductibles dans le temps.***

#### 5.2.5.3. Comparaison d'un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 et d'un mélange gazeux généré par perméation

Les essais réalisés le **28 avril 2004** ont été les suivants :

- Réglage de l'analyseur SF2000G avec un mélange gazeux ayant une concentration de 351 nmol/mol par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004,
- Génération d'un mélange gazeux ayant une concentration de 341 nmol/mol par perméation avec la balance à suspension électromagnétique (BSM) : lecture de sa concentration et retour à zéro : cette étape est effectuée 3 fois de suite,
- Vérification du réglage en générant un mélange gazeux ayant une concentration de 340 nmol/mol par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 : lecture de sa concentration.

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

	Concentration générée (nmol/mol)	Lecture (nmol/mol)
Réglage avec un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0004	351	351
Génération d'un mélange gazeux par perméation (BSM)	341	340 339 338
Vérification du réglage avec un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux SO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 0004	340	340

*Tableau 16 :* Comparaison d'un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 et d'un mélange gazeux généré par perméation (BSM)

Les résultats tendent à montrer que **le mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 est en accord avec la méthode de perméation** (balance à suspension électromagnétique).

### 5.2.6. Conclusion

Les résultats montraient que les problèmes survenus dans le cadre des étalonnages en SO<sub>2</sub> étaient dus à une **diminution de la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002** pouvant s'expliquer par exemple par :

- des réactions parasites à l'intérieur de la bouteille,
- une adsorption du SO<sub>2</sub> sur les parois internes de la bouteille...

Par ailleurs, ils montraient que :

- les concentrations des nouveaux **mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés (SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 et SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0006) étaient en accord,**
- **le mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 était en accord avec la méthode de perméation** (balance à suspension électromagnétique), ce qui était un élément supplémentaire dans la validation de la fabrication de ce mélange gazeux.

Vu les résultats obtenus, le mélange gazeux de référence gravimétrique **SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 a été réformé** et le mélange gazeux de référence gravimétrique **SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 a été mis en service.**

### 5.2.7. Mise en place d'actions correctives

Suite aux problèmes survenus, l'action corrective mise en place a été la suivante :

- Lors des étalonnages de mélanges gazeux de SO<sub>2</sub>, des essais complémentaires sont effectués dans le but de valider la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique que l'on souhaite ensuite utiliser. Ces essais consistent à étalonner l'analyseur avec un mélange gazeux généré par dilution de ce mélange gazeux de référence gravimétrique et à mesurer ensuite la concentration d'un mélange gazeux généré par perméation (BSM) : la concentration mesurée est alors comparée à la concentration théoriquement générée.

Le mode opératoire est le suivant :

- Réglage de l'analyseur avec un mélange gazeux ayant une concentration de l'ordre de 350 nmol/mol par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique,
  - Génération d'un mélange gazeux ayant une concentration légèrement inférieure à 350 nmol/mol par perméation (BSM) : lecture de sa concentration et retour à zéro ; cette étape est effectuée 3 fois de suite,
  - Vérification du réglage en générant un mélange gazeux ayant une concentration de l'ordre de celle du mélange gazeux généré par perméation (BSM), par dilution du mélange gazeux de référence gravimétrique : lecture de sa concentration.
- Si l'écart entre la concentration mesurée et la concentration théorique est inférieur à l'incertitude élargie obtenue sur la concentration mesurée, alors on considère le mélange gazeux de référence gravimétrique comme « validé » ; dans le cas contraire, le mélange gazeux de référence gravimétrique ne peut pas être utilisé et les causes de l'anomalie doivent être recherchées.

### 5.2.8. Résultats d'étalonnage obtenus pour les 2 mélanges gazeux des laboratoires d'étalonnage d'AIRFOBEP et de COPARLY après mise en place des actions correctives

Après mise en place des actions correctives, un nouvel étalonnage a été réalisé sur les 2 mélanges gazeux des laboratoires d'étalonnage d'AIRFOBEP et de COPARLY dont les résultats sont donnés ci-après.

AIRFOBEP				
N°	Date	C (nmol/mol)	U (nmol/mol)	Référence
13683	05/08/2003	95,0	1,7	Perméation/TUB 0007
	03/11/2003	96,7	1,8	Perméation/TUB 0007
	09/02/2004	92,7	1,7	Perméation/TUB 0005
	30/03/2004	94,0	1,8	Gravimétrie
	05/05/2004	88,0	1,8	Gravimétrie

Tableau 17 : Résultats d'étalonnage du mélange gazeux de SO<sub>2</sub> du laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP après mise en place des actions correctives

COPARLY				
N°	Date	C (nmol/mol)	U (nmol/mol)	Référence
52549	29/09/2003	108,3	1,8	Perméation/TUB 0007
	17/12/2003	109,3	2,7	Perméation/TUB 0007
	17/03/2004	110,7	2,0	Gravimétrie
	31/03/2004	111,7	2,0	Gravimétrie
	04/05/2004	107,7	1,9	Gravimétrie

Tableau 18 : Résultats d'étalonnage du mélange gazeux de SO<sub>2</sub> du laboratoire d'étalonnage de COPARLY après mise en place des actions correctives

Au vu des incertitudes,

- pour le mélange gazeux du laboratoire d'étalonnage de COPARLY, on ne pouvait pas dire que la concentration obtenue lors du nouvel étalonnage et celles obtenues lors des étalonnages des 29/09/2003 et 17/12/2003 soient significativement différentes,
- pour le mélange gazeux du laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP, on constatait une diminution de la concentration.

### 5.3. SYNTHÈSE DES PROBLÈMES RENCONTRÉS AU COURS DES SEMAINES 23 ET 24 DE L'ANNÉE 2004 SUR LES ANALYSEURS DE SO<sub>2</sub>

#### 5.3.1. Contexte

*Le témoin lumineux de l'alarme est apparu au cours de la semaine 23 sur l'analyseur de SO<sub>2</sub> de référence : cet analyseur était un SF 2000 G SERES (ANA 0051).*

Cette alarme correspondait à un défaut de température dans l'enceinte du boîtier de l'appareil.

***Les actions prises pour tenter de pallier ce problème sont résumées ci-après.***

#### 5.3.2. Problèmes rencontrés sur l'analyseur SF 2000G SERES (ANA 0051)

*Des éléments électroniques de chauffage et de régulation ont été remplacés en fin de semaine 23.*

La panne n'étant pas résolue, l'appareil a été envoyé en réparation chez le fabricant SERES le 07/06/2004.

#### 5.3.3. Utilisation d'autres analyseurs

##### 5.3.3.1. Première utilisation de l'analyseur AF21M Environnement SA (ANA 0056)

Le 07/06/2004, cet analyseur a présenté une dérive du zéro de 3 nmol/mol environ entre le début et la fin des essais.

Des modifications ont donc été apportées dans le but de n'utiliser que l'Entrée Echantillon de l'appareil et d'avoir la même matrice d'air sec N 57 POL lors du zéro de l'appareil et lors de la génération des mélanges gazeux de référence par dilution.

Au cours du 08/06/2004, cet analyseur ainsi modifié a été testé dans le but de déterminer ses nouvelles performances.

Les essais ont consisté à :

- Régler l'analyseur à 349 nmol/mol par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 µmol/mol,
- Générer un mélange gazeux de référence par perméation : ***cette étape n'a pas pu être considérée comme satisfaisante, car l'écart absolu entre la concentration générée par perméation (349 nmol/mol) et la moyenne des concentrations lues (345,7 nmol/mol) était supérieur de 0,1 nmol/mol à l'incertitude de la mesure.***

#### 5.3.3.2. Utilisation d'un autre analyseur SF 2000G SERES (n° 2090023)

Les essais réalisés le 08/06/2004 avec l'analyseur AF 21 M Environnement SA (ANA 0056) n'étant pas concluants, il a été décidé de recommencer les mêmes essais le 09/06/2004 avec un autre analyseur SF 2000G SERES (n° 2090023).

Les étapes du réglage de l'analyseur à une concentration de 350 nmol/mol et celle de la génération par perméation d'un mélange gazeux de référence à 339 nmol/mol mesuré pour 340 nmol/mol générés se sont bien déroulées.

En ce qui concerne ***la vérification du réglage de l'analyseur, elle n'a pas été conforme, car la concentration relevée après stabilisation a été de 346 nmol/mol pour une concentration générée de 339,7 nmol/mol.***

#### 5.3.3.3. Deuxième utilisation de l'analyseur AF21M Environnement SA (ANA 0056)

Les essais réalisés le 09/06/2004 avec l'analyseur SF 2000G SERES (n° 2090023) n'étant pas concluants, il a été décidé de recommencer à nouveau les essais avec l'analyseur AF21M Environnement SA (ANA 0056).

Les essais ont consisté comme précédemment à régler l'analyseur, puis à générer un mélange gazeux de référence par perméation : la concentration relevée était de 336 nmol/mol pour 340 nmol/mol générée, soit sensiblement le même écart d'environ 3-4 nmol/mol qu'au cours de la 1<sup>ère</sup> utilisation de cet analyseur (cf. paragraphe 4.3.3.1).

Il a été alors procédé à une pesée du tube à perméation TUB 0039 pour en vérifier le débit massique. Le 07/06/2004, le débit massique était de 1027,9 ng/min. Le 10/07/04, il était de 1016,4 ng/min.

Un nouvel essai a été réalisé en prenant ce nouveau débit de perméation. Cet essai a consisté comme précédemment à :

- Régler l'analyseur par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 µmol/mol,
- Générer un mélange gazeux de référence par perméation : **cette étape a pu être considérée comme satisfaisante, car la moyenne des concentrations relevées était de 339,7 nmol/mol pour une concentration générée de 340 nmol/mol,**
- Vérifier le réglage de l'analyseur par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 µmol/mol : **cette étape a pu être considérée comme satisfaisante, car la concentration relevée était de 343 nmol/mol pour une concentration générée de 342,2 nmol/mol.**

#### 5.3.4. Conclusion

Les essais de validation étant concluants, l'analyseur AF21M Environnement SA (ANA 0056) a pu être utilisé pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux de SO<sub>2</sub> des niveaux 2.

Puis, cet analyseur AF21M a été remplacé au cours de l'été 2004 par un nouvel analyseur de SO<sub>2</sub> à savoir un analyseur 43C (TEI) acheté sur les crédits LCSQA, après avoir déterminé ses performances métrologiques.

#### 5.4. MISE EN EVIDENCE DE NOUVEAUX PROBLEMES D'ETALONNAGE SUR LES MELANGES GAZEUX DE SO<sub>2</sub> EN JUILLET/AOUT 2004

##### 5.4.1. Contexte

Courant été 2004, plusieurs laboratoires d'étalonnage (AIRPARIF, EMD, COPARLY...) ont à nouveau émis des doutes sur les résultats d'étalonnage fournis par le LNE concernant des mélanges gazeux en bouteille ayant une concentration de l'ordre de 100 nmol/mol en SO<sub>2</sub>.

Suite aux remarques formulées par les niveaux 2 concernant ces raccordements, un certain nombre d'investigations ont été menées pour essayer de mettre en évidence d'éventuels problèmes techniques qui auraient pu survenir au sein du laboratoire.

***Cette partie développe les difficultés rencontrées et les actions mises en œuvre pour les résoudre.***

##### 5.4.2. Résultat des investigations menées

###### 5.4.2.1. Concernant le changement d'étalon de référence pour le polluant SO<sub>2</sub>

Suite au changement d'étalon de référence (passage de la perméation classique à la dilution d'une bouteille haute concentration à 10 µmol/mol préparée par le LNE en février 2004), il a été décidé de comparer la bouteille haute concentration à la perméation (balance à suspension électromagnétique) toutes les semaines à une concentration de l'ordre de 350 nmol/mol (cf. paragraphe 4.2.7.).

Le mode opératoire est le suivant :

- Réglage de l'analyseur avec un mélange gazeux ( $C \approx 350$  nmol/mol) généré par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à  $10 \mu\text{mol/mol}$ ,
- Génération d'un mélange gazeux de référence ( $C \approx 340$  nmol/mol) par perméation (Balance à suspension électromagnétique) : relever les lectures,
- Vérification du réglage de l'analyseur en générant à nouveau un mélange gazeux ( $C \approx 340$  nmol/mol) par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à  $10 \mu\text{mol/mol}$ .

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Conc générée par perméation (nmol/mol)	Conc. analysée (nmol/mol)
03/05/2004	341	$339,7 \pm 3,1$
10/05/2004	341	$340,7 \pm 3,1$
17/05/2004	341	$338,7 \pm 3,1$
02/06/2004	344	$340,7 \pm 3,1$
10/06/2004	340	$339,7 \pm 3,1$
21/06/2004	340	$338,0 \pm 3,1$
28/06/2004	340	$339,3 \pm 3,1$
05/07/2004	340	$338,0 \pm 3,1$
19/07/2004	340	$337,3 \pm 3,1$
26/07/2004	340	$338,3 \pm 3,1$

Tableau 19 : Comparaison du mélange gazeux de référence gravimétrique et de la perméation

Ces résultats montrent un écart de 1 % à 350 nmol/mol entre les 2 étalons de référence (Mélange gazeux de référence gravimétrique dilué et perméation).

#### 5.4.2.2. Exploitation des résultats obtenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1 vers 2

Les résultats d'étalonnage obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 2	Numéro bouteille	Date	Concentration SO2 (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Moyens utilisés
AIRPARIF	70127	23/09/2003	111.0	2.7	TUB 0007
		08/01/2004	110.7	1.8	TUB 0007
		09/04/2004	108.7	1.9	GRAVI (SO2/N2 0002)
		12/05/2004	106.7	1.9	GRAVI (SO2/N2 0004)
		06/07/2004	106.0	1.8	GRAVI (SO2/N2 0004)
		21/07/2004	106.5	1.5	GRAVI (SO2/N2 0004)
AIRFOBEP	13683	05/08/2003	95.0	1.7	TUB 0007
		03/11/2003	96.7	1.8	TUB 0007
		09/02/2004	92.7	1.7	TUB 0005
		30/03/2004	94.0	1.8	GRAVI (SO2/N2 0002)
		05/05/2004	88.0	1.8	GRAVI (SO2/N2 0004)
	52568	29/07/2004	110.6	1.5	GRAVI (SO2/N2 0004)
APL	6731	17/06/2003	108.3	1.8	TUB 0007
		16/07/2003	102.7	1.8	TUB 0006
		01/09/2003	103.7	1.8	TUB 0007
		03/12/2003	99.3	1.7	TUB 0007
		05/03/2004	100.0	1.9	GRAVI (SO2/N2 0002)
	14676	16/06/2004	105.3	1.8	GRAVI (SO2/N2 0004)
		27/07/2004	105.4	1.4	GRAVI (SO2/N2 0004)
		03/09/2004	107.4	1.4	TUB 0005
EMD	52595	14/01/2004	196.0	2.0	TUB 0014
		06/05/2004	196.7	2.3	GRAVI (SO2/N2 0004)
	10927	23/07/2004	193.1	2.5	GRAVI (SO2/N2 0004)
	27519	07/05/2004	111.3	1.9	GRAVI (SO2/N2 0004)
		11/06/2004	110.3	1.9	GRAVI (SO2/N2 0004)
	20/07/2004	110.5	1.9	GRAVI (SO2/N2 0004)	
COPARLY	52549	29/09/2003	108.3	1.8	TUB 0007
		17/12/2003	109.3	2.7	TUB 0007
		17/03/2004	110.7	2.0	GRAVI (SO2/N2 0002)
		04/05/2004	107.7	1.9	GRAVI (SO2/N2 0004)
	10982	15/06/2004	105.3	1.8	GRAVI (SO2/N2 0004)
	07/09/2004	106.9	1.8	TUB 0005	
ASPA	10964	05/09/2003	117.7	1.8	TUB 0007
		20/11/2003	117.0	1.8	TUB 0007
		19/02/2004	116.0	2.0	GRAVI (SO2/N2 0002)
	70056	11/05/2004	106.3	1.9	GRAVI (SO2/N2 0004)
18/08/2004		107.3	1.5	GRAVI (SO2/N2 0004)	
ORAMIP	70061	26/01/2004	101.3	1.8	TUB 0007
		20/02/2004	111.3	2.0	GRAVI (SO2/N2 0002)
		14/05/2004	108.0	1.8	GRAVI (SO2/N2 0004)
		28/07/2004	107.9	1.7	GRAVI (SO2/N2 0004)

Légende :

- TUB XXXX : titrage de la bouteille "client" après avoir étalonné l'analyseur de référence avec un tube à perméation (méthode utilisée jusque fin février 2004)
- GRAVI (SO2/N2 XXXX) : titrage de la bouteille "client" après avoir étalonné l'analyseur de référence avec un mélange gazeux obtenu par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 ppm préparé par nous-mêmes (méthode utilisée à partir de fin février 2004)

Tableau 20 : Exploitation des résultats obtenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1 vers 2 pendant 1 an pour les niveaux 2

En exploitant l'ensemble des résultats obtenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1 vers 2 pendant 1 an pour les niveaux 2, il a été effectivement observé une légère baisse de l'ordre de 2 nmol/mol des concentrations depuis avril 2004 qui semble coïncider avec le changement du mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 µmol/mol (passage de la bouteille SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0002 à la bouteille SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004) (cf. paragraphe 4.2.6.).

#### 5.4.2.3. Comparaison de résultats d'étalonnage obtenus par perméation classique et par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 µmol/mol

Comme fin août 2004, les tubes à perméation classiques (pesés tous les mois) étaient à nouveau utilisables (débit stable dans le temps), il a été décidé de titrer des étalons de transfert 1 vers 2 avec le mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 µmol/mol (SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004) et avec l'ancienne méthode classique de perméation.

Les résultats d'étalonnage obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Bouteille n° 637270		
	Date	Résultats
Dilution d'un MGRG (*)	10/08/2004	101.3 +/- 1.4
Perméation	25/08/2004	102.3 +/- 1.8

Bouteille n° 637290		
	Date	Résultats
Dilution d'un MGRG (*)	04/08/2004	101.4 +/- 1.4
Perméation	25/08/2004	102.1 +/- 1.8

Bouteille n° 70056		
	Date	Résultats
Dilution d'un MGRG (*)	18/08/2004	107.3 +/- 1.5
Perméation	27/08/2004	107.8 +/- 1.6

**Tableau 21 :** Comparaison de résultats d'étalonnage obtenus par perméation classique et par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique à 10 µmol/mol (les résultats obtenus sont exprimés en nmol/mol)

(\*) MGRG : Mélange gazeux de référence préparé par le LNE par voie gravimétrique

L'exploitation de ces résultats montre un écart maximal de 1 nmol/mol entre les 2 méthodes, ce qui au vu des incertitudes élargies, n'est pas significatif.

#### 5.4.3. Résultat de l'étalonnage réalisé par le National Physical Laboratory (NPL) à Teddington (Angleterre)

Au vu des résultats précédents qui ne permettaient pas de conclure de façon précise, il a été décidé de faire étalonner par un autre Laboratoire National de Métrologie en l'occurrence le National Physical Laboratory (NPL), un mélange gazeux en bouteille à 100 nmol/mol titrée au préalable avec la méthode classique de perméation et avec la dilution de la bouteille SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 au LNE.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

N° bouteille	Etalonnage LNE par perméation		Etalonnage LNE par dilution d'un MGRG		Etalonnage du NPL	
	Conc (nmol/mol)	U(k=2) (nmol/mol)	Conc (nmol/mol)	U(k=2) (nmol/mol)	Conc (nmol/mol)	U(k=2) (nmol/mol)
637290	102,1	1,8	101,4	1,4	103,4	2,1

Tableau 22 : Résultat d'étalonnage du NPL et du LNE

Les résultats montrent que :

- vu les incertitudes élargies, la concentration obtenue par le NPL et celle obtenue par le LNE en utilisant comme étalon de référence la perméation, ne sont pas significativement différentes (écart de 1,3 nmol/mol),
- vu les incertitudes élargies, la concentration obtenue par le NPL et celle obtenue par le LNE en utilisant comme étalon de référence le mélange gazeux de référence gravimétrique, ne sont pas significativement différentes : toutefois, il existe un écart de 2,3 nmol/mol entre ces 2 concentrations qui peut paraître un peu élevé au vu de l'expérience acquise.

#### 5.4.4. Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus tendrait à montrer que le mélange gazeux de référence gravimétrique SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 présenterait un manque de stabilité au cours du temps.

#### 5.5. SYNTHÈSE DES ACTIONS CORRECTIVES MISES EN PLACE À PARTIR D'OCTOBRE 2004

Les tubes à perméation classiques (pesés tous les mois) étant à nouveau utilisables (débit stable dans le temps) depuis fin août 2004, il a été décidé de titrer à nouveau les étalons de transfert 1 vers 2 des niveaux 2 avec la perméation classique (à la place de la dilution de la bouteille haute concentration SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004) à compter de fin septembre 2004 (tout en continuant à réaliser des essais sur la bouteille SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0004 tous les mois, et ceci afin de maintenir un deuxième étalon de référence pour le SO<sub>2</sub>).

De plus, lors des étalonnages de mélanges gazeux de SO<sub>2</sub>, des essais complémentaires sont effectués dans le but de valider le tube à perméation que l'on souhaite ensuite utiliser.

Ces essais consistent à étalonner l'analyseur avec un mélange gazeux généré par perméation avec la balance à suspension électromagnétique et à mesurer ensuite la concentration d'un mélange gazeux généré par perméation classique : la concentration mesurée est alors comparée à la concentration théoriquement générée.

Le mode opératoire est le suivant :

- Réglage de l'analyseur avec un mélange gazeux ayant une concentration de l'ordre de 300 nmol/mol avec la balance à suspension électromagnétique,
- Génération d'un mélange gazeux ayant une concentration légèrement inférieure à 300 nmol/mol par perméation classique : lecture de sa concentration et retour à zéro ; cette étape est effectuée 3 fois de suite,
- Vérification du réglage de l'analyseur en générant un mélange gazeux ayant une concentration de l'ordre de celle du mélange gazeux généré par perméation classique, en utilisant la balance à suspension électromagnétique : lecture de sa concentration.

Si l'écart entre la concentration mesurée et la concentration théorique est inférieur à l'incertitude élargie obtenue sur la concentration mesurée, alors on considère le tube à perméation « classique » comme « validé » ; dans le cas contraire, il ne peut pas être utilisé et les causes de l'anomalie doivent être recherchées.

## 6. POINT SUR LES RACCORDEMENTS « PILOTES » EFFECTUES POUR LE NO<sub>2</sub>

### 6.1. OBJECTIF

Le dioxyde (NO<sub>2</sub>) d'azote fait partie des polluants réglementés dans le cadre de la pollution de l'air.

Par le passé, plusieurs initiatives avaient été prises pour mettre en place une chaîne d'étalonnage NO<sub>2</sub> notamment en faisant circuler des bouteilles de gaz de NO<sub>2</sub> dans l'air. Mais, du fait du problème lié à l'instabilité des mélanges gazeux, les essais n'avaient pas pu aboutir.

Cependant, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées pour le polluant NO<sub>2</sub> entre les AASQA françaises et leurs homologues étrangers dans les dernières années.

Les résultats ont montré des écarts significatifs entre les concentrations mesurées par les différents participants.

***Par conséquent, à la demande des réseaux de mesure, le LNE effectue des raccordements « pilotes » d'étalons NO<sub>2</sub> pour 2 laboratoires d'étalonnage à savoir ceux d'AIRPARIF et de l'EMD.***

***Cette partie ne fait état que des résultats obtenus pour les bouteilles de NO<sub>2</sub> dans l'air du laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF (le laboratoire d'étalonnage de l'EMD n'ayant pas fait parvenir de bouteilles de NO<sub>2</sub> au LNE en 2004).***

Le fait que le laboratoire d'étalonnage de l'EMD n'ait pas envoyé de bouteilles de NO<sub>2</sub> au LNE en 2004 s'expliquent par les raisons suivantes :

- Ces raccordements « pilotes » ont été formalisés dans le cadre de la convention LNE/MEDD de 2004, mais pas dans la convention EMD/MEDD : par conséquent, l'EMD a préféré se consacrer exclusivement aux études formalisées et financées par le MEDD.
- Le laboratoire d'étalonnage de l'EMD raccorde des bouteilles de NO<sub>2</sub> à 400 nmol/mol pour les AASQA du Nord. Or, il a été constaté que la réponse de l'analyseur spécifique LMA-3D utilisé par le LNE pour étalonner ces bouteilles de NO<sub>2</sub> saturait à ce niveau de concentration. Par conséquent, il était préférable dans un premier temps de mettre au point le mode opératoire en utilisant les bouteilles à 200 nmol/mol du laboratoire d'étalonnage d'Airparif, les autres concentrations étant traitées dans un second temps.

## 6.2. RESULTATS OBTENUS

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau récapitulatif ci-après.

Date	Bouteille N° 52570		Date	Bouteille N° 27448	
	Conc. (nmol/mol)	U(k=2) (nmol/mol)		Conc. (nmol/mol)	U(k=2) (nmol/mol)
24/09/2003	179,0	2,0	08/04/2004	195,0	2,0
08/01/2004	180,0	2,0	07/07/2004	195,0	1,6
			01/10/2004	204,5	1,5

Tableau 23 : Résultat d'étalonnage du LNE sur 2 bouteilles de NO<sub>2</sub> dans l'air du laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF

Les résultats montrent que :

- la concentration de la bouteille n°52570 n'a pas évolué en 3 mois,
- la concentration de la bouteille n°27448 n'a pas évolué sur les 3 premiers mois, mais qu'ensuite sa concentration aurait évolué sur les 3 mois suivants.

Toutefois, comme les raccordements sont effectués tous les 3 mois et comme, en 2004, le LNE n'a pu titrer que des bouteilles de NO<sub>2</sub> du laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF, le nombre de résultats reste insuffisant pour pouvoir tirer des conclusions de cette chaîne d'étalonnage « pilote ».

## 6.3. CONCLUSIONS

Par conséquent, pour **disposer d'un plus grand nombre de résultats, le LNE a indiqué vouloir élargir la chaîne pilote NO<sub>2</sub> aux 5 autres niveaux 2** lors de la réunion Niveau 1/ Niveaux 2 du 12 mai 2004 (cf. annexe 2).

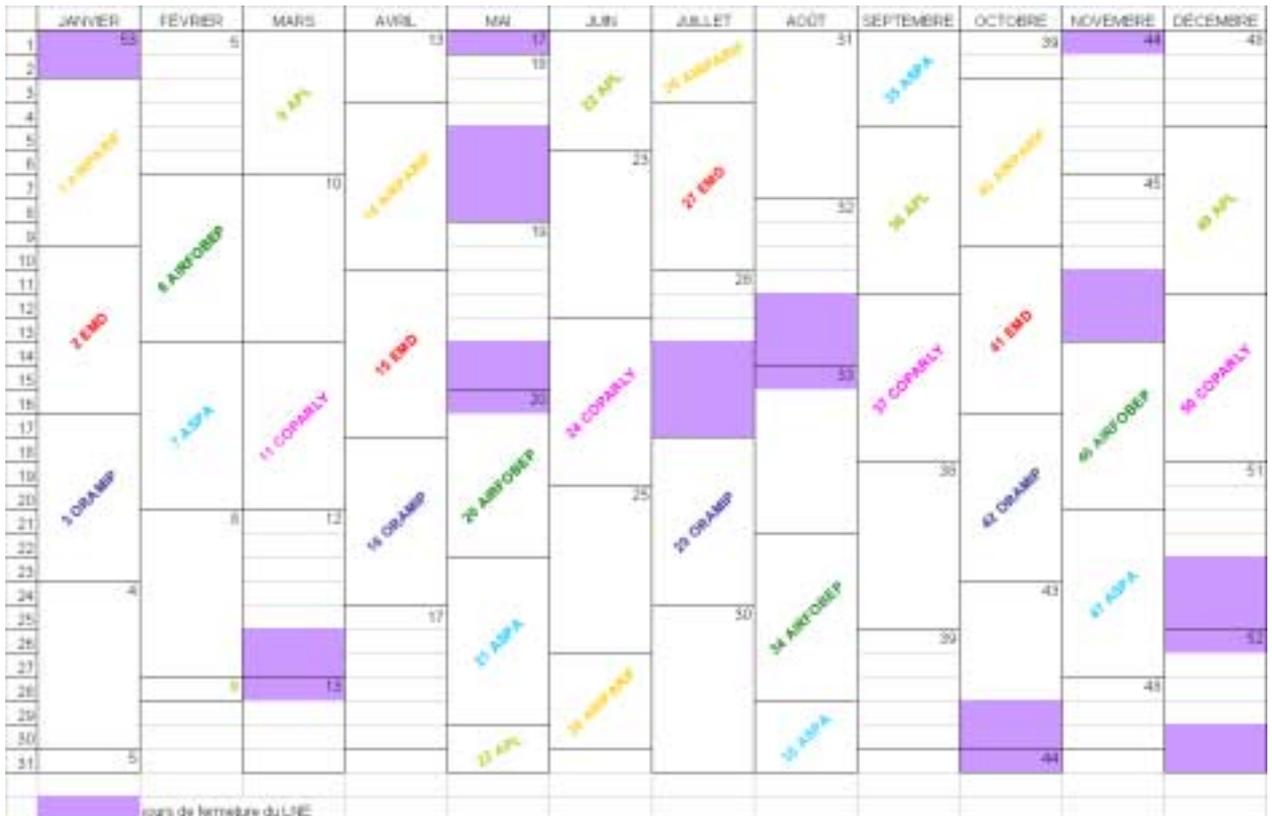
**Les laboratoires d'étalonnage du GIERSA, d'Air Pays de la Loire, de l'ASPA, d'ORAMIP et d'AIRFOBEP se sont déclarés intéressés** : de ce fait, il a été convenu que ces 5 niveaux 2 s'équiperaient d'une bouteille de NO<sub>2</sub> dans l'air à 200 nmol/mol, d'un mano-détendeur adapté et d'une caisse de transport et qu'ils enverraient cette bouteille au LNE pour étalonnage tous les 3 mois.

De cette façon, **le LNE disposera d'un plus grand nombre de résultats d'étalonnage à la fin de l'année 2005, ce qui devrait permettre de tirer des premières conclusions.**

**7. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2005**

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2005 a été envoyé aux 7 laboratoires d'étalonnage en septembre 2004, pour qu'ils puissent eux-mêmes définir un planning de raccordement des étalons de transfert 2 vers 3 des niveaux 3.

Le planning ci-dessous ayant été accepté par l'ensemble des niveaux 2, il sera donc appliqué en 2005.



*Figure 6 :* Planning des raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 pour 2005

Ce planning indique la périodicité de raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 effectués pour l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage.

Il ne tient pas compte du raccordement des étalons de l'INERIS, du raccordement des niveaux 2 et 3 concernant les BTX et des raccordements divers.

**8. ANNEXES**

## 8.1. ANNEXE 1

**CENTRE METROLOGIE  
ET INSTRUMENTATION**

Paris, 29 juillet 2005

**Monsieur Daniel LEBOIS  
AERFOM  
9, rue Edouard Belin  
Technopôle 2000  
57070 METZ**

N/Réf : CMI/011-04

Objet : Informations concernant les étalonnages en SO<sub>2</sub> et en BTX réalisés par le LNE

Monsieur,

Nous souhaitons vous informer de modifications survenues dans le cadre de notre activité accréditée « Etalonnage de mélanges gazeux ».

La première modification concerne l'étalon de référence mis en place pour le composé SO<sub>2</sub>.

Jusqu'à présent, pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux de SO<sub>2</sub>, le LNE utilisait comme étalons de référence des tubes à perméation pesés régulièrement, tous les mois.

Toutefois, le débit de perméation des tubes peut s'avérer parfois instable au cours du temps, ce qui peut avoir une influence non négligeable sur les résultats d'étalonnage des mélanges gazeux à titrer.

Pour améliorer la qualité des étalonnages réalisés, il a été décidé de développer des mélanges gazeux de référence gravimétriques de SO<sub>2</sub> de l'ordre de 10,10<sup>-6</sup> mol/mol destinés ensuite à être dilués pour pouvoir étalonner les mélanges gazeux ayant une concentration en SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100.10<sup>-9</sup> mol/mol. Ces mélanges gazeux de référence sont préparés au LNE par la méthode gravimétrique et leur fabrication est validée par titration avec des mélanges gazeux générés par perméation : les résultats montrent que la concentration gravimétrique et la concentration analytique ne sont pas significativement différentes.

Le LNE étant accrédité en portée 3, il a été possible de réaliser ce changement d'étalons de référence, moyennant l'écriture d'un dossier de validation, d'une nouvelle procédure et la réalisation de nouveaux fonds de calculs et de certificats d'étalonnage.

Ce changement d'étalon de référence devrait conduire à une meilleure reproductibilité des résultats d'étalonnage et entraînera une augmentation de l'incertitude élargie d'étalonnage de 0,2 % sur la concentration en SO<sub>2</sub> du mélange gazeux à titrer.

.../...

La seconde modification concerne la suppression des concentrations en toluène et en o-xylène indiquées dans le certificat d'étalonnage émis après l'étalonnage en benzène d'un mélange gazeux de BTX.

Jusqu'à présent, lors de l'étalonnage d'un mélange gazeux de BTX, le LNE déterminait la concentration en benzène à partir de son étalon de référence « Benzène », puis calculait les concentrations en toluène et en o-xylène à l'aide du facteur de réponse du benzène ; par conséquent, comme le toluène et l'o-xylène n'étaient pas titrés par rapport à des étalons de référence, leurs concentrations étaient données à titre indicatif en annexe du certificat d'étalonnage.

A titre d'informations, il nous avait semblé intéressant de fournir ces résultats.

Toutefois, dans le contexte actuel de notre accréditation et par rapport à nos procédures internes de qualité, il ne nous est plus possible de continuer à vous fournir des concentrations en toluène et en o-xylène, sans que ces concentrations soient traçables aux étalons de référence « toluène » et « o-xylène ».

Par conséquent, le tableau fournissant les concentrations en toluène et en o-xylène donné en annexe du certificat d'étalonnage en benzène d'un mélange gazeux de BTX sera supprimé pour être en accord avec nos procédures techniques.

Veillez agréer, Monsieur, nos sincères salutations.

**Tatiana MACE**  
**Responsable de l'Unité Technique**  
**Métrologie des Gaz**

**8.2. ANNEXE 2**



**RELEVÉ DE DECISIONS DE LA REUNION NIVEAU 1 / NIVEAUX 2  
DU 12 MAI 2004**

**Participants :** Mickaël CHARUEL (Air Pays de la Loire)  
Antoine TRISTRAM (ASPA)  
François MATHE (EMD)  
David LORE (COPARLY)  
Hélène MARFAING, Christophe DEBERT (AIRPARIF)  
Frédéric MARTY (AIRFOBEP)  
Christophe DIDIER (ORAMIP)  
Christophe SUTOUR, Ana SURGET, Tatiana MACE (LNE)

**Lieu :** LNE Paris dans la salle 113  
Le mercredi 12 mai 2004 de 9h30 à 17h00

**Destinataires :** Rémi STROEBEL, Souad BOUALLALA, Hervé PERNIN (ADEME)  
Françoise RICORDEL, Marc RICO, Olivier VEYRET (MEDD)  
Yves GILLON, Mickaël CHARUEL (Air Pays de la Loire)  
Guy CLAUSS, Antoine TRISTRAM, Stéphane GIRAUD (ASPA)  
François MATHE, Stéphane SAUVAGE (EMD)  
David LORE (COPARLY)  
Hélène MARFAING, Christophe DEBERT (AIRPARIF)  
Corinne MARZOLF (Air LR)  
Frédéric MARTY (AIRFOBEP)  
Emmanuel BLET, Christophe DIDIER (ORAMIP)  
Gilles HERVOUET, Christophe SUTOUR, Ana SURGET, Jean-Claude TEXTE, Tatiana MACE (LNE)

**Rédacteur :** Tatiana MACE

**Ordre du jour :**

- Retours d'expérience des audits et des renouvellements d'audit
- Retours d'expérience de la chaîne d'étalonnage
  - Périodicité des raccordements
  - Evaluation des incertitudes (Guide des bonnes pratiques de raccordement, modalités d'arrondissement pour le calcul d'incertitudes, intégration des reproductibilités dans les calculs d'incertitudes des niveaux 2, calcul des incertitudes en niveaux 3)
  - Impact des projets de normes CEN SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et CO sur la chaîne d'étalonnage
- Point sur les raccordements pilotes en NO<sub>2</sub> (Raccordements au LNE et utilisation en niveaux 2)
- Point sur les comparaisons interlaboratoires au niveau national et au niveau international (EUROMET et BIPM)
- Faisabilité de la mise en place d'une chaîne d'étalonnage pour les particules
- Date de la prochaine réunion et contenu

**Relevé de décisions :**

- Retours d'expérience des audits et des renouvellements d'audit
  - Suite à leur accréditation obtenue en début 2004, les laboratoires d'étalonnage de l'EMD et du GIERSA COPARLY rejoignent ceux de l'ASPA et d'Airparif en tant que niveau 2 accrédité..
  - Le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de la Loire a passé un audit COFRAC initial les 4 et 5 mai 2004. Son dossier devrait être étudié en commission d'accréditation courant juin 2004 et les conclusions devraient être communiquées à APL début juillet 2004.
  - Le laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP devrait déposer son dossier au COFRAC au cours du deuxième semestre 2004.
  - Le laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP a déposé son dossier en Janvier 2004 et est en attente de la date de l'audit COFRAC initial.
- Retours d'expérience de la chaîne d'étalonnage
  - Il est décidé que la périodicité des raccordements ne serait pas modifiée pour l'instant.

- Il est décidé d'une remise à jour du guide des bonnes pratiques de raccordement de la façon suivante :
  - Introduire la notion de reproductibilité (réalisation d'une étude pour estimer la dérive potentielle des étalons de transfert ET1-2 et de référence ER2 avant une intégration éventuelle dans le calcul d'incertitude, compléter les diagrammes d'Ishikawa des pages 29 & 36)
  - Simplifier le paragraphe 7.3.3.2. en enlevant « tous les ans » et « par type d'étalon de transfert 2-3 »,
  - Modifier ou non la règle de l'arrondi en fonction du nombre de chiffres significatifs à obligatoirement mettre au niveau de l'incertitude, après consultation du service « Statistiques ».
  
- Il est demandé que le calcul d'incertitude sur les mesures réalisées par les niveaux 3 soit effectué par le LCSQA : le LNE indique que cette demande fait partie des demandes communiquées par l'ADER pour l'année 2005 (cf. comité de programmation technique du 6 mai 2004). Il est rappelé qu'un calcul d'incertitude en station est donné dans les projets de norme CEN. La validité de ce calcul d'incertitude est d'ailleurs fortement remis en cause par AIRPARIF (au moins en ce qui concerne le NO<sub>2</sub>). AIRPARIF suggère un travail commun des 3 laboratoires du LCSQA afin de faire une proposition de calcul d'incertitude métrologiquement correct et de faire une analyse critique du calcul d'incertitude proposé dans le projet de norme CEN pour le NO<sub>2</sub>. En effet, l'INERIS a une expérience dans le domaine de l'émission qu'il pourrait mettre à profit pour l'air ambiant. Si l'on souhaite que le calcul d'incertitude appliqué dans les réseaux de surveillance soit un calcul performant, AIRPARIF indique qu'il est important qu'une proposition de la France parvienne au niveau européen au plus tard en septembre 2004. AIRPARIF propose de fournir son calcul d'incertitude afin qu'il serve de base de travail au LCSQA et ensuite d'autres réseaux pourraient participer à la validation de la proposition du LCSQA.
  
- Comme la concentration de certains mélanges gazeux de SO<sub>2</sub> à 100.10<sup>-9</sup> mol/mol a tendance à augmenter dans les premières semaines après leur fabrication, il est conseillé aux niveaux 2 de réaliser des essais sur les nouveaux mélanges gazeux avant leur premier envoi au LNE : certains niveaux 2 indiquent qu'ils effectuent déjà certains essais avant premier envoi au LNE (essais de répétabilité, titrage du nouveau mélange gazeux avant envoi au LNE pour vérification du respect du point discret...).
  
- Dans le cadre des projets de normes CEN SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et CO, aucune décision n'est prise concernant la modification des concentrations de raccordement. Ce sujet sera à nouveau débattu lorsque les futures normes seront parues. Les valeurs sont cependant notées par les participants pour information de leurs niveaux 3 et des fabricants de gaz, à savoir :

Polluant	Gamme de certification	Point d'étalonnage (ou de contrôle) 70-80% de gamme
SO <sub>2</sub>	0 – 1000 µg/m <sup>3</sup> ( $\approx 375 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)	263 – 300.10 <sup>-9</sup> mol/mol
NO	0 – 1200 µg/m <sup>3</sup> ( $\approx 960 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)	670 – 770.10 <sup>-9</sup> mol/mol
NO <sub>2</sub>	0 – 500 µg/m <sup>3</sup> ( $\approx 260 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)	180 – 210.10 <sup>-9</sup> mol/mol
CO	0 – 100 mg/m <sup>3</sup> ( $\approx 85$ µmol/mol)	60 – 70 µmol/mol
O <sub>3</sub>	0 – 500 µg/m <sup>3</sup> ( $\approx 250 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)	175 – 200.10 <sup>-9</sup> mol/mol
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.5 – 50 µg/m <sup>3</sup> ( $\approx 0.15 - 15 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)	10,5 – 12.10 <sup>-9</sup> mol/mol

- Point sur les raccordements pilotes en NO<sub>2</sub> (Raccordements au LNE et utilisation en niveaux 2)
  - Le LNE explique la nouvelle procédure mise en place pour déterminer les concentrations en NO<sub>2</sub>.
  - L'EMD résume son expérience sur le NO<sub>2</sub> (résultats des essais effectués avec les étalons de transfert NO<sub>2</sub> titrés par le LNE, caractéristiques des mélanges utilisés par les niveaux 3 Nord Pas de Calais, résultats de l'intercomparaison à Essen en novembre 2003) (cf. Annexe 1).
  - Il est convenu qu'AIRPARIF transmettrait ses résultats au LNE.
  - Pour disposer d'un plus grand nombre de résultats, le LNE indique vouloir élargir la chaîne pilote NO<sub>2</sub> aux autres niveaux 2. COPARLY, Air Pays de la Loire, ASPA, ORAMIP et AIRFOBEP se déclarent intéressés : il est convenu que ces niveaux 2 s'équiperaient d'une bouteille de NO<sub>2</sub> dans l'air à 200.10<sup>-9</sup> mol/mol, d'un mano-détendeur adapté et d'une caisse de transport.
  
- Point sur les comparaisons interlaboratoires au niveau national et au niveau international (EUROMET et BIPM)
  - Le LNE participe à :
    - une comparaison internationale sur l'ozone,
    - une comparaison internationale sur le SO<sub>2</sub> (260-300.10<sup>-9</sup> mol/mol) et sur le NO (700-740.10<sup>-9</sup> mol/mol).
  - AIRPARIF organise avec les autres niveaux 2 une comparaison en juin 2004. AIRPARIF générera un mélange gazeux de concentration connue, les participants devant déterminer la concentration de ce mélange gazeux. Puis, la concentration mesurée par chaque participant sera comparée à la médiane des concentrations obtenues par l'ensemble des participants. La liste des participants n'est pas encore finalisée.

- L'EMD organise avec les autres niveaux 2 une comparaison en juin 2004. L'EMD étalonnera des mélanges gazeux fournis par les participants : les concentrations mesurées par l'EMD et celles fournies par les participants seront comparées. Les 7 niveaux 2 devraient participer, ainsi que le réseau UMEG et un réseau belge (ce dernier reste à confirmer).
  
- Faisabilité de la mise en place d'une chaîne d'étalonnage pour les particules
  - Actuellement, il existe une mise à disposition de cales étalons par le LCSQA-EMD avec protocole d'utilisation, permettant de vérifier sur site la constante d'étalonnage d'un TEOM. Une procédure de vérification des débits est également fournie, permettant à l'AASQA de vérifier de plusieurs manières la conformité du débit de prélèvement de son TEOM à l'aide de son étalon de référence (dans la plupart des cas, il s'agit de débitmètres BIOS-Drycal raccordés au LNE). Cette mise à disposition est sur une base volontaire et non obligatoire. Dans une logique de chaîne d'étalonnage nationale, dans un premier temps, il pourrait être proposé à chaque niveau 2 un raccordement en masse (cales étalons de l'EMD) et un raccordement en débit (LNE) des appareils de mesure de particules. Dans un second temps, en fonction de l'équipement des niveaux 2 avec une balance de caractéristiques données, le raccordement de cette balance à une chaîne classique « masse » pourrait être effectuée et une intercomparaison à l'aide de cales étalons pourrait être employée comme outil de validation.
  
  - Cette demande fait partie des demandes formulées par l'ADER pour 2005 (cf. comité de programmation technique du 6 mai 2004).
  
- Date de la prochaine réunion et contenu

Aucune date n'est fixée (à voir selon les besoins).

**ANNEXE 1****BILAN DE L'EXPERIENCE EMD SUR LE NO<sub>2</sub>**

## 1) Stabilité de mélanges dans le cadre de la Chaîne (Région Nord Pas de Calais)

→ caractéristiques initiales des mélanges gazeux comprimés (AL format B11) en NO<sub>2</sub>

- pour une valeur « souhaitée » à 400 ppb :

[NO<sub>2</sub>] moyen = 355 ± 18 ppb (max = 389, min = 338)

[NO<sub>x</sub>] moyen = 357 ± 18 ppb (max = 391, min = 340)

- pour une valeur « souhaitée » à 200 ppb :

[NO<sub>2</sub>] = 209 ppb

[NO<sub>x</sub>] = 210 ppb

→ caractéristiques initiales des mélanges gazeux comprimés (AL format B11) en NO

- pour une valeur « souhaitée » à 400 ppb :

[NO] moyen = 395 ± 11 ppb (max = 412, min = 364 )

[NO<sub>x</sub>] moyen = 396 ± 11 ppb (max = 413, min = 364)

→ dérive observée en NO<sub>2</sub> : positive ET négative

dérive max = +11 ppb en 120 jours (350 → 361) / -12ppb en 85 jours (378 → 366)

dérive min = +3 ppb en 106 jours (342 → 345) / -1 ppb en 93 jours (362 → 361)

→ dérive observée en NO : positive ET négative

dérive max = + 7 ppb en 83 jours (412 → 419) / - 9 ppb en 120 jours (403 → 394)

dérive min = +1 ppb en 83 jours (393 → 394) / -2 ppb en 84 jours (399 → 397)

## 2) Intercomparaisons au niveau français

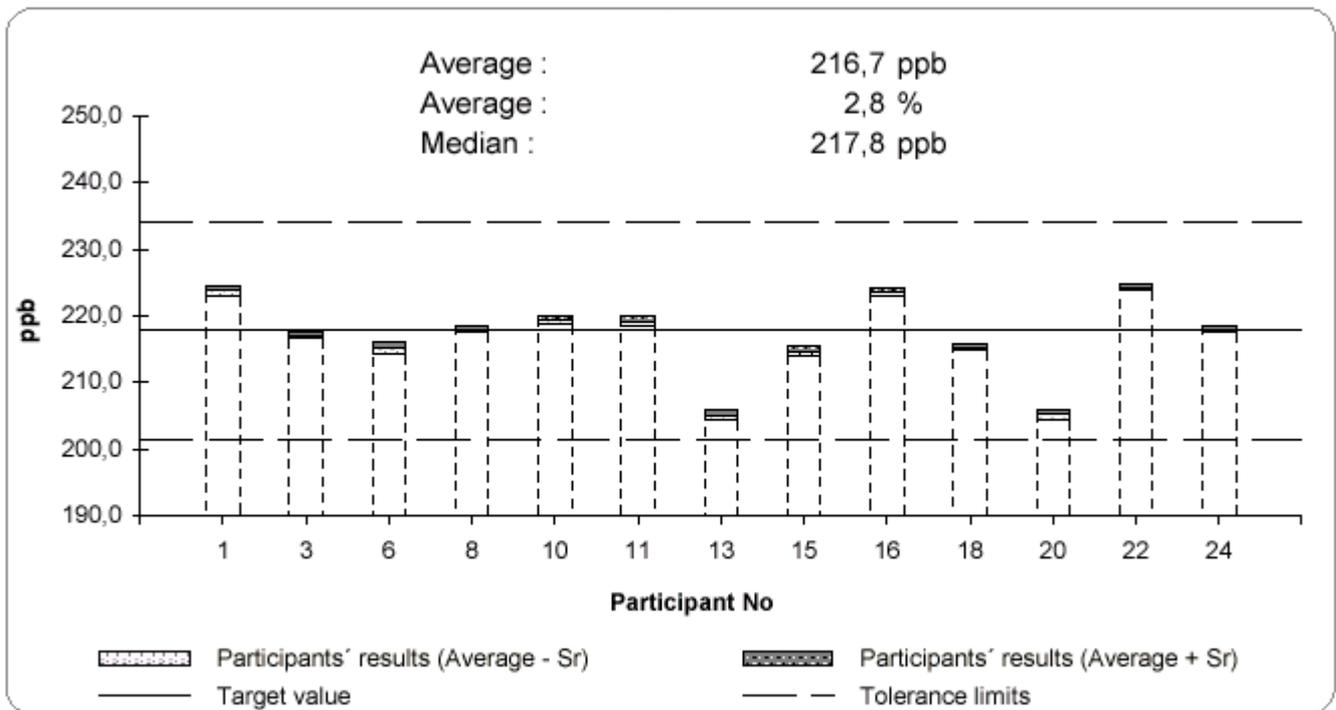
## 2-1) Intercomparaison avec le niveau 1

Bouteille	[LNE] (ppb)	[EMD] (ppb)	écart a (%)	écart e (%)
B11 AL n° 11026	NO2 = 372	NO2 = 362	<b>-2,7</b>	<b>2,8</b>
	NOx = 374	NOx = 364	-2,7	2,7
B11 AL n° 10997	NO2 = 175	NO2 = 153,1	<b>-12,5</b>	<b>14,3</b>
	NOx = 176	NOx = 154,3	-12,3	14,1

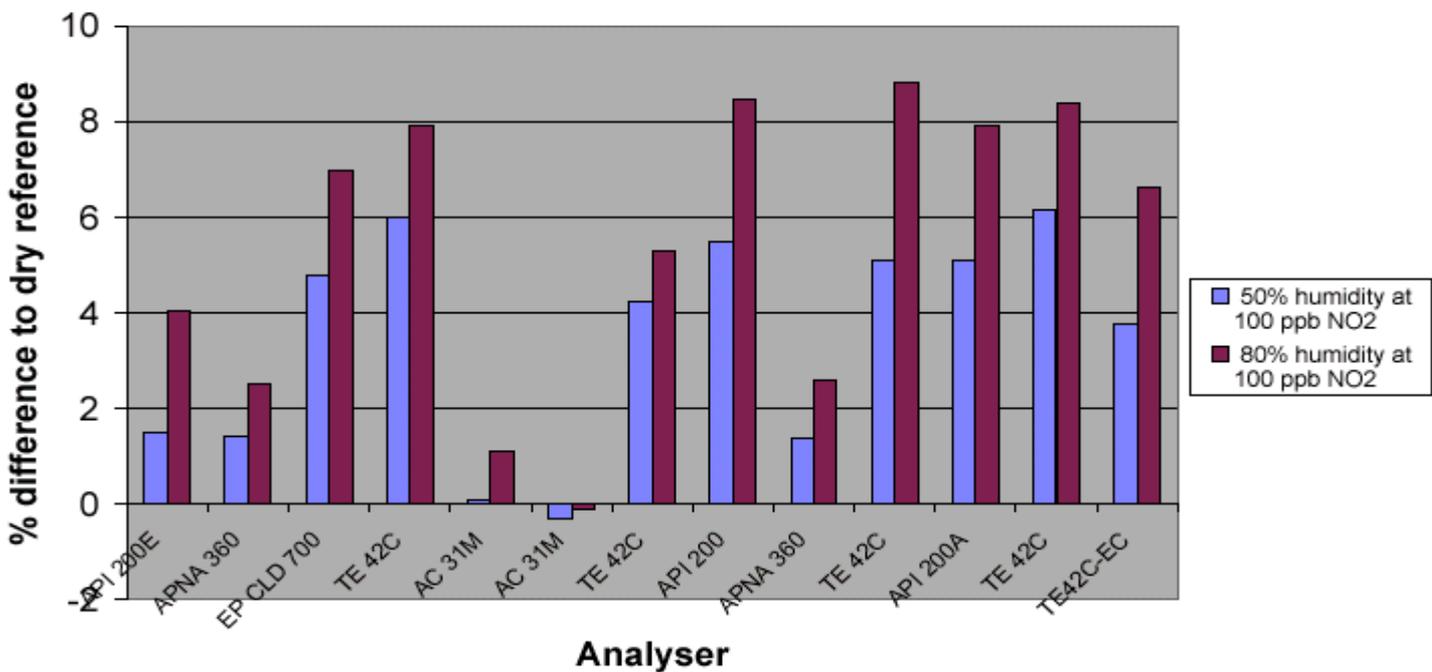
## 2-2) Intercomparaisons entre niveaux 2

Bouteille	[AIRPARIF] (ppb)	[EMD] (ppb)	écart a (%)	écart e (%)
B11 n° 77781	211	205	<b>-2,8</b>	<b>2,9</b>
B11 n° 10997	186	190	<b>2,2</b>	<b>-2,1</b>

3) Intercomparaison internationale (Essen – Novembre 2003)



**Influence of humidity on NO<sub>2</sub> measurement**



NB : L'appareil de l'EMD est le 2<sup>ème</sup> à partir de la droite.

All measurement results are compared to the value of the dry ERLAP reference analyzer during the run at 10% rH, which ran in parallel to all other normal analyzers (which means at 10% we all had the same results), and compared then the results at 50% and 80% to ERLAPs dry analyzer. The ERLAP reference has been running with dry test gas via permature dryer. The prEN criteria would allow here a 5% deviation, which is met only in a few cases (AC 31, APNA).