





## PREAMBULE

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

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables 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.**

## **RESUME**

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> et BTX (benzène, toluène, xylènes) utilisés pour titrer les étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

La première partie de l'étude a porté sur le ***maintien des étalons de référence déjà développés***. Dans cette optique, il a été fait :

- ü Une ***synthèse des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés en 2007*** pour pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2007 : cette synthèse montre que le LNE a préparé 20 mélanges gazeux de référence gravimétriques.
- ü Une ***synthèse des différentes actions menées pour maintenir les étalons de référence et pour améliorer les procédures mises en œuvre***.

La deuxième partie a porté sur le ***développement d'étalons de référence pour le p-xylène, le m-xylène et l'éthyl-benzène***.

En effet, les AASQA ont fait part de leur besoin d'étalonnage en p-xylène, en m-xylène et en éthyl-benzène.

Pour répondre à ce besoin, le LNE a entrepris de développer des étalons de référence pour ces composés qui seront des mélanges gazeux de référence gravimétriques qualifiés de « haute concentration ».

Ces mélanges gazeux seront ensuite dilués de façon dynamique pour pouvoir titrer les mélanges gazeux « basse concentration » du commerce utilisés par les AASQA pour étalonner leurs chromatographes en phase gazeuse sur site.

***Concernant l'éthyl-benzène***, 2 mélanges gazeux de référence d'éthyl-benzène dans l'azote à environ 2 µmol/mol ont été préparés par la méthode gravimétrique de façon indépendante, c'est à dire en utilisant des composés purs différents.

Les 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'éthyl-benzène dans l'azote à environ 2 µmol/mol ont été ensuite analysés et comparés entre eux par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats ont montré que les concentrations gravimétrique et analytique n'étaient pas significativement différentes. Par conséquent, la préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques a pu être validée.

***Concernant le p-xylène et le m-xylène***, plusieurs mélanges gazeux de référence de p-xylène et de m-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol ont été préparés par la méthode gravimétrique de façon indépendante, c'est à dire en utilisant des composés purs différents.

Les 2 premiers mélanges gazeux de référence gravimétriques ont été analysés et comparés entre eux. Les résultats ont montré que les concentrations gravimétrique et analytique étaient significativement différentes. Par conséquent, la préparation de ces 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques n'a pas pu être validée.

Deux nouveaux mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 2 µmol/mol ont été à nouveau préparés et sont en cours d'analyse et de validation.

Par conséquent, à ce jour, il n'est pas encore possible de statuer sur la validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de p-xylène et de m-xylène dans l'azote.

***Pour déterminer ensuite la justesse des mélanges gazeux de référence gravimétriques de p-xylène, de m-xylène et d'éthyl-benzène préparés par le LNE***, ces derniers seront comparés avec un mélange gazeux du NPL en 2008.

## SOMMAIRE

<b>1. OBJECTIF .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX .....</b>	<b>1</b>
<b>2.1. Objectif .....</b>	<b>1</b>
<b>2.2. Maintien des étalons de référence .....</b>	<b>1</b>
2.2.1. Maintien des étalons de référence nationaux SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> et BTX .....	1
2.2.2. Etalonnage des matériels mis en œuvre .....	3
2.2.3. Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés .....	3
<b>3. SYNTHÈSE DES MÉLANGES GAZEUX DE RÉFÉRENCE GRAVIMÉTRIQUES PRÉPARÉS EN 2007 .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1. Objectif .....</b>	<b>4</b>
<b>3.2. Principe .....</b>	<b>5</b>
<b>3.3. Schéma de la rampe de fabrication .....</b>	<b>5</b>
<b>3.4. Description succincte du mode opératoire .....</b>	<b>5</b>
<b>3.5. Calcul de la concentration des composés .....</b>	<b>6</b>
<b>3.6. Bilan des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés en 2007 .....</b>	<b>7</b>
<b>4. DÉVELOPPEMENT DE MÉLANGES GAZEUX DE RÉFÉRENCE GRAVIMÉTRIQUES POUR LES COMPOSÉS ETHYL-BENZÈNE ET M,P-XYLÈNE.....</b>	<b>17</b>
<b>4.1. Objectif .....</b>	<b>17</b>
<b>4.2. Développement d'étalons de référence pour l'éthyl-benzène .....</b>	<b>17</b>
<b>4.3. Développement d'étalons de référence pour le m-xylène et le p-xylène .....</b>	<b>19</b>
<b>4.4. Comparaison des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LNE avec celui du NPL .....</b>	<b>22</b>
<b>5. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2007 .....</b>	<b>23</b>

## 1. OBJECTIF

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> et BTX (benzène, toluène, xylènes) utilisés pour titrer les étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

NOTE 1 Le programme de travail défini initialement pour l'année 2007 est fourni en annexe 1.

## 2. MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

### 2.1. OBJECTIF

Dans le cadre du maintien et de l'amélioration des étalons de référence, cette étude a pour objectif de faire un point sur les actions mises en œuvre pour maintenir un bon niveau de qualité des étalons de référence.

### 2.2. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE

#### 2.2.1 Maintien des étalons de référence nationaux SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> et BTX

Les étalons de référence nationaux développés par le LNE dans le cadre du LCSQA pour le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) sont des tubes à perméation : leur principe de fonctionnement est basé sur la méthode de perméation en phase gazeuse.

Des tubes à perméation de BTX peuvent être également utilisés pour valider la préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques de BTX qui sont ensuite mis en œuvre comme étalons de référence lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des réseaux de mesure.

##### 2.2.1.1. Pesée mensuelle des tubes à perméation

Les tubes à perméation de SO<sub>2</sub>, de NO<sub>2</sub> et de BTX sont stockés soit dans un bain d'eau régulé à 30°C, soit dans un four thermostaté à 30°C et sont constamment balayés par de l'azote.

Chaque mois, ces tubes à perméation sont sortis du bain d'eau et du four et sont pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs débits de perméation.

En 2007, ces tubes à perméation ont été pesés chaque mois pour déterminer leur débit de perméation qui est calculé à partir des masses mesurées et du temps écoulé entre deux pesées.

NB : Il est à noter que le LNE dispose également de 2 tubes à perméation de NO<sub>2</sub> placés chacun dans un système appelé « Balance à suspension électromagnétique ». Ces tubes ne sont pas pesés tous les mois, puisque l'avantage de ces systèmes est de pouvoir peser ces tubes à perméation en continu.

### 2.2.1.2. Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO<sub>2</sub>

L'étalon de référence pour le SO<sub>2</sub> est un mélange gazeux de référence généré de façon dynamique par le biais d'un tube à perméation : cet étalon est mis en œuvre pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure.

En 2004, de nombreux problèmes sont survenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2 (Cf. Etude intitulée « Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2004).

Après analyse des problèmes rencontrés, il a été décidé de mettre en place une procédure de vérification hebdomadaire du débit des tubes à perméation SO<sub>2</sub> avant leur utilisation pour le raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 des niveaux 2.

Cette procédure consiste à comparer un mélange gazeux généré avec un tube à perméation avec un autre mélange gazeux de référence, qui pour l'instant, est un mélange gazeux généré avec un autre tube à perméation.

### 2.2.1.3. Comparaison des étalons de référence NO<sub>2</sub> avec le NPL

Les étalons de référence du LNE pour le NO<sub>2</sub> sont des tubes à perméation pesés en continu au moyen de balances à suspension électromagnétique. Ces étalons de référence sont utilisés pour les étalonnages des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> dans l'air des AASQA.

Dans le cadre de la reprise de son accréditation COFRAC pour le polluant NO<sub>2</sub>, le LNE a souhaité comparer ses étalons de référence NO<sub>2</sub> avec ceux du NPL (National Physical Laboratory au Royaume-Uni).

Pour cela, la stabilité d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> dans l'air à une concentration d'environ 200 nmol/mol a été étudiée au préalable. Ce même mélange gazeux a ensuite été étalonné par les deux laboratoires selon le mode opératoire suivant :

- ü Etalonnage d'un mélange gazeux de NO<sub>2</sub> dans l'air au LNE ;
- ü Envoi de ce mélange gazeux par le LNE au NPL ;
- ü Etalonnage de ce mélange gazeux de NO<sub>2</sub> dans l'air par le NPL ;
- ü Envoi de ce même mélange gazeux par le NPL au LNE ;
- ü Nouvel étalonnage de ce mélange gazeux par le LNE.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous

Date	Laboratoire	Concentration en NO <sub>2</sub> (en nmol/mol)
22/02/2007	LNE	172,2 ± 1,6
08/03/2007	LNE	171,9 ± 1,4
19/03/2007	NPL	173 ± 5
20/06/2007	LNE	174,4 ± 1,8

**Tableau 1 : Résultats des étalonnages du mélange gazeux N°588847 de NO<sub>2</sub> dans l'air**

Les résultats obtenus par les deux laboratoires ne sont pas significativement différents et confirment la capacité du LNE à effectuer les étalonnages des mélanges de NO<sub>2</sub> des AASQA.

## 2.2.2. Etalonnage des matériels mis en œuvre

Dans le cadre du maintien des étalons de référence et conformément à notre accréditation COFRAC, les procédures techniques prévoient l'étalonnage de certains matériels selon une périodicité déterminée.

Quelques exemples sont donnés ci-après :

- ü Etalonnage annuel des débitmètres Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA,
- ü Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- ü Etalonnage annuel des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- ü Etalonnage annuel du capteur mesurant la pression, la température et l'humidité environnante,
- ü Détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NOx tous les 6 mois...

## 2.2.3. Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés

### 2.2.3.1. Vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro

Le LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

Comme les spécifications fournies par le fabricant de gaz Air Liquide notamment en CO sont relativement importantes (de l'ordre de 100 nmol/mol), il a été décidé de déterminer précisément les concentrations des impuretés majeures de l'air zéro N57 POL, à savoir le CO, le CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau tous les mois.

Les essais consistent à réaliser un spectre infrarouge de l'air zéro à analyser dans un domaine de nombres d'onde compris entre 500 cm<sup>-1</sup> et 4000 cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier.

Ce spectre est ensuite comparé à des spectres de référence des composés CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O afin de quantifier les concentrations en CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dans l'air zéro à analyser.

### 2.2.3.2. Vérification mensuelle de la qualité de l'azote en bouteille

Le LNE utilise de l'azote en bouteille de pureté 99,9999 % (N60) provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » lors des étalonnages des mélanges gazeux « basse concentration » des AASQA.

De même que pour l'air zéro N57 POL en bouteille, la qualité de l'azote N60 en bouteille est vérifiée périodiquement, en mesurant les impuretés majeures, à savoir le CO, le CO<sub>2</sub> et la vapeur d'eau.

Le principe est identique à celui décrit au paragraphe 2.2.3.1.

### **2.2.3.3. Vérification mensuelle de la qualité de l'air comprimé épuré**

Le LNE utilise de l'air zéro comprimé épuré pour alimenter les générateurs d'ozone 49CPS (TEI) des niveaux 2 lors des étalonnages.

Par conséquent, le LNE a mis en place une procédure de vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro comprimé épuré.

Cette procédure consiste à comparer l'air zéro comprimé épuré à de l'air zéro N57 POL (Air Liquide) en utilisant le photomètre de référence NIST de la façon suivante :

- ü Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et dans la voie « Air Zéro »,
- ü Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et de l'air N57 POL dans la voie « Air Zéro »,
- ü Détermination de la concentration en ozone en injectant de l'air N57 POL dans la voie « Ozone » et de l'air comprimé épuré dans la voie « Air Zéro ».

Dans le cas où un écart entre les différentes concentrations, aux incertitudes près, est constaté, le filtre à particules du photomètre NIST et la cartouche de charbon actif sont mis en cause et changés, si nécessaire.

## **3. SYNTHÈSE DES MÉLANGES GAZEUX DE RÉFÉRENCE GRAVIMÉTRIQUES PRÉPARÉS EN 2007**

Les étalons de référence pour le NO, le CO et les BTX (benzène, toluène et o-xylène) sont des mélanges gazeux de référence préparés par la méthode gravimétrique par le LNE.

Par conséquent, pour réaliser les étalonnages prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2007), le LNE doit préparer, puis valider chaque année des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

### **3.1. OBJECTIF**

Cette étude a pour objectif de faire un point sur les mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés en 2007.



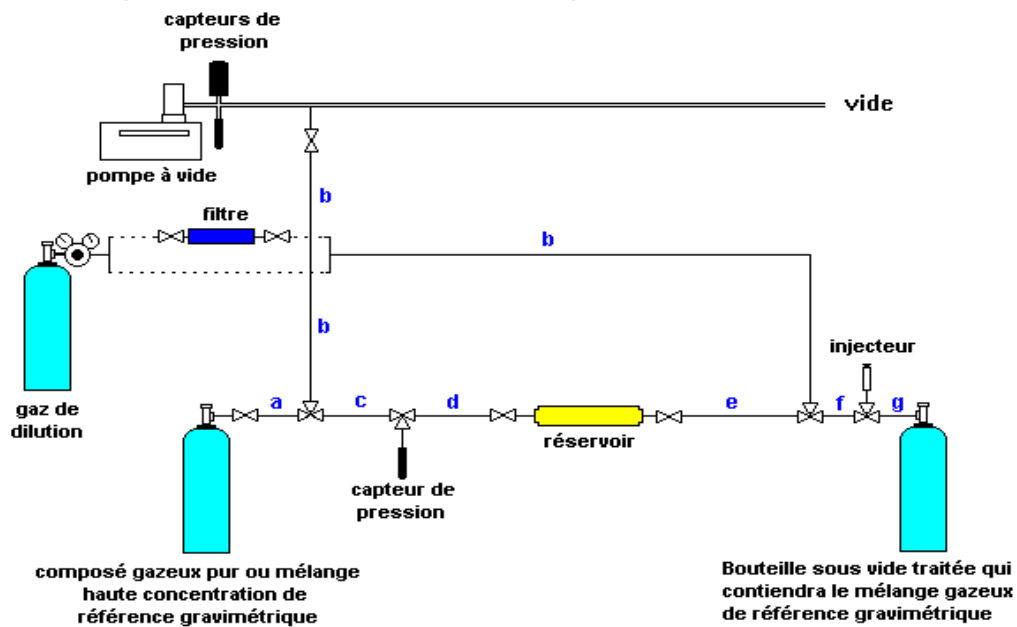
### 3.2. PRINCIPE

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à peser des masses de composés sous forme gazeuse ou liquide qui sont ensuite introduites dans une bouteille préalablement mise sous vide et pesée.

Les concentrations molaires sont calculées à partir des masses pesées et des masses molaires des différents constituants.

### 3.3. SCHEMA DE LA RAMPE DE FABRICATION

La rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques a été assemblée par le LNE et est schématisée ci-après.



**Figure 23 : Schéma de la rampe de fabrication**

### 3.4. DESCRIPTION SUCCINCTE DU MODE OPERATOIRE

#### 3.4.1. Pour les BTX

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » de benzène, de toluène ou d'o-xylène sont les suivantes :

- ∅ La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique et la bouteille du gaz de dilution sont placées dans la rampe de fabrication.
- ∅ Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique grâce à une pompe turbomoléculaire.
- ∅ La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- ∅ Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.

- Ø Une quantité de benzène, de toluène ou d'o-xylène liquide pur est prélevée avec une seringue et pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°2 ».
- Ø La seringue est positionnée dans l'injecteur et son contenu est vaporisé dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique par l'intermédiaire du septum.
- Ø Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est réalisé avec le gaz de dilution à la pression désirée.
- Ø La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

Ces mélanges gazeux sont ensuite dilués de façon gravimétrique en utilisant la même rampe de fabrication afin d'obtenir des mélanges gazeux de référence gravimétriques « basse concentration » (environ 2  $\mu\text{mol/mol}$  de benzène, de toluène ou d'o-xylène dans l'azote).

### **3.4.2. Pour NO et CO**

Les principales étapes de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration » de NO ou de CO sont les suivantes :

- Ø La bouteille destinée à recevoir le mélange gazeux de référence gravimétrique et la bouteille du gaz de dilution sont placées dans la rampe de fabrication.
- Ø Le vide est réalisé dans l'ensemble de la rampe et dans la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique grâce à une pompe turbomoléculaire.
- Ø La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est ensuite fermée, retirée de la rampe, pesée sur une balance de haute précision notée « Balance n°1 », puis replacée dans la rampe de fabrication.
- Ø Le vide est à nouveau réalisé dans l'ensemble de la rampe de fabrication.
- Ø Une quantité de NO ou de CO gazeux pur est introduite dans le réservoir qui après avoir été retiré de la rampe de fabrication est pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°3 ».
- Ø Le réservoir est replacé dans la rampe de fabrication et son contenu est injecté dans la bouteille sous vide du mélange gazeux de référence gravimétrique.
- Ø Le remplissage de la bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est réalisé avec le gaz de dilution à la pression désirée.
- Ø La bouteille du mélange gazeux de référence gravimétrique est fermée, démontée puis à nouveau pesée sur la balance de haute précision notée « Balance n°1 ».

Ces mélanges gazeux sont ensuite dilués de façon gravimétrique en utilisant la même rampe de fabrication afin d'obtenir des mélanges gazeux de référence gravimétriques « basse concentration » (environ 400  $\mu\text{mol/mol}$  de CO dans l'azote et environ 10  $\mu\text{mol/mol}$  de NO dans l'azote).

### **3.5. CALCUL DE LA CONCENTRATION DES COMPOSES**

Les masses des différents composés et du gaz de dilution sont déterminées à partir des différentes pesées effectuées.

La concentration molaire gravimétrique  $C_A$  du composé A dans le mélange gazeux de référence est calculée en utilisant la formule suivante :

$$C_A = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i}}$$

Avec :  $m_A$  la masse de composé A introduite  
 $M_A$  la masse molaire du composé A  
 $m_i$  la masse de chaque composé i,  $i=1, \dots, n$  introduite  
 $M_i$  la masse molaire de chaque composé i,  $i=1, \dots, n$

### 3.6. BILAN DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES PREPARES EN 2007

#### 3.6.1. Composé NO

##### 3.6.1.1. Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0048 de NO dans l'azote à environ 10 $\mu\text{mol/mol}$

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote à environ 10  $\mu\text{mol/mol}$  (NO/N2 0048) a nécessité les étapes décrites ci-après :

- ü Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0030 à environ 40 000  $\mu\text{mol/mol}$  à partir de NO gazeux pur (NOpur 0006) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0030 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0036 à environ 60  $\mu\text{mol/mol}$ ,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0036 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0048 à environ 10  $\mu\text{mol/mol}$ .

Cette fabrication en 3 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$ )	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$ )
25/11/2004	NO/N2 0030 (Mélange intermédiaire)	NO : 38298,3 NOx : 38300,33 NO <sub>2</sub> : 2,03	NO : 7,1 NOx : 7,1 NO <sub>2</sub> : 0,12
14/04/2006	NO/N2 0036 (Mélange intermédiaire)	NO : 61,81 NOx : 61,82 NO <sub>2</sub> : 0,0033	NO : 0,13 NOx : 0,13 NO <sub>2</sub> : 0,0002
04/05/2007	NO/N2 0048	NO : 10,226 NOx : 10,227 NO <sub>2</sub> : 0,000546	NO : 0,022 NOx : 0,022 NO <sub>2</sub> : 0,000034

**Tableau 2 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote NO/N2 0048**

### 3.6.1.2. Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0049 de NO dans l'azote à environ 10 µmol/mol

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote à environ 10 µmol/mol (NO/N2 0049) a nécessité les étapes décrites ci-après :

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0030 à environ 40 000 µmol/mol à partir de NO gazeux pur (NOpur 0006) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0030 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0038 à environ 60 µmol/mol,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0038 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0049 à environ 10 µmol/mol.

Cette fabrication en 3 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
25/11/2004	NO/N2 0030 (Mélange intermédiaire)	NO : 38298,3 NOx : 38300,33 NO <sub>2</sub> : 2,03	NO : 7,1 NOx : 7,1 NO <sub>2</sub> : 0,12
21/04/2006	NO/N2 0038 (Mélange intermédiaire)	NO : 60,58 NOx : 60,58 NO <sub>2</sub> : 0,00322	NO : 0,13 NOx : 0,13 NO <sub>2</sub> : 0,00020
11/07/2007	NO/N2 0049	NO : 10,966 NOx : 10,966 NO <sub>2</sub> : 0,000583	NO : 0,024 NOx : 0,024 NO <sub>2</sub> : 0,000037

**Tableau 3 :** Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de NO dans l'azote NO/N2 0049

### 3.6.1.3. Validation de la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0048 et NO/N2 0049 de NO dans l'azote à environ 10 µmol/mol

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N2 0048 et NO/N2 0049 a été ensuite validée en comparant les 2 mélanges gazeux entre eux.

Valeurs gravimétriques (µmol/mol)		Valeurs analytiques (µmol/mol)		$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
10,226	0,022	10,223	0,027	Oui

**Tableau 4 :** Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N2 0048 en considérant le mélange gazeux NO/N2 0049 comme étalon de référence

Les résultats montraient que la préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques NO/N<sub>2</sub> 0048 et NO/N<sub>2</sub> 0049 pouvait être validée : ces mélanges gazeux ont ensuite pu être utilisés pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

### 3.6.2. Composé CO

#### 3.6.2.1. Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N<sub>2</sub> 0041 de CO dans l'azote à environ 500 µmol/mol

Le mélange gazeux de référence gravimétrique de CO dans l'azote à environ 500 µmol/mol (CO/N<sub>2</sub> 0041) a été préparé à partir de CO gazeux pur (CO<sub>pur</sub> 0010) et d'azote pur.

La concentration du mélange gazeux est reportée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
03/01/2007	CO/N <sub>2</sub> 0041	474,25	0,48

**Tableau 5 :** Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de CO dans l'azote CO/N<sub>2</sub> 0041

#### 3.6.2.2. Validation de la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N<sub>2</sub> 0041 de CO dans l'azote à environ 10 µmol/mol

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N<sub>2</sub> 0041 a été ensuite validée en le comparant à un ancien mélange gazeux CO/N<sub>2</sub> 0019.

Valeurs gravimétriques (µmol/mol)		Valeurs analytiques (µmol/mol)		$\frac{C_{Gravi} - C_{Analy}}{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
474,25	0,48	474,60	5,4	Oui

**Tableau 6 :** Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N<sub>2</sub> 0041 en considérant le mélange gazeux CO/N<sub>2</sub> 0019 comme étalon de référence

Les résultats montraient que la préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique CO/N<sub>2</sub> 0041 pouvait être validée : ce mélange gazeux a ensuite pu être utilisé pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

### 3.6.3. Composé C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

#### 3.6.3.1. Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0020

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> dans l'azote à environ 2 µmol/mol (Ben/N2 0020) a nécessité la préparation d'un mélange gazeux intermédiaire Ben/N2 0019 :

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0019 à environ 100 µmol/mol à partir de benzène liquide pur (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> pur 0009) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0019 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0020 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication en 2 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
13/02/2007	Ben/N2 0019 (Mélange intermédiaire)	113,03	0,23
16/02/2007	Ben/N2 0020	2,1426	0,0044

**Tableau 7 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de benzène dans l'azote Ben/N2 0020**

#### 3.6.3.2. Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0022

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> dans l'azote à environ 2 µmol/mol (Ben/N2 0022) a nécessité la préparation d'un mélange gazeux intermédiaire Ben/N2 0021 :

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0021 à environ 100 µmol/mol à partir de benzène liquide pur (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> pur 0011) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0021 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Ben/N2 0022 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication en 2 étapes est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
01/08/2007	Ben/N2 0021 (Mélange intermédiaire)	103,72	0,21
03/08/2007	Ben/N2 0022	2,1185	0,0044

**Tableau 8 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de benzène dans l'azote Ben/N2 0022**

### 3.6.3.3. Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Ben/N2 0020 et Ben/N2 0022

La validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de benzène dans l'azote consiste à les titrer à intervalles de temps réguliers, car l'expérience montre que la concentration de ce type de mélanges gazeux est susceptible d'évoluer au cours du temps. Par conséquent, ces mélanges gazeux ont été analysés plusieurs fois par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID durant plusieurs mois.

Les résultats n'ayant pas montré d'écart significatif entre les concentrations gravimétrique et analytique, la préparation de ces 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques Ben/N2 0020 et Ben/N2 0022 a pu être validée ; ces mélanges gazeux ont ensuite pu être utilisés pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure de la qualité de l'air.

### 3.6.4. Composé Toluène

Trois mélanges gazeux de référence gravimétriques de toluène dans l'azote à environ 2 µmol/mol (Tol/N2 0013, Tol/N2 0014 et Tol/N2 0016) ont été préparés.

#### 3.6.4.1. Préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0013 et Tol/N2 0014

La préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques de toluène dans l'azote à environ 2 µmol/mol (Tol/N2 0013 et Tol/N2 0014) a nécessité l'utilisation d'un mélange gazeux intermédiaire Tol/N2 0012, ce qui conduit à une fabrication dont les étapes sont les suivantes :

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0012 à environ 100 µmol/mol à partir de toluène liquide pur (BTEX 0032) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0012 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0013 à environ 2 µmol/mol,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0012 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0014 à environ 2 µmol/mol.

Ces fabrications sont résumées dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
07/03/2007	Tol/N2 0012 (Mélange intermédiaire)	90,10	0,19
13/03/2007	Tol/N2 0013	2,1863	0,0047
24/05/2007	Tol/N2 0014	2,2633	0,0048

**Tableau 9 : Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de toluène dans l'azote Tol/N2 0013 et Tol/N2 0014**

### 3.6.4.2. Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0016

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène dans l'azote à environ 2  $\mu\text{mol/mol}$  (Tol/N2 0016) a nécessité l'utilisation d'un mélange gazeux intermédiaire Tol/N2 0015, ce qui conduit à une fabrication dont les étapes sont les suivantes :

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0015 à environ 100  $\mu\text{mol/mol}$  à partir de toluène liquide pur (BTEX 0050) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0015 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0016 à environ 2  $\mu\text{mol/mol}$ .

Ces fabrications sont résumées dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$ )	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$ )
05/09/2007	Tol/N2 0015 (Mélange intermédiaire)	102,27	0,21
07/09/2007	Tol/N2 0016	2,1374	0,0045

**Tableau 10 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène dans l'azote Tol/N2 0016**

### 3.6.4.3. Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0013, Tol/N2 0014 et Tol/N2 0016

La validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques de toluène dans l'azote consiste à les titrer à intervalles de temps réguliers, car, comme pour le benzène, l'expérience montre que la concentration de ce type de mélanges gazeux est susceptible d'évoluer au cours du temps.

Par conséquent, ces 3 mélanges gazeux ont été analysés plusieurs fois par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID durant plusieurs mois.

Les conclusions sont les suivantes :

- ü Pour les mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0013 et Tol/N2 0014, les résultats n'ayant pas montré d'écart significatif entre les concentrations gravimétrique et analytique, la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Tol/N2 0013 et Tol/N2 0014 a pu être validée ; ces mélanges gazeux ont ensuite pu être utilisés pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure.
- ü Pour le mélange gazeux de référence gravimétrique Tol/N2 0016 préparé début septembre, les essais effectués ne sont pas suffisants pour pouvoir conclure pour l'instant sur la validité du mélange gazeux.



### 3.6.5. Composé o-xylène

#### 3.6.5.1. Préparation et validation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol (Oxyl/N2 0009)

La préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène dans l'azote à environ 2 µmol/mol (Oxyl/N2 0009) a nécessité l'utilisation d'un mélange gazeux intermédiaire Oxyl/N2 0008, ce qui conduit à une fabrication dont les étapes sont les suivantes :

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0008 à environ 80 µmol/mol à partir d'o-xylène liquide pur (BTEX 0031) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0008 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0009 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
01/03/2007	Oxyl/N2 0008 (Mélange intermédiaire)	78,94	0,16
05/03/2007	Oxyl/N2 0009	2,2069	0,0045

**Tableau 11 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-xylène dans l'azote Oxyl/N2 0009**

Le mélange gazeux a été ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID : les résultats ont montré des écarts importants entre les concentrations gravimétriques et analytiques (6 %), indiquant un problème inhérent à la fabrication du mélange gazeux (ce problème n'a toutefois pas pu être expliqué). Par conséquent, la préparation des 2 mélanges gazeux Oxyl/N2 0008 et Oxyl/N2 0009 n'a pas pu être validée et les 2 mélanges gazeux ont dû être réformés.

#### 3.6.5.2. Préparation de mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-xylène dans l'azote à environ 100 µmol/mol

A la suite des résultats énoncés ci-dessus, plusieurs mélanges gazeux haute concentration (environ 80 µmol/mol) ont été préparés et comparés entre eux.

Ces fabrications sont résumées dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$ )	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$ )
20/03/2007	Oxyl/N2 0010 (Mélange intermédiaire)	59,42	0,12
04/04/2007	Oxyl/N2 0011 (Mélange intermédiaire)	63,97	0,27
11/04/2007	Oxyl/N2 0012 (Mélange intermédiaire)	78,76	0,16
17/04/2007	Oxyl/N2 0013 (Mélange intermédiaire)	81,43	0,17
07/08/2007	Oxyl/N2 0014 (Mélange intermédiaire)	99,73	0,20

**Tableau 12 :** Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques Oxyl/N2 00010, Oxyl/N2 00011, Oxyl/N2 00012, Oxyl/N2 00013 et Oxyl/N2 0014

Les conclusions sont les suivantes :

- ü Pour les mélanges gazeux de référence gravimétriques Oxyl/N2 0010, Oxyl/N2 0013 et Oxyl/N2 0014, les résultats n'ayant pas montré d'écart significatif entre les concentrations gravimétrique et analytique, leur préparation a pu être validée et ces mélanges gazeux ont pu être ensuite utilisés pour fabriquer des mélanges gazeux basse concentration (2  $\mu\text{mol/mol}$ ).
- ü Par contre, les résultats des essais ont conduit à réformer les mélanges gazeux de référence gravimétriques Oxyl/N2 0011 et Oxyl/N2 0012.

### 3.6.5.3. Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-xylène dans l'azote à environ 2 $\mu\text{mol/mol}$ (Oxyl/N2 0015)

Le mélange gazeux de référence gravimétrique de toluène dans l'azote à environ 2  $\mu\text{mol/mol}$  (Oxyl/N2 0015) a été préparé par dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0014 avec de l'azote pur.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$ )	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$ )
07/08/2007	Oxyl/N2 0014 (Mélange intermédiaire)	99,73	0,20
20/08/2007	Oxyl/N2 0015	2,2487	0,0046

**Tableau 13 :** Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-xylène dans l'azote Oxyl/N2 0015

Le mélange gazeux a été ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID : les résultats n'ont pas montré d'écart significatif entre les concentrations gravimétriques et analytiques. Par conséquent, la préparation du mélange gazeux O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 0015 a pu être validée et le mélange gazeux a pu être ensuite utilisé pour étalonner les mélanges gazeux des réseaux de mesure.

### **3.6.6. Conclusion**

Pour pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2007, le LNE a préparé 20 mélanges gazeux de référence gravimétriques qui sont répertoriés dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$ )	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$ )	Commentaires
04/05/2007	NO/N2 0048	NO : 10,226 NOx : 10,227 NO <sub>2</sub> : 0,000546	NO : 0,022 NOx : 0,022 NO <sub>2</sub> : 0,000034	Validé
11/07/2007	NO/N2 0049	NO : 10,966 NOx : 10,966 NO <sub>2</sub> : 0,000583	NO : 0,024 NOx : 0,024 NO <sub>2</sub> : 0,000037	Validé
03/01/2007	CO/N2 0041	CO : 474,25	CO : 0,48	Validé
13/02/2007	Ben/N2 0019	Benzène : 113,03	Benzène : 0,23	Mélange intermédiaire validé
16/02/2007	Ben/N2 0020	Benzène : 2,1426	Benzène : 0,0044	Validé
01/08/2007	Ben/N2 0021	Benzène : 103,72	Benzène : 0,21	Mélange intermédiaire validé
03/08/2007	Ben/N2 0022	Benzène : 2,1185	Benzène : 0,0044	Validé
07/03/2007	Tol/N2 0012	Toluène : 90,10	Toluène : 0,19	Mélange intermédiaire validé
13/03/2007	Tol/N2 0013	Toluène : 2,1863	Toluène : 0,0047	Validé
24/05/2007	Tol/N2 0014	Toluène : 2,2633	Toluène : 0,0048	Validé
05/09/2007	Tol/N2 0015	Toluène : 102,27	Toluène : 0,21	Mélange intermédiaire validé
07/09/2007	Tol/N2 0016	Toluène : 2,1374	Toluène : 0,0045	En cours de validation
01/03/2007	Oxyl/N2 0008	o-xylène : 78,94	o-xylène : 0,16	Mélange intermédiaire non validé
05/03/2007	Oxyl/N2 0009	o-xylène : 2,2069	o-xylène : 0,0045	Non validé
20/03/2007	Oxyl/N2 0010	o-xylène : 59,42	o-xylène : 0,12	Mélange intermédiaire validé
04/04/2007	Oxyl/N2 0011	o-xylène : 63,97	o-xylène : 0,27	Mélange intermédiaire non validé
11/04/2007	Oxyl/N2 0012	o-xylène : 78,76	o-xylène : 0,16	Mélange intermédiaire non validé
17/04/2007	Oxyl/N2 0013	o-xylène : 81,43	o-xylène : 0,17	Mélange intermédiaire validé
07/08/2007	Oxyl/N2 0014	o-xylène : 99,73	o-xylène : 0,20	Mélange intermédiaire validé
20/08/2007	Oxyl/N2 0015	o-xylène : 2,2487	o-xylène : 0,0046	Validé

**Tableau 14 : Récapitulatif des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LNE pour réaliser les étalonnages prévus dans l'étude LNE « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2007**

#### 4. DEVELOPPEMENT DE MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES POUR LES COMPOSES ETHYL-BENZENE ET M,P-XYLENE

##### 4.1. OBJECTIF

Les AASQA ont fait part de leur besoin d'étalonnage en p-xylène, en m-xylène et en éthyl-benzène.

Pour répondre à ce besoin, le LNE a entrepris de développer des étalons de référence pour ces composés qui seront des mélanges gazeux de référence gravimétriques qualifiés de « haute concentration ».

Ces mélanges gazeux seront ensuite dilués de façon dynamique pour pouvoir titrer les mélanges gazeux « basse concentration » du commerce utilisés par les AASQA pour étalonner leurs chromatographes en phase gazeuse sur site.

L'étude consistera :

- ü à préparer des mélanges gazeux de référence d'éthyl-benzène et d'o,m,p-xylène dans l'azote par la méthode gravimétrique,
- ü à valider leur préparation en les comparant entre eux par voie analytique,
- ü à les titrer par rapport à un mélange gazeux de référence acheté au NPL (National Physical Laboratory) en Angleterre.

##### 4.2. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR L'ETHYL-BENZENE

###### 4.2.1. Préparation de 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'éthyl-benzène dans l'azote à environ 2 µmol/mol

2 mélanges gazeux de référence d'éthyl-benzène dans l'azote à environ 2 µmol/mol ont été préparés par la méthode gravimétrique de façon indépendante, c'est à dire en utilisant des composés purs différents.

1) Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'éthyl-benzène dans l'azote à environ 2 µmol/mol Eben/N2 003

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Eben/N2 001 à environ 50 µmol/mol à partir d'éthyl-benzène liquide pur (EC6H6 0001) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Eben/N2 001 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Eben/N2 003 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
31/05/2007	Eben/N2 001 (Mélange intermédiaire)	53,72	0,11
08/06/2007	Eben/N2 003	2,1960	0,0046

**Tableau 15 :** Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'éthyl-benzène dans l'azote Eben/N2 003

2) Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'éthyl-benzène dans l'azote à environ 2 µmol/mol Eben/N2 004

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique Eben/N2 002 à environ 50 µmol/mol à partir d'éthyl-benzène liquide pur (EC6H6 0002) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique Eben/N2 002 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique Eben/N2 004 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
04/06/2007	Eben/N2 002 (Mélange intermédiaire)	55,67	0,12
12/06/2007	Eben/N2 004	2,2814	0,0050

**Tableau 16 :** Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'éthyl-benzène dans l'azote Eben/N2 004

#### 4.2.2. Validation de la préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'éthyl-benzène dans l'azote à environ 2 µmol/mol

Les 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'éthyl-benzène dans l'azote à environ 2 µmol/mol ont été ensuite analysés et comparés entre eux par chromatographie en phase gazeuse.

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

Valeurs gravimétriques (µmol/mol)		Valeurs analytiques (µmol/mol)		$\frac{ C_{Gravi} - C_{Analy} }{\sqrt{u^2(C_{Gravi}) + u^2(C_{Analy})}} \leq 2$
Concentration	Incertitude élargie	Concentration	Incertitude élargie	
2,2814	0,0050	2,274	0,014	Oui

**Tableau 17 :** Validation du mélange gazeux de référence gravimétrique Eben/N2 004 en considérant le mélange gazeux Eben/N2 003 comme étalon de référence

Les résultats montrent que les concentrations gravimétrique et analytique ne sont pas significativement différentes. Par conséquent, la préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques Eben/N2 003 et Eben/N2 004 peut être validée.

#### 4.3. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LE M-XYLENE ET LE P-XYLENE

Le LNE a déjà développé des étalons de référence pour l'o-xylène qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques utilisés ensuite pour l'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA.

Une rapide enquête réalisée auprès des AASQA a montré qu'elles utilisaient des mélanges gazeux du commerce avec des concentrations identiques en o-, m- et p-xylène.

Par conséquent, il a été décidé de préparer des mélanges gazeux de référence gravimétriques contenant les 3 composés (o-, m- et p-xylène) à des concentrations voisines de 2 µmol/mol.

##### 4.3.1. Préparation et validation de 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-, m- et p-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol

###### 4.3.1.1. Préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-, m- et p-xylène

2 mélanges gazeux de référence d'o-, m- et p-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol ont été préparés par la méthode gravimétrique de façon indépendante, c'est à dire en utilisant des composés purs différents.

a) Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-, m- et p-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol BTX 0007

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0004 à environ 30 µmol/mol à partir d'o-, m- et p-xylène liquides purs (BTX 0037 pour l'o-xylène, BTX 0038 pour le m-xylène et BTX 0039 pour le p-xylène) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0004 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0007 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
18/06/2007	BTX 0004 (Mélange intermédiaire)	o-xylène : 26,992 m-xylène : 27,018 p-xylène : 26,205	o-xylène : 0,030 m-xylène : 0,030 p-xylène : 0,030
29/06/2007	BTX 0007	o-xylène : 3,488 m-xylène : 3,536 p-xylène : 3,534	o-xylène : 0,013 m-xylène : 0,013 p-xylène : 0,013

**Tableau 18 :** Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-, m- et p-xylène dans l'azote BTX 0007

b) Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-, m- et p-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol BTX 0006

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0005 à environ 30 µmol/mol à partir d'o-, m- et p-xylène liquides purs (BTX 0040 pour l'o-xylène, BTX 0041 pour le m-xylène et BTX 0042 pour le p-xylène) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0005 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0006 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
20/06/2007	BTX 0005 (Mélange intermédiaire)	o-xylène : 25,537 m-xylène : 25,893 p-xylène : 25,874	o-xylène : 0,030 m-xylène : 0,030 p-xylène : 0,030
27/06/2007	BTX 0006	o-xylène : 1,9018 m-xylène : 1,9283 p-xylène : 1,9268	o-xylène : 0,0080 m-xylène : 0,0081 p-xylène : 0,0081

**Tableau 19 :** Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-, m- et p-xylène dans l'azote BTX 0006

#### 4.3.1.2. Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-, m- et p-xylène

Les 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-, m- et p-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol (BTX 0006 et BTX 0007) ont été ensuite analysés et comparés entre eux par chromatographie en phase gazeuse.

Les résultats des différents essais ont montré que les concentrations analytique et gravimétrique étaient significativement différentes.

Au vu de ces résultats, il a été décidé d'analyser et de comparer entre eux les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration », à savoir les mélanges gazeux BTX 0004 et BTX 0005. Là encore, les résultats des différents essais ont montré que les concentrations analytique et gravimétrique étaient significativement différentes.

Par conséquent, les 4 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-, m- et p-xylène dans l'azote BTX 0004, BTX 0005, BTX 0006 et BTX 0007 ont été réformés et des mélanges gazeux ont été de nouveau préparés par voie gravimétrique.



#### 4.3.2. Nouvelle préparation et validation de 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-, m- et p-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol

##### 4.3.2.1. Préparation des 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-, m- et p-xylène

2 mélanges gazeux de référence d'o-, m- et p-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol ont été préparés par la méthode gravimétrique de façon indépendante, c'est à dire en utilisant des composés purs différents.

a) Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-, m- et p-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol BTX 0011

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0008 à environ 15 µmol/mol à partir d'o-, m- et p-xylène liquides purs (BTX 0044 pour l'o-xylène, BTX 0045 pour le m-xylène et BTX 0046 pour le p-xylène) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0008 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0011 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en µmol/mol)	Incertitude élargie (en µmol/mol)
09/08/2007	BTX 0008 (Mélange intermédiaire)	o-xylène : 15,258 m-xylène : 15,074 p-xylène : 15,031	o-xylène : 0,025 m-xylène : 0,025 p-xylène : 0,025
15/10/2007	BTX 0011	o-xylène : 2,1062 m-xylène : 2,0809 p-xylène : 2,0749	o-xylène : 0,0055 m-xylène : 0,0054 p-xylène : 0,0054

**Tableau 20 :** Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-, m- et p-xylène dans l'azote BTX 0011

b) Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-, m- et p-xylène dans l'azote à environ 2 µmol/mol BTX 0010

- ü Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0009 à environ 15 µmol/mol à partir d'o-, m- et p-xylène liquides purs (BTX 0047 pour l'o-xylène, BTX 0048 pour le m-xylène et BTX 0049 pour le p-xylène) et d'azote pur,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0009 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique BTX 0010 à environ 2 µmol/mol.

Cette fabrication est résumée dans le tableau ci-après.

Date	Référence	Concentration gravimétrique (en $\mu\text{mol/mol}$ )	Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$ )
22/08/2007	BTX 0009 (Mélange intermédiaire)	o-xylène : 17,147 m-xylène : 17,337 p-xylène : 17,228	o-xylène : 0,022 m-xylène : 0,022 p-xylène : 0,022
11/10/2007	BTX 0010	o-xylène : 2,0491 m-xylène : 2,0717 p-xylène : 2,0588	o-xylène : 0,0056 m-xylène : 0,0056 p-xylène : 0,0056

**Tableau 21 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique d'o-, m- et p-xylène dans l'azote BTX 0010**

#### 4.3.2.2. Validation des mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-, m- et p-xylène

Tout d'abord, les mélanges gazeux de référence gravimétriques « haute concentration », à savoir les mélanges gazeux BTX 0008 et BTX 0009 ont été analysés et comparés entre eux par Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) : les résultats des différents essais ont montré que les concentrations analytique et gravimétrique n'étaient pas significativement différentes : par conséquent, la préparation des 2 mélanges gazeux « haute concentration » à environ 15  $\mu\text{mol/mol}$  a pu être validée.

Les 2 mélanges gazeux de référence gravimétriques d'o-, m- et p-xylène dans l'azote « basse concentration » à environ 2  $\mu\text{mol/mol}$  sont en cours d'analyse et de validation.

#### 4.4. COMPARAISON DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES PREPARES PAR LE LNE AVEC CELUI DU NPL

Un mélange gazeux contenant du benzène, du toluène, de l'éthyl-benzène, de l'o-, m- et p-xylène dans l'azote à 2  $\mu\text{mol/mol}$  a été commandé au NPL pour vérifier la justesse des mélanges gazeux d'éthyl-benzène et de m-, p-xylène préparés par le LNE.

Ce mélange gazeux ayant été livré en fin d'année 2007, les essais de comparaison entre les mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LNE et celui du NPL n'ont pas pu être réalisés à ce jour : il est prévu de les effectuer au début de l'année 2008.

## 5. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2007

*Assurance qualité*

*Programme permanent*

### MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE

*Responsable de l'étude : LNE*

#### 1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour l'ensemble des étalons de référence (SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub>, BTX, COV toxiques) afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité.

#### 2. ETALONS DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

##### 2.1. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

Dans le cadre de la qualité de l'air, le LNE a développé des étalons de référence pour les composés NO, CO, COV toxiques et BTX (benzène, toluène et o-xylène) qui sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques sont ensuite dilués par voie dynamique pour pouvoir raccorder les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

##### 2.2. TRAVAUX PROPOSES POUR 2007

###### 2.2.1. Maintien

Pour 2007, dans le cadre du maintien des étalons de référence, le LNE propose de continuer à :

- ü Préparer et à valider des mélanges gazeux de référence gravimétriques pour des composés tels que le NO, le CO, les BTX (benzène, toluène et o-xylène), les COV toxiques... pour réaliser les étalonnages prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage,
- ü Analyser les impuretés majeures dans les composés purs (NO, air, azote...) utilisés pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques,
- ü Maintenir la rampe de fabrication des mélanges gazeux, ce qui comprend l'étalonnage des matériels mis en œuvre lors de la préparation de ces mélanges gazeux (Etalonnage des capteurs de pression, des capteurs de température, des masses étalons...) et la réalisation de maintenances périodiques des matériels (ex : maintenance des pompes à vide...).

### 2.2.2. Amélioration

Pour 2007, dans le cadre de l'amélioration des procédures de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques, le LNE propose de modifier les procédures techniques actuellement mises en œuvre pour la fabrication de ces mélanges gazeux au vu des conclusions tirées de l'examen approfondi de la norme internationale ISO 6142 réalisée en 2006 et en s'appuyant sur les méthodes de pesées développées par le LNE.

Enfin, les AASQA ont fait part de leur besoin d'étalonnage en p-xylène, en m-xylène et en éthyl-benzène. Par conséquent, il est proposé **de développer des étalons de référence pour ces composés** qui seront des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

## 3. ETALONS DE REFERENCE GENERES PAR PERMEATION

### 3.1. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

Dans le cadre de la qualité de l'air, le LNE a développé des étalons de référence pour des composés tels que le NO<sub>2</sub>, le SO<sub>2</sub>... qui sont des mélanges gazeux de référence générés par perméation.

Ces mélanges gazeux de référence générés par perméation sont ensuite utilisés pour pouvoir raccorder les mélanges gazeux des AASQA.

### 3.2. TRAVAUX PROPOSES POUR 2007

Pour 2007, dans le cadre du maintien des étalons de référence, le LNE propose de continuer à :

- ü Réaliser la pesée mensuelle des tubes à perméation pour déterminer leur débit de perméation,
- ü Vérifier de façon hebdomadaire le bon fonctionnement des tubes à perméation en les comparant entre eux (Tubes classiques pesés tous les mois ou tube de la balance à suspension électromagnétique).

## 4. ETALONS DE REFERENCE O<sub>3</sub>

### 4.1. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

Le LNE a mis en place un étalon de référence pour l'ozone qui est un photomètre de référence du NIST.

Ce photomètre de référence NIST (SRP-24) est utilisé pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

#### **4.2. TRAVAUX PROPOSES POUR 2007**

Pour 2007, le LNE propose de continuer à maintenir le photomètre de référence NIST (Étalonnage des capteurs de pression et de température, étalonnage en fréquence...).

De plus, en 2006, pour préserver les étalonnages en ozone, le LNE a commandé un nouveau photomètre NIST, car le photomètre actuellement utilisé par le LNE a une dizaine d'années et nécessite une maintenance préventive de plus en plus lourde liée au vieillissement et à l'usure du matériel. Ce nouvel appareil devrait être livré en mars 2007.

Par conséquent, pour 2007, le LNE propose de mettre en place et de valider le nouveau photomètre de référence pour la mesure de l'ozone (Installation de l'appareil, stage de formation, prise en mains du logiciel, validation des mesures par rapport à l'ancien photomètre de référence...) (report de travaux LCSQA 2006).

#### **5. COLLABORATION**

- Ø MEDAD, ADEME
- Ø Fabricants

#### **6. DUREE DES TRAVAUX**

Ceci s'inscrit dans une activité permanente de veille et d'amélioration des étalons de référence.

#### **7. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX**

- Ø Christophe Sutour (coordinateur)
- Ø Ana Surget, Jean-Pierre Kosinski, Jérôme Couette, Christelle Stumpf