



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage

NOVEMBRE 2009 – VERSION FINALE

*Jérôme Couette, Julien Grenouillet,
Thomas Venault, Fabien Mary, Carine
Fallot, Ana Surget, Christophe Sutour,
Tatiana Macé (LNE)
François Mathé, Emmanuel Tison (EMD)*



LNE

Le progrès, une passion à partager





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, 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 le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer (MEEDDM) 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.

**LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE
ET D'ESSAIS**

**MAINTIEN ET AMELIORATION DES CHAINES
NATIONALES D'ETALONNAGE**

Convention : 0005981

**Jérôme Couette, Julien Grenouillet , Thomas
Venault, Fabien Mary, Carine Fallot, Ana
Surget, Christophe Sutour, Tatiana Macé
Novembre 2009**

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**MAINTIEN ET AMELIORATION DES CHAINES
NATIONALES D'ETALONNAGE**

Convention : 0005987

François Mathé, Emmanuel Tison
Novembre 2009

RESUME

Au sein du LCSQA, le LCSQA-LNE maintient des **chaînes nationales d'étalonnage** pour que les mesures de polluants gazeux effectués 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 **LCSQA-LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3.

Ces chaînes nationales d'étalonnage concernent le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO).

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

De plus, le LCSQA-LNE est également mandaté pour réaliser le raccordement direct des étalons BTX utilisés par les réseaux de mesure, car vu le nombre de bouteilles de BTX utilisées en réseaux qui reste relativement faible, il a été décidé en concertation avec le MEEDDM et l'ADEME qu'il n'était pas nécessaire de créer une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux.

Cette étude a donc pour objectifs :

- ✓ De faire le point sur les étalonnages effectués par le LCSQA-LNE **pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants confondus (NO/NO_x, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2009** (cf. tableau ci-après).

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	180
Raccordements BTX	40
Raccordements LCSQA-INERIS	20
Raccordements ORA (La Réunion)	6
Raccordements Madininair	25
Raccordements « Air zéro » (Airparif, Oramip, ORA-La Réunion)	7
Somme totale des raccordements	278

- ✓ De faire une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2009 par le LCSQA-LNE lors des raccordements.
- ✓ D'exposer les différentes phases de l'automatisation des étalonnages, cette automatisation ayant pour objectif de s'affranchir de certaines étapes des procédures actuellement mises en oeuvre pouvant être à l'origine de sources d'erreurs.
- ✓ De faire le bilan sur les mises à disposition de moyens de contrôle d'étalonnage d'appareils effectués par le LCSQA-EMD dans le cas des particules. En effet, étant donné que la chaîne d'étalonnage nationale ne concerne que les polluants atmosphériques gazeux (SO₂, NO, NO₂, CO et O₃), une mise à disposition de moyens

de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée dans l'attente de l'intégration des polluants PM_{10} et $PM_{2.5}$ dans la chaîne. Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalons pour les microbalances à variation de fréquence permettant aux AASQA de vérifier l'étalonnage, la linéarité et le débit de prélèvement de leurs appareils directement en station de mesure. Pour l'année 2009, 15 mises à disposition ont été effectuées.

Les essais montrent un comportement correct de l'ensemble des appareils contrôlés. Concernant le contrôle de la constante d'étalonnage de la microbalance, la moyenne de la valeur absolue de l'écart observée en AASQA (MVAE) varie entre 0,02 et 3,91% (soit pour l'ensemble des AASQA contrôlées une moyenne \pm écart-type de $1,05 \pm 0,36\%$). L'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre $-3,91$ et $+2,55$ % pour 85 appareils contrôlés dont 18 FDMS (soit environ 18% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Le respect de la consigne pour le débit de prélèvement est également constaté (moyenne de valeur absolue d'écart de $1,40 \pm 1,10\%$ pour 34 appareils vérifiés dont 9 FDMS (soit environ 7 % du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure)).

Le contrôle de la linéarité montre l'excellent comportement de la microbalance sur ce paramètre : le coefficient de régression moyen R^2 varie de 0,9998 à 1, la pente et l'ordonnée à l'origine moyennes de la droite de régression varient respectivement de 0,979 à 1,007 et de -173 à $+30$, sachant que 37 appareils (dont 6 FDMS) ont été contrôlés sur ce paramètre (soit environ 8% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Enfin, cette année a débuté le contrôle des cales étalons pour jauges radiométriques MP101M de marque Environnement SA. Ce contrôle a consisté en la vérification par le LCSQA-EMD des valeurs de cales étalons fournies par le constructeur. Cette évaluation faite sur l'appareil de référence du LCSQA-EMD, préalablement étalonné et contrôlé par un couple de cales spécifiques a donné des résultats satisfaisants : l'écart constaté a été respectivement de $-1,4\%$ et $+3\%$ sur les 2 cales contrôlées.

Cette procédure de contrôle des étalons d'AASQA sera complétée l'année prochaine par une mise à disposition de cales étalons permettant le contrôle sur site de l'étalonnage de jauges ainsi que leur linéarité.

Le comportement de la « chaîne de contrôle » mise en place par le LCSQA-EMD peut être qualifié de satisfaisant. Les résultats obtenus pour les microbalances TEOM (concernant les paramètres débit de prélèvement, étalonnage et linéarité) et pour les radiomètres bêta MP101M (concernant le contrôle de moyens d'étalonnage) sont des éléments probants de l'Assurance Qualité / Contrôle Qualité (QA/QC) appliquée aux analyseurs automatiques de particules en suspension et sont des sources d'information nécessaires dans le cadre du calcul de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil. Le maintien et l'extension du programme QA/QC pour les analyseurs automatiques de particules sont dans le programme des activités LCSQA de 2010.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	2
2. OBJECTIFS.....	4
3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2009.....	5
3.1. Type et nombre de raccordements effectués en 2009 _____	5
3.2. Etablissement du nouveau planning de raccordements niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2010 _____	12
3.3. Organisation d'une réunion Niveau 1 / Niveaux 2 le 6 octobre 2009 _____	13
3.4. Réorganisation de l'équipe chargée des étalonnages _____	13
4. SYNTHESE DES PROBLEMES RENCONTRES EN 2009.....	13
4.1. Problèmes rencontrés sur les matériels du LCSQA-LNE _____	13
4.2. Problèmes rencontrés au niveau du transport des étalons de transfert 1→2 _____	24
4.3. Problèmes rencontrés au niveau des raccordements _____	25
5. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES....	26
5.1. Rappel des travaux antérieurs _____	26
5.2. Travaux réalisés en 2009 _____	27
5.3. Conclusion _____	28
6. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EFFECTUE EN 2009	28
6.1. Introduction _____	28
6.2. Moyens mis en oeuvre _____	29
6.3. Résultats _____	30
6.4. Conclusion _____	39
7. ANNEXES.....	39
7.1. Annexe 1 : Programme de travail 2009 _____	40
7.2. Annexe 2 : Compte-rendu de la réunion niveau 1 / Niveaux 2 du 6 octobre 2009 _____	43

1. INTRODUCTION

Le rôle du LCSQA-LNE est d'assurer la cohérence des mesures de qualité de l'air sur le long terme, en maintenant des chaînes nationales d'étalonnage pour les principaux polluants atmosphériques gazeux.

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.

Cette **chaîne nationale d'étalonnage** est constituée de **3 niveaux** : le **LCSQA-LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3 (cf. figure ci-après).

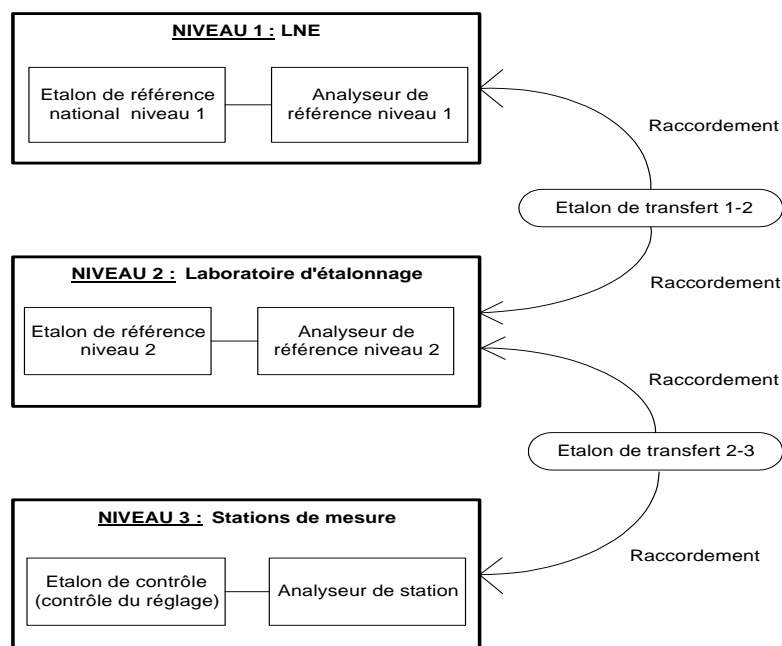


Figure 1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

Dans ce contexte, 7 zones géographiques ont été créées et couvrent actuellement l'ensemble du territoire français.

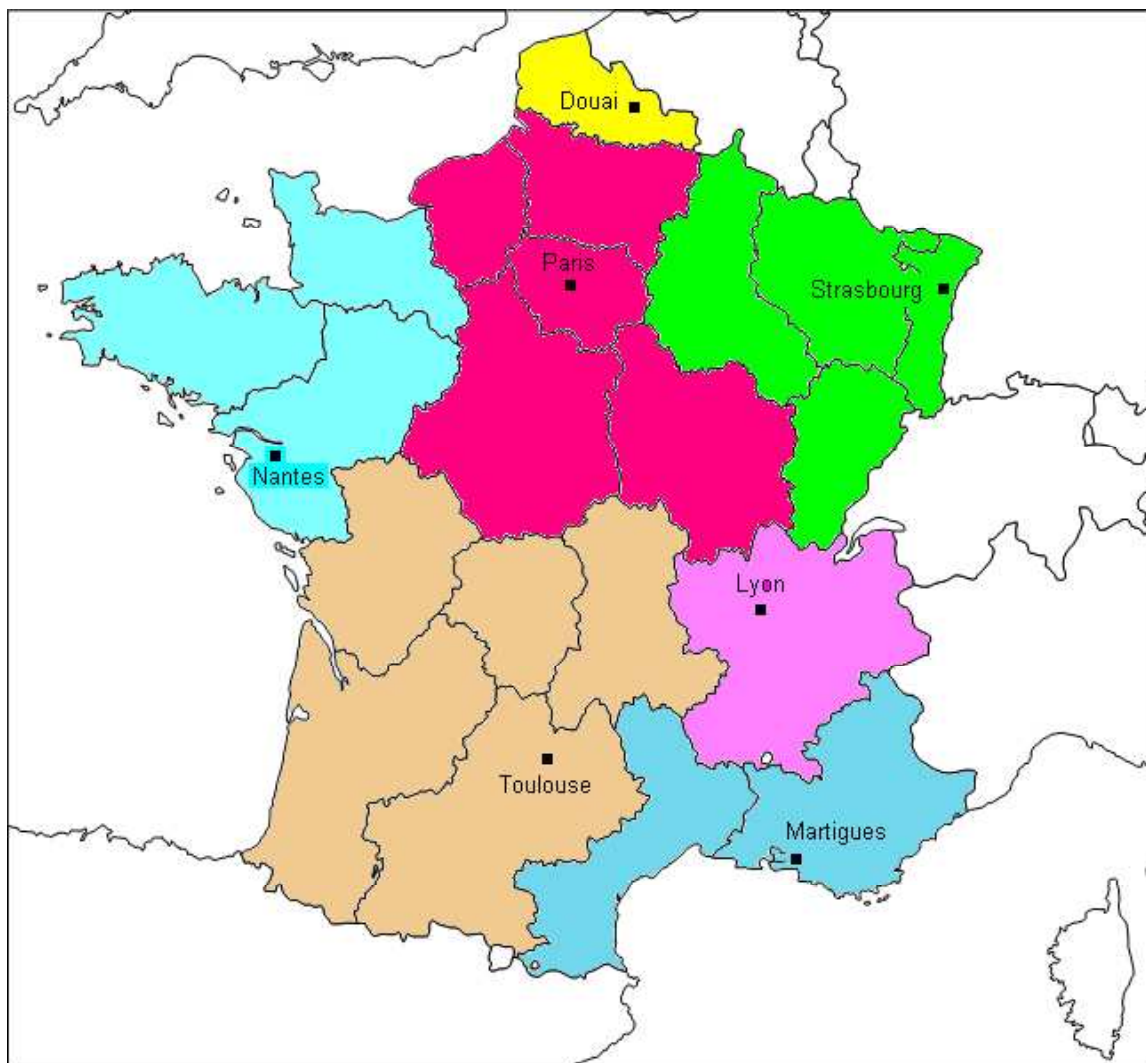


Figure 2 : Représentation des 7 zones géographiques mises en place pour couvrir l'ensemble du territoire français

Ces chaînes nationales d'étalonnage concernent le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO).

Dans ce cadre, les étalons de transfert 1-2 de chaque laboratoire d'étalonnage (Niveau 2) sont raccordés par le LCSQA-LNE tous les 3 mois.

De plus, des raccordements sont également effectués pour d'autres polluants (BTX, NO₂, air zéro) et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA-INERIS, LCSQA-EMD, AASQA).

Concernant les particules, dans l'attente de l'intégration du polluant PM₁₀ dans la chaîne, une mise à disposition directe à chaque AASQA volontaire de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée.

Les objectifs de la mise à disposition par le LCSQA-EMD de moyens d'intercomparaison de mesure de particules en suspension dans l'air ambiant sont les suivants:

- ✓ fournir aux AASQA un moyen de contrôle raccordé à une chaîne d'étalonnage, leur permettant de vérifier, si possible directement sur le site, la constante d'étalonnage de leurs microbalances à variation de fréquence,
- ✓ vérifier la conformité du débit d'aspiration de l'appareil par le biais d'une procédure commune et, donc, de permettre une intercomparaison de l'ensemble des résultats de mesures au niveau national (les éventuels problèmes liés aux caractéristiques des sites de prélèvements ne sont pas pris en compte dans cette étude),
- ✓ tester la linéarité de la microbalance dans les conditions les plus réalistes possibles, à savoir dans une gamme de masses correspondant à l'empoussièrément usuel observé sur un site de mesure.

2. OBJECTIFS

Les objectifs de ce rapport sont :

- ✓ De faire le point sur les raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-ENERIS et LCSQA-EMD), tous polluants gazeux confondus (NO/NOx, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2009 ;
- ✓ De réaliser une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2009 par le LCSQA-LNE lors des raccordements ;
- ✓ D'exposer les différentes phases de l'automatisation des étalonnages, cette automatisation ayant pour objectif de s'affranchir de certaines étapes des procédures actuellement mises en oeuvre pouvant être à l'origine de sources d'erreurs ;
- ✓ De faire le point sur les mises à disposition aux AASQA de cales étalons effectués par le LCSQA-EMD en 2009.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2009 est fourni en annexe 1.

3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2009

3.1. TYPE ET NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2009

3.1.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2

Le tableau 1 ci-après fait le bilan des matériels que le LCSQA-LNE a raccordés en 2009 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO₂, NO/NO_x, NO₂ et O₃.

Nom du niveau 2	Matériel à étalonner				
	Nombre de bouteilles de NO	Nombre de bouteilles de CO	Nombre de bouteilles de SO ₂	Nombre de bouteilles de NO ₂	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 (à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage de COPARLY	1 (à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage du LCSQA-EMD	2 (à 200 et à 400 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	2 (à 100 et à 200 nmol/mol)	1 (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 (à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 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)	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	1

Tableau 1 : Bilan des matériels des niveaux 2 étalonnés par le LCSQA-LNE en 2009

Ce tableau fait état d'un total de 43 matériels à étalonner pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2).

Comme ces matériels sont étalonnés tous les 3 mois, **180 étalonnages effectués par le LCSQA-LNE ont été recensés pour l'ensemble de ces matériels en 2009.**

Ces étalonnages sont planifiés sur l'année, après accord des 7 laboratoires d'étalonnage (cf. figure 3).

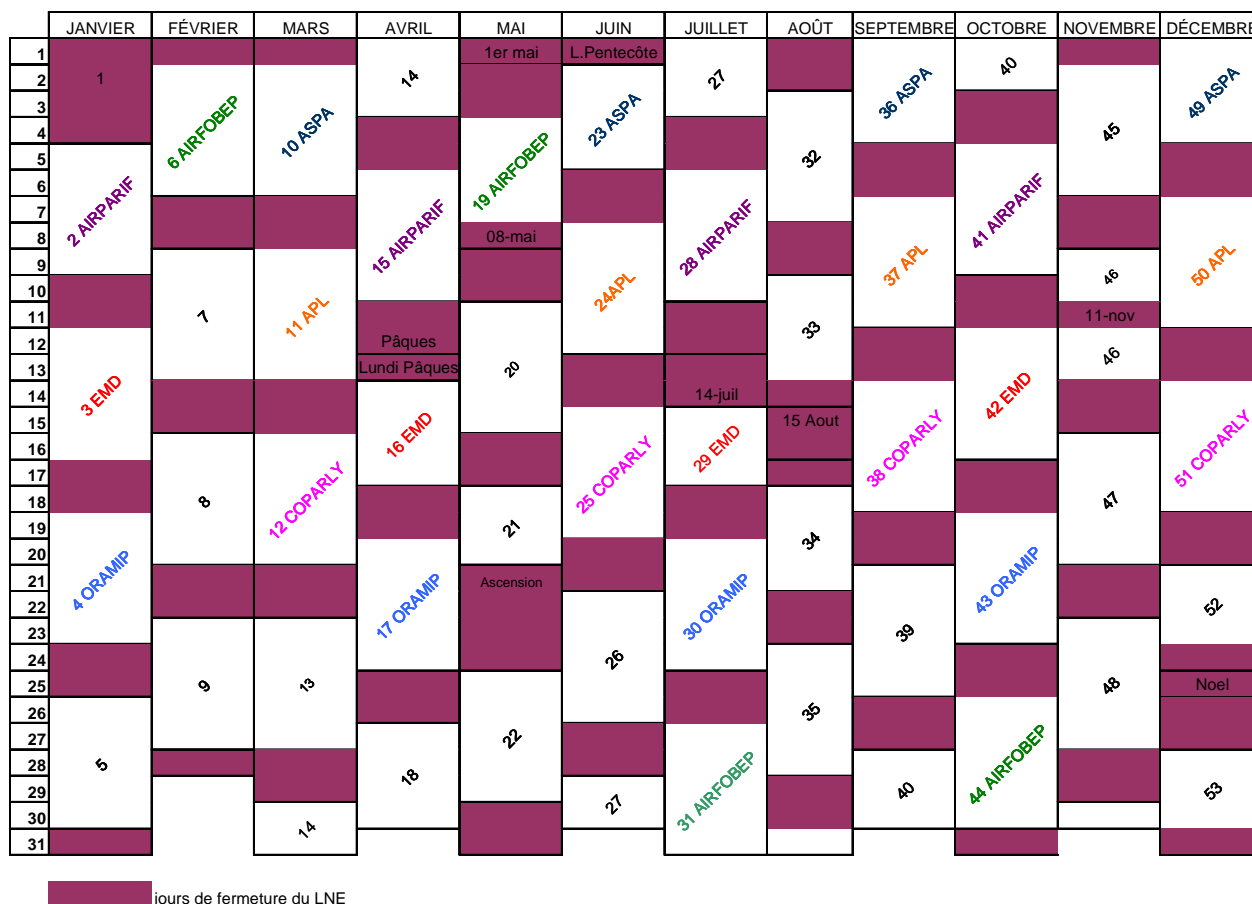


Figure 3 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2009

3.1.2. Raccordements BTX

3.1.2.1. Bilan des raccordements BTX réalisés en 2009

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 en concertation avec l'ADEME et le MEEDDM : les concentrations des bouteilles neuves achetées par les AASQA sont systématiquement déterminées par le LCSQA-LNE (ces bouteilles peuvent ensuite être titrées à nouveau à la demande des AASQA : ceci est relativement rare, car les bouteilles sont rapidement utilisées par les AASQA pour étalonner les chromatographes en stations).

Le tableau 2 ci-après fait un bilan des AASQA s'adressant directement au LCSQA-LNE et du nombre de raccordements BTX effectués par le LCSQA-LNE pour l'ensemble des AASQA en 2009.

Nom de l'AASQA	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
AIRPARIF	Bouteille de BTX basse concentration	11
ATMO PC	Bouteille de BTX basse concentration	3
ORAMIP	Bouteille de BTX basse concentration	4
ATMO PICARDIE	Bouteille de BTX basse concentration	3
APL	Bouteille de BTX basse concentration	1
AIRFOBEP	Bouteille de BTX basse concentration	4
ATMO NPDC	Bouteille de BTX basse concentration	1
AIRAQ	Bouteille de BTX basse concentration	1
AIRLOR	Bouteille de BTX basse concentration	1
ASPA	Bouteille de BTX	3
COPARLY	Bouteille de BTX basse concentration	3
AIR LR	Bouteille de BTX basse concentration	1
ATMO DROME ARDECHE	Bouteille de BTX basse concentration	2
ATMO Auvergne	Bouteille de BTX basse concentration	1
LCSQA-EMD	Bouteille de BTX basse concentration	1

Tableau 2 : Bilan des raccordements BTX effectués par le LCSQA-LNE en 2009 pour l'ensemble des AASQA

Le tableau 2 montre qu'en 2009 :

- ✓ 14 AASQA ainsi que le LCSQA-EMD se sont adressés au LCSQA-LNE pour le raccordement de leurs bouteilles de BTX ;
- ✓ **40 étalonnages BTX ont été réalisés en 2009 par le LCSQA-LNE** pour l'ensemble des AASQA et le LCSQA-EMD.

3.1.2.2. Point sur la dispersion des concentrations des mélanges gazeux de BTX des AASQA

Les AASQA utilisent les mélanges gazeux de BTX soit pour étalonner les chromatographes en phase gazeuse sur site soit pour doper des échantillonneurs passifs ou actifs.

Ces mélanges gazeux sont envoyés par les AASQA au LCSQA-LNE pour étalonnage.

Une synthèse des concentrations des mélanges gazeux de BTX envoyés par les AASQA montre une grande disparité des concentrations de BTX sur une gamme très large de concentrations :

- ✓ Benzène : de 2 à 90 nmol/mol (2, 5, 10, 15, 20, 30, 80 et 90 nmol/mol)
- ✓ Toluène : de 5 à 240 nmol/mol (5, 10, 15, 20, 40, 60, 90, 100 et 240 nmol/mol)
- ✓ o-xylène : de 3 à 90 nmol/mol (3, 5, 6, 10, 20, 40 et 90 nmol/mol)

De plus, ces mélanges gazeux sont susceptibles de contenir des composés « exotiques » (ex : styrène) nécessitant une adaptation des conditions opératoires de la procédure d'étalonnage du LNE et induisant une augmentation des temps d'analyse. Enfin, le LNE est accrédité pour ces 3 composés jusqu'à 100 nmol/mol.

Par ailleurs, le guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant rédigé par le LCSQA indique que les AASQA peuvent « choisir entre deux concentrations de gaz étalon pour les analyseurs placés en site urbain ou trafic : [benzène] = 5 nmol/mol (16,25 µg/m³) ou 10 nmol/mol (32,5 µg/m³) pour les sites les plus chargés.

Le point d'échelle conseillé est maintenu à 20 nmol/mol (65 µg/m³) pour les analyseurs placés en site industriel. »

Au vu de l'ensemble de ces éléments, il est apparu comme nécessaire d'essayer d'homogénéiser les concentrations et de diminuer leur nombre pour les 3 composés.

Une enquête sera donc effectuée en fin d'année 2009 auprès des AASQA pour mieux cerner leurs besoins et essayer d'homogénéiser les concentrations des mélanges gazeux de BTX utilisés sur l'ensemble du territoire.

3.1.3. Raccordements réalisés pour LCSQA-INERIS

Le planning des raccordements effectués pour le LCSQA-INERIS est représenté sur la figure ci-après.

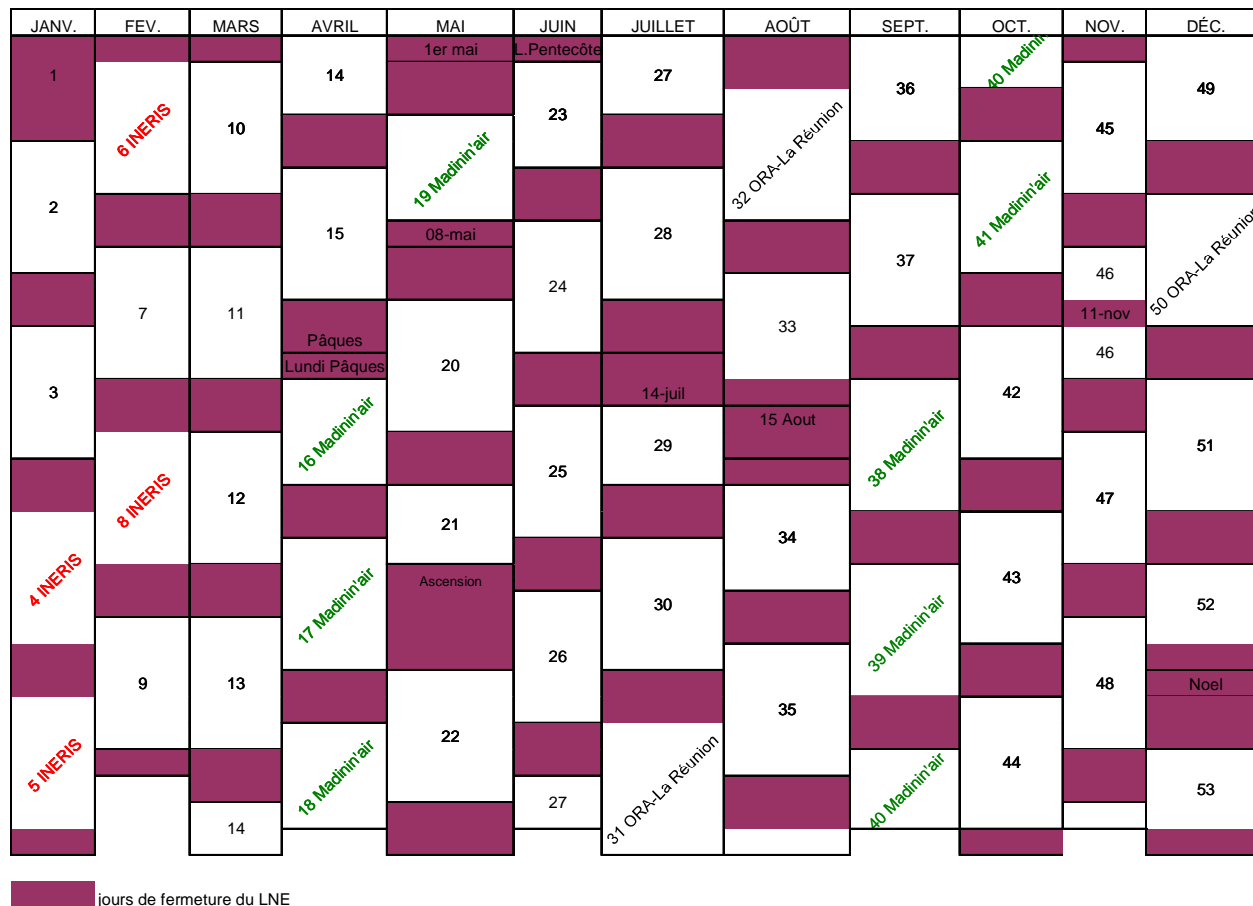


Figure 4 : Planning des raccordements effectués en 2009 pour le LCSQA-INERIS

Le tableau 3 fait état des raccordements effectués pour le LCSQA-INERIS en 2009.

Matériel testé	Concentration	Nombre de raccordements effectués
Bouteille de NO	80 nmol/mol	2
Bouteille de NO	200 nmol/mol	2
Bouteille de NO	800 nmol/mol	4
Bouteille de SO ₂	50 nmol/mol	2
Bouteille de SO ₂	200 nmol/mol	3
Bouteille de CO	9 µmol/mol	2
Bouteille de CO	15 µmol/mol	3
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400 nmol/mol	2

Tableau 3 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour le LCSQA-INERIS en 2009

Le tableau 3 montre que le LCSQA-LNE a réalisé **20 raccordements pour le LCSQA-INERIS en 2009.**

3.1.4. Raccordements des AASQA des DOM-TOM

Vu la situation géographique des réseaux de mesure Madininair et ORA-La Réunion, il a été décidé pour l'instant de ne pas les rattacher aux chaînes nationales d'étalonnage.

En contrepartie, **le LCSQA-LNE effectue un raccordement direct des étalons de ces deux AASQA chaque année.**

3.1.4.1. Raccordement du réseau de mesure ORA (La Réunion)

Dès 2003, **le réseau de mesure ORA (La Réunion)** 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 de NO, de SO₂ et de CO.**

Le LCSQA-LNE a raccordé 3 mélanges gazeux basse concentration en bouteille de NO (200 nmol/mol), CO (9 µmol/mol) et SO₂ (100 nmol/mol) ainsi que de l'air zéro en bouteille :

- ✓ Sur juillet et août 2009,
- ✓ En décembre 2009.

Le planning des raccordements effectués pour ORA (La Réunion) est représenté sur la figure 4.

Ces bouteilles sont ensuite directement utilisées dans les stations de mesure du réseau ORA (La Réunion) pour étalonner les analyseurs.

3.1.4.2. Raccordement du réseau de mesure Madininair

Fin 2003, **le réseau de mesure Madininair** a mené une étude sur les différentes possibilités de raccordement de ses analyseurs de station.

L'option retenue avait été de s'équiper de 2 systèmes de génération de mélanges gazeux portables composés chacun :

- ✓ D'un diluteur de gaz portable LNI modèle 3012,
- ✓ De deux bouteilles de gaz haute concentration contenant chacune du NO, du CO et du SO₂.

Entre 2003 et 2008, chaque système portable a été étalonné chaque année par le LCSQA-LNE : le premier système courant premier semestre et le second courant deuxième semestre de l'année.

En 2009, il a été décidé de remplacer l'un des diluteurs LNI par un diluteur TEI modèle 146i (N° d'identification : 4731) et au vu des résultats, d'associer une seule bouteille de gaz haute concentration contenant chacune du NO, du CO et du SO₂ à chaque diluteur. Comme précédemment, chaque système portable a été étalonné au cours de l'année 2009 par le LCSQA-LNE : l'un courant premier semestre et l'autre courant deuxième semestre 2009.

Par ailleurs, les points de consigne ont été réajustés au cours de l'année entre les étalonnages des 2 systèmes de génération de mélanges gazeux.

Le réseau de mesure Madininair possède également un générateur d'ozone 49CPS (TEI) qui est étalonné une fois par an par le LCSQA-LNE.

Ces systèmes sont ensuite directement utilisés dans les stations de mesure du réseau Madinair pour étalonner les analyseurs.

Le planning des raccordements effectués pour Madinair est représenté sur la figure 4 et le tableau 4 fait état des raccordements effectués pour le réseau de mesure Madinair en 2009.

Matériel testé	Composé	Nombre de raccordements effectués
Diluteur 2657 (LNI)	NO	4 (100, 200, 300 et 500 nmol/mol)
	SO ₂	4 (100, 150, 200, et 250 nmol/mol)
	CO	4 (1, 4, 7 et 9 µmol/mol)
Diluteur 4731 (TEI)	NO	5 (100, 200, 300, 500 et 800 nmol/mol)
	SO ₂	3 (100, 200 et 300 nmol/mol)
	CO	4 (1, 3, 5 et 10 µmol/mol)
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400 nmol/mol	1

Tableau 4 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour Madinair en 2009

En conclusion, pour 2009, le LCSQA-LNE a réalisé **25 raccordements pour le réseau de mesure Madinair**.

3.1.5. Autres raccordements : Raccordements « Air zéro »

Jusqu'en 2008, les raccordements « Air zéro » avaient été maintenus pour le laboratoire d'étalonnage d'Airparif.

En 2009, le laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP a également souhaité des raccordements « Air zéro ».

En 2009, **6 raccordements « Air zéro »** (bouteille d'air synthétique) ont été réalisés pour **le laboratoire d'étalonnage d'Airparif, d'ORAMIP et pour ORA-La Réunion (cf. paragraphe 3.4)**.

3.1.6. Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2009 par le LCSQA-LNE

	Nombre			
	2006	2007	2008	2009
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146	180	180	180
Raccordements BTX	38	42	37	40
Raccordements LCSQA-INERIS	12	21	18	20
Raccordements ORA (La Réunion)	0	8	6	6
Raccordements Madinair	16	24	13	25
Raccordements « Air zéro » (Airparif, Oramip, ORA-La Réunion)	4	4	4	7
Somme totale des raccordements	216	279	258	278

Tableau 5 : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LCSQA-LNE de 2006 à 2009

L'écart entre le nombre de raccordements Niveau 1/ Niveaux 2 de 2006 et de 2007 provient du fait que le nombre de raccordements de 2006 n'intégraient pas les raccordements effectués pour le composé NO₂.

Le tableau 5 montre que globalement le LCSQA-LNE a effectué **280 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants confondus (NO/NOx, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2009.**

3.2. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2010

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2010 a été transmis aux 7 laboratoires d'étalonnage en septembre 2009 par courrier électronique et par courrier.

Le planning ci-après ayant été accepté par l'ensemble des niveaux 2, il sera donc appliqué en 2010.

JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
Jour de l'an			13	1er mai		26				Toussaint	
	5	9 ASPA			22 ASPA			35 ASPA		44	48 ASPA
1 AIRPARIF			Pâques Lundi Pâques	18			31				
			14 AIRPARIF	08-mai		27 AIRPARIF		36 APL	40 AIRPARIF		
	6	10 APL		19	23 APL					45	49 APL
2 EMD				Ascension		28 EMD				11-nov	
			15 EMD						41 EMD		
	1	11 COPARLY			24 COPARLY	Fête nationale 28 EMD	15 Aout	37 COPARLY			50 COPARLY
3 ORAMIP				20			33			46	
			16 ORAMIP			29 ORAMIP			42 ORAMIP		
	8	12		L. Pentecôte	25			38			51
4 AIRFOBEP										41	Noel
			17 AIRFOBEP	21		30 AIRFOBEP			43 AIRFOBEP		
		13			26			39		48 ASPA	52
							35 ASPA				


 jours de fermeture du LNE

Figure 5 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2010

Ce planning indique la périodicité des raccordements des étalons de transfert 1-2 qui seront effectués pour l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage en 2010.

Il ne tient pas compte du raccordement des étalons du LCSQA-INERIS, du raccordement des niveaux 2 et 3 concernant les BTX et des raccordements divers (Air zéro, BTX...).

3.3. ORGANISATION D'UNE REUNION NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 LE 6 OCTOBRE 2009

Une réunion Niveau 1 / Niveaux 2 à laquelle a participé l'ADEME a été organisée le 6 octobre 2009 au LNE.

Cette réunion avait pour objectif de faire un point sur les chaînes d'étalonnage.

Les différents points abordés au cours de cette réunion sont résumés ci-après :

- ✓ Fonctionnement des chaînes d'étalonnage (CO, NO/NOx, SO₂, O₃ et BTX) ;
- ✓ Bilan des raccordements en NO₂ ;
- ✓ Bilan des comparaisons interlaboratoires au niveau national et international ;
- ✓ Point sur l'analyse des impuretés dans les gaz de zéro dans l'optique de mettre en place une chaîne "Air zéro" ;
- ✓ Point sur la possibilité de réaliser des étalonnages pour 6 COV toxiques (Dichlorométhane, dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, styrène et tétrachloroéthylène) ;
- ✓ Bilan des audits COFRAC (fait et à venir) pour le niveau 1 et les niveaux 2 ;
- ✓ Identification de nouveaux besoins en termes d'étalonnage (H₂S...).

Le compte-rendu détaillé de cette réunion est donné en annexe 2 du présent rapport.

3.4. REORGANISATION DE L'EQUIPE CHARGEE DES ETALONNAGES

Au cours de l'année 2008, 2 techniciens ont quitté le département "Qualité de l'air et Débitmétrie gazeuse" au sein duquel sont réalisés les étalonnages des mélanges gazeux : le premier est parti à la retraite, tandis que le second a été muté dans une autre entité du LNE.

Ces 2 personnes ont été remplacées par 2 techniciens qui ont pris leurs fonctions au cours de l'été 2008 (Mr Grenouillet et Mr Venault). Ces techniciens ont suivi le processus classique d'habilitation et sont, entre autres, maintenant opérationnels pour l'étalonnage des mélanges gazeux.

De même, en septembre 2009, un technicien a quitté le département "Qualité de l'air et Débitmétrie gazeuse" pour rejoindre une autre entité du LNE. Le départ de ce technicien et la création d'un nouveau poste ont permis le recrutement de 2 nouveaux techniciens qui sont arrivés au LNE au cours de l'été 2009 (Mr Mary et Mlle Fallot). Ces techniciens sont en cours d'habilitation et devraient être opérationnels à la fin de l'année 2009.

4. SYNTHESE DES PROBLEMES RENCONTRES EN 2009

4.1. PROBLEMES RENCONTRES SUR LES MATERIELS DU LCSQA-LNE

4.1.1. Dysfonctionnements des balances à suspension électromagnétique

Deux balances à suspension électromagnétique (METTLER et SARTORIUS) sont utilisées pour peser en continu des tubes à perméation de dioxyde d'azote (NO₂) afin de réaliser l'étalonnage des mélanges gazeux de NO₂ dans l'air des AASQA.

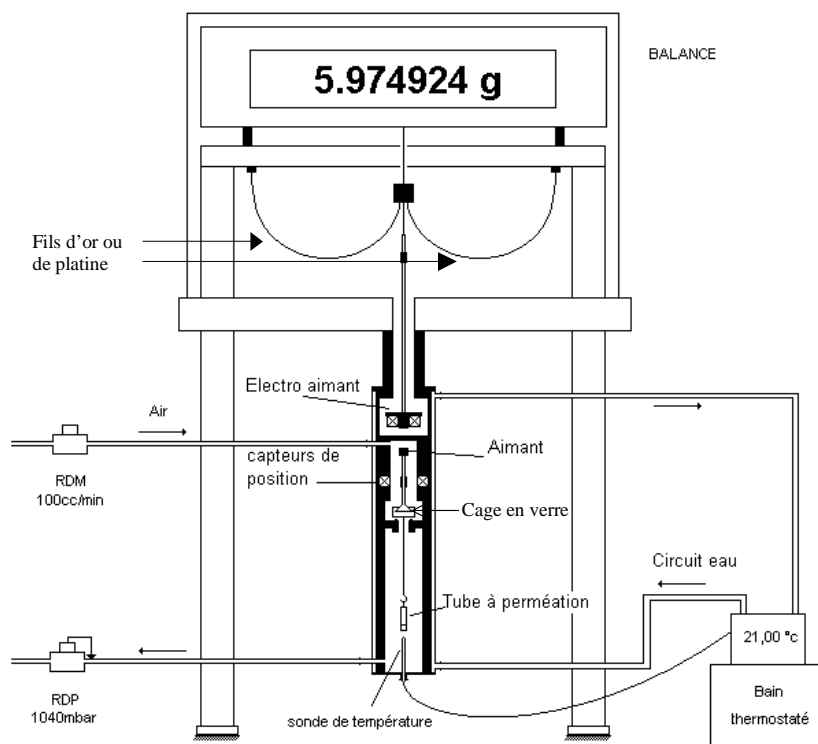


Figure 6 : Schéma descriptif d'une balance à suspension électromagnétique

4.1.1.1. Problèmes survenus avec la balance METTLER

Des travaux d'extension du laboratoire d'étalonnage des mélanges gazeux ont été menés près de l'emplacement de la balance à suspension électromagnétique METTLER. Or, il s'est avéré trop délicat de déplacer la balance pendant les travaux qui ont duré de janvier à mars 2009.

Par conséquent, le tube à perméation NO₂ de cette balance n'a pas pu être utilisé pendant cette période.

4.1.1.2. Problèmes survenus avec la balance SARTORIUS

En avril 2009, il a été constaté un défaut de régulation sur le bain thermostaté associé à la balance à suspension électromagnétique Sartorius.

La température externe affichée était de 11°C pour une consigne de 21°C : la température du tube à perméation NO₂ n'était donc plus régulée correctement.

Il a suffi de réinitialiser le bain et la sonde externe pour que la régulation fonctionne à nouveau correctement.

Deux semaines ont été nécessaires pour que le taux de perméation du tube soit suffisamment stable pour pouvoir être utilisé lors des étalonnages.

4.1.2. Dysfonctionnements de l'analyseur 43CTL (TEI)

En décembre 2008, un problème est survenu sur l'analyseur référencé ANA 0057 utilisé pour l'étalonnage des mélanges gazeux de SO₂ dans l'air. La tension de la lampe UV s'est mise à augmenter jusqu'à devenir trop élevée pour le bon fonctionnement de l'analyseur.

Par expérience, cette dérive peut provenir soit :

- ✓ De la lampe qui est en fin de vie,
- ✓ De l'embase de la lampe,
- ✓ De la carte d'alimentation de la lampe.

La lampe a été changée, mais l'augmentation de la tension s'est poursuivie.

L'analyseur a donc été envoyé au distributeur pour réparation. Le fabricant a constaté les mêmes problèmes sans trouver de solutions au problème rencontré.

L'analyseur a alors été renvoyé à l'usine mère où une usure anormale d'un miroir et d'une lentille a été constatée. Ces deux pièces ont été changées et l'analyseur a été remis en service début juin 2009.

Durant cette période d'immobilisation de l'analyseur ANA 0057, les étalonnages ont été réalisés en utilisant l'analyseur 43C référencé ANA 0064.

4.1.3. Dysfonctionnements du chromatographe en phase gazeuse référencé Chrompack CHR 001

4.1.3.1. Problèmes rencontrés

En mars 2009, le chromatographe en phase gazeuse CHR 001 utilisé pour les étalonnages de BTX est tombé en panne : l'appareil ne détectait plus les composés lors de l'injection d'un mélange gazeux de BTX. Des fuites au niveau de la vanne 4 voies située entre le piège et la pré-colonne ont été détectées : celle-ci a été démontée et la pré-colonne a été changée. Le chromatographe a pu être remis en service rapidement, ce qui n'a pas entraîné de perturbation pour l'étalonnage des mélanges gazeux de BTX des AASQA.

Début mai 2009, le chromatographe en phase gazeuse CHR 001 est de nouveau tombé en panne, les chromatogrammes n'étant constitués que de la ligne de base après injection d'un mélange gazeux à étalonner. Après de nombreuses recherches (recherche de fuites, changement de la pré-colonne, démontage et test des vannes...), un transistor défectueux a été identifié fin juin 2009 sur la carte d'alimentation des vannes du chromatographe : ce composant a été remplacé. La vanne quatre voies qui paraissait très usée et risquait de présenter un défaut d'étanchéité a été également changée.

Suite au remplacement du transistor et de la vanne, des pics ont été à nouveau détectés sur le chromatogramme, mais une perte de sensibilité importante (3 fois environ) et un décalage des temps de rétention ont été constatés comme le montre le chromatogramme ci-après.

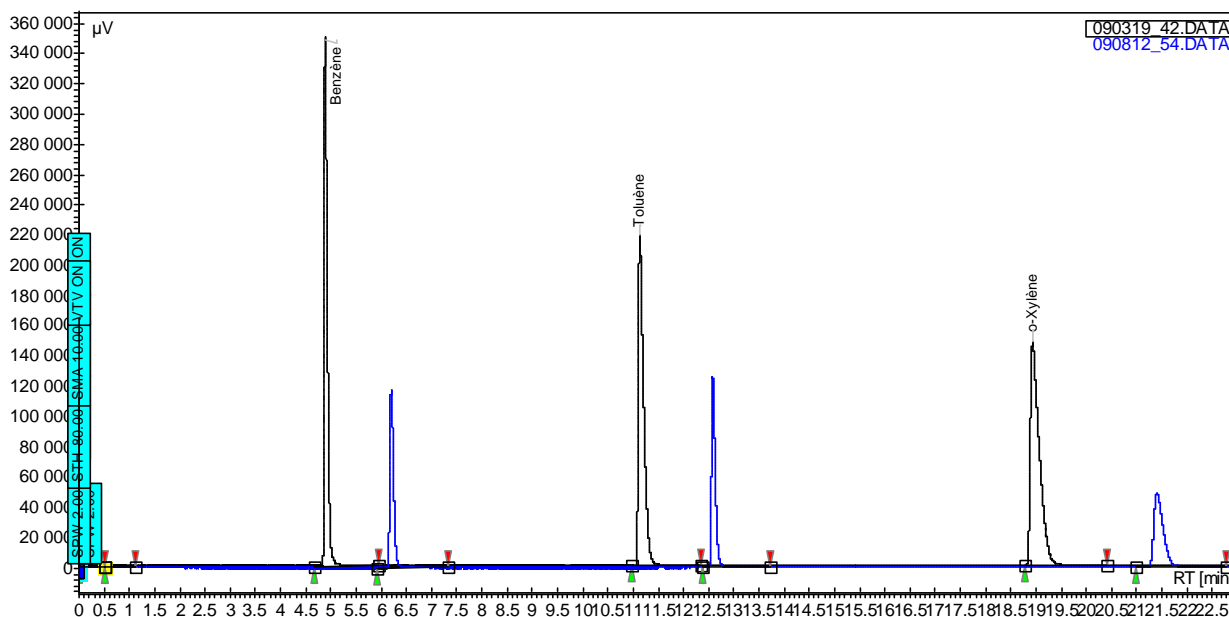


Figure 7 : Comparaison d'un chromatogramme à 20 nmol/mol obtenus avant (en noir) et après la panne (en bleu)

Le détecteur a été nettoyé, la buse changée et le RDM qui régule le débit de prélèvement vérifié, mais ces actions n'ont pas permis de résoudre le problème de la perte de sensibilité. La cause de cette perte de sensibilité est toujours recherchée. Si aucune explication n'est identifiée, des essais de validation de la méthode seront effectués et le chromatographe sera remis en service.

Le chromatographe en phase gazeuse CHR 001 étant en panne, la procédure prévoit que le chromatographe Varian CHR 008 soit utilisé pour réaliser les étalonnages de BTX : or, cet appareil a été modifié depuis la validation de la méthode d'analyse des BTX décrite dans la procédure (changement du gaz vecteur, modification des vannes...). Par conséquent, il convenait de définir une nouvelle méthode d'analyse avec le chromatographe CHR 008 afin de pouvoir l'utiliser pour réaliser des étalonnages de mélanges gazeux de BTX : ceci explique l'arrêt des étalonnages de BTX de début mai à fin juin 2009, pour disposer du temps nécessaire à la validation de la nouvelle méthode.

Cette méthode a été validée en étalonnant un mélange gazeux en bouteille de BTX suivi au LNE depuis 2005 et en étalonnant un matériau de référence gazeux à 10 nmol/mol fourni par le NPL.

4.1.3.2. Etalonnage du mélange gazeux en bouteille (BTX 3418)

Un mélange gazeux en bouteille de BTX dans l'azote référencé sous le numéro 3418 est régulièrement étalonné depuis 2005 par le LNE.

L'étalonnage de ce mélange gazeux a été effectué le 12 juin 2009 afin de s'assurer que les résultats obtenus avec la nouvelle méthode étaient similaires aux résultats précédemment obtenus.

Date	Benzène		Toluène		o-xylène	
	Concentration (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Concentration (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Concentration (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)
09/06/2005	20,24	0,16	19,73	0,17	20,74	0,19
24/11/2005	20,08	0,16	18,83	0,16	19,65	0,21
15/12/2005	20,16	0,15	18,95	0,15	19,59	0,15
20/01/2006	20,07	0,15	18,85	0,15	19,48	0,17
28/06/2006	20,02	0,16	18,82	0,15	19,01	0,16
14/11/2006	20,14	0,16	18,93	0,15	19,16	0,16
15/11/2006	20,07	0,17	18,86	0,16	19,09	0,16
14/12/2006	20,1	0,16	18,88	0,16	18,98	0,2
17/01/2007	20	0,16	18,8	0,15	19,04	0,16
24/05/2007	20,1	0,16	18,91	0,15	19,12	0,16
24/05/2007	20,13	0,17	19,02	0,15	19,24	0,16
10/07/2007	20,16	0,16	18,93	0,15	19,17	0,15
21/11/2007	20,17	0,16	18,91	0,15	19,24	0,15
26/06/2008	20,23	0,16	18,79	0,15	19,13	0,15
26/09/2008	20,19	0,15	18,95	0,15	19,03	0,15
07/01/2009	20,21	0,17	18,93	0,16	19,15	0,19
20/03/2009	20,12	0,15	18,95	0,15	19,08	0,19
12/06/2009	20,31	0,2	18,85	0,17	19,05	0,16

Tableau 6 : Bilan de l'ensemble des étalonnages obtenus pour le mélange gazeux en bouteille de BTX référencé sous le numéro 3418

Au vu des incertitudes élargies (U), les valeurs obtenues le 12 juin avec la nouvelle méthode pour le benzène, le toluène et l'o-xylène ne sont pas significativement différentes de celles obtenues lors du précédent étalonnage.

4.1.3.3. Etalonnage du mélange gazeux de référence du NPL

Le LNE avait récemment reçu un mélange gazeux de référence de BTEX dans l'azote à 10 nmol/mol du NPL.

Il a été décidé d'étalonner ce mélange gazeux en benzène, toluène et o-xylène au moyen de la nouvelle méthode d'analyse afin de valider la justesse de la méthode.

Pour tester si les écarts sont significatifs, un écart normalisé est calculé de la façon suivante :

$$E_n = \left| \frac{C_{NPL} - C_{LNE}}{\sqrt{u^2(C_{NPL}) + u^2(C_{LNE})}} \right|$$

Où $u(C_{LNE})$ est l'incertitude-type associée au résultat d'étalonnage du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{NPL})$ est l'incertitude-type associée à la concentration donnée par le NPL (C_{NPL}).

Si $E_n < 2$, l'écart est considéré comme non significatif.

Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants.

Benzène				(LNE-NPL)/NPL %	E _n
C _{NPL} (nmol/mol)	U _{NPL} (nmol/mol)	C _{LNE} (nmol/mol)	U _{LNE} (nmol/mol)		
9,94	0,20	9,921	0,084	-0,19	0,18

Tableau 7 : Résultat de l'étalonnage en benzène pour le mélange gazeux de référence fourni par le NPL

Toluène				(LNE-NPL)/NPL %	E _n
C _{NPL} (nmol/mol)	U _{NPL} (nmol/mol)	C _{LNE} (nmol/mol)	U _{LNE} (nmol/mol)		
10,04	0,2	10,006	0,094	-0,34	0,31

Tableau 8 : Résultat de l'étalonnage en toluène pour le mélange gazeux de référence fourni par le NPL

o-xylène				(LNE-NPL)/NPL %	E _n
C _{NPL} (nmol/mol)	U _{NPL} (nmol/mol)	C _{LNE} (nmol/mol)	U _{LNE} (nmol/mol)		
10,08	0,20	9,867	0,083	-2,11	1,96

Tableau 9 : Résultat de l'étalonnage en o-xylène pour le mélange gazeux de référence fourni par le NPL

Les résultats du NPL et du LNE ne sont pas significativement différents : par conséquent, la justesse de la nouvelle méthode est validée.

4.1.3.4. Conclusion

Les résultats obtenus pour l'ensemble des essais conduisent à valider la nouvelle méthode d'analyse développée avec le chromatographe en phase gazeuse Varian 3800 référencé CHR 008.

A partir de fin juin 2009, les étalonnages des mélanges gazeux de BTX ayant des concentrations comprises entre 1 nmol/mol et 100 nmol/mol ont été effectués avec cette méthode.

4.1.4. Problème survenu sur la centrale de distribution des gaz

Le laboratoire d'étalonnage est alimenté en air et en azote depuis une centrale de distribution où sont installées quatre bouteilles de 50 L de chaque gaz.

Le lundi 27 avril 2009 au matin, il a été constaté que les quatre bouteilles d'air étaient vides en raison d'une fuite sur une vanne d'un chromatographe survenue durant le week-end.

Cette absence d'air a donc entraîné l'interruption pendant une durée indéterminée du balayage des tubes à perméation qui sont les étalons de référence pour NO₂ et SO₂.

Des comparaisons des concentrations générées par les différents tubes à perméation balayés en air ont été effectuées entre eux.

Les résultats n'ont mis en évidence aucune dérive de la concentration générée par les tubes, ce qui a permis de les remettre en service pour les étalonnages.

4.1.5. Problèmes rencontrés sur l'analyse de l'air de dilution lors des étalonnages de mélanges gazeux de BTX

Lors de l'étalonnage des mélanges gazeux de BTX, l'étalon de référence est généré à partir d'un matériau de référence gazeux (mélange gazeux gravimétrique) ayant une concentration de l'ordre de 2 $\mu\text{mol/mol}$ dilué dans un gaz de dilution air ou azote identique à la matrice du mélange gazeux à étalonner.

Avant chaque étalonnage, une analyse du gaz de dilution air ou azote est effectuée afin de quantifier la concentration en benzène, toluène et o-xylène contenue dans le gaz de dilution. La plupart du temps, les surfaces obtenues pour ces analyses sont négligeables devant les concentrations des étalons générées.

Alors que pour l'azote, aucune évolution n'était détectée, pour l'air en revanche les concentrations obtenues en juillet 2009 étaient bien plus importantes que celles obtenues auparavant.

	Concentration en nmol/mol	
	Azote N60 Pol	Air N57 Pol
Benzène	0,023	0,218
Toluène	0,016	0,614

Tableau 10 : Concentrations en benzène et en toluène obtenues dans l'air et l'azote en juillet 2009

L'air et l'azote proviennent d'une centrale de distribution où sont positionnés des filtres très performants pour pouvoir obtenir la meilleure pureté possible pour les gaz utilisés lors des étalonnages. Les résultats obtenus pour l'azote étant corrects, il n'y avait donc pas de raison de remettre en question le système d'analyse.

Lorsque les gaz étaient injectés en direct c'est à dire sans passer par les filtres, il a été constaté que l'air contenait beaucoup plus de benzène, de toluène et autres impuretés que l'azote.

Le filtre utilisé pour l'air n'était peut-être plus efficace et laissait passer le benzène et le toluène en quantités plus importantes qu'auparavant.

De nouveaux filtres ont donc été commandés et installés en août 2009. Les teneurs en benzène et en toluène dans l'air restaient trop élevées alors que les concentrations étaient correctes dans l'azote.

Mi-août 2009, la méthode d'analyse des BTX a été légèrement modifiée en diminuant la température du back flush du piège de 250°C à 215°C . Les analyses effectuées avec un back flush à 215°C permettaient d'obtenir des surfaces de benzène et de toluène dans l'air zéro du même ordre que dans l'azote comme le montre le graphique ci-après.

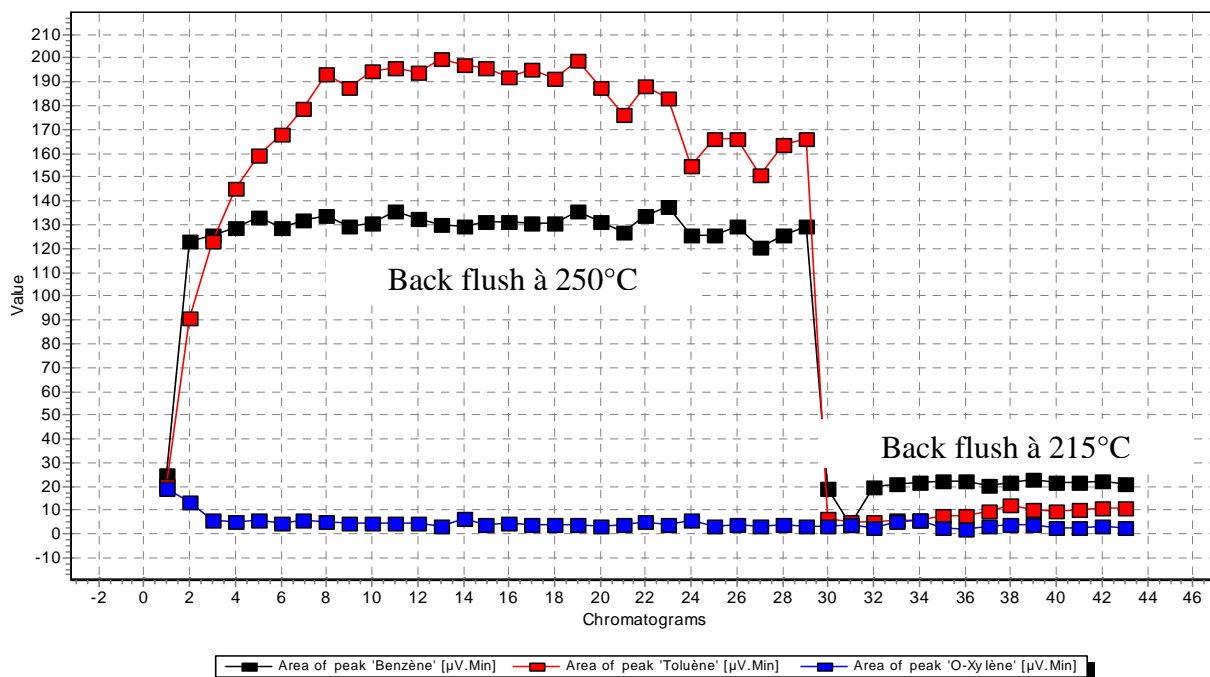


Figure 8 : Comparaison des surfaces de benzène, toluène et o-xylène contenus dans l'air N57 Pol lors des analyses de BTX avec un backflush à 250°C et à 215 °C

La nouvelle méthode avec le back flush à 215 °C a été validée par un nouvel étalonnage du mélange gazeux de BTX en bouteille n°3418 suivie depuis plusieurs années au LNE.

Date	Benzène		Toluène		o-xylène	
	Concentration (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Concentration (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Concentration (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)
20/03/2009	20,12	0,15	18,95	0,15	19,08	0,19
12/06/2009	20,31	0,2	18,85	0,17	19,05	0,16
26/08/2009	20,17	0,19	18,80	0,16	19,34	0,18

Tableau 11 : Résultats de l'étalonnage du mélange gazeux n°3418 après modification de la température du piège pendant le back flush et comparaison aux étalonnages précédents

Les résultats montrent que grâce à la modification de la température du piège pendant le back flush, le problème a pu être résolu.

Les étalonnages de mélanges gazeux de BTX dans l'air ont dû être arrêtés de juillet à fin août 2009 : en revanche, les étalonnages de mélanges gazeux de BTX dans l'azote n'ont pas été interrompus au cours de cette période.

Des questions restent cependant en suspens :

- ✓ Pourquoi constate-t-on une présence de benzène et de toluène plus importante qu'auparavant dans l'air N57 fourni par Air Liquide ?
- ✓ Pourquoi le fait de baisser la température du piège pendant le back flush a-t-il permis de retrouver des surfaces normales ?
- ✓ Pourquoi le phénomène n'a-t-il eu lieu qu'avec l'air et non avec l'azote ?

4.1.6. Problèmes rencontrés sur la filtration de l'air comprimé utilisé pour l'étalonnage des générateurs d'ozone

Les étalonnages des générateurs d'ozone sont réalisés avec l'air comprimé épuré du laboratoire : l'air comprimé du laboratoire est épuré au moyen de cartouches installées en série (déshuileur, silicagel, purafil, charbon actif, drierite et filtre papier).

Depuis 2008, l'analyse d'ozone est effectuée au moyen du photomètre NIST SRP-40 qui pompe l'air contenant l'ozone délivré par le générateur en étalonnage préalablement alimenté avec l'air comprimé épuré du laboratoire.

Le photomètre NIST analyse simultanément l'échantillon contenant l'ozone et un échantillon d'air de référence dans deux cellules indépendantes. La différence d'atténuation lumineuse entre les deux cellules permet de calculer la concentration d'ozone générée à partir de la loi de Beer-Lambert.

Des comparaisons entre l'air comprimé épuré du laboratoire et de l'air sec en bouteille sont réalisées une fois par mois afin de valider le système d'épuration.

Le photomètre NIST SRP-40 étant très sensible à la présence d'humidité, il a été nécessaire de rajouter des filtres à humidité très performants sur les lignes ozone et air de référence alimentant le photomètre.

Or, ces filtres doivent être changés régulièrement, car ils risquent de relarguer de l'humidité en fin de vie ce qui peut créer un léger décalage au point zéro de la concentration d'ozone indiquée. Le LCSQA-LNE a donc décidé d'étudier la possibilité de travailler avec un nouveau système d'épuration de type CO₂/air Dryer fabriqué par la société Domnick Hunter référencé CO2RP140. Ce système de filtration est constitué de filtres en amont et en aval et d'une instrumentation permettant la filtration du CO₂, de l'humidité, des hydrocarbures et des particules.

Le système a été installé en sortie de l'air comprimé et en entrée du photomètre. Une première comparaison entre l'air comprimé épuré et l'air sec en bouteille a été effectuée.

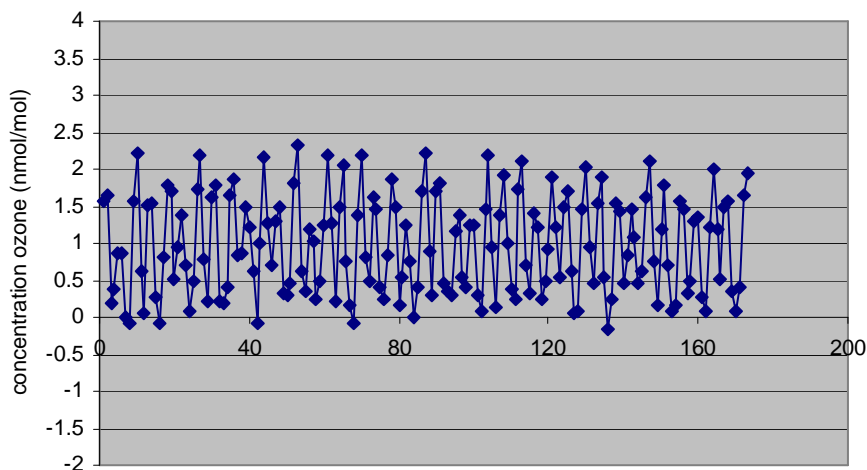


Figure 9 : Concentrations d'ozone obtenues pour l'air comprimé épuré au moyen du CO2RP140 par comparaison à l'air N57 PoI

Des instabilités importantes ont été constatées. La concentration d'ozone obtenue dans l'air épuré était également trop élevée.

Un essai identique a été ensuite effectué avec un système de filtration équivalent CO2RP280 utilisé en permanence pour balayer le détecteur d'un FTIR du laboratoire.

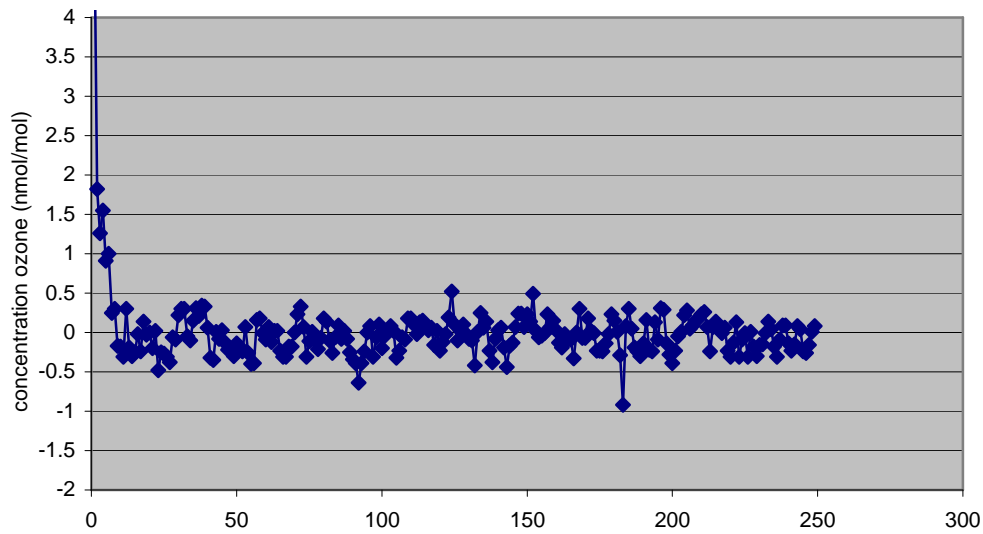


Figure 10 : Concentrations d'ozone obtenues pour l'air comprimé épuré au moyen du CO2RP280 (FTIR) par comparaison à l'air N57 Pol

Avec le système CO2RP280, les mesures de concentrations d'ozone sont très stables et l'air comprimé est correctement épuré : des résultats identiques devraient être obtenus avec le système CO2RP140.

Pour améliorer les résultats obtenus avec le système CO2RP140, il est décidé de rajouter un réservoir tampon de 4 litres entre le filtre et le photomètre. Un té avec une vanne de régulation est ajouté afin d'ajuster le débit total à environ 12 l/min, car c'est à ce débit que les performances du système CO2RP140 sont optimum.

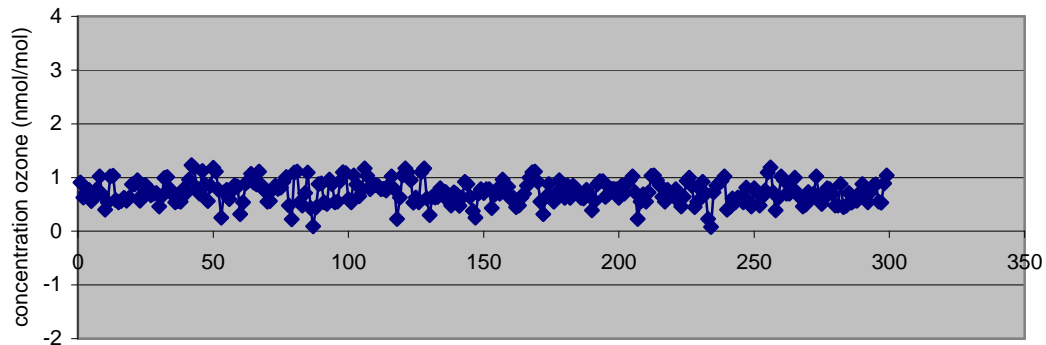


Figure 11 : Concentrations d'ozone obtenues pour l'air comprimé épuré au moyen du CO2RP140 associé à un réservoir tampon par comparaison à l'air N57 Pol

Grâce au réservoir tampon, la stabilité des concentrations d'ozone mesurées est équivalente avec le filtre CO2RP140 à celle obtenu avec le filtre CO2RP280. La concentration d'ozone est légèrement positive, mais reste inférieure à 1 nmol/mol.

Au vu de ces résultats, un essai complet de validation de l'air comprimé épuré est réalisé. Cet essai comprend 3 étapes :

- ✓ Comparaison des indications données par le NIST lorsque l'entrée air de référence est alimentée avec de l'air N57 et lorsque l'entrée échantillon est alimentée avec de l'air comprimé.
- ✓ Comparaison des indications données par le NIST lorsque l'entrée échantillon est alimentée avec de l'air N57 et lorsque l'entrée air de référence est alimentée avec de l'air comprimé.
- ✓ Comparaison des indications données par le NIST lorsque l'air comprimé alimente à la fois l'entrée air de référence et l'entrée échantillon (configuration lors des étalonnages).

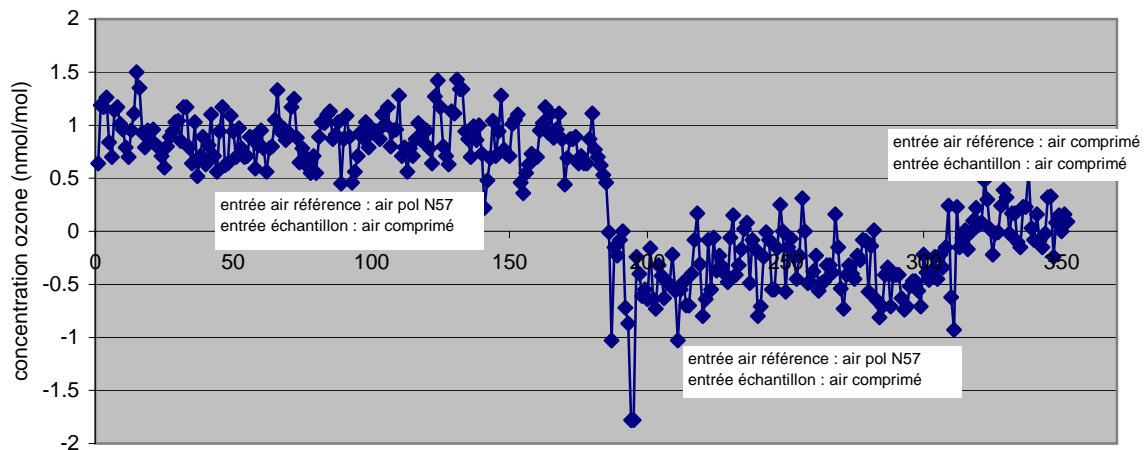


Figure 12 : Concentrations d'ozone obtenues lors de la vérification de l'air zéro alimentant le photomètre NIST

Les résultats montrent que lorsque l'air comprimé alimente les deux entrées (configuration utilisées lors des étalonnages), les concentrations d'ozone sont centrées sur zéro, ce qui témoigne du bon fonctionnement du photomètre.

Lors des comparaisons entre l'air comprimé et l'air sec en bouteille, des résultats opposés sont obtenus ce qui confirme que l'air comprimé est très légèrement moins pur que l'air Pol N57. Néanmoins, les concentrations mesurées restent inférieures aux incertitudes du photomètre à 0 nmol/mol.

L'utilisation du nouveau système d'épuration de l'air comprimé permettrait d'éviter l'installation de filtres individuels sur les lignes air de référence et échantillon et d'éliminer ainsi les risques de relargage et de décalage de zéro des indications du photomètre. De plus, le système de filtration ne nécessite pas de manipulations particulières.

Un premier générateur est utilisé afin de tester la capacité des générateurs à fonctionner avec le nouvel air épuré. Une consigne à 400 nmol/mol est appliquée à un générateur d'ozone alimenté en air comprimé épuré au moyen du nouveau système.

Les concentrations d'ozone obtenues sur quelques minutes après stabilisation sont reportées sur le graphe ci-après.

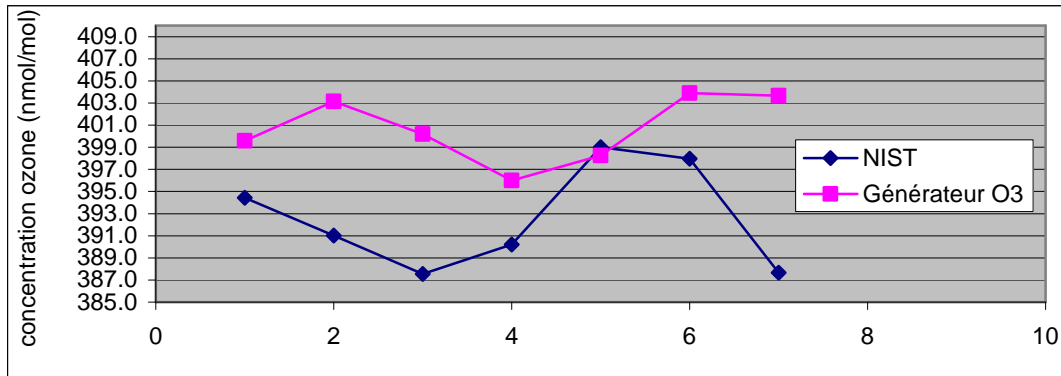


Figure 13 : Concentrations d’ozone obtenues avec un générateur réglé à 400 nmol/mol

Des fortes instabilités de la concentration générée sont constatées. Il est mis en évidence que ces instabilités ont bien pour origine la composition de l’air issu du nouveau système d’épuration. Il est possible qu’en raison de la présence de filtres de type tamis moléculaires au niveau du système d’épuration, la concentration d’oxygène fluctue légèrement au cours du temps. Les générateurs utilisent cet oxygène pour fabriquer l’ozone donc si la concentration d’oxygène fluctue, la concentration d’ozone va s’avérer instable.

Il semble donc impossible de générer des concentrations stables d’ozone à partir de l’air filtré par le nouveau système d’épuration de type CO2RP140.

Le LCSQA-LNE continuera ses recherches pour remplacer le système de filtration actuel qui est coûteux et qui exige de nombreuses manipulations.

4.2. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DU TRANSPORT DES ETALONS DE TRANSFERT 1→2

4.2.1. Etalon de transfert 1→2 de l’ASPA

Le raccordement des étalons de l’ASPA prévu semaine 36 a été décalé d’une semaine en raison des délais de livraison trop longs du transporteur. Les étalons partis de l’ASPA le vendredi 28 août 2009 n’ont été livrés que le vendredi 4 septembre soit une semaine après leur départ au lieu de deux jours habituellement.

4.2.2. Etalon de transfert 1→2 d’APL

Suite au raccordement de juin 2009, les étalons d’Air Pays de la Loire expédiés le jeudi 18 juin n’ont été réceptionnés que le mercredi 24 juin sur le site d’Air Pays de la Loire soit un délai d’une semaine au lieu de deux jours habituellement.

4.2.3. Comparaison avec les AASQA

4.2.3.1. Comparaison NO, CO et SO₂

Les comparaisons organisées par le LNE dans le cadre du contrôle qualité de la chaîne d’étalonnage se déroulent en 3 campagnes d’envoi de bouteilles aux AASQA.

Lors de l’envoi de la 2^{ème} campagne, une bouteille contenant un mélange gazeux de NO dans l’azote à 200 nmol/mol est arrivée vide au réseau de mesure AIRLOR. Une

nouvelle bouteille a été envoyée trois semaines plus tard afin que le réseau de mesure AIRLOR puisse participer à la comparaison NO.

4.2.3.2. Comparaison O₃

Une comparaison dans le cadre du contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage pour le polluant Ozone est organisée en faisant circuler un générateur portable de type Ansyco. Un étalonnage de ce générateur est effectué au LNE entre chaque envoi aux AASQA.

Lors du retour du générateur après avoir été envoyé au réseau de mesure LIMAIR en juin 2009, un raccord d'entrée du filtre à charbon actif équipant le générateur était cassé, ce qui a occasionné une fuite. Le générateur a été rapidement réparé au LNE et envoyé au réseau participant suivant.

Par contre, à son retour du réseau de mesure ORAMIP en septembre 2009, le générateur était en panne, à priori à cause d'un problème sur l'alimentation +15V. L'appareil a été envoyé rapidement au constructeur qui a procédé à la réparation. La comparaison ozone avec les AASQA a pu reprendre, mais le planning a dû être décalé d'un mois.

4.3. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DES RACCORDEMENTS

4.3.1. Raccordement en NO de l'ASPA en mars 2009

Le mélange gazeux de la bouteille NO/N₂ n°6365 de l'ASPA a été étalonné le 2 mars 2009 dans le cadre des raccordements trimestriels.

L'ASPA mettant en doute les résultats fournis, le mélange gazeux a de nouveau été étalonné le 20 mars 2009.

Les résultats obtenus sont donnés ci-après.

Date	Concentration en NO déterminée par le LCSQA-LNE (nmol/mol)
02/03/2009	199,3 ± 1,9
20/03/2009	199,7 ± 1,9

Tableau 12 : Résultats des étalonnages de l'étalon de transfert 1→2 de NO de l'ASPA en mars 2009 (Bouteille n°6365)

Les 2 essais effectués montrent que les résultats des deux étalonnages sont cohérents entre eux.

4.3.2. Raccordement en ozone d'AIRFOBEP (été 2009)

En 2009, le réseau de mesure AIRFOBEP a défini de nouvelles concentrations pour le raccordement de son générateur d'ozone.

Lors du raccordement de juillet 2009, le générateur d'ozone est tombé en panne au LNE. Il a été envoyé directement chez le fabricant pour réparation, puis étalonné à son retour au LNE le 19 août 2009. Lors de cet étalonnage, le LNE n'a pas respecté les nouvelles consignes de concentration données par AIRFOBEP. De plus, AIRFOBEP a émis un doute sur les résultats de l'étalonnage réalisé par le LNE.

Le générateur a donc de nouveau été étalonné le 11/09/2009. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-après.

Etalonnage du 19/08/2009 (nmol/mol)		Etalonnage du 11/09/2009 (nmol/mol)	
Consigne (nmol/mol)	Concentration d'ozone (nmol/mol)	Consigne (nmol/mol)	Concentration d'ozone (nmol/mol)
0	0,83 ± 0,69	0	-0,94 ± 0,67
25	24,93 ± 0,88	25	23,07 ± 0,80
50	49,3 ± 1,3	100	95,8 ± 2,2
100	98,2 ± 2,2	150	144,3 ± 3,3
150	146,5 ± 3,3	200	192,9 ± 4,3
200	195,1 ± 4,4	225	216,9 ± 4,8
300	292,6 ± 6,5	240	231,5 ± 5,2
400	390,4 ± 8,6	300	289,7 ± 6,4

Tableau 13 : Résultats des étalonnages de l'étalon de transfert 1→2 d'ozone d'AIRFOBEP en août/septembre 2009

Un léger écart est effectivement constaté entre les deux étalonnages. Néanmoins, au vu des incertitudes, cet écart n'est pas significatif pour les concentrations supérieures à 50 nmol/mol.

5. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES

5.1. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

Une base de données de gestion des mélanges gazeux et un logiciel d'étalonnage en automatique ont été développés en 2007 et 2008 pour les composés NO/NOx et CO afin de limiter les sources d'erreurs lors du transfert des données et d'améliorer la qualité lors du rendu des données d'étalonnage.

Le déroulement d'un étalonnage en automatique est le suivant :

- ✓ Création d'un fichier Excel de l'étalonnage en ouvrant un fond validé et verrouillé à partir du logiciel d'édition de rapport Editrapp.
- ✓ Récupération des données utiles et accès à l'historique du mélange gazeux étalonné à partir de la base de données.
- ✓ Réalisation de l'étalonnage en automatique grâce au logiciel d'étalonnage : le fond Excel est rempli et la base de données complétée.
- ✓ Edition du certificat d'étalonnage au moyen du logiciel Editrapp qui récupère les données du fichier Excel de l'étalonnage.

Le logiciel est maintenant utilisé en routine pour les étalonnages CO et NO/NOx : plus aucune saisie manuelle n'est réalisée lors de l'étalonnage de ces composés.

En 2008, un cahier des charges a été rédigé et soumis au service informatique du LNE afin d'étendre l'automatisation des étalonnages au polluant SO₂.

5.2. TRAVAUX REALISES EN 2009

En mai 2009, l'équipe réalisant les étalonnages des mélanges gazeux et les informaticiens se sont rencontrés afin de définir les actions à mettre en place pour le développement du logiciel.

Le développement de l'automatisation pour le polluant SO₂ implique :

- ✓ Le développement de la gestion des tubes à perméation dans la base de données utilisée pour les mélanges gazeux en bouteille.
- ✓ Le développement du logiciel de pilotage du banc d'étalonnage utilisé pour le SO₂ qui est différent de celui des polluants NO/NOx et CO.
- ✓ Le développement d'un nouveau fond de rapport sous Editrapp et d'un fond de feuille de calcul sous Excel.

5.2.1. Développement du module de gestion des tubes à perméation dans la base de données

Les étalons du LCSQA-LNE utilisés pour les étalonnages SO₂ sont des tubes à perméation. Ces tubes sont pesés tous les mois afin de déterminer leur débit de perméation. Ces informations doivent être actualisées chaque mois dans la base de données. Le logiciel d'étalonnage doit faire le lien avec la base de données et utiliser le dernier débit de perméation stable pour calculer et ajuster automatiquement le débit de dilution afin de générer la concentration étalon de SO₂.

Le module de gestion des tubes à perméation a été développé au cours de l'année 2009 et est déjà opérationnel. Une fenêtre correspondant à l'historique d'un tube à perméation utilisé comme étalon pour les étalonnages est représentée sur la figure ci-après.

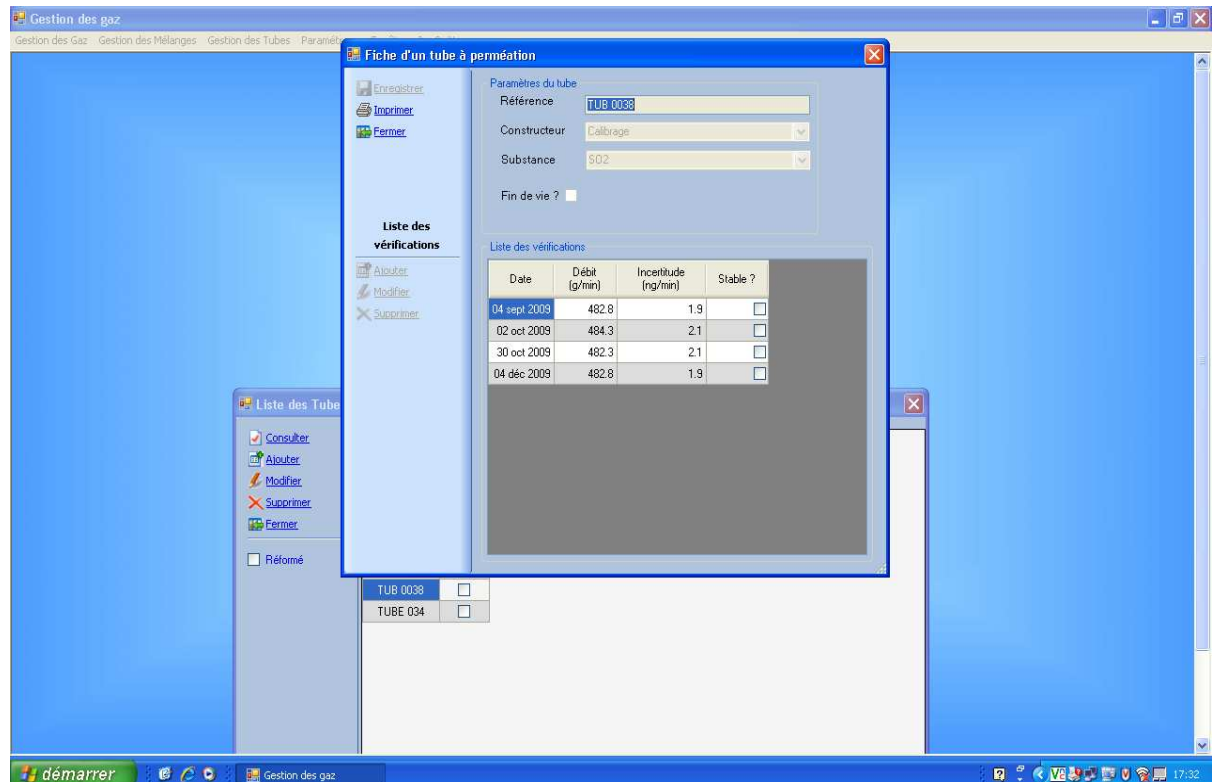


Figure 14 : Historique du tube à perméation référencé TUB0038 issu de la base de données

5.2.2. Développement du logiciel d'étalonnage de mélanges gazeux de SO₂

Un cahier des charges a été rédigé par l'équipe réalisant les étalonnages et a été soumis aux informaticiens.

Une réunion a eu lieu en mai 2009 avec le service informatique pour expliquer le cahier des charges fourni.

A ce jour, l'état d'avancement des différentes parties du logiciel est le suivant :

- ✓ Développement de l'interfaçage avec la base de données pour la lecture des données : terminée.
- ✓ Développement de l'interface Homme - Machine : terminé.
- ✓ Développement de la partie dialogue avec les systèmes d'acquisition du débit MOLBLOC/MOLBLOX et RDM par GPIB : en cours.
- ✓ Développement de la partie dialogue avec l'analyseur 43C de SO₂ par RS232 : en cours.
- ✓ Développement de l'enregistrement des mesures et affichage dans l'Interface homme-machine : à faire.
- ✓ Développement de l'interfaçage avec la base de données pour l'écriture des résultats : en cours.
- ✓ Développement de l'enregistrement des résultats dans la feuille EXCEL : à faire.

La livraison du logiciel est prévue avant la fin du premier semestre 2010.

5.3. CONCLUSION

Après quelques semaines nécessaires à la validation et à d'éventuelles modifications, le logiciel d'étalonnage de mélanges gazeux de SO₂ devrait être opérationnel pour septembre 2010. Les procédures d'étalonnage seront modifiées et de nouveaux fonds validés avant la mise en service en routine du logiciel.

Ainsi, les étalonnages des mélanges gazeux de NO/NO_x, CO et SO₂ seront réalisés en automatique évitant ainsi les risques d'erreurs inhérents aux saisies manuelles.

6. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EFFECTUE EN 2009

6.1. INTRODUCTION

Les objectifs de la mise à disposition par le LCSQA-EMD de moyens d'intercomparaison de mesure de particules en suspension dans l'air ambiant sont les suivants:

- ✓ Fournir aux réseaux de mesure de la qualité de l'air un moyen de contrôle raccordé à une chaîne d'étalonnage, leur permettant de vérifier, si possible directement sur le site, l'étalonnage de leurs microbalances à variation de fréquence,
- ✓ Vérifier les caractéristiques métrologiques suivantes (justesse de l'étalonnage, linéarité et débit de prélèvement de l'appareil) par le biais d'une procédure commune et, donc, de permettre une intercomparaison de l'ensemble des résultats de mesures au niveau national (les éventuels problèmes liés aux caractéristiques des sites de prélèvements ne sont pas pris en compte dans cette étude).

Pour mémoire, fin 2009, le parc de microbalances TEOM (tous postes d'utilisation confondus) se répartissait de la manière suivante :

- 471 TEOM (dont 54 en PM_{2.5})
- 177 TEOM-FDMS (dont 42 en PM_{2.5}).

461 appareils sont en station de mesure fixe.

6.2. MOYENS MIS EN OEUVRE

Dans le domaine de la mesure des particules en suspension, le LCSQA-EMD effectue depuis la fin de l'année 2000 une mise à disposition de moyens d'intercomparaison pour les microbalances TEOM.

L'objectif principal est de contrôler sur site, avec un matériel adéquat, le débit de prélèvement, l'étalonnage correct ou la linéarité des TEOM.

La chaîne d'intercomparaison est décrite dans le tableau 14.

Raccordement à la référence nationale par l'intermédiaire d'un laboratoire accrédité (agrément n°2.47)	
Etalon de Transfert et Etalon de référence de l'EMD	Série de 8 masses raccordées 2 fois par an Entre 10 et 500 mg
	Balance dédiée Marque METTLER TOLEDO type UMT2
Dispositif de transfert entre l'EMD et les AASQA	<u>Contrôle de la constante d'étalonnage :</u> "filtre" de masse connue et raccordée à chaque passage en réseau $M_{\text{filtre}} \approx 100 \text{ mg}$
	<u>Contrôle de la linéarité de microbalance :</u> Série de 3 "filtres" de masse connue et raccordés à chaque passage en AASQA $M_{\text{filtre}} \approx 95 \text{ à } 105 \text{ mg}$

Tableau 14 : Chaîne d'intercomparaison pour le contrôle de la microbalance R&P TEOM

Une procédure spécifique d'utilisation de la cale étalon pour le contrôle de l'étalonnage, de contrôle des débits de la microbalance ou de la vérification de la linéarité de l'appareil est fournie avec le matériel de mise en œuvre aux réseaux de surveillance.

Chaque cale étalon est accompagnée d'un certificat d'étalonnage.

Concernant le contrôle de débit, l'AASQA utilise ses propres moyens de mesure de débit (ex : débitmètre volumique à piston marque BIOS type DRYCAL ou par dépression marque Streamline type Pro Multical System).

Le principe général de la comparaison est le suivant :

1. Détermination de la masse m_0 de la cale étalon pour TEOM au laboratoire de l'EMD.
2. Transmission de la cale étalon à l'AASQA avec communication de la masse m_0 correspondante.
3. Utilisation par l'AASQA sur ses appareils (détermination de la constante de réglage K_0).

4. Calcul de l'écart relatif $\frac{K_{0\text{ station}} - K_{0\text{ calcul}}}{K_{0\text{ station}}} \times 100$ entre les constantes $K_{0\text{ station}}$ effectivement utilisée dans l'appareil et $K_{0\text{ calcul}}$ calculée lors de l'utilisation de la cale de l'EMD.
5. Au retour au laboratoire de l'EMD, vérification de la masse m_0 de la cale étalon pour TEOM pour confirmation de la valeur communiquée à l'AASQA (tout écart jugé anormal invalide les manipulations).
6. Concernant le débit, l'écart relatif $\frac{D_0 - D_{\text{mesure}}}{D_0} \times 100$ entre la consigne D_0 de fonctionnement correct ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et le débit D_{mesure} effectivement mesuré par le réseau (avec ses propres moyens de contrôle) est calculé.
7. Concernant la linéarité, 3 cales étalons sont fournies. L'objectif est de mesurer la masse de chaque cale à l'aide de la microbalance configurée spécifiquement à cet usage (lecture directe de la masse de la cale). Le zéro « vivant » de l'appareil est relevé entre les mesures sur cale.
8. Sur la base des résultats des 3 cales et du zéro « vivant », les paramètres de la droite de régression linéaire « Masse mesurée = f(Masse réelle) » sont calculés (coefficient de détermination, pente et ordonnée à l'origine).

6.3. RESULTATS

Suite aux courriers de proposition de mise à disposition des cales étalons transmis aux AASQA à la fin de l'année 2008 et en cours d'année 2009, les AASQA désirant recevoir une cale étalon ou un ensemble de vérification de linéarité précisent leurs souhaits quant à la date de mise à disposition du matériel.

Le planning de mise à disposition en figure 15 représente l'ensemble des mises à disposition effectuées pour l'année 2009.

Compte tenu de l'ampleur des manipulations (notamment pour les TEOM-FDMS) et de l'historique satisfaisant sur les années précédentes, certaines AASQA optimisent la fréquence de contrôle et décalent leur demande de mise à disposition à l'année suivante. Dans certains cas, les résultats sont envoyés séparément du matériel mis à disposition.

Certains résultats n'ont pas encore été envoyés (6 AASQA).

JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
31/12/2008				1er mai	L.Pentecôte						
Jour de l'An			14			21		28	40		48
	6	10		Atmo NPoDC	23		32			Lig'Air	
			15	08-mai		26		37	Air pays de Loire		50
	7	11	Pâques Lundi Pâques	Zone Carlobase	24		33			46 11-nov	
Atmo LN			16			14-jui			42		
	8	12		Atm Normand & Atmo PC	25	29		Atmo FC		47	51
4			Atmo FC & Atmo NPoDC	Ascension			34				
					26	30		Szal'Air	AAPS		52
	9	13		Airtocep			35			48	Noel
5			18			31		ASP-A	44		53
		14			27						


 jours de fermeture

Figure 15 : Planning des mises à disposition de cales étalons pour 2009

6.3.1 Vérification du débit de prélèvement

S'agissant du contrôle des débits de la microbalance, le tableau 15 résume les résultats obtenus. La vérification du débit peut se faire de plusieurs façons mais peut présenter des difficultés techniques (mesure en tête de ligne nécessitant un accès sur toit de station parfois délicat, mesure en façade arrière de microbalance nécessitant un démontage parfois peu aisé en station à espace réduit, contrôle de chaque voie du FDMS). Pour l'année 2009, 4 AASQA ont effectivement contrôlé le débit des microbalances selon l'une des 2 procédures conseillées par le LCSQA-EMD.

Le tableau 15 et la figure 16 résument les résultats obtenus à ce jour (impliquant 4 AASQA pour un total de 34 appareils (dont 9 FDMS), soit environ 7% du parc de microbalances actuellement en station de mesure fixe).

Tableau 15 : Résultats (au 10/11/09) des contrôles du débit principal des microbalances TEOM

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
MADININAIR	7 (dont 2 FDMS)	2,66	0,40	6,2	-1
AIRFOBEP	1	0	ND	0	0
AIR NORMAND	10 (dont 3 FDMS)	1,66	0,20	-3,4	3,2
ASPA	16 (dont 4 FDMS)	1,27	0,50	3,8	-2,2

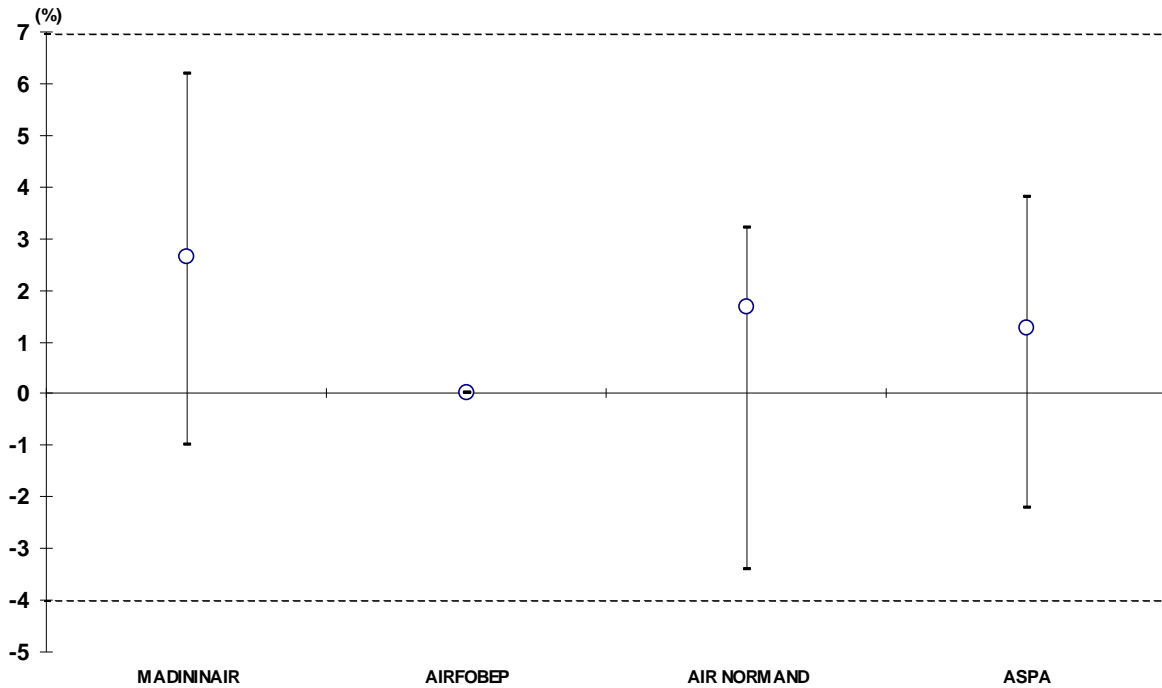


Figure 16 : Evolution de l'écart moyen et des extréma constatés en AASQA (vérification du débit de prélèvement du TEOM)

Ces résultats montrent le respect du réglage du débit sur les analyseurs contrôlés sur site, que ce soit un TEOM classique ou un FDMS. Rappelons que le débit doit être fixé à $16,67 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour assurer la coupure à $10 \mu\text{m}$ par la tête de prélèvement et que le contrôle de ce paramètre n'est pas aisé selon la configuration de la station, en particulier pour le TEOM-FDMS. La moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0 et 2,66% (soit une moyenne \pm écart-type de $1,40 \pm 1,10\%$), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est comprise entre -4% et +7%.

6.3.2 Vérification de la constante d'étalonnage de microbalance

Les résultats obtenus en 2009 sont satisfaisants : la moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0,47 et 1,74% (soit une moyenne \pm écart-type de $1,05 \pm 0,38\%$), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre + 2,55 et - 3,91%. 85 appareils (dont 14 FDMS) de 8 AASQA ont été contrôlés (soit environ 18 % du parc de microbalances actuellement en station de mesure fixe).

Le tableau 16 et la figure 17 résument les résultats obtenus.

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
ATMO Lorraine Nord	6 (dont 2 FDMS)	0,91	0,70	1,7	-1,85
ATMO Franche Comté	3	0,47	0,56	-0,02	-1,1
ATMO Nord Pas de Calais 1	23 (dont 6 FDMS)	1,74	1,00	2,55	-3,82
ATMO Nord Pas de Calais 2	20 (dont 3 FDMS)	1,36	1,07	1,4	-3,91
MADININAIR	5	0,72	0,39	1,03	-0,94
AIRFOBEP	1	1,10	ND	-1,1	-1,1
AIR NORMAND	10 (dont 3 FDMS)	0,91	0,85	2,42	-0,73
ATMO POITOU-CHARENTES	1	0,89	ND	0,89	0,89
ASPA	16 (dont 4 FDMS)	1,32	0,57	2,32	-1,76

Tableau 16 : Résultats (au 10/11/09) des mises à disposition aux AASQA de cales étalons TEOM (contrôle de la constante d'étalonnage)

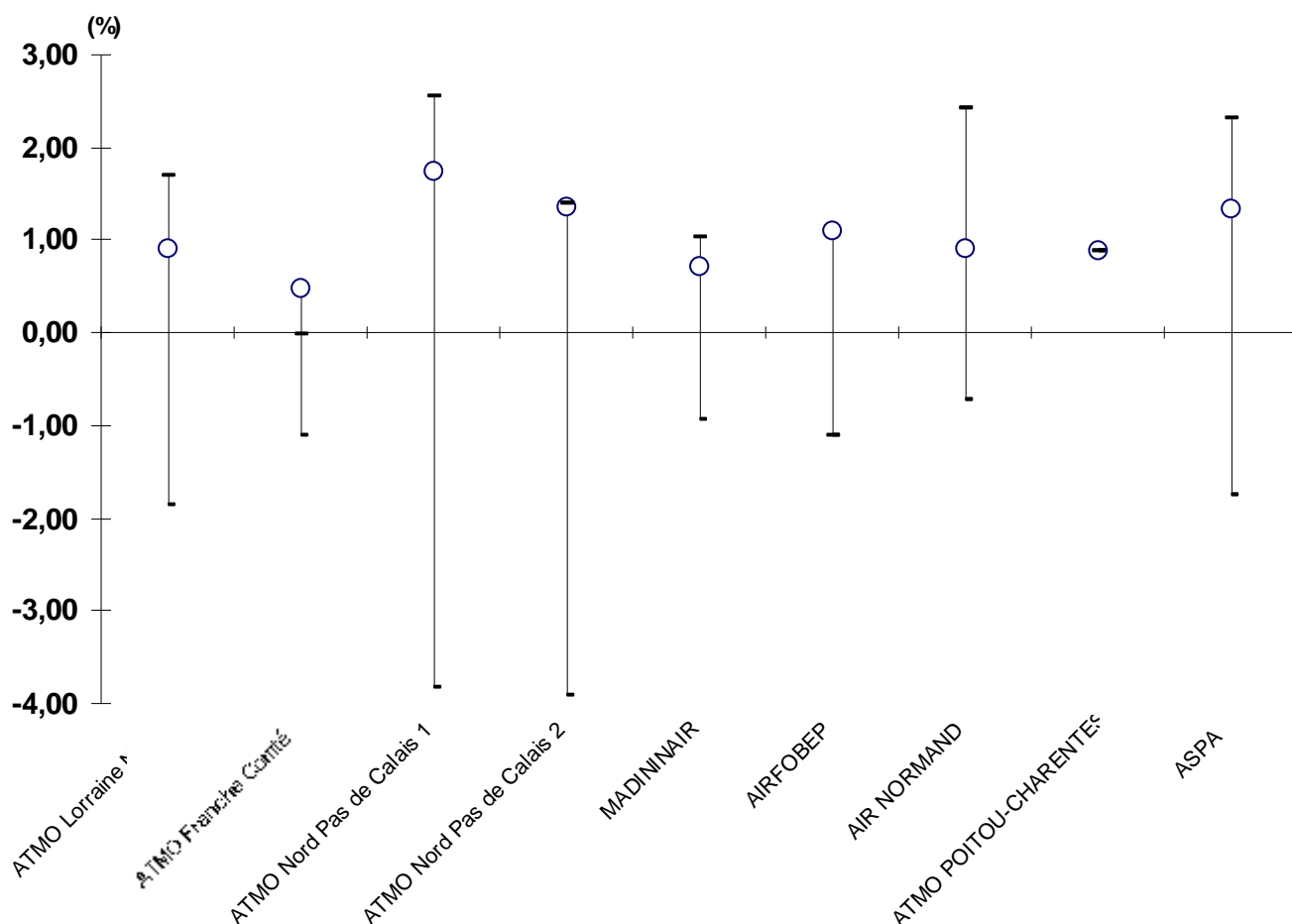


Figure 17 : Evolution de la moyenne de la valeur absolue de l'écart et des extréma constatés en AASQA (vérification de la constante d'étalonnage de microbalance)

6.3.3 Vérification de la linéarité de microbalance

L'objectif de ce contrôle est de vérifier la caractéristique de linéarité sur site et sur une plage de masse correspondant à une masse accumulée de particules sur un filtre de collecte de microbalance de 10 mg. Pour vérifier cette caractéristique, dans le cas du TEOM classique, la microbalance est configurée dans un mode de fonctionnement spécifique, permettant de changer l'appareil en une balance classique. Dans ce cas, il est possible de lire directement la masse d'un filtre vierge et de la comparer à la masse affichée sur le certificat d'étalonnage du filtre fourni. Pour le FDMS, aucune modification n'est apportée, la valeur des fréquences relevées permet de recalculer la masse de la cale et de la comparer avec la valeur certifiée. Pour des raisons pratiques, le nombre de points de vérification de la linéarité a été fixé à 4 (3 points d'échelle et le zéro).

Un calcul de régression linéaire est ensuite effectué et les paramètres de la droite de régression sont comparés à des spécifications. Ces spécifications ont été arbitrairement fixées à partir des résultats obtenus par le LCSQA-EMD lors de la mise au point en laboratoire de la procédure de vérification de la linéarité et sur la base de spécifications utilisées dans la norme EN 12341 (1999). Ces spécifications sont rappelées dans le tableau 17.

Critères statistiques LCSQA-EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]	
Coefficient de régression	$R^2 \geq 0,98$
Ordonnée à l'origine de la droite de régression	$- 500^{(*)} \leq \text{Ordonnée à l'origine} \leq + 50$
Pente de la droite de régression	$0,98 \leq \text{pente} \leq 1,02$

Tableau 17 : Spécifications sur les paramètres statistiques issus du contrôle de linéarité sur site de TEOM & TEOM-FDMS

(*) : La valeur de 500 µg correspond à environ 0,5% de la moyenne des masses des 3 filtres étalon constituant le kit de vérification de linéarité fourni à l'AASQA.

Les résultats montrent l'excellent comportement de la microbalance, que ce soit en configuration classique qu'avec le module FDMS : le coefficient de régression R^2 varie de 0,9998 à 1, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression varient respectivement de 0,979 à 1,007 et de - 173 à + 30.

Dans tous les cas, les spécifications sur la linéarité fixées par le LCSQA-EMD ont été respectées. 9 AASQA ont contrôlé sur site 37 appareils (dont 6 FDMS) sur ce paramètre (soit environ 8 % du parc d'analyseurs actuellement en station de mesure).

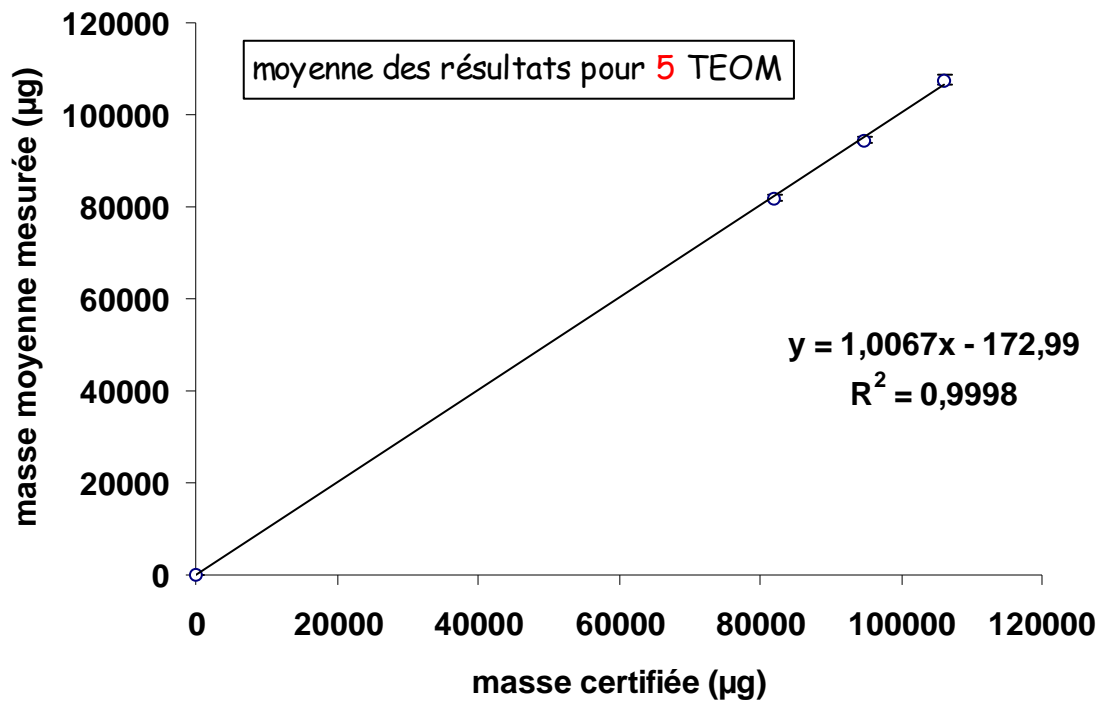


Figure 18 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA MADININAIR

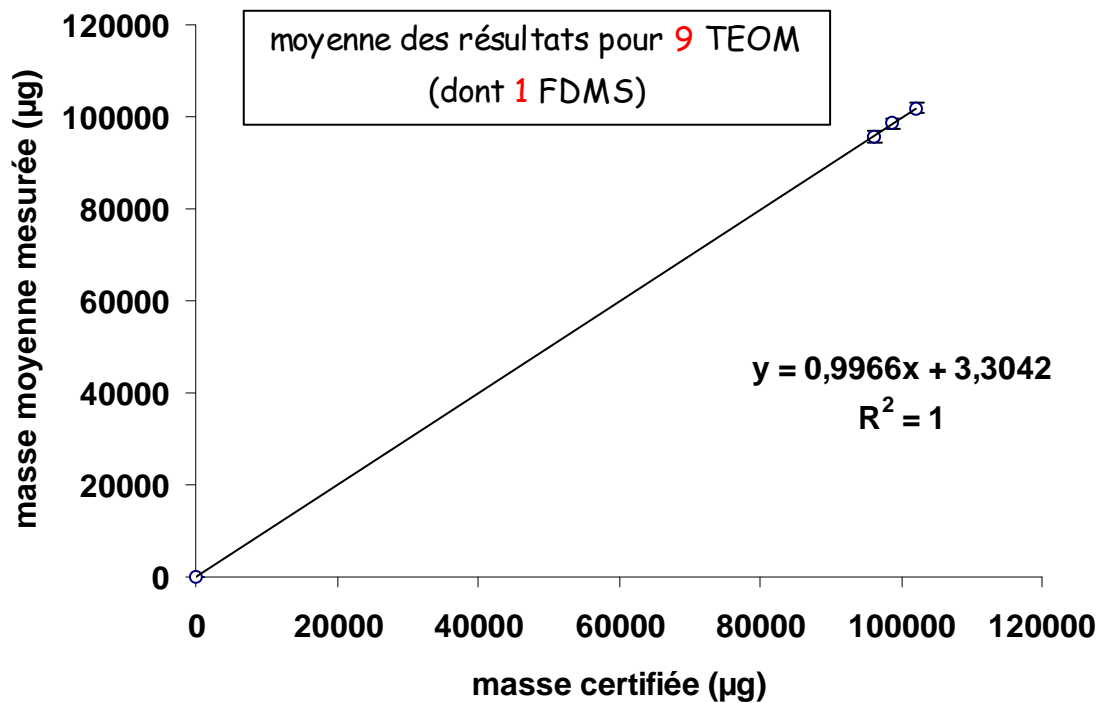


Figure 19 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Air Normand

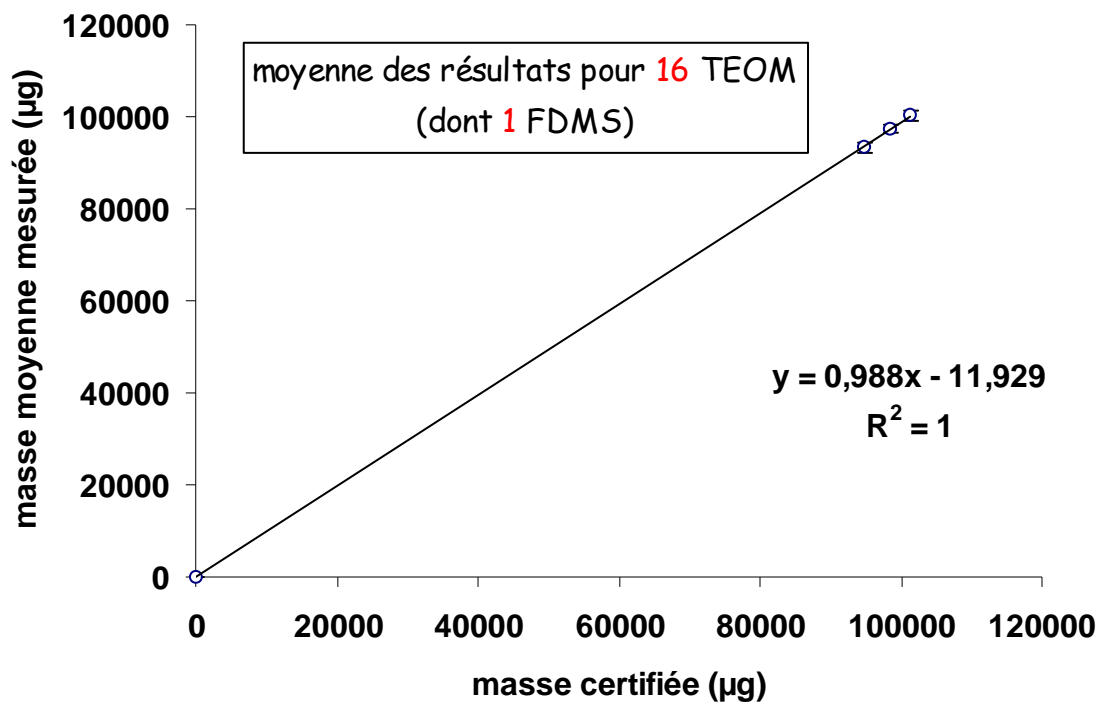


Figure 20 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ASPA

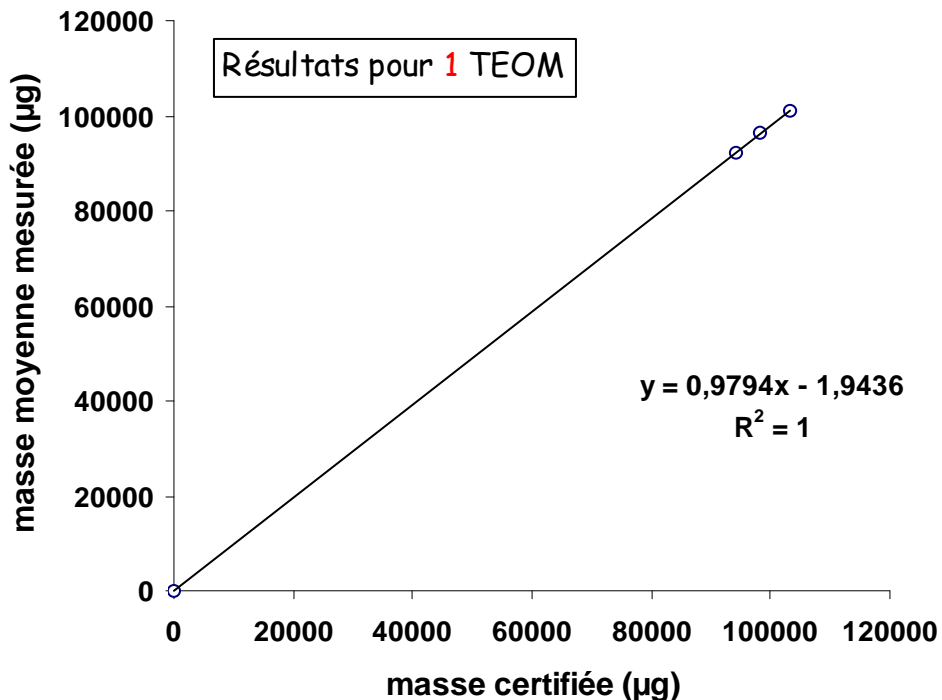


Figure 21 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA AIRFOBEP

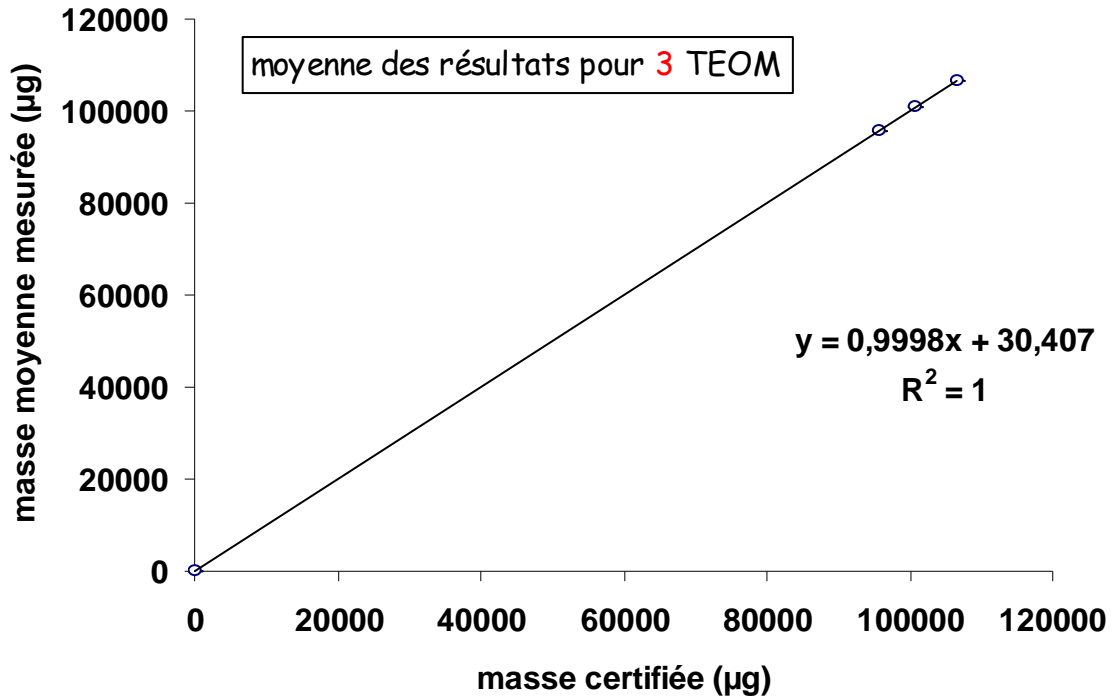


Figure 22 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ATMO Franche Comté

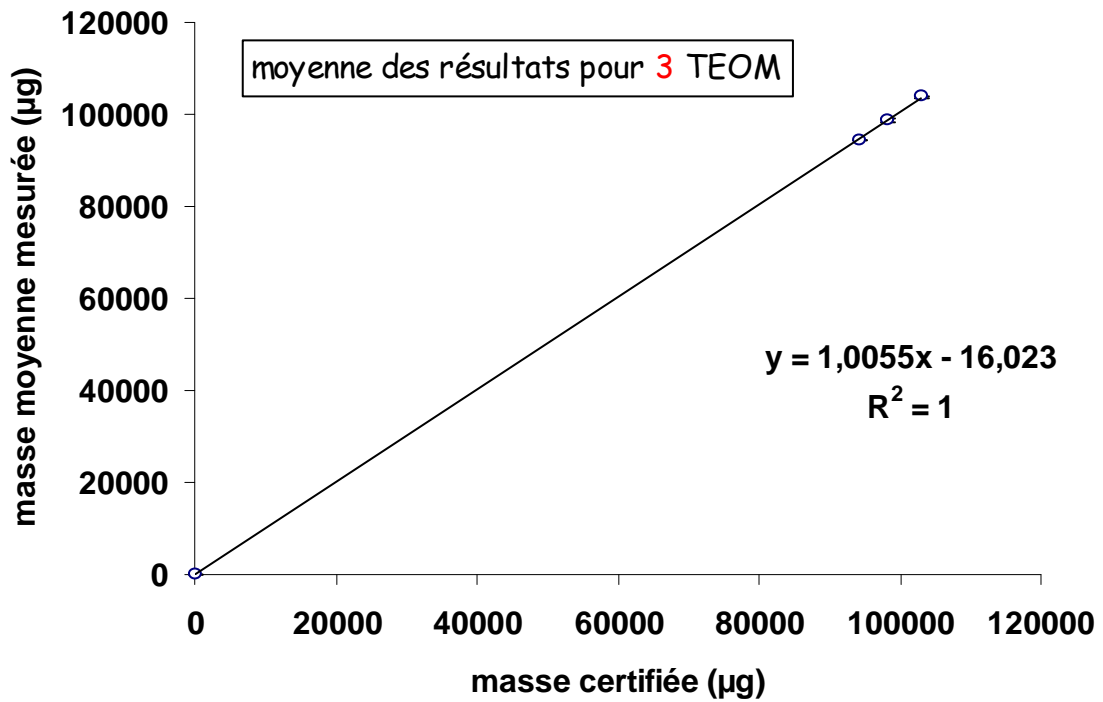


Figure 23 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ATMO Poitou-Charentes

6.3.4 Contrôle de cales étalons pour jauges radiométriques MP101M

En 2009, l'AASQA Atmo Franche Comté a demandé au LCSQA-EMD de vérifier ses cales étalons utilisées sur ses jauges radiométriques MP101M de marque Environnement SA. Ces cales étalons consistent en une feuille en polymère (de type Mylar) montée sur un support adapté, permettant d'avoir un point de calage et de contrôle exprimé en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour les cales étalons de MP101M, la valeur usuelle est de l'ordre de $800 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. La surface de lecture du compteur Geiger-Müller étant connue (de l'ordre de 2 cm^2), la connaissance du débit et du temps de prélèvement permet l'expression des résultats en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans les conditions souhaitées. Il convient de noter que le point de calage des jauges correspond à une concentration de l'ordre de $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un prélèvement journalier.

Le mode opératoire est basé sur la détermination de la masse surfacique de la cale à l'aide de la jauge radiométrique du LCSQA-EMD (marque Environnement SA, modèle MP101M, n° de série 1185), étalonnée au préalable à l'aide d'une cale de référence (annoncée à $821 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) et vérifiée après utilisation avec une autre cale de référence (annoncée à $868 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$).

L'incertitude sur le résultat a été estimée en tenant compte des principales composantes d'incertitude (cale étalon de référence, caractéristiques métrologiques de l'instrument de mesure...)

2 cales étalons ont été contrôlées. Le tableau 18 résume les résultats obtenus.

Date du contrôle	Valeur annoncée pour la cale ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Résultat du contrôle ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Ecart par rapport à la valeur annoncée
18/09/09	805	816	+ 11 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (+1,4 %)
29/10/09	807	783	- 24 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (- 3 %)

Tableau 18 : Résultats des vérifications des cales étalons d'Atmo Franche-Comté

Les faibles écarts constatés montrent la stabilité de ces moyens d'étalonnage et de contrôle. En complément de ces vérifications par le LCSQA-EMD, il est prévu dès l'année prochaine une mise à disposition de cales étalons permettant le contrôle sur site de l'étalonnage de jauges ainsi que leur linéarité par l'utilisateur.

6.4. CONCLUSION

En conclusion, la mise à disposition des cales étalons pour vérification du bon réglage des microbalances TEOM sur site met en évidence l'étalonnage correct de l'ensemble des appareils contrôlés ainsi que le bon ajustage du débit de prélèvement.

La « chaîne de contrôle » mise en place par le LCSQA-EMD est pour l'instant satisfaisante. Les résultats obtenus attestent de la maîtrise des moyens de mesure de particules de type microbalance utilisés sur le terrain. La « structure » simple de cet outil de vérification est transposable dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage à 3 niveaux pour les polluants atmosphériques SO₂, NO/NO_x, CO et O₃ :

- ✓ Utilisation d'un outil de référence au laboratoire de niveau 2 (balance de référence raccordée à la référence nationale (niveau 1) par l'intermédiaire d'un laboratoire accrédité, selon une périodicité appropriée d'une année par exemple).
- ✓ Transfert au niveau 3 (en station) via un dispositif portable (cale étalon ou autre), selon une périodicité appropriée (entre 6 et 12 mois par exemple).
- ✓ Contrôle des débits de prélèvement avec des outils appropriés selon une périodicité appropriée. Compte tenu de l'importance de ce paramètre, cette périodicité devrait être dans un premier temps de 3 mois puis pourra être étendue entre 6 et 12 mois par exemple). Il est à noter que le raccordement de ces outils à la référence nationale en débitmétrie sera alors nécessaire, selon le principe actuel (raccordement direct entre les niveaux 1 et 3).

Cette procédure ne prétend pas être la solution en matière de chaîne d'étalonnage. Son application a pour objectif de mettre en évidence un appareil douteux parmi un ensemble d'analyseurs. Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, elle peut être considérée comme un moyen de contrôle transversal de la qualité de cette chaîne et est une source de données pour l'estimation de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil. L'extension prochaine aux jauges radiométriques permettra de couvrir l'ensemble des moyens de mesure utilisés par les AASQA dans le cadre de leur mission de surveillance réglementaire.

7. ANNEXES

7.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2009

Métrologie - Assurance qualité

Programme permanent

MAINTIEN ET AMELIORATION DES CHAINES NATIONALES D'ETALONNAGE

*Responsable de l'étude : LNE
en collaboration avec : EMD*

1. OBJECTIF

L'adoption de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie le 30 décembre 1996 et la mise à disposition de crédits importants pour l'achat d'équipements de surveillance de la qualité de l'air se sont traduits par un accroissement exceptionnel du nombre de stations et d'équipements d'analyse en fonctionnement dans les AASQA. Il convenait donc de prendre des dispositions afin que ceux-ci soient adéquatement maintenus et étalonnés.

Dans ce but, concernant les polluants gazeux, un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été conçu et mis en place afin d'assurer un raccordement fiable et pérenne des concentrations mesurées par les AASQA aux étalons de référence gérés par le LNE dans le cadre de ses missions au sein du LCSQA.

Les principaux objectifs de la chaîne nationale d'étalonnage mise en place dans le domaine de la qualité de l'air dès 1997, sont les suivants :

- ✓ Le raccordement des mesures effectuées en station aux étalons de référence via des laboratoires d'étalonnage 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 AASQA,
- ✓ 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.

S'agissant des particules, dans la mesure où il n'existe pas d'étalon primaire, une mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site a été mise en place à partir de 1999. Cette mise à disposition constitue la seule preuve de traçabilité de ces mesures non normalisées à la référence massique nationale par l'intermédiaire d'un laboratoire accrédité.

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

Concernant les polluants gazeux, les travaux antérieurs ont abouti à la mise en place d'une chaîne nationale d'étalonnage qui couvre à présent l'ensemble du territoire français, par le biais de 7 zones géographiques.

Ces chaînes d'étalonnage ont été mises en place pour CO, NO/NOx, SO₂ et O₃, et depuis 1999, le LCSQA - LNE effectue les raccordements des étalons CO, NO/NOx, SO₂ et O₃ des laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) tous les 3 mois selon un planning défini.

De plus, depuis 2005-2006, à ces étalonnages s'ajoute le raccordement des étalons de NO₂ des niveaux 2, également avec une fréquence trimestrielle.

En plus des chaînes nationales d'étalonnage décrites ci-dessus, le LCSQA - LNE réalise le raccordement direct des étalons BTX utilisés par les AASQA, car vu le nombre de bouteilles de BTX utilisées dans les AASQA qui reste relativement faible, il a été décidé en concertation avec le MEEDDM et l'ADEME qu'il n'était pas nécessaire de créer une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux.

Le LNE est accrédité pour l'ensemble de ces prestations en tant que Laboratoire National de Métrologie depuis janvier 2001.

Pour les particules, la mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée depuis 1999 par le LCSQA - EMD. Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalons pour les microbalances à variation de fréquence permettant aux AASQA de vérifier l'étalonnage de leurs appareils et leur linéarité directement en station de mesure.

Une procédure de contrôle de la conformité des débits de prélèvement accompagne également les dispositifs, permettant ainsi de vérifier le respect des consignes de prélèvement. A ce jour, pour l'année 2008, 11 mises à disposition de moyens de contrôle ont été assurées.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2009

En 2009, le LCSQA propose de poursuivre :

- ✓ les raccordements 1→2 (de l'ordre de 180) prévus selon un planning défini entre le LNE et l'ensemble des niveaux 2 pour les composés SO₂, NO/NO_x, CO, O₃ et NO₂ (➤ action LCSQA - LNE),
- ✓ les raccordements (de l'ordre d'une vingtaine) des étalons de transfert de l'INERIS (➤ action LCSQA - LNE),
- ✓ les raccordements de tous les mélanges gazeux de BTX utilisés par les AASQA, ce qui représente environ 40 raccordements (➤ action LCSQA - LNE),
- ✓ les raccordements « pilotes » des étalons du réseau de mesure ORA (La Réunion), ce qui consiste à raccorder des mélanges basses concentrations de NO, CO et SO₂, ainsi qu'un générateur d'ozone au moins une fois par an (➤ action LCSQA - LNE),
- ✓ les raccordements « pilotes » des étalons du réseau de mesure Madinair (Martinique), ce qui consiste à raccorder deux fois par an deux diluteurs générant des mélanges gazeux de CO, NO et SO₂ ainsi qu'un générateur d'ozone (➤ action LCSQA - LNE),
- ✓ la mise à disposition de moyens de contrôle des mesures pour les analyseurs de particules en suspension dans l'air ambiant (microbalances TEOM classiques et TEOM-FDMS, jauges radiométriques). Ces moyens consistent en des cales étalons de masse connue permettant aux réseaux de vérifier l'étalonnage correct de leurs appareils ainsi que leur linéarité directement en station de mesure. Une procédure de contrôle de la conformité des débits de prélèvement accompagne également les dispositifs, permettant de vérifier le respect des consignes de prélèvement. Cette mise à disposition constitue pour les microbalances la seule preuve de traçabilité de ces mesures non normalisées à un étalon national. (➤ action LCSQA - EMD).

Concernant les AASQA des DOM, les différentes actions menées de 2006 à 2008 ont permis de mettre en place des raccordements « pilotes » afin d'assurer la traçabilité des mesures effectuées dans les territoires d'Outre-mer.

Cependant, il est maintenant nécessaire de formaliser ces raccordements « pilotes » à l'image de ce qui a été fait auparavant en métropole.

En conséquence, le LCSQA - LNE propose de poursuivre ses actions en 2009 afin de pouvoir définir des protocoles de raccordement les mieux adaptés aux spécificités des DOM.

De plus, le LCSQA - LNE participera à l'organisation de la visite technique des représentants des AASQA des DOM en métropole, visite destinée à répondre à leurs principales préoccupations opérationnelles sur l'ensemble de la chaîne de mesure.

Enfin, une étude de faisabilité sur l'automatisation des étalonnages a été réalisée en 2006, car certains éléments des procédures mises en œuvre nous semblaient pouvoir être à l'origine d'erreurs. Par exemple, les certificats d'étalonnage sont remplis en recopiant les résultats d'un fichier Excel, ce qui peut induire des erreurs de recopie.

Par conséquent, un logiciel d'automatisation des étalonnages a été développé par le LCSQA - LNE en 2007 pour les composés NO/NOx et CO, afin de limiter les sources d'erreurs lors de la récupération et du transfert des données et afin d'améliorer la qualité du rendu des données d'étalonnage. Grâce à ce logiciel, une grande partie des essais a pu être automatisée ; puis, les résultats bruts sont automatiquement stockés dans un fichier Excel ; les données traitées sont ensuite insérées automatiquement dans les fonds de certificats d'étalonnage.

En 2009, le LCSQA - LNE propose de poursuivre l'automatisation des étalonnages pour le composé SO₂ en se basant sur le cahier des charges rédigé par le LCSQA - LNE en 2008.

Par ailleurs, le LCSQA - LNE a finalisé en 2008 la procédure d'étalonnage des mélanges gazeux de COV toxiques (dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) et propose pour 2009 de réaliser des raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de COV toxiques utilisés par les AASQA pour étalonner leurs analyseurs.

4. COLLABORATION

- EMD, INERIS
- AASQA
- MEEDDAT, ADEME

5. DUREE DES TRAVAUX

Ceci s'inscrit dans une activité permanente de raccordement des AASQA.

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Christophe Sutour (coordinateur)
- Jérôme Couette, Julien Grenouillet, Ana Surget, Thomas Venault

**7.2. ANNEXE 2 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION NIVEAU 1 / NIVEAUX 2
DU 6 OCTOBRE 2009**



**COMPTE-RENDU DE LA REUNION NIVEAU 1 / NIVEAUX 2
DU 6 OCTOBRE 2009**

Participants : Yves Gillon, Mickaël Charuel (Air Pays de la Loire)
Sébastien Dubost (LIM-ASPA)
François Mathé, Emmanuel Tison (EMD)
Frédéric Marty (AIRFOBEP)
Christophe Debert, Laurent Gauvin (AIRPARIF)
Gilles Aymoz (ADEME)
Christophe Sutour, Jérôme Couette, Julien Grenouillet, Thomas Venault, Carine Fallot, Fabien Mary, Tatiana Macé (LNE)

Participants excusés : David Loré (ATMO Rhône-Alpes)
Emmanuel Blet (ORAMIP)

Date : Mardi 6 octobre 2009

Destinataires : Gilles Aymoz, Céline Phillips (ADEME)
Elise Chappaz (MEEDDM)
Eric Chambon (Coordinateur LCSQA)
Yves Gillon, Mickaël Charuel (Air Pays de la Loire)
Guy Clauss, Sébastien Dubost (LIM-ASPA)
François Mathé, Emmanuel Tison (EMD)
David Loré (ATMO Rhône-Alpes)
Hélène Marfaing, Laurent Gauvin, Christophe Debert (AIRPARIF)
Frédéric Marty (AIRFOBEP)
Emmanuel Blet (ORAMIP)
Sophie Vaslin-Reimann, Christophe Sutour, Jérôme Couette, Julien Grenouillet, Thomas Venault, Carine Fallot, Fabien Mary, Fabrice Marioni, Tatiana Macé (LNE)

Rédacteur : Tatiana Macé

Ordre du jour :

- Tour de table
- Fonctionnement de la chaîne d'étalonnage (CO, NO/NO_x, SO₂, O₃ et BTX)
 - ✓ Résultats d'étalonnage et problèmes rencontrés (stabilité des gaz, quid des différents fabricants, utilisation de mano-détendeur)
 - ✓ Chaîne BTX : problèmes rencontrés ; homogénéisation des concentrations des BTX et des composés présents dans les mélanges gazeux
 - ✓ Chaîne O₃ : modifications apportées, homogénéisation des points d'étalonnage
 - ✓ Chaîne NO/NO_x : retour d'expérience des niveaux 2 sur l'effet matrice air/azote sur le NO/NO_x (correction ou prise en compte dans l'incertitude)
 - ✓ Planning de raccordement pour 2010
- Point sur les raccordements en NO₂
 - ✓ Bilan des raccordements des mélanges gazeux en bouteille à basse concentration (stabilité dans le temps)
 - ✓ Bilan sur l'utilisation en niveaux 2
- Point sur les comparaisons interlaboratoires (LNE et niveaux 2)
- Point sur l'analyse des impuretés dans les gaz de zéro dans l'optique de mettre en place une chaîne "Air zéro"
- Point sur la possibilité de réaliser des étalonnages pour 6 COV toxiques (Dichlorométhane, dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène)
- Bilan des audits COFRAC (fait et à venir) pour le niveau 1 et les niveaux 2
- Identification de nouveaux besoins en termes d'étalonnage (H₂S...)
- Points divers (tubes dopés en BTX...)

Relevé de décisions :

- Tour de table

Le LNE indique que Jean-Pierre Kosinski est parti en retraite en 2008, que Christelle Stumpf a rejoint le département « Biomédical et chimie organique » en 2008 et que Ana Surget occupe de nouvelles fonctions au sein du LNE depuis septembre 2009. Ils ont été remplacés par 4 personnes : Julien Grenouillet et Thomas Venault qui ont rejoint le LNE en 2008 et Carine Fallot et Fabien Mary qui sont arrivés au LNE fin du premier semestre 2009.

□ Fonctionnement de la chaîne d'étalonnage

✓ Point sur l'ensemble des raccordements

Le LNE fait une synthèse des étalonnages réalisés en 2006, 2007 et 2008 (cf. Annexe).

Dès 2007, il a été décidé que le LNE effectuerait les étalonnages des étalons de transfert 1-2 de NO₂ des niveaux 2 de façon systématique tous les 3 mois comme les autres polluants, ce qui explique la croissance du nombre des étalonnages entre 2006 et 2007.

L'EMD s'informe sur le nombre d'AASQA ayant demandé des étalonnages de BTX : le LNE indique avoir réalisé des étalonnages pour 12 AASQA ainsi que pour l'INERIS et l'EMD.

Le LNE explique également qu'il analyse les impuretés dans de l'air zéro en bouteille pour AIRPARIF par spectrométrie IRFT et délivre un constat de vérification.

Les impuretés analysées et les limites de détection associées sont les suivantes :

Composés	Limite de détection (nmol/mol)
NO	8
NO ₂	1
SO ₂	1
O ₃	4
CO	5
CO ₂	1
CH ₄	3
H ₂ O	8

Le LNE informe les niveaux 2 qu'ORAMIP souhaitait un raccordement pour l'air zéro, ce qui a été réalisé dès 2009.

✓ Point sur les différents problèmes généraux rencontrés par le LNE

Un point est fait sur les différents problèmes généralement rencontrés par le LNE :

- Exemples de problèmes rencontrés sur les matériels de référence :
 - Dysfonctionnements des étalons de référence (ex : bancs à perméation - balances à suspension électromagnétique en 2008)
 - Dysfonctionnements des analyseurs de référence :
En mai 2008, un problème est survenu sur l'analyseur de référence 42C utilisé pour l'étalonnage des mélanges gazeux de NO dans l'azote. Le pas de vis de la vis de serrage de la membrane de la pompe de l'analyseur a été détruit, ce qui rendait impossible l'installation d'une nouvelle membrane. Une nouvelle pompe a été commandée et installée sur l'analyseur trois semaines plus tard. Les étalonnages des mélanges gazeux de NO dans l'azote ont été réalisés au moyen d'un autre l'analyseur de référence pendant cette période.

- Livraison non conforme de gaz : ces problèmes n'ont cependant eu aucun impact sur le fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage
- Exemples de problèmes rencontrés au niveau du transport des étalons de transfert 1-2
 - Retard de livraison des étalons de transfert 1→2 (LNE↔Niveaux 2)
 - Mauvaise adresse (niveaux 3 lors des comparaisons)
- Exemples de problèmes au niveau des raccordements :
 - Réétalonnage des étalons de transfert 1→2 par le LNE en cas de doute : 2 réétalonnages ont été effectués pour AIRPARIF et APL.

En moyenne, il est fait état d'une semaine pour l'acheminement des étalons de transfert 1→2 vers le LNE et vers les niveaux 2. Il est indiqué que les retards de livraison ne sont pas imputables à une ou plusieurs régions : ces retards restent aléatoires.

Il est demandé que le LNE prévienne les niveaux 2 lorsque les étalonnages sont terminés et que les étalons de transfert 1→2 sont renvoyés aux niveaux 2.

✓ Point sur les problèmes rencontrés par le LNE concernant les raccordements BTX

Les AASQA utilisent des mélanges gazeux de BTX soit pour étalonner les chromatographes en phase gazeuse sur site soit pour doper des échantillonneurs passifs ou actifs.

L'ensemble des mélanges gazeux de BTX utilisés par les AASQA sont étalonnés par le LNE.

Le LNE explique les problèmes rencontrés sur les étalonnages de BTX en 2009, ce qui a conduit à l'arrêt des étalonnages de BTX de début mai à fin juin 2009,.

En mars 2009, le chromatographe en phase gazeuse CHR 001 utilisé pour les étalonnages est tombé en panne : l'appareil ne détectait plus les composés lors de l'injection d'un mélange gazeux de BTX. Des fuites au niveau de la vanne 4 voies située entre le piège et la pré-colonne ont été détectées : celle-ci a été démontée et la pré-colonne a été changée. Le chromatographe a pu être remis en service rapidement, ce qui n'a pas entraîné de perturbation pour l'étalonnage des mélanges gazeux de BTX des AASQA.

Début mai 2009, le chromatographe en phase gazeuse CHR 001 est de nouveau tombé en panne, les chromatogrammes n'étant constitués que de la ligne de base après injection d'un mélange gazeux à étalonner. Après de nombreuses recherches (fuite, changement de la pré-colonne, démontage et test des vannes...), un transistor défectueux a été identifié fin juin 2009 sur la carte d'alimentation des vannes du chromatographe : ce composant a été remplacé. La vanne quatre voies qui paraissait très usée et risquait de présenter un défaut d'étanchéité a été également changée. Suite au remplacement du transistor et de la vanne, des pics ont été à nouveau détectés sur le chromatogramme, mais une perte de sensibilité importante (3 fois environ) et un décalage des temps de rétention ont été constatés. Le détecteur a été nettoyé, la buse changée et le RDM qui régule le débit de prélèvement vérifié, mais ces éléments n'ont pas permis de résoudre le problème de la perte de sensibilité. Par conséquent, ce chromatographe n'a pas été remis en service pour les étalonnages de BTX pour l'instant. Le chromatographe en phase gazeuse CHR 001 étant en panne, la procédure prévoit que le chromatographe Varian CHR 008 soit utilisé pour réaliser les étalonnages de BTX : or, cet appareil a été modifié depuis la validation de la méthode d'analyse des BTX

décrite dans la procédure (changement du gaz vecteur, modification des vannes...). Par conséquent, il convenait de définir une nouvelle méthode d'analyse avec le chromatographe CHR 008 afin de pouvoir l'utiliser pour réaliser des étalonnages de mélanges gazeux de BTX : ceci explique l'arrêt des étalonnages de BTX de début mai à fin juin 2009, pour disposer du temps nécessaire à la validation de la nouvelle méthode.

Par ailleurs, le LNE a réalisé une synthèse des concentrations des mélanges gazeux de BTX envoyés par les AASQA qui montre une grande disparité des concentrations de BTX sur une gamme très large de concentrations :

- Benzène : de 2 à 90 nmol/mol (2, 5, 10, 15, 20, 30, 80 et 90 nmol/mol)
- Toluène : de 5 à 240 nmol/mol (5, 10, 15, 20, 40, 60, 90, 100 et 240 nmol/mol)
- o-xylène : de 3 à 90 nmol/mol (3, 5, 6, 10, 20, 40 et 90 nmol/mol)

De plus, le LNE indique que ces mélanges gazeux sont susceptibles de contenir des composés « exotiques » (ex : styrène) nécessitant une adaptation des conditions opératoires de la procédure d'étalonnage du LNE et induisant une augmentation des temps d'analyse.

Enfin, le LNE rappelle qu'il est accrédité pour ces 3 composés jusqu'à 100 nmol/mol.

Le LNE souhaiterait donc homogénéiser les concentrations et diminuer leur nombre pour les 3 composés.

Le guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant rédigé par le LCSQA indique que les AASQA peuvent « choisir entre deux concentrations de gaz étalon pour les analyseurs placés en site urbain ou trafic : [benzène] = 5 nmol/mol ($16,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ou 10 nmol/mol ($32,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour les sites les plus chargés.

Le point d'échelle conseillé est maintenu à 20 nmol/mol ($65 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour les analyseurs placés en site industriel. »

Il est décidé d'effectuer une enquête auprès des AASQA pour mieux cerner leurs besoins et essayer d'homogénéiser les concentrations des mélanges gazeux de BTX utilisés sur l'ensemble du territoire.

✓ Point sur la chaîne « Ozone » :

Depuis 2000, les étalonnages en ozone effectués pour les niveaux 2 sont réalisés au LNE au moyen d'un photomètre de référence développé par le NIST référencé SRP24.

Or en 2005, une première étude du BIPM a mis en évidence deux erreurs systématiques sur les photomètres du NIST provenant :

- D'un biais systématique sur la mesure de la température en raison d'un gradient dans les cellules entraînant une erreur estimée de + 0,4% sur la concentration d'ozone mesurée,
- D'un biais sur la détermination du chemin optique en raison de multiples réflexions des faisceaux sur les parois des cellules entraînant une erreur de - 0,5% sur la concentration d'ozone mesurée.

Bien que les deux erreurs systématiques se compensent en termes de justesse, le LNE en a tenu compte au niveau des incertitudes associées à la mesure de température et à la détermination du chemin optique.

Une autre étude a été menée par le BIPM concernant l'incertitude sur la détermination du coefficient d'absorption de l'ozone par le physicien Hearn en 1961. A partir de la méthode mise en œuvre par le chercheur A.G. Hearn, le BIPM a redéterminé l'incertitude associée au coefficient d'absorption de l'ozone qui est de 2,12% relatif. Le LNE a pris en compte cette valeur dans ses calculs d'incertitude, à la place de l'incertitude de 1,5% qui provenait de la reproductibilité des déterminations réalisées par différents chercheurs et non de la méthode employée par le chercheur A.G. Hearn pour cette détermination.

Ces éléments ont donc entraîné une augmentation de l'incertitude sur les mesures de concentration d'ozone réalisées par le photomètre SRP24 : le LNE a averti les niveaux 2 de cette augmentation par courrier le 4 juin 2008.

Le NIST a depuis modifié la conception de ces photomètres afin de supprimer les deux biais systématiques dus à la mesure de température et du chemin optique.

Le LNE s'est donc équipé d'un photomètre "nouvelle génération", corrigeant les biais sur les mesures de température et de chemin optique, référencé SRP40 qui a été livré en février 2008.

Le photomètre SRP40 a été validé de la façon suivante (cf. Annexe) :

- Comparaison avec le photomètre SRP24 utilisé jusqu'ici pour les étalonnages ;
- Participation à la comparaison internationale organisée par le BIPM en 2008.

Depuis 2000, les étalonnages en ozone effectués pour les niveaux 2 sont réalisés au LNE au moyen d'un photomètre de référence développé par le NIST (SRP24). Or, le BIPM a mis en évidence des erreurs systématiques sur les mesures effectuées par ce type de photomètre et a redéterminé l'incertitude associée au coefficient d'absorption de l'ozone.

La prise en compte des incertitudes dues aux erreurs systématiques et l'augmentation de l'incertitude sur le coefficient d'absorption ont entraîné une augmentation de l'incertitude sur les mesures de concentration d'ozone réalisées par le photomètre SRP24 en 2008.

Le photomètre SRP24 sera upgradé en 2009 pour corriger les biais systématiques et diminuer les incertitudes d'étalonnage.

Le NIST a depuis modifié la conception de ces photomètres afin de supprimer les biais systématiques : le LNE s'est donc équipé d'un photomètre "nouvelle génération" (SRP40) qui a été livré en février 2008.

Les essais effectués ont permis de valider le nouveau photomètre SRP40 qui est un appareil très performant d'un point de vue métrologique (bonnes répétabilité, reproductibilité...).

Il est utilisé pour l'étalonnage des générateurs d'ozone des niveaux 2 depuis juin 2008.

Par ailleurs, le LNE a réalisé une synthèse des points d'étalonnage réalisés pour chaque niveau 2 tous les 3 mois :

- AIRPARIF et ORAMIP : 8 points (0, 25, 50, 100, 150, 200, 300 et 400 nmol/mol)
- AIRFOBEP : 8 points (0, 25, 100, 150, 200, 225, 240 et 300 nmol/mol)
- EMD et APL : 9 points (0, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 et 400 nmol/mol)
- LIM-ASPA : 12 points (0, 50, 70, 90, 100, 120, 130, 150, 180, 200, 225 et 240 nmol/mol)
- COPARLY : 14 points (0, 25, 40, 50, 70, 90, 100, 115, 130, 150, 175, 200, 225 et 240 nmol/mol)

Dans un souci d'homogénéisation des concentrations d'ozone utilisées par les AASQA (étalonnage des analyseurs, détermination de la linéarité), le LNE souhaiterait revenir à des points d'étalonnage en ozone identiques pour l'ensemble des niveaux 2.

Deux propositions sont retenues et seront prochainement envoyées aux niveaux 2 pour enquête :

- Etalonnage des générateurs d'ozone tous les 3 mois avec les points d'étalonnage suivants : 0, 25, 50, 90, 100, 120, 150, 200, 225, 240, 300, 400 et 475 nmol/mol ;
- Etalonnage des générateurs d'ozone tous les 6 mois avec les points d'étalonnage suivants : 0, 25, 40, 50, 70, 90, 100, 120, 130, 150, 180, 200, 225, 240, 250, 300, 400 et 475 nmol/mol.

Cependant, les niveaux 2 attirent l'attention sur le fait que le processus d'étalonnage accrédité d'un niveau 2 ne se modifie pas facilement au niveau du COFRAC.

AIRBOBEP informe le LNE qu'ils vont acquérir un nouveau générateur d'ozone et qu'il souhaite l'envoyer en doublon avec l'ancien tout au long de l'année 2010 : le LNE réalisera l'étalonnage de ces 2 appareils en 2010.

✓ Point sur l'effet de la matrice sur la chaîne NO/NO_x :

Pour les composés NO/NO_x, les étalons de transfert 1→2 des niveaux 2 sont des mélanges gazeux de NO dans l'azote en bouteille.

Ces étalons de transfert 1→2 peuvent être utilisés en niveaux 2 pour étalonner des diluteurs qui génèrent des mélanges gazeux de NO dans l'air.

Les niveaux 2 indiquent qu'ils ont constaté un effet de la matrice air/azote (globalement de l'ordre de 1 %) qui dépend principalement du type d'analyseur utilisé et de la concentration mesurée dans une moindre proportion.

La prise en compte de cet effet de la matrice air/azote est réalisée de façon différente, selon les niveaux 2 :

- **L'EMD indique déterminer ce facteur de correction tous les 3 mois et corriger les concentrations de NO/NO_x de l'étalon de référence avec ce facteur de correction. Le LIM-ASPA applique également un facteur de correction de 1 % quelque soit la concentration.**
- **APL prévoit également de mettre en place une procédure de correction des concentrations de NO.**
- **AIRPARIF et AIRFOBEP ont évalué ce coefficient, mais à ce jour, ne réalisent pas de correction des concentrations de NO.**

✓ **Planning de raccordement pour 2010 :**

Le LNE rappelle que le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2010 a été transmis aux 7 laboratoires d'étalonnage en septembre 2009 par courrier électronique et par courrier.

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour 2010 est validé par l'ensemble des niveaux 2.

Le LNE souhaite que ce planning 2010 soit respecté pour que les délais d'étalonnage et de livraison puissent être tenus.

□ *Point sur les raccordements en NO₂*

Les niveaux 2 ont souhaité que le LNE réalise une synthèse sur la stabilité des mélanges gazeux de NO₂ en bouteille étalonnés tous les 3 mois.

Les résultats des étalonnages en NO₂ montrent qu'il n'est pas possible de dégager des tendances de stabilité en fonction du fabricant ou du conditionnement. En effet, les concentrations peuvent aussi bien être stables dans le temps, qu'avoir des dérives positives ou négatives, ce qui peut s'expliquer par des conditionnements et des traitements de bouteilles différents selon le fabricant, par des différences dans le mode de stockage chez le fabricant... (cf. Annexe)

Les niveaux 2 indiquent que ces mélanges gazeux peuvent être utilisés, soit pour vérifier, en complément de la titration en phase gazeuse, les rendements des fours de conversion des analyseurs en laboratoire ou sur site, soit pour contrôler les lignes de prélèvement sur site.

Après discussion, il s'avère trop tôt pour mettre en place une chaîne d'étalonnage pour le NO₂ : toutefois, il est important de conserver les raccordements de NO₂ qui sont indispensables en cas de doute sur les mesures de NO₂ (« garde-fou ») et en terme prospectif si un appareil de mesure spécifique du NO₂ arrive sur le marché.

□ Point sur les comparaisons interlaboratoires (LNE)

✓ Au niveau international :

En 2009, au niveau international, le LNE participera à 2 comparaisons :

- **Comparaison EURAMET (2009) : NPL/LNE pour les composés SO₂/air (300 nmol/mol), NO/azote (200 nmol/mol), NO₂/air (200 nmol/mol) et CO/air (10 µmol/mol) ; les essais sont en cours et les résultats seront diffusés en fin d'année.**
- **Comparaison BIPM (2009) pour le composé NO₂/air (10 µmol/mol) ; les essais sont en cours et les résultats seront diffusés à la fin du premier semestre 2010.**

✓ Au niveau national :

Le LNE présente des exemples de résultats obtenus lors des campagnes interlaboratoires SO₂, NO/NO_x, CO et O₃ organisées avec l'ensemble des AASQA chaque année (cf. Annexe).

Le but des comparaisons menées entre le LNE et les AASQA est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue dans les niveaux 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage. Ces comparaisons permettent de s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et de détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x de l'ordre de 200 nmol/mol, de CO de l'ordre de 9 µmol/mol et de SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol sont titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3.

Les niveaux 3 déterminent ensuite la concentration de ces mélanges gazeux avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2→3, puis les renvoient au LNE qui les titre de nouveau.

Pour l'ozone, le LNE fait circuler un générateur d'ozone portable (ANSYCO) réglé sur la consigne 90 nmol/mol.

Le LNE organise des campagnes interlaboratoires pour SO₂, NO/NO_x, CO et O₃ avec l'ensemble des AASQA chaque année.

- Concernant le SO₂, NO/NO_x et CO, il est décidé que :

- **les résultats obtenus avant réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2→3 seraient exploités en tenant compte du délai entre le dernier étalonnage de l'analyseur et la date de l'intercomparaison ;**
- **les résultats obtenus après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2→3 seraient exploités en tenant compte de la date d'étalonnage de l'étalon de transfert 2→3.**

- L'EMD et l'INERIS seront désormais informés de ces intercomparaisons.

- Le LNE trouve dommage qu'après tous les efforts déployés (guide d'incertitudes, formation à l'estimation des incertitudes...), seulement quelques AASQA fournissent leurs incertitudes : l'exploitation de ces incertitudes permettrait de traiter différemment les résultats obtenus lors de ces campagnes.

□ Point sur les comparaisons interlaboratoires (Niveaux 2)

AIRPARIF a présenté les résultats obtenus lors de l'intercomparaison à ESSEN en octobre 2007. Leur concentration en CO a été considérée comme « significativement différente » et le rapport indique que « leur incertitude serait sous-estimée » (conclusions tirées de l'application de la norme NF ISO 13528 (Décembre 2005) « Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires ».
Le LNE propose de reprendre l'ensemble des résultats obtenus par les participants et de les traiter à nouveau statistiquement.

Le LIM-ASPA a exposé les résultats obtenus par l'ensemble des niveaux 2 lors de l'intercomparaison organisée par le LIM-ASPA en septembre dernier.

□ Point sur l'analyse des impuretés dans les gaz de zéro

Le LNE s'est équipé depuis juin 2008 d'un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 (QC-Laser) de la société Aerodyne Research pour pouvoir analyser en simultanée les composés NO, NO₂, CO et SO₂ présents en très faibles concentrations dans les mélanges de gaz.

Les essais effectués en 2008 et en 2009 axés sur l'analyse des composés NO et NO₂ dans les gaz de zéro ont montré que :

- Cet appareil est très sensible, puisque ses limites de quantification sont respectivement de 0,2 nmol/mol pour le NO et de 0,1 nmol/mol pour le NO₂,
- Cet appareil est linéaire sur une gamme de concentrations comprises entre 0,2 nmol/mol et 1,5 nmol/mol.

Ces essais montrent que le QC-Laser est un appareil très performant avec des caractéristiques métrologiques permettant d'analyser de très faibles concentrations de NO et de NO₂ dans les gaz de zéro globalement à partir de 0,2 nmol/mol.

Début 2010, deux lasers vont être rajoutés à ce système analytique pour pouvoir effectuer des mesures simultanées de SO₂, CO, NO et NO₂ dans un même gaz de zéro.

Les exigences des normes européennes pour l'air zéro sont les suivantes (en se limitant aux seuls gaz de la chaîne d'étalonnage et à la vapeur d'eau).

Gaz	Spécification
SO ₂	≤ 1 nmol/mol
NO	≤ 1 nmol/mol
NO ₂	≤ 1 nmol/mol
O ₃	≤ 2 nmol/mol < 1 nmol/mol dans la norme EN 14625
CO	≤ 0,1 µmol/mol
H ₂ O	≤ 150 µmol/mol

Le LNE pense pouvoir titrer les impuretés de SO₂, CO, NO et NO₂ (à des concentrations en adéquation avec les spécifications des normes européennes) dans les gaz de zéro en bouteille pour les niveaux 2 dès la fin de l'année 2010. Dans l'attente, les niveaux 2 peuvent toujours demander au LNE, le « raccordement » en air de zéro (à l'instar d'ORAMIP et d'AIRPARIF, cf. « Point sur l'ensemble des raccordements »). Le LNE ne sait pas s'il demandera l'accréditation pour ce type d'étalonnage, car il faudrait alors qu'il participe à une intercomparaison au niveau européen ou international, ce qui n'est pas pour l'instant programmé pour les polluants considérés.

- Point sur la mise en place d'étalons de référence pour 6 COV toxiques (Dichlorométhane, dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène)

Le LNE informe les niveaux 2 que des étalons de référence ont été développés pour 6 COV toxiques, à savoir le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène.

Par conséquent, le LNE peut maintenant titrer des mélanges gazeux contenant ces composés à des concentrations de l'ordre de celles des BTX.

Le GIE-LIC par l'intermédiaire du LIM-ASPA se déclare intéressé pour l'étalonnage de 6 COV toxiques, à savoir le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène avec des concentrations de l'ordre du nmol/mol.

- Bilan des audits COFRAC pour le niveau 1 et les niveaux 2

Le LNE indique que l'étalonnage des mélanges gazeux fait partie de l'accréditation 2.54 qui comprend également la métrologie organique et la métrologie inorganique : le dernier audit mené par le COFRAC a porté sur ces 2 activités.

Par contre, le LNE informe que l'activité Débitmétrie gazeuse a été auditée en mai 2009 par le laboratoire national de métrologie hollandais (VSL) et qu'il sera audité en interne sur ses activités d'étalonnage de mélanges gazeux à la fin du mois d'octobre 2009.

Un point est également fait concernant les audits des niveaux 2 (cf. tableau ci-après).

Niveaux 2	Audit COFRAC		Audit interne
	Date de l'audit	Auditeur technique	
EMD	Novembre 2009	Régine Gaucher	-
APL	Février 2009	Cédric Rivier	Société externe
AIRFOBEP	Octobre 2009	Cédric Rivier	-
AIRPARIF	Avril 2009	Cédric Rivier	Laboratoire Belge (CELINE)
LIM-ASPA	Novembre 2009	Cédric Rivier	David Loré

□ Identification de nouveaux besoins en termes d'étalonnage (H₂S...)

Deux besoins ont été identifiés :

- Détermination des moyens à mettre en œuvre pour mesurer des concentrations de H₂S et développement d'étalons de référence,
- Développement d'étalons de référence pour le CO₂.

□ Divers

- ✓ Le LNE souhaiterait dans le cadre des chaînes d'étalonnage avoir connaissance des problèmes rencontrés aux niveaux 2 et 3 : l'ADEME explique que cette démarche permettrait d'avoir une vue d'ensemble de la traçabilité du niveau 1 aux niveaux 3. L'ADEME indique qu'il faudrait réfléchir à un format type qui permettrait de faire remonter ces informations au LCSQA. Les niveaux 2 proposent à condition que leurs niveaux 3 soient d'accord de nous faire parvenir dans un premier temps, leurs compte-rendus de réunion. Ces informations peuvent également être disponibles dans les bilans annuels et les différents rapports de certains niveaux 2 (Site internet d'AIRFOBEP).
- ✓ Le LNE aimerait être destinataire des résultats des intercomparaisons auxquelles participent les niveaux 2.
- ✓ Dans le cadre du développement de matériaux de référence gazeux pour les 30 COV précurseurs de l'ozone, le LNE a été confronté aux problèmes de rétention causés par les mano-détendeurs. Le LNE a donc développé des systèmes de restriction utilisés à la place des mano-détendeurs : ces systèmes pourraient être également mis en œuvre pour les polluants classiques. Le LNE informera les niveaux 2 des avancées dans ce domaine.
- ✓ Le LNE informe les AASQA que des matériaux de référence sous forme de tubes dopés en BTEX sont en cours de développement.
- ✓ Le LNE évoque les certificats d'étalonnage qui ont fait l'objet d'un « Annule et remplace » en 2009 et remarque que le nombre a augmenté : un logiciel d'automatisation a été développé pour diminuer les erreurs de recopie de l'ensemble des informations présentes dans ces certificats d'étalonnage. Ce logiciel est en cours de validation et devrait être utilisé en routine dès la fin de l'année 2009.
- ✓ AIRFOBEP précise que seule la version numérique des certificats d'étalonnage émise par le LNE lui est nécessaire. Par contre, l'expéditeur de ces documents doit être clairement identifié et précisé dans la convention d'étalonnage passée entre le LNE et AIRFOBEP.

ANNEXE

Bilan des raccordements

CO, NO/NO_x, SO₂, O₃ et BTX

Nombre de raccordements

	Nombre		
	2006	2007	2008
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146	180	180
Raccordements BTX	38	42	37
Raccordements LCSQA-INNERIS	12	21	18
Raccordements ORA (La Réunion)	0	8	6
Raccordements Madinair	16	24	13
Raccordements « Air zéro » (Airparif)	4	4	4
Somme totale des raccordements	216	279	258

- En 2009 : raccordements « Air zéro » pour ORAMIP

Problèmes rencontrés

- Problèmes rencontrés sur les matériels de référence du LNE
 - ✓ Dysfonctionnements des étalons de référence (ex : bancs à perméation - balances à suspension électromagnétique en 2008)
 - ✓ Dysfonctionnement des analyseurs de référence (ex : analyseur 42C en 2008)
 - ✓ Livraison non conforme de gaz

- Problèmes rencontrés au niveau du transport des étalons de transfert 1→2
 - ✓ Retard de livraison des étalons de transfert 1→2 (LNE↔Niveaux 2)
 - ✓ Mauvaise adresse (niveaux 3 lors des comparaisons)

- Problèmes rencontrés au niveau des raccordements
 - ✓ Nouvelle demande d'étalonnage au LNE en cas de doute

Chaîne BTX

- Résumé des problèmes rencontrés en 2009
 - ✓ Dysfonctionnements du chromatographe Chrompack et arrêt des étalonnages : mai 2009
 - ✓ Adaptation de la procédure à un autre chromatographe
 - ✓ Reprise des étalonnages : fin juin 2009

- Point sur les concentrations en BTX des AASQA
 - ✓ Benzène : de 2 à 90 ppb (2, 5, 10, 15, 20, 30, 80 et 90 ppb)
 - ✓ Toluène : de 5 à 240 ppb (5, 10, 15, 20, 40, 60, 90, 100 et 240 ppb)
 - ✓ o-Xylène : de 3 à 90 ppb (3, 5, 6, 10, 20, 40 et 90 ppb)
 - Homogénéisation des concentrations
 - Rappel : accréditation jusqu'à 100 ppb

- Attention aux autres composés contenus
 - ✓ Ex du styrène : adaptation de la procédure analytique ⇒ augmentation des délais d'analyse

Chaîne O₃

■ Points d'étalonnage

- ✓ Airparif et ORAMIP : **8** points
 - 0, 25, 50, 100, 150, 200, 300 et 400 ppb
- ✓ AIRFOBEP : **8** points
 - 0, 25, 100, 150, 200, 225, 240 et 300 ppb
- ✓ EMD et APL : **9** points
 - 0, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300 et 400 ppb
- ✓ ASPA : **12** points
 - 0, 50, 70, 90, 100, 120, 130, 150, 180, 200, 225 et 240 ppb
- ✓ COPARLY : **14** points
 - 0, 25, 40, 50, 70, 90, 100, 115, 130, 150, 175, 200, 225 et 240 ppb

■ Peut-on revenir à une certaine homogénéité ?



6 octobre 2009

Réunion Niveau 1 / Niveaux 2

6

Planning 2010

	JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE
1	Jour de l'an				1er mai					
2				13			26			
3		5	9 ASPA			22 ASPA		31	35 ASPA	
4				Pâques						
5	1 AIRPARIF			Lundi Pâques	18					40 AIRPARIF
6				14 AIRPARIF			27 AIRPARIF			
7					08-mai				35 APL	
8						23 APL				
9		6	10 APL		19			32		
10										
11										
12	2 EMD			15 EMD	Ascension		28 EMD			41 EMD
13							Fête nationale			
14						24 COPARLY	28 EMD	15 Aout	37 COPARLY	
15										
16		1	11 COPARLY					33		
17										
18										
19	3 ORAMIP				20		23 ORAMIP			42 ORAMIP
20				16 ORAMIP					38	
21						25				
22										
23										
24		8	12		L. Pentecôte			34		
25										
26	4 AIRFOBEP				21					43 AIRFOBEP
27										
28				17 AIRFOBEP			30 AIRFOBEP		39	
29						26				
30			13							
31								35 ASPA		



jours de fermeture du LNE

6 octobre 2009

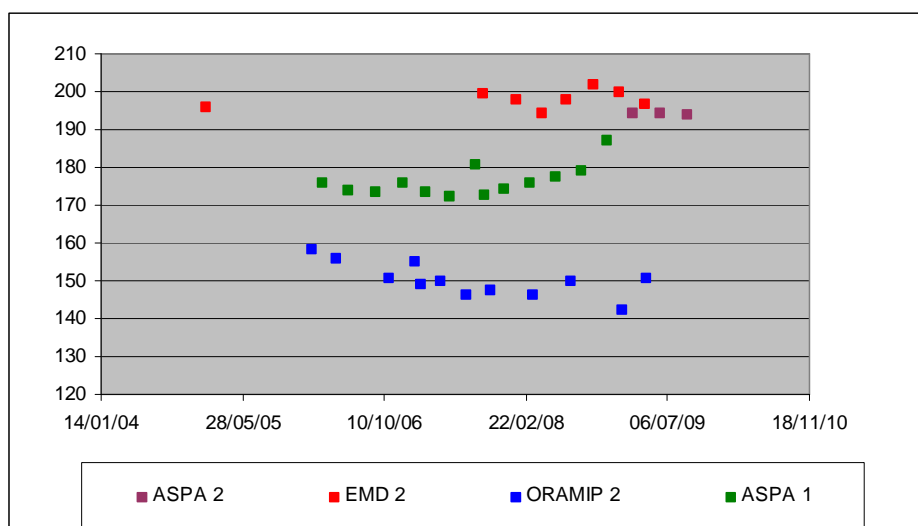
Réunion Niveau 1 / Niveaux 2

8

Bilan des raccordements

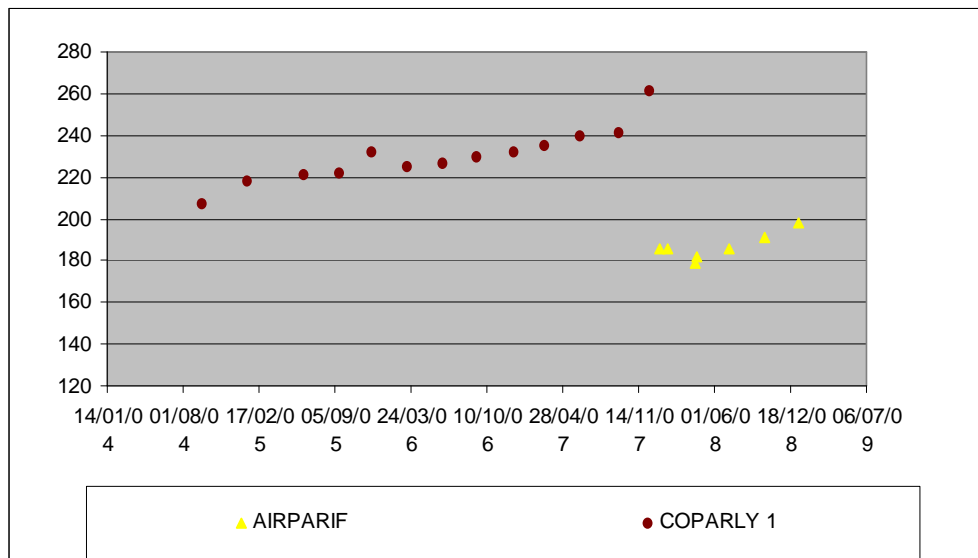
NO₂

Résultats des étalonnages NO₂ réalisés par le LNE (1)



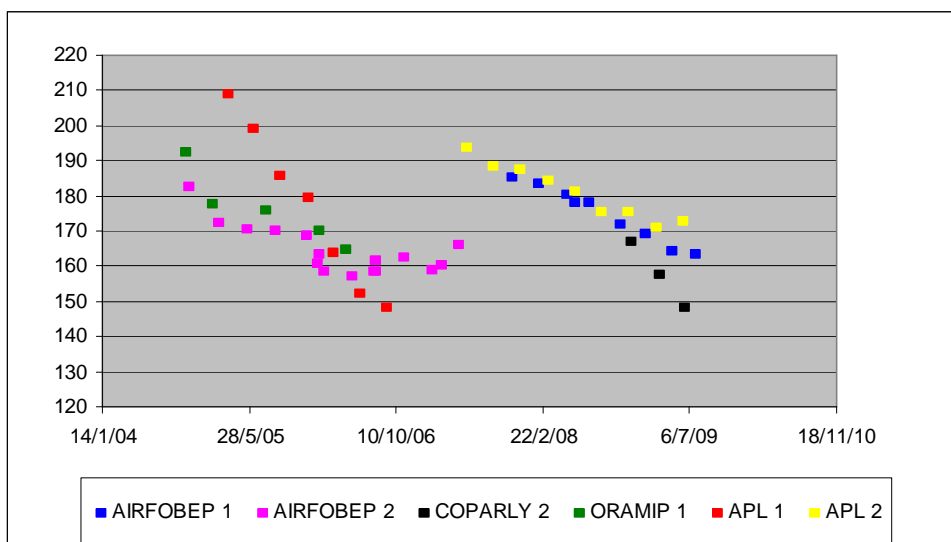
■ Relative stabilité des concentrations au cours du temps

Résultats des étalonnages NO₂ réalisés par le LNE (2)



■ Augmentation des concentrations au cours du temps

Résultats des étalonnages NO₂ réalisés par le LNE (3)



■ Décroissance des concentrations au cours du temps

Comparaisons internationales

Comparaisons internationales - Ozone (1)

- **Etude du BIPM : mise en évidence de deux erreurs systématiques sur les photomètres du NIST**
 - ✓ Biais systématique sur la mesure de la température en raison d'un gradient dans les cellules : erreur estimée de + 0,4% sur la concentration d'ozone
 - ✓ Biais sur la détermination du chemin optique en raison de multiples réflexions des faisceaux sur les parois des cellules : erreur de - 0,5% sur la concentration d'ozone
 - ✓ Compensation des deux erreurs systématiques en termes de justesse
- **Pour le photomètre SRP-24 du LNE :**
 - ✓ Prise en compte des biais dans les incertitudes
 - ✓ Augmentation de l'incertitude sur le coefficient d'absorption de l'ozone (préconisation du BIPM)
 - ⇒ Augmentation de l'incertitude sur les mesures de concentration d'ozone

Comparaisons internationales - Ozone (2)

- Acquisition d'un nouveau photomètre SRP-40 : correction des biais systématiques démontrés par le BIPM
- Validation du nouveau photomètre SRP-40
 - ✓ Comparaison avec le photomètre SRP24 du LNE utilisé jusqu'ici pour les étalonnages
 - ✓ Participation à la comparaison internationale organisée par le BIPM (avril 2008)

Comparaisons internationales - Ozone (3)

- Comparaison du nouveau photomètre SRP-40 avec le photomètre SRP24 du LNE
 - ✓ Comparaison en utilisant un générateur d'ozone

Photomètre SRP40			Photomètre SRP24			Ecart SRP40-SRP24 (nmol/mol)
Moyenne des concentrations (nmol/mol)	Moyenne des écart-types	Incertitude élargie (nmol/mol)	Moyenne des concentrations (nmol/mol)	Moyenne des écart-types	Incertitude élargie (nmol/mol)	
397,8	0,46	2,6	396,4	0,65	3,9	1,4
298,8	0,39	2,0	298,1	0,54	3,0	0,76
199,9	0,32	1,4	199,0	0,76	2,6	0,87
149,9	0,26	1,2	149,5	0,52	2,0	0,46
100,4	0,36	1,1	99,8	0,53	1,8	0,62
50,80	0,34	0,93	50,3	0,41	1,5	0,49
25,93	0,24	0,75	25,4	0,55	1,6	0,52
0,13	0,15	0,63	-0,6	0,49	1,5	0,69

Comparaisons internationales - Ozone (4)

- Comparaison du nouveau photomètre SRP-40 avec le photomètre SRP24 du LNE (suite)
 - ✓ Comparaisons directes entre les deux photomètres en choisissant l'un des photomètres comme générateur d'ozone

Concentration nominale (nmol/mol)	Ecart SRP40-SRP24 (nmol/mol)					Ecart moyen (nmol/mol)	Incertitude élargie sur la détermination de l'écart SRP40-SRP24 (nmol/mol)
	27/02/2008 (SRP24 générateur)	05/03/2008 (SRP40 générateur)	06/03/2008 (SRP24 générateur)	27/03/2008 (SRP40 générateur)	01/04/2008 (SRP40 générateur)		
0	-0,6	-0,2	-0,2	-0,5	-0,1	-0,3	1,3
50	-0,8	-0,4	-0,1	-0,3	-0,5	-0,4	1,4
100	-0,7	0,1	-0,2	-0,4	-0,4	-0,3	1,7
150	-0,3	-0,2	-0,5	0,1	-0,4	-0,2	2,0
230	-0,4	0,5	-0,2	0,0	-0,4	-0,1	2,7
400	0,4	0,2	0,1	0,2	-0,3	0,1	4,4
600	1,3	1,1	0,1	1,4	0,8	1,0	6,4
900	2,2	1,4	2,1	2,0	1,5	1,8	9,5

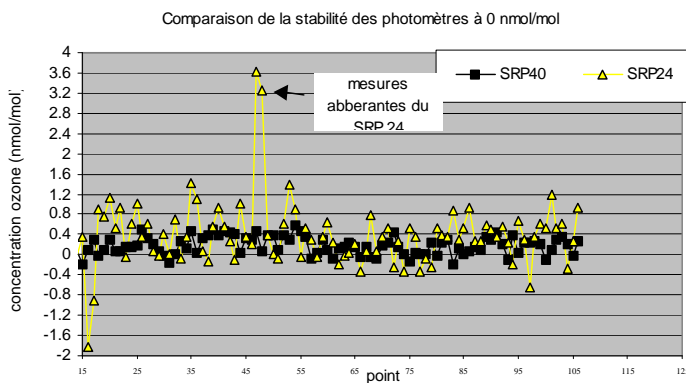
Comparaisons internationales - Ozone (5)

- Conclusions de cette comparaison entre les 2 photomètres du LNE
 - ✓ Amélioration au point zéro

Date	SRP40		SRP24		Ecart SRP40-SRP24 (nmol/mol)
	Moyenne sur 10 valeurs (nmol/mol)	Ecart-type sur 10 valeurs (nmol/mol)	moyenne sur 10 valeurs (nmol/mol)	Ecart-type sur 10 valeurs (nmol/mol)	
27/02/2008	0,06	0,15	0,65	0,31	-0,59
05/03/2008	0,11	0,19	0,31	0,36	-0,20
06/03/2008	0,11	0,16	0,31	0,28	-0,20
27/03/2008	0,01	0,20	0,55	0,57	-0,53
01/04/2008	0,02	0,22	0,11	0,56	-0,09

Comparaisons internationales - Ozone (6)

- Conclusion de cette comparaison entre les 2 photomètres du LNE (suite)
 - ✓ Amélioration de la stabilité des mesures instantanées de concentrations d'ozone



- ✓ Suppression de mesures de concentrations d'ozone aberrantes
- ✓ Amélioration de la génération d'ozone

Comparaisons internationales - Ozone (7)

- Comparaison internationale organisée par le BIPM
 - ✓ Objectif : Déterminer si les réponses des étalons des laboratoires participants sont significativement différentes ou non de celles du photomètre SRP27 du BIPM

Concentration nominale (nmol/mol)	Concentration mesurée par le photomètre SRP40 (LNE) (nmol/mol)	Concentration mesurée par le photomètre SRP27 (BIPM) (nmol/mol)	D_i (nmol/mol)	$U(D_i)$ (nmol/mol)
80	80,79 ± 0,37	81,14 ± 0,38	-0,35	1,06
420	420,51 ± 1,26	422,31 ± 1,30	-1,80	3,62

Comparaisons internationales - Ozone (7)

- **Photomètre SRP-40**
 - ✓ Résultats ⇒ Validation
 - ✓ Appareil très performant d'un point de vue métrologique (bonnes répétabilité, reproductibilité...)

- **Utilisation du photomètre SRP-40 pour l'étalonnage des générateurs d'ozone des laboratoires de niveau 2 depuis juin 2008**

Comparaisons internationales - SO₂, NO, NO₂ et CO

- **Comparaison EURAMET (2009) : NPL/LNE**
 - ✓ Composés :
 - SO₂ : 300 ppb
 - NO : 200 ppb
 - NO₂ : 200 ppb
 - CO : 10 ppm
 - ✓ Essais en cours
 - ✓ Résultats en fin d'année

- **Comparaison BIPM (2009)**
 - ✓ Composés :
 - NO₂ : 10 ppm
 - ✓ Essais en cours
 - ✓ Résultats fin premier semestre 2010

Contrôle qualité de la chaîne

Comparaison 1/3

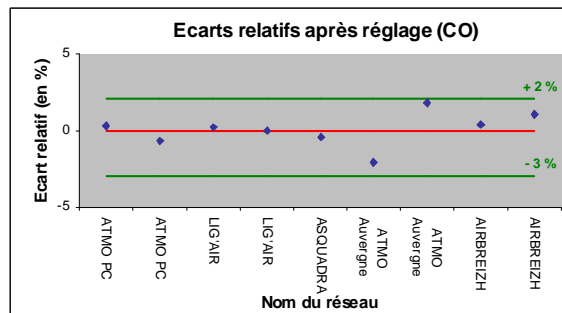
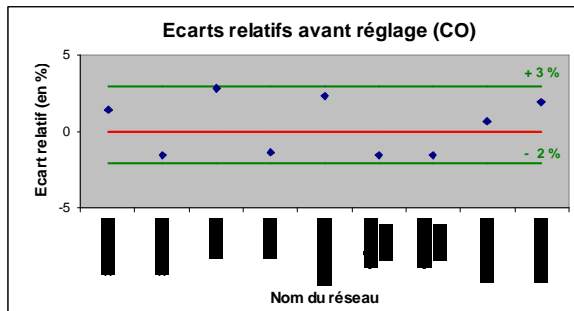
NO/NO_x, SO₂ et CO

Comparaison 1/3 - NO/NO_x, SO₂ et CO

- **3 campagnes de mesure en 2008**
 - ✓ 18 réseaux de mesure
 - ✓ 3 polluants : NO/NO_x, SO₂ et CO

- **Valeurs des intervalles :**
 - ✓ ± 7 % avant et après réglage pour SO₂ voisin de 100 ppb
 - ✓ ± 6 % avant et après réglage pour NO/NO_x voisin de 200 ppb
 - ✓ ± 6 % avant réglage et ± 4 % après réglage pour CO voisin de 9 ppm

Comparaison 1/3 - CO - Exemple



Contrôle qualité de la chaîne

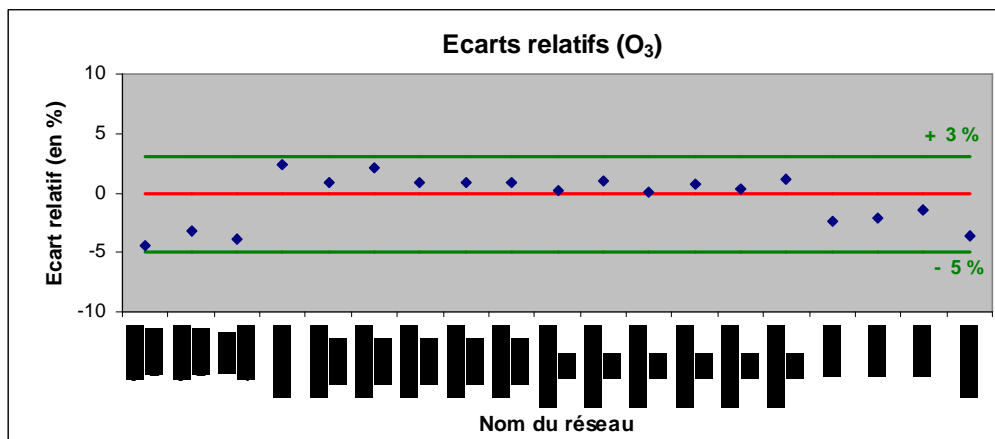
Comparaison 1/3

Ozone

Comparaison 1/3 - Ozone

- Générateur d'ozone portable ANSYCO
- 7 AASQA impliquées en 2008
- Consigne de 90 ppb

Contrôle qualité de la chaîne - Ozone

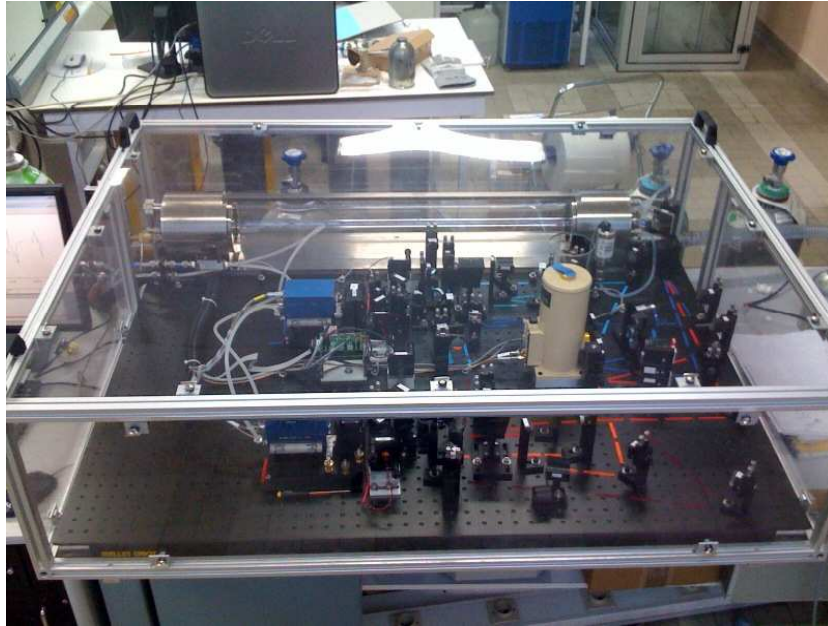


Analyse des impuretés dans les gaz de zéro

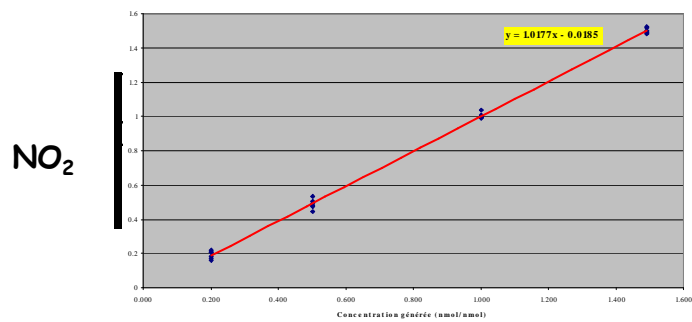
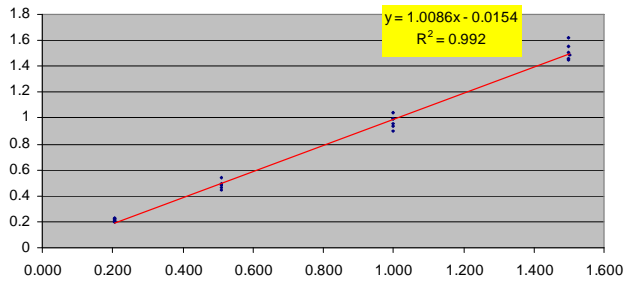
Principe du QC-Laser (1)

- **Spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 (Aerodyne Research) :
« QC Laser »**
 - ✓ 2 lasers de type cascade quantique spécifiques pour la mesure du NO et du NO₂ : λ de 1900 cm⁻¹ (NO) et de 1600 cm⁻¹ (NO₂)
 - ✓ Cellule de gaz ayant un trajet optique de 210 m assuré par deux miroirs astigmatiques pour le gaz à analyser
 - ✓ Détecteur de type MCT (mercure cadmium tellure) pour mesurer l'absorbance en sortie de la cellule
 - ✓ Absorption proportionnelle à la quantité de gaz contenue dans la cellule

Principe du QC-Laser (2)



Linéarité du QC-Laser



LD et LQ du QC-Laser

- **NO**
 - ✓ Limite de détection : 0,06 ppb
 - ✓ Limite de quantification : 0,18 ppb

- **NO₂**
 - ✓ Limite de détection : 0,03 ppb
 - ✓ Limite de quantification : 0,09 ppb

Suite de l'étude sur le QC-Laser

- **Fin 2009 : Ajout de 2 lasers pour pouvoir effectuer des mesures de SO₂ et de CO**
 - ✓ Analyse simultanée des concentrations de SO₂, de NO, de NO₂ et de CO dans un même gaz de zéro

- **2010 : Détermination des performances métrologiques du spectromètre QC-Laser et développement de la méthode d'analyse pour les composés CO et SO₂ présents à l'état de traces dans les gaz de zéro**