



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage

NOVEMBRE 2013

*Jérôme Couette, Julien Grenouillet,
Thomas Venault, Fabien Mary,
Christophe Sutour, Tatiana Macé (LNE)
François Mathé, Benoît Herbin (MD)*



LNE

Le progrès, une passion à partager





PREAMBULE

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

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

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

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

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

**Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)**

Convention : 2200784778

**Jérôme Couette, Julien Grenouillet,
Thomas Venault, Fabien Mary,
Christophe Sutour, Tatiana Macé**

Novembre 2013

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

**Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)**

RESUME

En 1996, sous l'impulsion du Ministère chargé de l'Environnement, un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été conçu et mis en place afin de garantir, sur le long terme, la cohérence des mesures réalisées dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air pour les principaux polluants atmosphériques gazeux réglementés.

Ce dispositif a pour objectif d'assurer la traçabilité des mesures de la pollution atmosphérique en raccordant les mesures effectuées dans les stations de surveillance à des étalons de référence spécifiques par le biais d'une chaîne ininterrompue de comparaisons appelée « **chaîne d'étalonnage** ».

Compte tenu du nombre élevé d'Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il était peu raisonnable d'envisager un raccordement direct de l'ensemble des analyseurs de gaz des stations de mesure aux étalons de référence nationaux, malgré les avantages métrologiques évidents de cette procédure.

Pour pallier cette difficulté, il a été décidé de mettre en place des procédures de raccordement intermédiaires gérées par un nombre restreint de laboratoires d'étalonnage régionaux ou pluri-régionaux (appelés également niveaux 2) choisis parmi les acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA et LCSQA-MD).

Par conséquent, 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 8)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3.

Dans le cadre de ces chaînes nationales d'étalonnage, **le LCSQA-LNE raccorde tous les 3 mois les étalons de dioxyde de soufre (SO₂), d'oxydes d'azote (NO/NO_x), d'ozone (O₃), de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde d'azote (NO₂) de chaque laboratoire d'étalonnage.**

De plus, depuis plusieurs années, le LCSQA-LNE raccorde directement les étalons de benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p-xylène (BTEX) de l'ensemble des AASQA, car au vu du nombre relativement faible de bouteilles de BTEX utilisées par les AASQA, il a été décidé en concertation avec le MEDDE qu'il n'était pas nécessaire de créer une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux.

Le tableau ci-après résume les étalonnages effectués depuis 2006 par le LCSQA-LNE **pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INERIS et LCSQA-MD), tous polluants confondus (NO/NO_x, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTEX et Air zéro).**

	Nombre							
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146	180	180	180	180	180	181	180
Raccordements Madininair	16	24	13	25	19	13	27	14
Raccordements BTEX	38	42	37	40	38	33	23	25
Raccordements LCSQA- INERIS	12	21	18	20	36	39	32	44
Raccordements ORA	0	8	6	6	5	7	4	4
Somme totale des raccordements	212	275	254	271	278	272	257	267

Ce rapport fait également la synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2013 par le LCSQA-LNE lors des raccordements des polluants gazeux, à savoir :

- ✓ Les problèmes rencontrés sur les matériels du LCSQA-LNE,
- ✓ Les problèmes rencontrés au niveau des raccordements,
- ✓ Les problèmes rencontrés au niveau du transport des matériels.

Concernant la mesure des particules, le bilan sur les mises à disposition de moyens de contrôle d'étalonnage d'appareils effectués par le LCSQA-MD dans le cas des particules est donné dans le présent rapport. Il convient de rappeler que la chaîne d'étalonnage nationale ne concernant que les polluants atmosphériques gazeux (SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTEX), une mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs PM₁₀ et PM_{2.5} sur site est assurée dans l'attente de l'intégration de ces polluants dans la chaîne. Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalon pour les analyseurs automatiques de particules (microbalances à variation de fréquence et jauges radiométriques) permettant aux AASQA de vérifier l'étalonnage et la linéarité de leurs appareils directement en station de mesure, en y associant le débit de prélèvement. Pour l'année 2013, 12 mises à disposition ont été effectuées.

Le respect de la consigne pour le débit de prélèvement est globalement constaté (moyenne de valeur absolue d'écart de $0,70 \pm 0,35\%$ pour 49 appareils vérifiés (dont 34 FDMS, 1405-F ou DF) soit environ 7 % du parc d'analyseurs automatiques actuellement en station de mesure). 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 0,65 et 1,07% (soit pour l'ensemble des AASQA contrôlées une moyenne \pm écart-type de $0,90 \pm 0,16\%$). L'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre -2,05 et +2,48 % pour 85 appareils contrôlés (dont 61 FDMS, 1405-F ou DF) (soit environ 13% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Le contrôle de la linéarité montre l'excellent comportement des appareils sur ce paramètre, que ce soit en configuration en continu (TEOM 50°C) ou séquentielle (avec le module 8500, en version 1504-F ou DF): le coefficient de régression moyen R² varie de 0,9998 à 1, la pente et l'ordonnée à l'origine moyennes de la droite de régression varient respectivement de 0,9797 à 1,0031 et de - 18 à + 113, sachant que 33 appareils (dont 25 FDMS ou 1405-F) ont été contrôlés sur ce paramètre (soit environ 5% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Concernant les jauges radiométriques MP101M de marque Environnement SA, un contrôle de cale étalon d'AASQA (vérification par le LCSQA-MD des valeurs de cales étalon fournies par le constructeur) ainsi qu'une mise à disposition de cales étalon permettant le contrôle sur site de l'étalonnage de jauges ainsi que leur linéarité ont été assurés. L'évaluation de cale d'ATMO Franche Comté a été faite sur l'appareil de référence du LCSQA-MD, préalablement étalonné et contrôlé par un couple de cales spécifiques a donné des résultats satisfaisants : l'écart constaté a été de -2,6% sur la cale contrôlée (par rapport à la valeur annoncée par le fabricant) et de -1,5% par rapport à la valeur obtenue lors du précédent raccordement effectué par le LCSQA-MD en 2012 (montrant la stabilité de ce type d'instrument).

Comme pour la microbalance, le contrôle de la linéarité montre l'excellent comportement des jauges sur ce paramètre : le coefficient de régression moyen R² est de 1, la pente et l'ordonnée à l'origine moyennes de la droite de régression varient respectivement de 1 à 1,05 et de - 22 à +1,3, sachant que 4 appareils ont été contrôlés sur ce paramètre (soit environ 3% du parc de jauges MP101M actuellement en station de mesure).

Le comportement de cette « chaîne de contrôle pour la mesure des particules » mise en place par le LCSQA-MD 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 rentrent dans les missions pérennes du LCSQA dans le cadre de la coordination technique du Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air. L'extension des essais à la jauge radiométrique BAM 1020 de la marque Met One est actuellement en cours de mise en place mais pose des difficultés techniques et organisationnelles dans la mesure où la configuration technique de l'appareil diffère fortement de la jauge MP101M. Ceci nécessite des modalités de mise à disposition de cales totalement différentes de celles actuellement adoptées et un mode opératoire spécifique qui devra être testé avec quelques AASQA volontaires avant d'être généralisé à tout le dispositif.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	1
2. OBJECTIFS.....	3
3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2013.....	3
3.1 Type et nombre de raccordements effectués en 2013	3
3.1.1 Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2	3
3.1.2 Bilan des raccordements BTEX réalisés en 2013	5
3.1.3 Raccordements réalisés pour le LCSQA-INERIS	6
3.1.4 Raccordements de l'ORA	7
3.1.5 Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2013 par le LCSQA-LNE.....	7
3.1.6 Etablissement du nouveau planning de raccordements niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2014.....	8
3.2 Vérification de l'air zéro des niveaux 2 et de l'ORA	9
3.2.1 Rappel du matériel et de la méthode utilisée.....	10
3.2.2 Mise en œuvre des équipements.....	11
3.2.3 Description du mode opératoire.....	13
3.2.4 Rappel des résultats obtenus lors de la première campagne d'étalonnage en octobre 2012	13
3.2.5 Résultats obtenus lors de la campagne de juillet 2013	14
3.2.6 Conclusion	15
3.3 Synthèse des problèmes rencontrés en 2013	15
3.3.1 Problèmes rencontrés sur les matériels du LCSQA-LNE	15
3.3.2 Problèmes rencontrés au niveau des raccordements	24
3.3.3 Problèmes rencontrés au niveau du transport des matériels	26
4. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EN 2013.....	26
4.1 Introduction	26
4.2 Moyens mis en oeuvre	27
4.3 Résultats	28
4.3.1 Vérification du débit de prélèvement	30
4.3.2 Vérification de la constante d'étalonnage de la microbalance	31
4.3.3 Vérification de la linéarité de microbalance.....	32
4.3.4 Contrôle de cales étalon pour jauges radiométriques MP101M	36
4.3.5 Vérification de la linéarité de jauges radiométriques MP101M	36
4.4 Conclusion	37

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 Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (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.

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 8)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3 (cf. figure 1 ci-après).

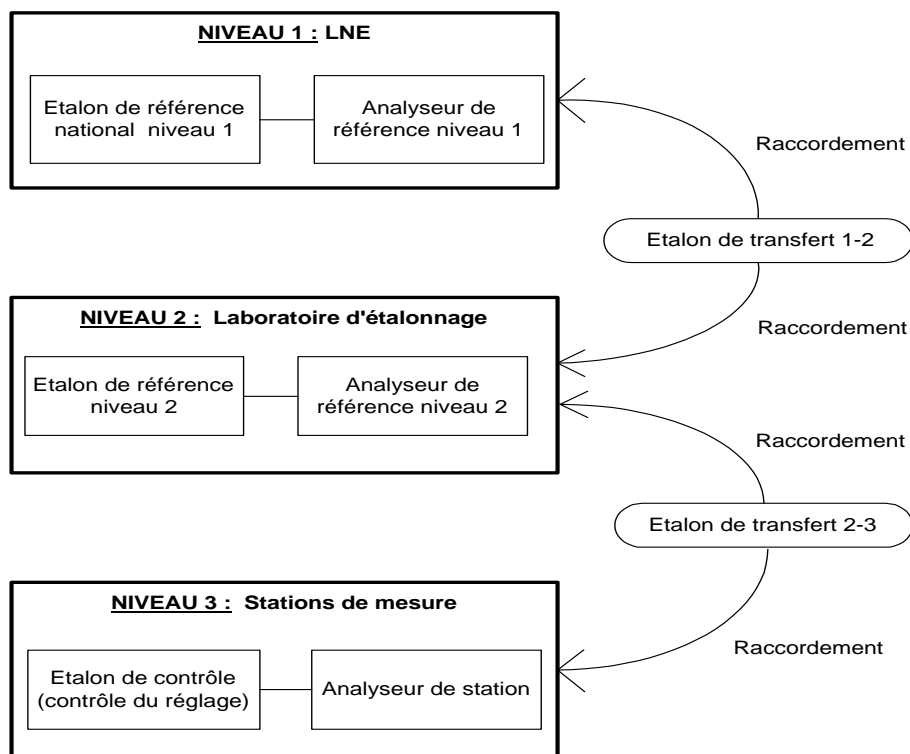


Figure 1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

Dans ce contexte, 8 zones géographiques permettant le raccordement des stations de mesure aux étalons de référence nationaux ont été mises en place en France (cf. figure 2), soit :

- ✓ *La zone Ouest* regroupe 3 niveaux 3 (Air Pays de la Loire, Air Breizh et Air C.O.M.) ; le niveau 2 de cette zone est implanté à Air Pays de la Loire.

- ✓ La zone *Grand Est* regroupe 4 niveaux 3 (ASPA, Air Lorraine, ATMO Champagne Ardenne et ATMO Franche Comté) ; le niveau 2 de cette zone est implanté à l'ASPA.
- ✓ La zone *Bassin Parisien* regroupe 5 niveaux 3 (AIRPARIF, Lig'Air, Air Normand, Atmosf'Air Bourgogne et ATMO Picardie) ; le niveau 2 de cette zone est implanté à AIRPARIF.
- ✓ La zone *Grand Sud-Ouest* regroupe 5 niveaux 3 (ORAMIP, AIRAQ, ATMO Poitou Charentes, ATMO Auvergne et Limair) ; le niveau 2 de cette zone est implanté à l'ORAMIP.
- ✓ La zone *Sud* regroupe 3 niveaux 3 (AIR PACA, Air Languedoc Roussillon et Qualitair Corse) ; le niveau 2 de cette zone est implanté à AIR PACA.
- ✓ La zone *Rhône-Alpes* comportait à l'origine 6 niveaux 3 qui se sont regroupés en une seule structure (Air Rhône-Alpes) ; le niveau 2 de cette zone est localisé dans les locaux d'Air Rhône-Alpes à Lyon.
- ✓ La zone *Caraiïbes* regroupe 3 niveaux 3 (MADININAIR, GWADAIR et ORA Guyane) ; le niveau 2 de cette zone est implanté à MADININAIR.
- ✓ La *région Nord Pas de Calais* comportait à l'origine 4 AASQA qui se sont regroupées en une seule structure (ATMO Nord Pas de Calais) ; son niveau 2 est le LCSQA-MD.

Quant à l'ORA (La Réunion), cette AASQA est directement rattachée au LCSQA-LNE et ne raccorde aucune autre AASQA.

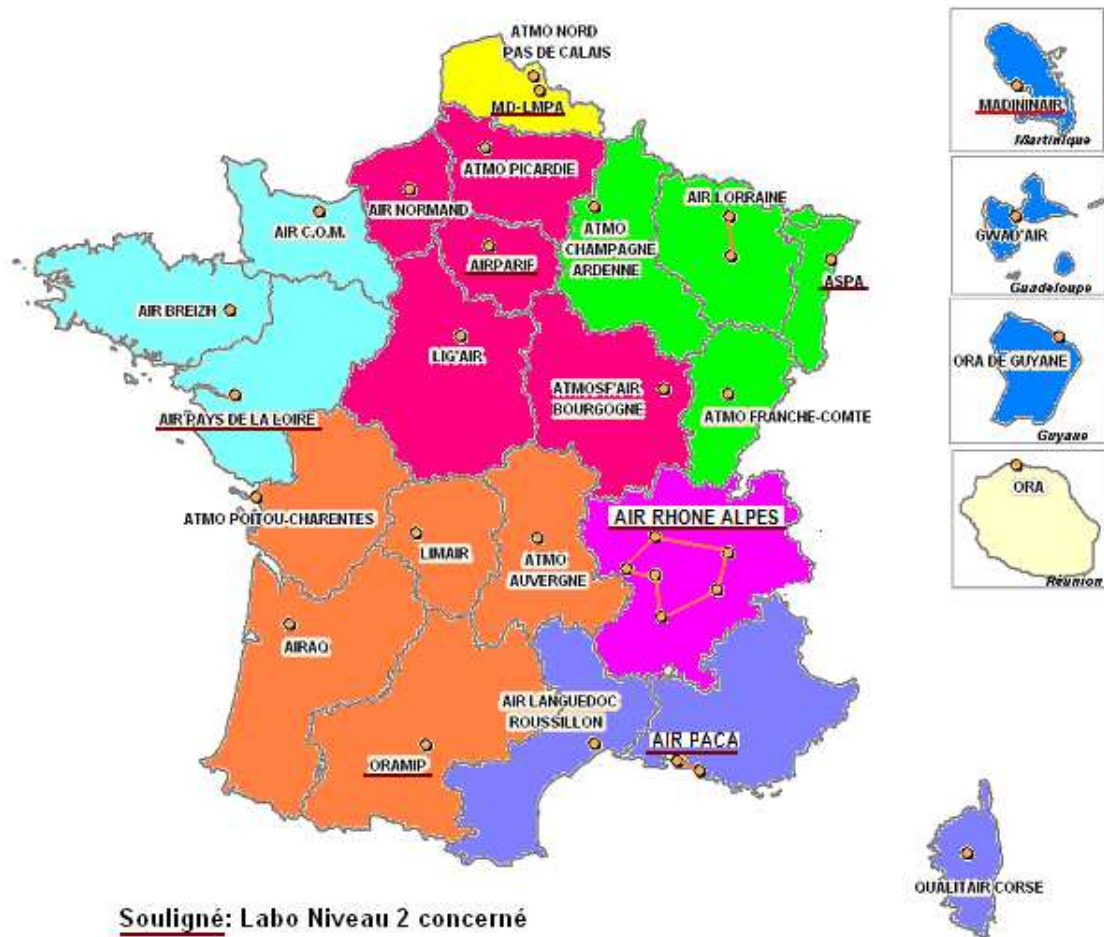


Figure 2 : Représentation des 8 zones géographiques mises en place pour couvrir l'ensemble du territoire français

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 (BTEX, NO₂, air zéro) et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA-INERIS, LCSQA-MD, 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-MD 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-INERIS et LCSQA-MD), tous polluants gazeux confondus (NO/NO_x, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTEX et Air zéro) en 2013 ;
- ✓ De réaliser une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2013 par le LCSQA-LNE lors des raccordements ;
- ✓ De faire le point sur les mises à disposition aux AASQA de cales étalons effectués par le LCSQA-MD en 2013.

3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUE EN 2013

3.1 TYPE ET NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2013

3.1.1 Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2

La planification des étalonnages réalisés en 2013 est indiquée sur la figure 3 ci-après. Les étalonnages sont planifiés annuellement avec les 7 laboratoires d'étalonnage de métropole. Concernant les raccordements effectués pour le niveau 2 de Madinair, il n'est pas possible de les planifier à l'année, compte-tenu des délais de transport.

	JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
1	jour de l'an.			Lundi pâques	fête du travail			31 AIR PACA		40	Toussaint	
2					18 AIR PACA		27					
3	1			14					36 APL			49 APL
4						23 APL + Madininair						
5											45	
6		6	10 APL		19			32				
7												
8					08-mai Ascension							
9	2 AIRPARIF									41 AIRPARIF		
10				15 AIRPARIF			28 AIRPARIF					
11									37		11-nov	50
12						24 Madininair						
13		7	11				Fête nat	33			46	
14								15 Aout				
15					20							
16	3 EMD			16 EMD			29 EMD			42 EMD		
17									38 AIR RHONE ALPES			51 AIR RHONE ALPES
18						25 AIR RHONE ALPES + Madininair						
19			12 AIR RHONE ALPES		Lundi pentecôte						47	
20		8						34				
21					21							
22										43 ORAMIP		
23	4 ORAMIP						30 ORAMIP					52
24				17 ORAMIP					39			NOEL
25												
26		9 ASPA					26					
27			13								48 ASPA	52
28								35 ASPA + Madininair				
29	5 AIR PACA			18 AIR PACA	22 ASPA					44 AIR PACA		
30							31 AIR PACA		40			
31												1


 jours de fermeture du LNE

Figure 3 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2013

Les tableaux 1 et 2 ci-après font le bilan des matériels que le LCSQA-LNE a raccordés en 2013 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'AIR PL	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 d'AIR RA	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-MD	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'AIR PACA	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2
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 de métropole étalonnés par le LCSQA-LNE en 2013

Madininair		
Matériel testé	Composé	Nombre de raccordements effectués
Diluteur 146i (TEI) + mélange gazeux haute concentration	NO	5 (100, 200, 300, 500 et 800 nmol/mol)
	SO ₂	3 (100, 200 et 300 nmol/mol)
	CO	5 (2, 3, 5, 8 et 10 µmol/mol)
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400 nmol/mol	1

Tableau 2 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour le niveau 2 MADININAIR en 2013

En conclusion, ***pour 2013, 194 étalonnages effectués par le LCSQA-LNE ont été recensés pour l'ensemble de ces matériels.***

3.1.2 Bilan des raccordements BTEX réalisés en 2013

Compte-tenu du nombre de bouteilles de COV utilisées par les AASQA 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 le MEDDE : 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.

Depuis août 2011, le LNE certifie les concentrations d'éthylbenzène, de m-xylène et de p-xylène en plus du benzène, du toluène et de l'o-xylène pour les mélanges gazeux de BTEX des AASQA.

Le tableau 3 ci-après fait un bilan des AASQA s'adressant directement au LCSQA-LNE et du nombre de raccordements BTEX effectués par le LCSQA-LNE pour l'ensemble des AASQA et le LCSQA-MD en 2013.

Nom de l'AASQA	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
ATMO PC	Bouteille de BTEX basse concentration	1
AIR LORRAINE	Bouteille de BTEX basse concentration	2
AIR RA	Bouteille de BTEX basse concentration	4
AIRPARIF	Bouteille de BTEX basse concentration	8
ATMO NPDC	Bouteille de BTEX basse concentration	1
AIR PL	Bouteille de BTEX basse concentration	1
ATMO AUVERGNE	Bouteille de BTEX basse concentration	1

Tableau 3 : Bilan des raccordements BTEX effectués par le LCSQA-LNE en 2013 pour l'ensemble des AASQA et le LCSQA-MD

Nom de l'AASQA	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
AIR NORMAND	Bouteille de BTEX basse concentration	2
AIR PACA	Bouteille de BTEX basse concentration	3
LCSQA-MD	Bouteille de BTEX basse concentration	1
LCSQA-INERIS	Bouteille de BTEX basse concentration	1

Tableau 3 (suite) : Bilan des raccordements BTEX effectués par le LCSQA-LNE en 2013 pour l'ensemble des AASQA et le LCSQA-MD

Le tableau 3 montre qu'en 2013 :

- ✓ 9 AASQA, le LCSQA-MD et le LCSQA-INERIS se sont adressés au LCSQA-LNE pour le raccordement de leurs bouteilles de BTEX ;
- ✓ **25 étalonnages BTEX ont été réalisés** par le LCSQA-LNE pour l'ensemble des AASQA et le LCSQA-MD.

3.1.3 Raccordements réalisés pour le LCSQA-INERIS

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

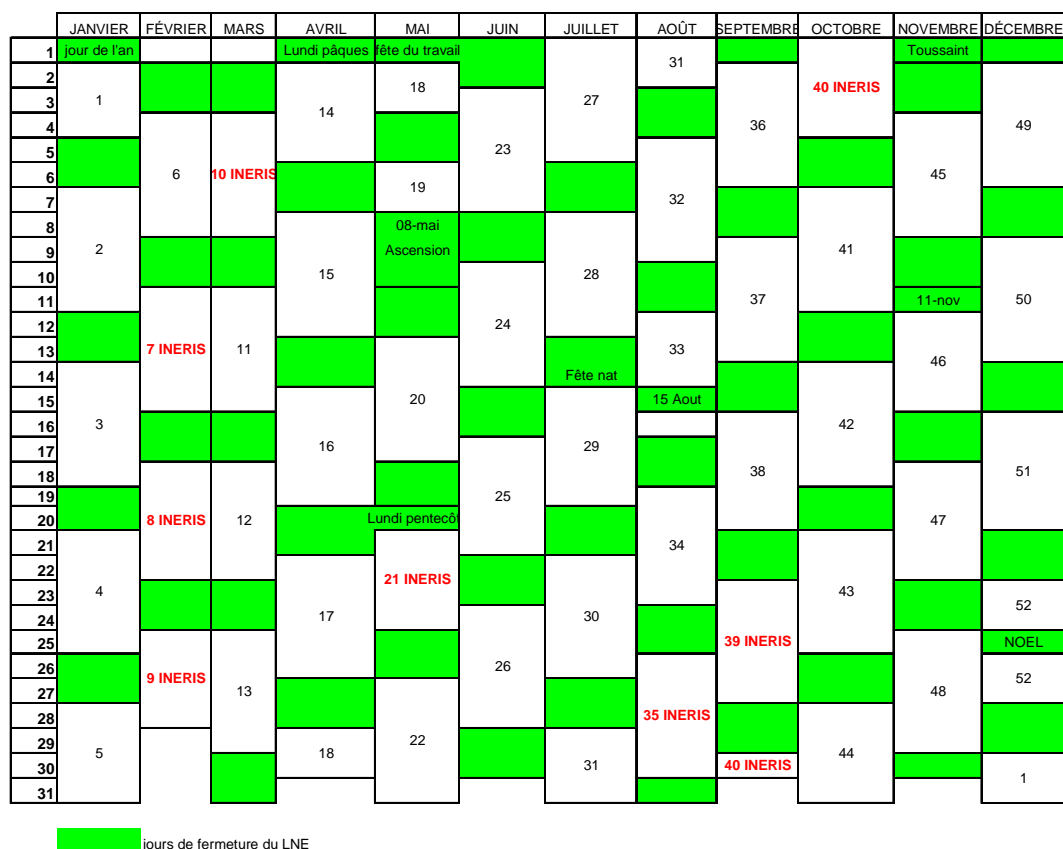


Figure 4 : Planning des raccordements effectués en 2013 pour le LCSQA-INERIS

Le tableau 4 fait état des raccordements effectués pour le LCSQA-INERIS en 2013.

Matériel testé	Concentration	Nombre de raccordements effectués
Bouteille de NO	80 nmol/mol	5
Bouteille de NO	200 nmol/mol	4
Bouteille de NO	800 nmol/mol	2
Bouteille de SO ₂	50 nmol/mol	4
Bouteille de SO ₂	200 nmol/mol	6
Bouteille de SO ₂	300 nmol/mol	1
Bouteille de CO	3 µmol/mol	4
Bouteille de CO	9 µmol/mol	4
Bouteille de CO	15 µmol/mol	2
Bouteille de NO ₂	100 nmol/mol	4
Bouteille de NO ₂	180 nmol/mol	4
Bouteille de BTEX	10 nmol/mol	1
Générateur d'ozone	-	3

Tableau 4 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour le LCSQA-INERIS en 2013

Le tableau 4 montre que le LCSQA-LNE a réalisé **44 raccordements pour le LCSQA-INERIS en 2013**.

3.1.4 Raccordements de l'ORA

Le LCSQA-LNE a raccordé en novembre 2013 les étalons de l'ORA, à savoir :

- ✓ un générateur d'ozone,
- ✓ 1 mélange gazeux en bouteille de NO (200 nmol/mol),
- ✓ 1 mélange gazeux en bouteille de SO₂ (100 nmol/mol),
- ✓ 1 mélange gazeux en bouteille de CO (9 µmol/mol).

3.1.5 Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2013 par le LCSQA-LNE

Le nombre de raccordements effectués en 2013 par le LCSQA-LNE est reporté dans le tableau ci-après.

	Nombre							
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146	180	180	180	180	180	181	180
Raccordements Madininair	16	24	13	25	19	13	27	14
Raccordements BTEX	38	42	37	40	38	33	23	25
Raccordements LCSQA- INERIS	12	21	18	20	36	39	32	44
Raccordements ORA	0	8	6	6	5	7	4	4
Somme totale des raccordements	212	275	254	271	278	272	257	267

Tableau 5 : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LCSQA-LNE de 2006 à 2013

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'intégrait pas les raccordements effectués pour le composé NO₂.

Le tableau 5 montre que globalement le LCSQA-LNE a effectué **267 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INERIS et LCSQA-MD), tous polluants confondus (NO/NOx, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTEX) en 2013.**

3.1.6 Etablissement du nouveau planning de raccordements niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2014

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2014 a été transmis aux 7 laboratoires d'étalonnage de métropole en septembre 2013 par courrier électronique et par courrier.

Le planning ci-après ayant été accepté par l'ensemble des niveaux 2, il sera donc appliqué en 2014.

	JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
1	jour de l'an				fête du travail						Toussaint	
2				14			27		36 APL	40		49 APL
3	1					23 APL						
4												
5		6	10 APL		19			32			45	
6												
7					08-mai					41 AIRPARIF		
8	2 AIRPARIF			15 AIRPARIF	Lundi pentecôte	28 AIRPARIF						
9									37		46	50
10											11-nov	
11		7	11			24						
12								33			46	
13					20		Fête nat					
14								15 Aout		42 MD		
15	3 MD			16 MD			29 MD					
16						25 AIR RA			38 AIR RA			51 AIR RA
17												
18		8	12 AIR RA								47	
19								34				
20												
21					21							
22	4 ORAMIP			17 ORAMIP			30 ORAMIP			43 ORAMIP		52
23												
24									39			NOEL
25						26						52
26		9 ASPA	13								48 ASPA	
27					22 ASPA			35 ASPA				
28												
29	5 AIR PACA			18 AIR PACA	asencion		31 AIR PACA			44 AIR PACA		
30									40			53
31			14									


 jours de fermeture du LNE

Figure 5 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2014

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 2014.

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

3.2 VERIFICATION DE L'AIR ZERO DES NIVEAUX 2 ET DE L'ORA

En 2012, le LNE a finalisé la méthode de mesure permettant de déterminer la pureté des gaz de zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés en concentrations inférieures à 1 nmol/mol pour NO, NO₂ et SO₂ et inférieures à 100 nmol/mol pour CO afin de répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626.

La méthode de mesure des impuretés étant finalisée, le LCSQA-LNE organise des campagnes d'étalonnage des « air zéro » en bouteille des laboratoires de niveau 2 tous les 6 mois.

Dans un souci d'optimisation du temps et des moyens matériels, il a été demandé à l'ensemble des niveaux 2 d'envoyer leur bouteille d'air zéro en même temps.

3.2.1 Rappel du matériel et de la méthode utilisée

- **Description du matériel**

L'appareil utilisé est un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research noté "QC-Laser" (cf. figure 6).

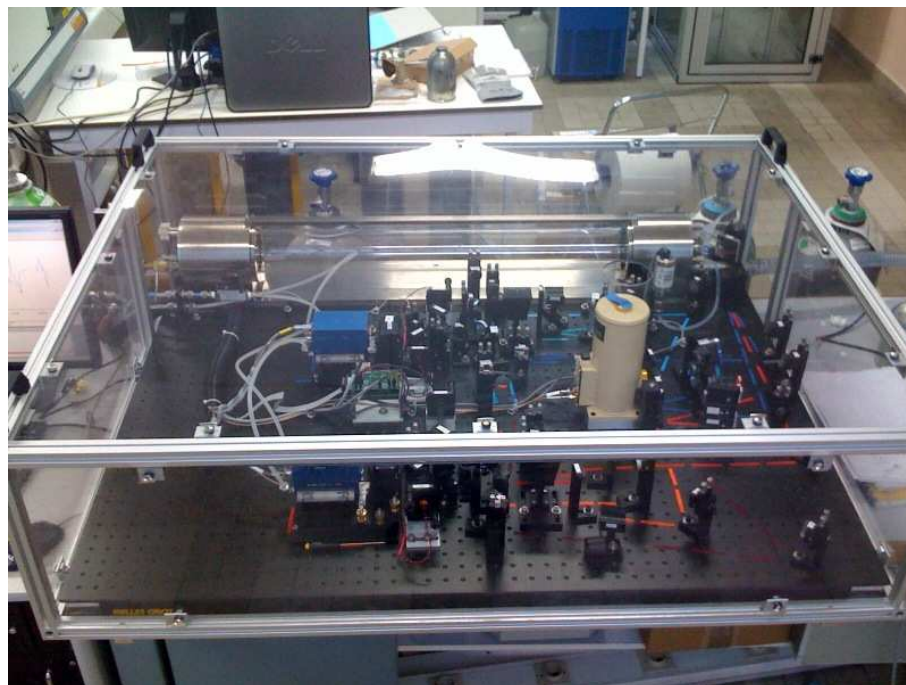


Figure 6 : Présentation du QC-Laser

Celui-ci est constitué de quatre lasers de type cascade quantique spécifiques pour la mesure du NO, du NO₂, du CO et du SO₂. Les longueurs d'ondes émises par les lasers sont respectivement de 1900 cm⁻¹, de 1600 cm⁻¹, de 2186 cm⁻¹ et de 1343 cm⁻¹. Ils sont maintenus à une température de 20°C par un système de refroidissement liquide.

Le gaz à analyser est envoyé dans une cellule de gaz ayant un trajet optique de 210 m assuré par deux miroirs astigmatiques. Un détecteur de type MCT (mercure cadmium tellure) mesure l'absorbance en sortie de la cellule. Cette absorption est proportionnelle à la quantité de gaz contenue dans cette cellule.

Le principe de fonctionnement de l'appareil est décrit de façon détaillée dans le rapport LCSQA « Analyse des impuretés dans les gaz de zéro » de novembre 2008.

- **Description de la méthode de mesure**

L'appareil est mis en fonctionnement suivant un protocole bien défini.

L'appareil est systématiquement étalonné à 1 nmol/mol pour l'ensemble des composés analysés après chaque mise en fonctionnement en utilisant deux mélanges gazeux de référence dilués. Après étalonnage, le gaz à titrer est analysé. Si la teneur analysée est supérieure à 1 nmol/mol en CO, l'appareil est étalonné à une concentration de référence égale à 100 nmol/mol pour ce composé. Puis, la concentration du gaz à titrer est déterminée et son incertitude associée calculée.

Pour générer des concentrations de 1 et 100 nmol/mol, un système de dilution composé de régulateurs de débit massique est utilisé.

Le tableau ci-après donne les indications qui seront mentionnées dans le certificat d'étalonnage du gaz à analyser.

Composé	Concentration analysée (nmol/mol)	Indication dans le certificat d'étalonnage
CO	$C \leq 1$	" ≤ 1 nmol/mol"
	$1 < C < 100$	Valeur + incertitude
	$C > 100$	" > 100 nmol/mol"
NO	$C \leq 1$	" ≤ 1 nmol/mol"
	$C > 1$	" > 1 nmol/mol"
SO ₂	$C \leq 1$	" ≤ 1 nmol/mol"
	$C > 1$	" > 1 nmol/mol"
NO ₂	$C \leq 1$	" ≤ 1 nmol/mol"
	$C > 1$	" > 1 nmol/mol"

Tableau 6 : Indications mentionnées sur le certificat d'étalonnage

3.2.2 Mise en œuvre des équipements

- **Dispositif utilisé pour l'étalonnage de l'appareil à 1 et 100 nmol/mol**

Le système de dilution, représenté sur la figure 7, comprend les éléments suivants :

- ✓ 3 régulateurs de débit massique pour générer une concentration de 1 ou 100 nmol/mol (pour le CO) à partir de mélanges gazeux à 200 nmol/mol ;
- ✓ 1 régulateur de débit massique pour la dilution avec de l'air filtré ;
- ✓ 1 régulateur de débit massique utilisé pour le background de l'appareil ;
- ✓ 2 mélanges gazeux de référence à 200 nmol/mol de NO/CO/SO₂ dans l'azote et de NO₂ dans l'air ; les deux bouteilles sont équipées de manomètres mono-détente à faible volume mort ;
- ✓ Une chambre de mélange de gaz afin de mélanger correctement les petits et grands débits lors de la dilution dynamique ;
- ✓ Une vanne de réglage pour le débit d'aspiration dans la cellule de mesure du QC-Laser ; le débit d'aspiration est réglé pour une pression en amont de celle-ci égale à la pression atmosphérique ;
- ✓ 2 events afin d'obtenir la pression atmosphérique à l'entrée de la vanne de réglage du débit d'aspiration dans la cellule de mesure ;
- ✓ Une électrovanne 3 voies permettant de sélectionner la concentration de référence ou l'air utilisé pour le background de l'appareil ;
- ✓ Le QC-Laser avec la pompe à vide afin d'obtenir une pression de 50 torr dans la cellule de mesure.

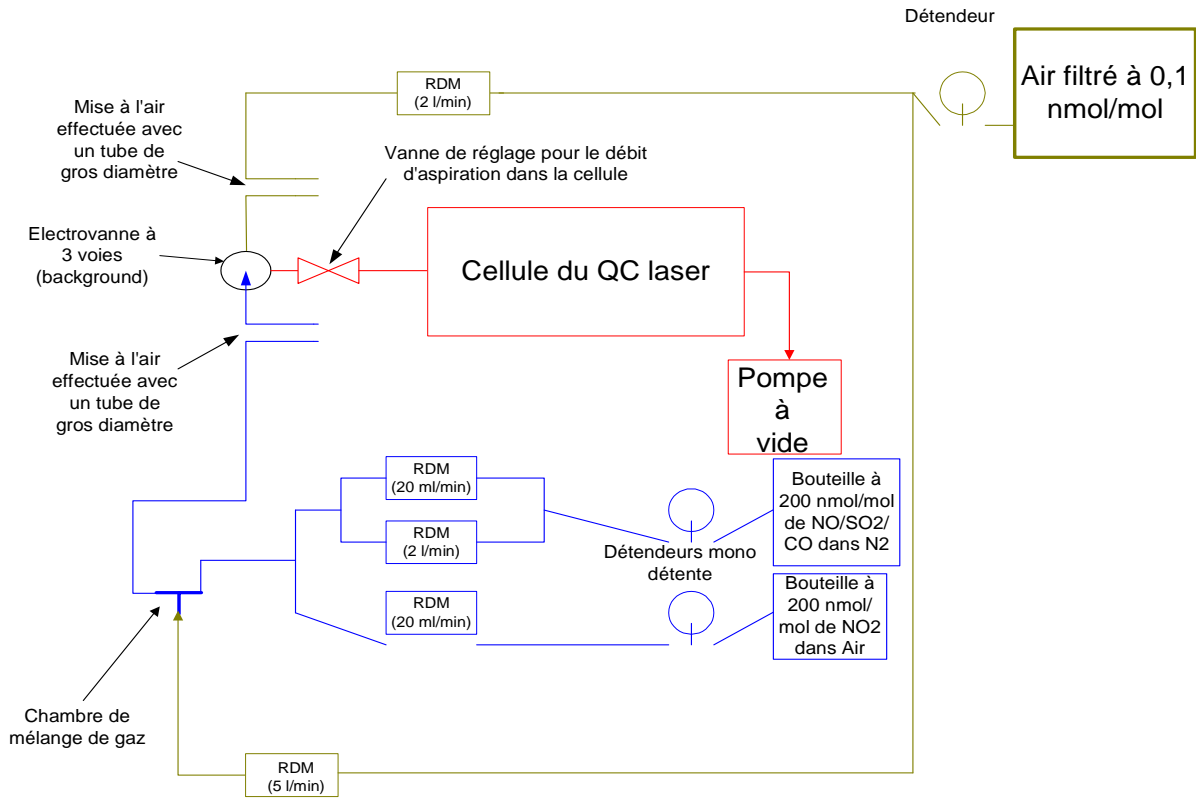


Figure 7 : Dispositif utilisé pour l'étalonnage de l'appareil à 1 et 100 nmol/mol

- **Dispositif utilisé pour l'étalonnage du gaz à titrer**

Le dispositif utilisé pour l'étalonnage du gaz à titrer est représenté sur la figure 8.

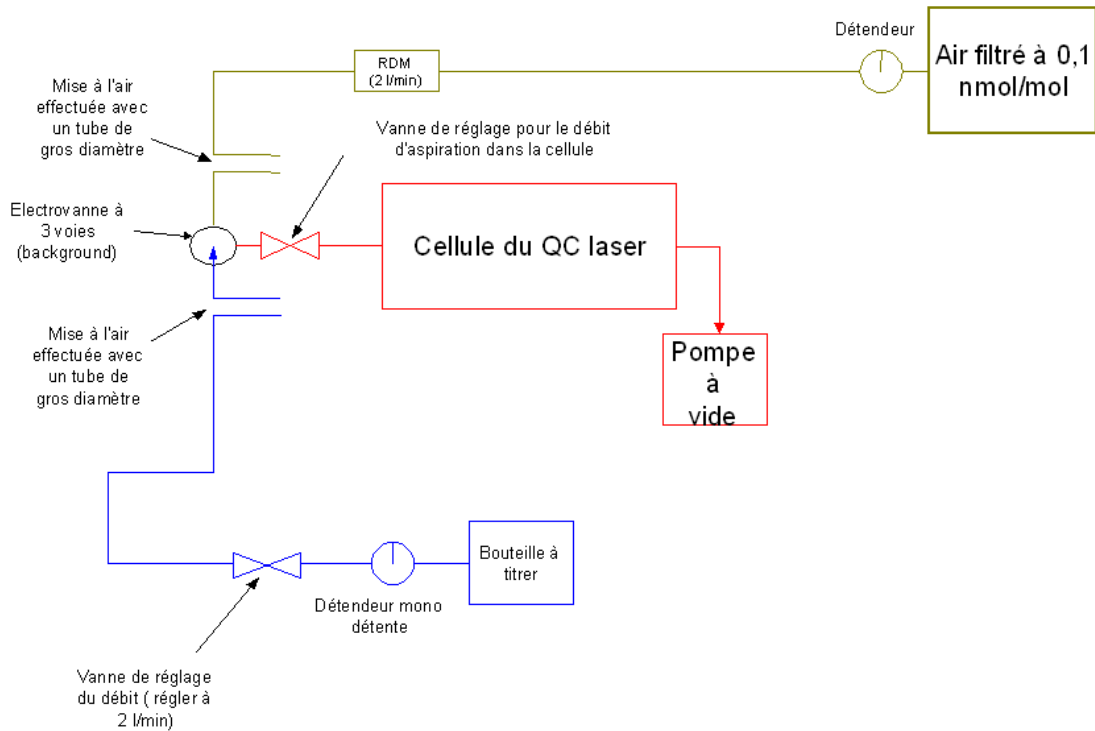


Figure 8 : Dispositif utilisé pour l'étalonnage des gaz de zéro

Il est identique à celui de la figure 7 sans le système de dilution dynamique. Celui-ci est remplacé par le gaz à titrer avec un détendeur mono-détente ainsi qu'une vanne de réglage du débit.

3.2.3 Description du mode opératoire

Le mode opératoire pour l'analyse du gaz zéro est le suivant :

- ✓ Utiliser le système de dilution dynamique pour générer un gaz de référence à 1 nmol/mol pour l'ensemble des composés. La concentration de référence est notée $C_{réf}$.
- ✓ Analyser ce gaz de référence. Lorsque, pour chaque composé, l'écart-type calculé sur 6 séries de mesure (environ 30 minutes) est inférieur ou égal à 0,5 nmol/mol, prendre la moyenne de ces mesures notée $\bar{L}_{réf}$.
- ✓ Analyser le gaz à titrer. Lorsque, pour chaque composé, les mesures sont considérées comme stables, prendre la moyenne sur 3 séries de mesures minimum ($\bar{L}_{éch}$).
- ✓ La concentration de chaque composé est calculée d'après la formule (1).

$$C_A = \frac{\bar{L}_{éch} \times C_{réf}}{\bar{L}_{réf}} \quad (1)$$

Avec :

- $\bar{L}_{éch}$ La moyenne des mesures obtenues lors de l'analyse du gaz zéro
- $C_{réf}$ La concentration du mélange gazeux de référence généré par dilution dynamique
- $\bar{L}_{réf}$ La moyenne des mesures obtenues pour le mélange gazeux de référence dynamique

- ✓ Si la concentration en CO est supérieure à 1 nmol/mol, utiliser le système de dilution dynamique pour générer un mélange gazeux de référence de CO à 100 nmol/mol dont la concentration est notée $C_{réf}$.
- ✓ Analyser ce mélange gazeux de référence. Lorsque les mesures sont considérées comme stables, prendre la moyenne sur 6 séries de mesures minimum ($\bar{L}_{éch}$).
- ✓ Puis, la concentration en CO est calculée en utilisant la formule (1).

3.2.4 Rappel des résultats obtenus lors de la première campagne d'étalonnage en octobre 2012

Les bouteilles d'air zéro ont été analysées selon la procédure décrite précédemment avec le QC-Laser afin de déterminer la concentration des impuretés NO, SO₂, CO et NO₂.

Les résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage d'octobre 2012 sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Laboratoire de niveau 2	Référence du gaz	Fabricant	N° Bouteille	Pression (bars)	Concentration (nmol/mol)			
						CO	NO	SO ₂	NO ₂
08/10/12	Ecole des Mines de Douai	N57 POL	Air liquide	44235	175	2,95 ± 0,80	≤ 1	≤ 1	≤ 1
08/10/12	AIRPARIF	N57 POL	Air liquide	SMG 1571	95	5,29 ± 0,82	≤ 1	≤ 1	≤ 1
08/10/12	AIR RA	N57 POL	Air liquide	SMG 954	45	9,14 ± 0,90	≤ 1	≤ 1	≤ 1
10/10/12	ORAMIP	Alphagaz 2	Air liquide	H15AR0R	200	2,75 ± 0,79	≤ 1	≤ 1	≤ 1
09/10/12	ASPA	Alphagaz 2	Air liquide	954108	190	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
09/10/12	AIR PL	Alphagaz 2	Air liquide	953725	50	2,99 ± 0,80	≤ 1	≤ 1	≤ 1
10/10/12	AIR PACA	Air 5.7	Praxair	BV11986F	65	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1

Tableau 7 : Résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage d'octobre 2012

Tous les « air zéro » analysés présentent des concentrations en NO, NO₂ et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol et des concentrations en CO inférieures à 100 nmol/mol ; ces « air zéro » étaient donc conformes aux exigences des normes européennes.

L'air zéro du fabricant Praxair présentait une très bonne pureté, puisque pour tous les composés, les concentrations sont inférieures à 1 nmol/mol. De plus, il semblait que pour les « air zéro N57 POL », la concentration en CO augmentait lorsque la pression dans la bouteille diminuait. Enfin, l'air zéro de type « Alphagaz 2 » paraissait avoir une pureté équivalente sinon meilleure que celle de l'air zéro de type N57 POL.

3.2.5 Résultats obtenus lors de la campagne de juillet 2013

Huit bouteilles d'air zéro ont été envoyées au LCSQA-LNE en juillet 2013. Celles-ci ont été analysées avec le QC-laser selon la procédure décrite précédemment afin de déterminer les impuretés NO, SO₂, CO et NO₂.

Les résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Laboratoire de niveau 2	Référence du gaz	Fabricant	N° Bouteille	Pression (bars)	Concentration (nmol/mol)			
						CO	NO	SO ₂	NO ₂
30/07/2013	Ecole des Mines de Douai	Alphagaz 2	Air liquide	2351694	185	12,12 ± 0,99	≤ 1	≤ 1	≤ 1
29/07/2013	AIRPARIF	Alphagaz 2	Air liquide	28048	195	10,18 ± 0,94	≤ 1	≤ 1	≤ 1
29/07/2013	AIR RA	N57 POL	Air liquide	44302	135	3,49 ± 0,81	≤ 1	≤ 1	≤ 1
29/07/2013	ORAMIP	Alphagaz 2	Air liquide	6952	85	3,13 ± 0,81	≤ 1	≤ 1	≤ 1
29/07/2013	ASPA	Alphagaz 2	Air liquide	955063	75	27,84 ± 1,57	≤ 1	≤ 1	≤ 1
30/07/2013	AIR PL	Alphagaz 2	Air liquide	3039477	195	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1
-	AIR PACA	Pas de bouteille envoyée au LNE pour analyse							
29/07/2013	ORA Réunion ⁽¹⁾	Alphagaz 2	Air liquide	70173	200	18,97 ± 1,22	≤ 1	≤ 1	≤ 1
29/07/2013	MADININAIR	Alphagaz 2	Air liquide	723632	165	> 100 ⁽²⁾	≤ 1	≤ 1	≤ 1

Tableau 8 : Résultats obtenus lors de la campagne d'étalonnage de juillet 2013

⁽¹⁾ ORA n'est pas considéré comme un laboratoire de niveau 2

⁽²⁾ Teneur non conforme par rapport aux spécifications de la bouteille (Teneur CO = 148 nmol/mol)

3.2.6 Conclusion

Tous les « air zéro » analysés présentent des concentrations en NO, NO₂ et SO₂ inférieures à 1 nmol/mol.

Les concentrations en CO sont également inférieures à 100 nmol/mol sauf pour la bouteille de MADININAIR avec une concentration en CO de 148 nmol/mol. Cette bouteille, contrairement aux autres, est donc non conforme aux exigences des normes européennes.

Par ailleurs, l'hypothèse formulée, en octobre 2012, selon laquelle le CO peut augmenter dans les bouteilles en fonction de la pression n'est pas confirmée en 2013. De même, l'hypothèse selon laquelle l'air zéro de type « Alphagaz 2 » a une pureté meilleure que l'air zéro de type N57Pol ne peut pas être confirmée par cette nouvelle campagne de mesure.

3.3 SYNTHÈSE DES PROBLÈMES RENCONTRES EN 2013

3.3.1 Problèmes rencontrés sur les matériels du LCSQA-LNE

3.3.1.1 Dysfonctionnement de l'analyseur de NO type 42C (TEI)

Les étalonnages des étalons de transfert NO/NO_x sont réalisés au moyen d'analyseurs de gaz basés sur le principe de la chimiluminescence. La réaction du monoxyde d'azote (NO) et de l'ozone (O₃) produit une radiation lumineuse dont l'intensité est directement proportionnelle à la concentration de NO :



Un photomultiplicateur est utilisé pour détecter la luminescence du NO₂. Le photomultiplicateur est refroidi à -3°C pour réduire le bruit de fond et augmenter la sensibilité au moyen d'un réfrigérant par effet Peltier.

En mars 2013, la température de -3°C de fonctionnement du photomultiplicateur n'était plus atteinte. Il a été nécessaire de changer le réfrigérant Peltier pour pouvoir utiliser à nouveau cet analyseur NO/NO_x.

En août 2013, l'analyseur a de nouveau été inutilisable en raison d'un défaut de débit d'ozone. L'ozone utilisé pour réaliser la transformation du NO en NO₂ est produit à partir d'air ambiant préalablement séché et d'un générateur d'ozone. Le débit d'air ambiant n'était plus suffisant pour permettre la génération d'ozone en quantité suffisante. L'origine du défaut était la cartouche filtrante située en aval du générateur d'ozone. Les pertes de charge créées par ce filtre étaient trop importantes et réduisaient le débit d'air utilisé pour la génération d'ozone. Cette cartouche a été supprimée du circuit, l'air étant déjà épuré en amont.

Le LCSQA-LNE dispose de deux analyseurs NO/NO_x modèle 42C (TEI) afin d'en avoir toujours un de disponible pour assurer la continuité des étalonnages des mélanges gazeux de NO/NO_x des AASQA lorsque l'un des deux est hors service.

3.3.1.2 Dysfonctionnement d'un tube à perméation

Certains étalons utilisés pour les raccordements en NO₂ des AASQA sont des tubes à perméation placés dans des bains régulés en température à 30°C ou 21°C. Ces tubes sont pesés toutes les 4 semaines pour déterminer la perte de masse du tube sur cette période et calculer la quantité de NO₂ délivrée en ng/min, ce qui permet de générer des concentrations connues de NO₂. Le LCSQA-LNE dispose de plusieurs tubes à perméation afin d'assurer la continuité des étalonnages.

Pour l'un des tubes NO₂ (TUB 0061), une instabilité des taux de perméation mensuels a été constatée. Le tableau ci-après présente les taux de perméation déterminés après chaque pesée.

Date de la pesée	Débit de perméation instantané calculé entre deux pesées successives du TUB 0061 (ng/min)
07/02/13	589,9
07/03/13	602,9
15/04/13	605,6
13/05/13	631,0
07/06/13	585,4

Tableau 9 : Débit de perméation du tube TUB 0061 (NO₂)

L'évolution du taux de perméation observée à l'issue des pesées de mai et juin 2013 s'est révélée anormale. Après investigation, une fuite a été découverte sur la membrane au niveau du sertissage avec la partie en acier inoxydable.

Ce tube n'avait pas été utilisé pour les raccordements des laboratoires de niveau 2 mais dans le cadre d'une comparaison européenne en mai 2013. Le LCSQA-LNE a pu refaire cette comparaison en septembre 2013 au moyen d'un autre tube à perméation.

3.3.1.3 Dysfonctionnement d'un générateur d'ozone portable ANSYCO

Dans le cadre du contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage, le LCSQA-LNE organise des comparaisons pour le polluant ozone et envoie aux niveau 3 des générateurs d'ozone portables de type KT-O3 (ANSYCO).

En février 2013, le générateur GEG 011 envoyé à Air Rhône-Alpes n'a pas fonctionné correctement. La mise sous tension de l'appareil était impossible lorsque la tension du secteur était utilisée ; par contre, l'appareil fonctionnait correctement en utilisant l'alimentation par ses batteries internes.

Ce générateur d'ozone a été retourné par Air Rhône-Alpes au LCSQA-LNE qui a confirmé la panne. Une carte d'alimentation a été changée par le fabricant.

Un autre générateur d'ozone a été utilisé pour poursuivre les comparaisons ozone avec les autres AASQA pendant la réparation. La comparaison avec Air Rhône-Alpes s'est déroulée en novembre 2013 au lieu de février 2013.

3.3.1.4 Dysfonctionnement d'une pompe à vide

Le LCSQA-LNE fabrique des mélanges gazeux de référence par méthode gravimétrique et les dilue par méthode dynamique pour générer les étalons utilisés pour le raccordement des AASQA.

La fabrication des mélanges gazeux nécessite l'utilisation de pompes à vide performantes afin de réaliser un vide secondaire inférieur à 5.10^{-6} mbar dans la bouteille. Ces pompes sont constituées de deux parties : une pompe à membrane pour réaliser dans un premier temps un vide primaire et une pompe turbomoléculaire pour le vide secondaire.

En 2013, l'une des pompes à vide est tombée en panne ; en effet, seule la partie « vide primaire » fonctionnait correctement.

Une carte d'alimentation de la partie pompe turbomoléculaire a été changée. La pompe a ensuite fonctionné normalement pendant une semaine avant d'être à nouveau en panne. Le remplacement de la totalité de la pompe turbomoléculaire s'est avéré nécessaire. Au vu du coût de cette réparation, il a été décidé d'acheter une nouvelle pompe à vide pour la fabrication des mélanges gazeux de référence.

3.3.1.5 Dysfonctionnements de la filtration de l'air zéro alimentant les photomètres NIST

Deux photomètres SRP24 et SRP40 (NIST) sont utilisés par le LCSQA-LNE pour effectuer le raccordement des générateurs d'ozone des AASQA. Le principe de la mesure est basé sur l'absorption de la lumière par l'ozone dans le domaine de l'ultraviolet. La mesure d'atténuation de la lumière provoquée par l'ozone est effectuée alternativement dans une cellule contenant l'échantillon à analyser et une cellule exempte d'ozone. La cellule exempte d'ozone est alimentée par de l'air comprimé séché et épuré. La qualité de cet « air zéro » est primordiale pour les mesures d'ozone. C'est pourquoi une vérification mensuelle est réalisée.

Cette vérification consiste à comparer les mesures d'ozone réalisées par le photomètre lorsque les cellules sont alimentées, soit avec cet « air zéro », soit avec de l'air sec en bouteille de type Alphagaz 2. Les concentrations d'ozone mesurées doivent être inférieures à 1 nmol/mol pour valider l'utilisation de l'air comprimé séché et épuré comme « air zéro » alimentant le photomètre NIST.

Le tableau ci-après présente les résultats obtenus pour la vérification de l'air zéro depuis janvier 2013.

Concentration d'ozone mesurée (en nmol/mol)			
Gaz alimentant l'entrée air de référence du photomètre	Air comprimé séché et épuré	Air comprimé séché et épuré	Air sec en bouteille Alphagaz 2
Gaz alimentant l'entrée ozone du photomètre	Air comprimé séché et épuré	Air sec en bouteille Alphagaz 2	Air comprimé séché et épuré
03/01/2013	-0,04	-0,50	0,51
11/02/2013	0,05	-0,53	0,61
08/04/2013	-0,05	-0,61	0,42
24/04/2013	+0,22	-0,33	0,68
24/05/2013	-0,02	-0,91	1,01
09/07/2013	0,09	-1,24	1,25
13/08/2013	0,06	-1,30	1,68
23/09/2013	0,12	-1,44	1,33

Tableau 10 : Concentrations d'ozone mesurées par le photomètre NIST lors de la vérification de « l'air zéro »

Une dégradation de la qualité de l'air zéro a été observée au cours de l'année 2013, puisque la concentration maximale tolérée de 1 nmol/mol a été atteinte plusieurs fois. Le LCSQA-LNE est donc contraint de changer plus fréquemment les filtres placés en amont du photomètre NIST qu'auparavant.

Il est à noter que l'air comprimé est généré au moyen d'une centrale commune à tout le LNE. Le LCSQA-LNE n'a pas en charge sa maintenance et ne peut pas intervenir pour améliorer la qualité de cet air comprimé. Le LCSQA-LNE ne peut intervenir qu'au niveau des sorties d'air comprimé dans le laboratoire. Si la qualité initiale de l'air comprimé généré se dégrade, cela entraîne des changements de filtres plus fréquents pour le LCSQA-LNE.

Cette fréquence devenant trop élevée, il a été décidé de réfléchir à une autre solution pour alimenter les photomètres NIST avec de l'air de référence. Deux possibilités ont été envisagées :

- ✓ Les étalonnages des générateurs d'ozone peuvent être réalisés en alimentant le photomètre NIST et les générateurs avec de l'air en bouteille de type Air liquide Alphagaz 2. Cette solution est envisagée, mais se traduirait par une augmentation importante de la quantité de gaz utilisée par le laboratoire.
- ✓ Le LCSQA-LNE pourrait utiliser des générateurs d'air zéro pour alimenter le photomètre NIST et les générateurs d'ozone des laboratoires de niveau 2 lors des étalonnages.

La deuxième solution a été choisie : en effet, fin 2013, le LCSQA-LNE a commandé deux générateurs d'air zéro pour alimenter les photomètres de référence NIST et les générateurs d'ozone des laboratoires de niveau 2 lors des étalonnages.

3.3.1.6 Dysfonctionnements de l'approvisionnement des gaz d'alimentation du laboratoire

Le laboratoire d'étalonnage des mélanges gazeux est alimenté en air et en azote au moyen d'une centrale de distribution de 4 bouteilles de type B50 de chaque gaz.

L'approvisionnement, la manutention et le stockage de ces bouteilles sont directement gérés par la société Air Liquide, via un contrat annuel avec le LNE.

Le lundi 15 avril 2013, le circuit d'air du laboratoire n'était plus sous pression, la vanne d'isolement de la centrale "Air" n'ayant pas été réouverte après le changement de bouteille. Par conséquent, le balayage des tubes à perméation n'était plus assuré. Du SO₂ s'est donc accumulé au niveau des puits où sont positionnés les tubes.

Or, chaque début de semaine, deux tubes à perméation sont comparés entre eux pour valider leur utilisation pour les étalonnages SO₂. Si les résultats ne sont pas conformes, aucun raccordement en SO₂ ne peut être réalisé.

Date de la comparaison entre le TUB 0033 et le TUB 0088	Ecart entre la concentration réelle et celle mesurée
15/04/2013 matin	-5,8 nmol/mol non conforme
15/04/2013 après midi	0,2 nmol/mol conforme

Tableau 11 : Dysfonctionnements de l'approvisionnement des gaz d'alimentation du laboratoire

Dès l'après midi, les tubes ont pu être mis en service pour réaliser les étalonnages. L'absence de balayage des tubes n'a donc pas eu de conséquences sur les étalonnages de mélanges de gaz.

Ce dysfonctionnement dû à un oubli d'ouverture d'une vanne d'arrêt de la part de l'intervenant de la société Air Liquide s'est reproduit deux autres fois en juin et en septembre 2013. Il a donc été demandé à l'intervenant d'Air Liquide d'être plus vigilant, même si les conséquences ont été limitées lors de ces oublis.

3.3.1.7 Problème d'approvisionnement de NO gazeux pur en bouteille

Le LCSQA-LNE fabrique des mélanges gazeux de référence de NO dans l'azote puis les dilue pour générer des étalons de référence dynamiques de concentrations voisines de celles des mélanges gazeux des AASQA. Ces mélanges gazeux de référence sont préparés par la méthode gravimétrique à partir de composés purs.

Le LCSQA-LNE a commandé du NO gazeux pur en bouteille destiné à être utilisé pour la fabrication des mélanges gazeux de référence. Le NO gazeux pur a pour caractéristique de se dégrader très rapidement et doit donc être utilisé le plus rapidement possible après sa fabrication. La date de péremption du NO gazeux pur donnée par le fabricant est de 6 mois. Par expérience, nous avons constaté qu'après trois mois de durée de vie, la pureté du NO gazeux pur se dégrade rapidement.

Le 14 janvier 2013, la société Air Liquide a livré du NO gazeux pur en bouteille fabriqué le 21 septembre 2012 avec une existence de 4 mois. Le LCSQA-LNE n'a donc pas accepté cette livraison et demandé l'échange de cette bouteille.

Le 26 janvier 2013, la société Air liquide a livré un autre NO gazeux pur en bouteille fabriqué le 4 octobre 2012 avec la même durée de péremption que précédemment. Le LCSQA-LNE a réalisé une analyse du NO₂ présent dans le NO gazeux pur. La concentration en NO₂ déterminée était de 150 µmol/mol pour une spécification de « inférieure à 100 nmol/mol ». Le LCSQA-LNE a tout de même décidé d'utiliser cette bouteille, car les mélanges gazeux de référence gravimétriques devaient être fabriqués rapidement, sans quoi il y avait un risque important de ne plus pouvoir réaliser d'étalonnages de NO.

Néanmoins, ce NO gazeux pur étant hors spécifications, il a été demandé à la société Air liquide de livrer une nouvelle bouteille de NO gazeux pur avec une date de production récente.

En juin 2013, Air Liquide a enfin livré une bouteille de NO gazeux pur produite moins de deux mois avant sa livraison.

Le risque de dégradation des mélanges de gaz fabriqués à partir de la bouteille livrée le 26 janvier 2013 est important, car le NO gazeux pur s'était déjà dégradé. Une surveillance de la stabilité de ces mélanges gazeux est déjà mise en place dans le cadre de nos procédures.

3.3.1.8 Dysfonctionnements de la climatisation des laboratoires

Deux laboratoires sont utilisés dans le cadre des travaux du LCSQA-LNE :

- ✓ Le laboratoire n°218 où sont effectués les étalonnages des mélanges gazeux ;
- ✓ Le laboratoire n°210 où sont préparés les mélanges gazeux de référence gravimétriques destinés à être utilisés pour les étalonnages des mélanges gazeux des AASQA.

La température ambiante dans les laboratoires doit être réglée à $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Depuis 2012, ce critère n'est plus toujours respecté dans le laboratoire n°218, notamment lors de journées très ensoleillées où la température peut dépasser 23°C l'après-midi.

La figure ci-après représente un exemple type de l'enregistrement de la température ambiante dans le laboratoire n°218 en juillet 2012.

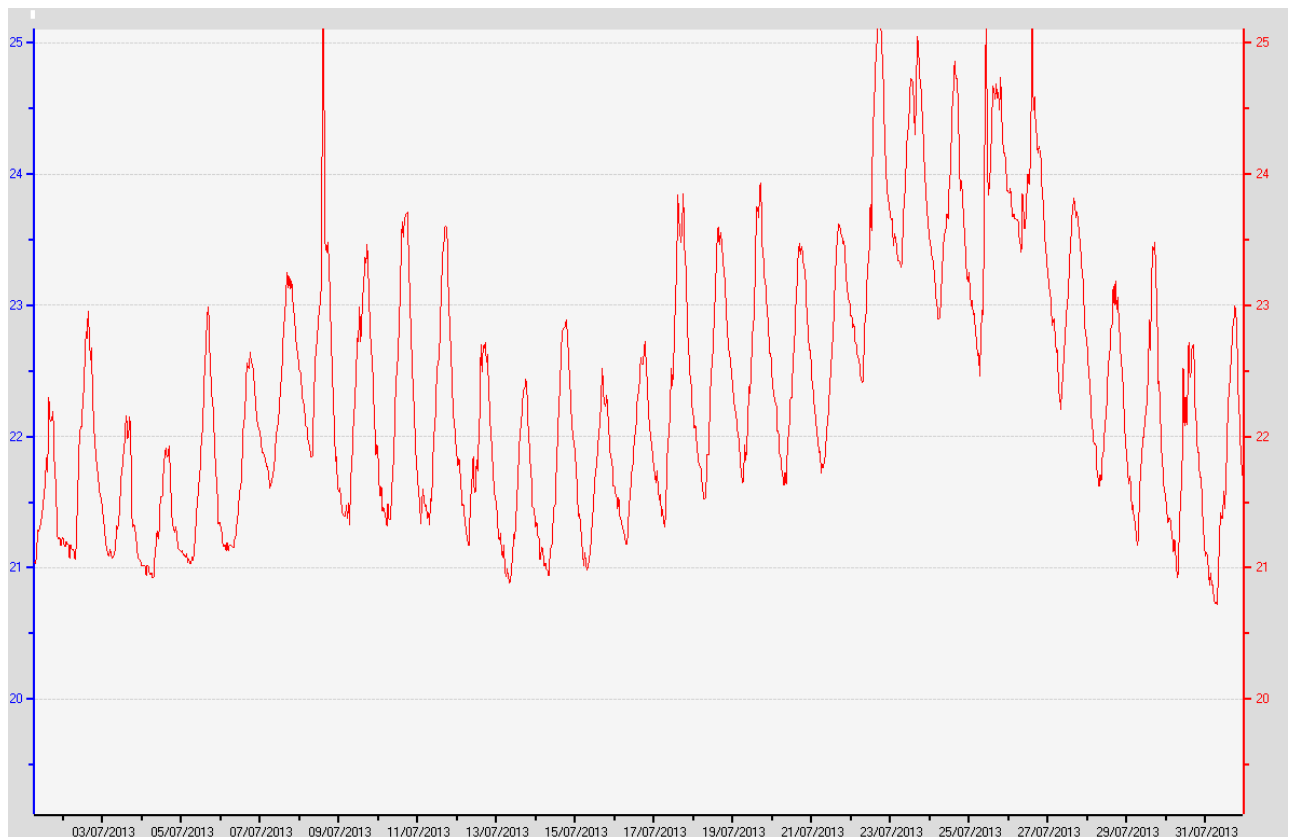


Figure 9 : Evolution de la température dans le laboratoire n°218 en juillet 2012

Une augmentation importante de la température est souvent observée pendant la journée. Ce dysfonctionnement de la climatisation oblige le LNE-LCSQA à réaliser les étalonnages des mélanges gazeux souvent très tôt le matin. Certaines journées où la température est trop élevée, les étalonnages doivent être repoussés.

Depuis cette période, il a été régulièrement demandé au service de maintenance des climatisations du LNE de résoudre ce problème avant l'été 2013 pour que cette période de travail ne soit pas perturbée.

En janvier 2013, des panneaux isolants en bois ont été installés sur les vitres afin d'éviter l'ensoleillement dans le laboratoire n°218.

De plus, des travaux de changement des modules de régulation de la température ont été programmés pour août 2013 par le service de maintenance des climatisations.

Ces travaux ont été effectués du 12 au 22 août 2013 dans le laboratoire n° 218, mais également dans le laboratoire n°210 alors que la régulation dans ce laboratoire était satisfaisante.

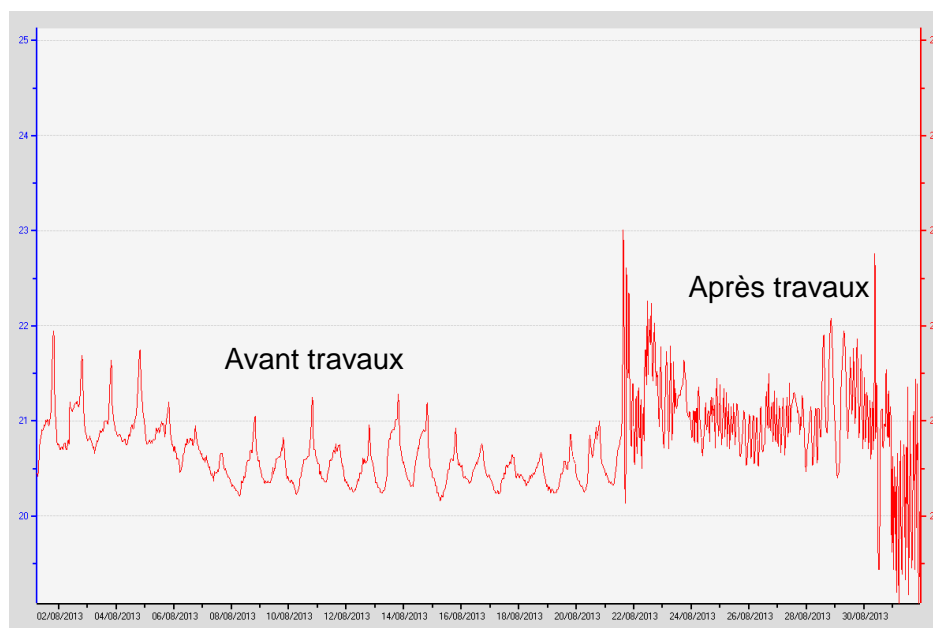


Figure 10 : Evolution de la température dans le laboratoire n° 210 en août 2013

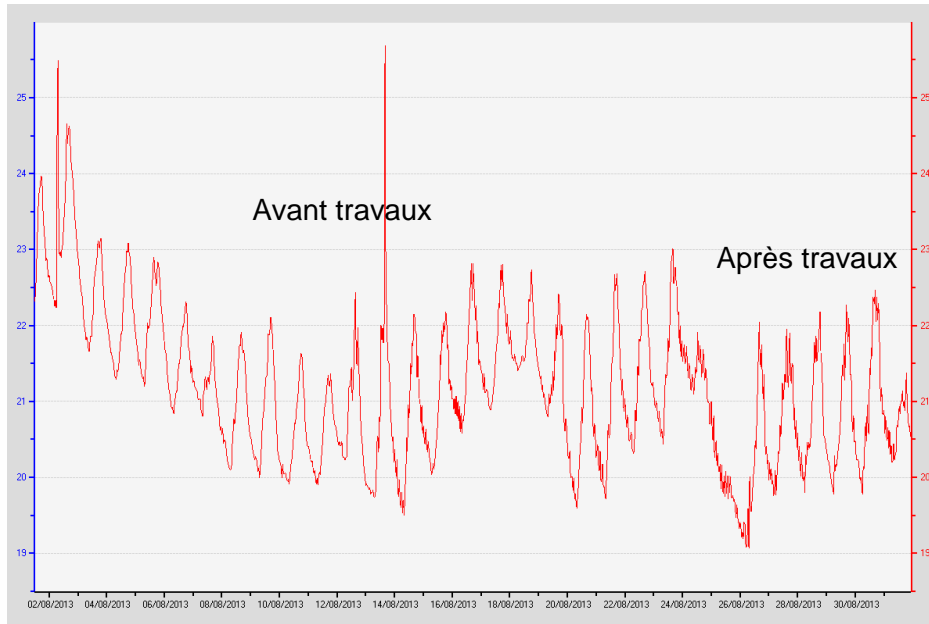


Figure 11 : Evolution de la température dans le laboratoire n° 218 en août 2013

Après travaux :

- ✓ Dans le laboratoire n°218, on observait toujours une montée importante de la température en journée, car le renouvellement d'air est réalisé en utilisant de l'air extérieur ; une étude est actuellement en cours pour le remplacement de la climatisation dans ce laboratoire.
- ✓ Dans le laboratoire n°210, on observait une apparition de fortes fluctuations instantanées de la température, parfois plus d'1°C en 10 min. En conséquence, il devenait impossible d'effectuer des pesées au moyen du comparateur de masse utilisé dans le protocole de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques comme le montre le graphique ci-après.

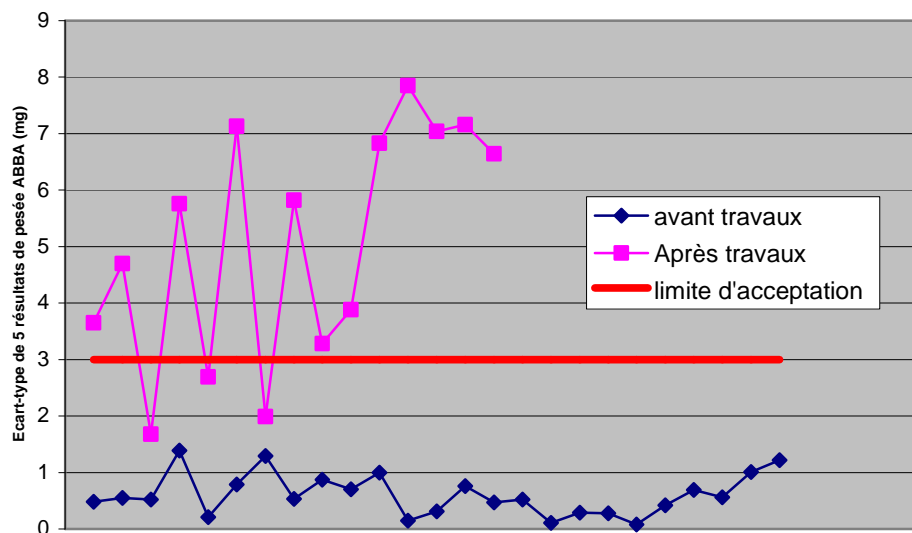


Figure 12 : Comparaison de la répétabilité du comparateur de masse avant et après les travaux sur la climatisation

Les pesées effectuées n'étaient plus conformes aux critères définis dans les procédures de fabrication des mélanges gazeux de référence. Le graphique ci-après présente l'évolution des températures sous une cloche de protection du plateau de pesée avant et après travaux.

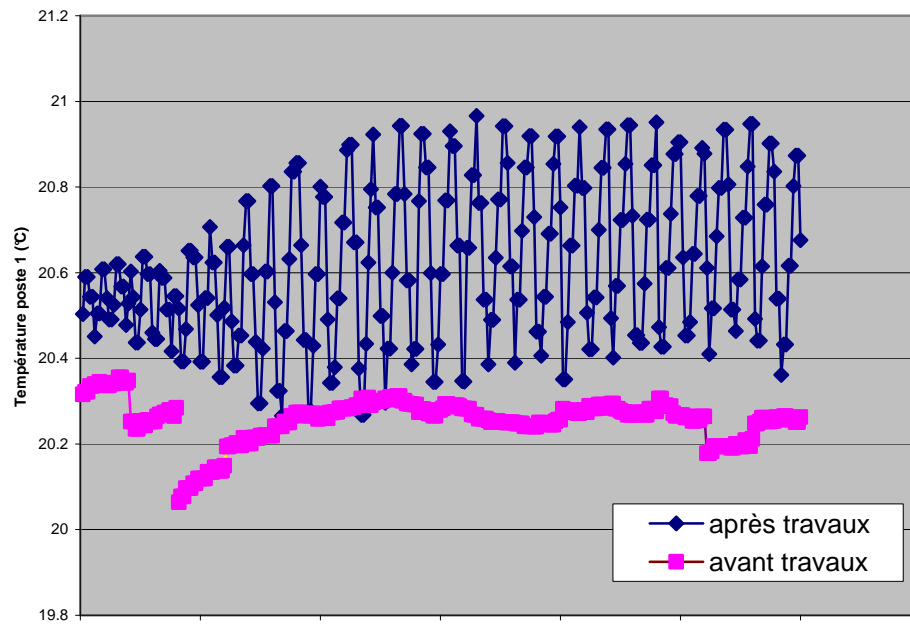


Figure 13 : Evolution de la température sous la cloche de protection du poste 1 pendant les pesées
Cette figure montre que les fluctuations de températures observées après les travaux d'amélioration de la climatisation sont à l'origine de la dégradation des résultats de pesées obtenus.

Le LCSQA-LNE se retrouvait donc dans l'impossibilité de respecter ses procédures de fabrication de mélanges gazeux de référence.

Une réclamation a été faite au service de maintenance des climatisations afin de leur demander d'effectuer les réglages nécessaires.

Le service de maintenance des climatisations et le fabricant ont procédé à des réglages durant le mois de septembre 2013 et au changement des sondes de température utilisées pour la régulation, qui présentaient un temps de réponse trop long.

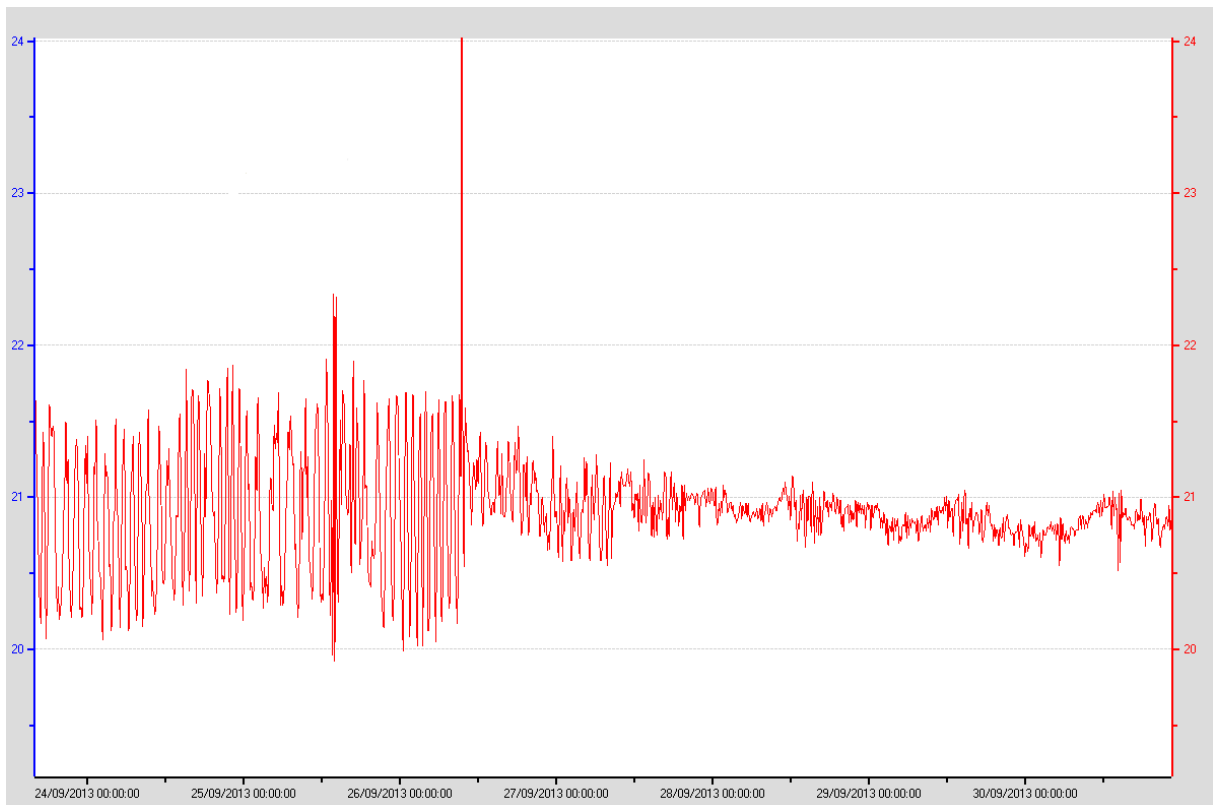


Figure 14 : Température dans le laboratoire n°210 du 24 au 30 septembre 2013

Après les réglages et les différentes interventions, la régulation dans le laboratoire n°210 s'est révélée correcte. Le comparateur de masse utilisé pour réaliser les pesées lors de la fabrication des mélanges gazeux de référence pouvait de nouveau être utilisé.

3.3.2 Problèmes rencontrés au niveau des raccordements

3.3.2.1 Raccordement du générateur d'ozone de d'Air Rhône-Alpes

En mai 2013, le générateur d'ozone d'Air Rhône-Alpes a montré des instabilités anormales lors de son étalonnage.

L'un des capillaires, utilisé pour réguler le débit de l'échantillon dans les cellules de mesure, était cassé, ce qui était à l'origine des instabilités observées.

Le générateur d'ozone a été réexpédié à Air Rhône-Alpes pour réparation.

3.3.2.2 Raccordement des générateurs d'ozone de l'ASPA

En février 2013, un générateur d'ozone n'a pas fonctionné correctement lors de son étalonnage :

- ✓ La mesure ne correspondait pas à la consigne demandée ;
- ✓ Les débits de chaque cellule étaient instables.

L'ASPA a envoyé son deuxième générateur pour étalonnage, qui n'a pas fonctionné non plus et a également dû être envoyé en réparation.

Concernant le premier générateur, les deux électrovannes ont dû être changées. Ce dernier a pu être étalonné en mars 2013, après la réparation.

Concernant le second générateur, une soudure sur une carte d'alimentation a été refaite. Néanmoins, lors de son étalonnage, les fréquences mesurées restaient à zéro. Un nouvel aller et retour a été nécessaire pour trouver l'origine de la panne, à savoir un composant de la carte d'alimentation de la lampe.

Le deuxième générateur de l'ASPA a pu enfin être étalonné en avril 2013.

Les raccordements en ozone de l'ASPA ont été perturbés pendant deux mois sans conséquence pour la chaîne d'étalonnage.

3.3.2.3 Raccordement du générateur d'ozone de MADININAIR

En août 2013, le générateur d'ozone de Madininair n'a pas pu être étalonné, les concentrations générées étant instables. Des fluctuations instantanées de l'ordre de 2 nmol/mol étaient observées au lieu de 0,2 nmol/mol habituellement. Le débit d'une des cellules de mesure qui oscillait entre 560 ml/min et 670 ml/min était à l'origine de ce dysfonctionnement.

Le générateur d'ozone a été envoyé au fabricant pour réparation.

Au retour de réparation, le LCSQA-LNE a procédé à l'étalonnage.

Ce dysfonctionnement a occasionné une immobilisation du générateur de MADININAIR de plus de deux mois.

3.3.2.4 Raccordement d'un mélange gazeux de SO₂ de l'INERIS

Le LCSQA-INERIS a envoyé en août 2013 une bouteille contenant un mélange gazeux de SO₂ dans l'air pour raccordement.

La concentration de la bouteille étant de 200 µmol/mol au lieu de 200 nmol/mol, l'étalonnage était impossible à réaliser. Il s'agissait d'une inversion de bouteilles lors de l'envoi réalisé par l'INERIS. Le mélange gazeux de SO₂ à 200 nmol/mol a été étalonné 3 semaines plus tard par le LCSQA-LNE.

3.3.2.5 Raccordement d'un mélange gazeux de SO₂ de l'ORA Réunion

L'Observatoire Réunionnais commande des mélanges gazeux, les fait livrer au LCSQA-LNE qui les expédie après étalonnage.

En mai 2013, les mélanges gazeux de SO₂ dans l'air livrés au LNE étaient au format B10 « hautes ». Ce format de bouteilles n'est pas adapté aux caisses de transport de l'ORA Réunion. Il était donc impossible de les réexpédier vers la Réunion. Par conséquent, l'ORA Réunion a demandé au fabricant d'effectuer une nouvelle livraison des mélanges de gaz dans des bouteilles adaptées pour les caisses de transport utilisées.

Les bouteilles au « bon format » ont été livrées au LCSQA-LNE en octobre 2013 ; ces mélanges gazeux ont été ensuite étalonnés début novembre 2013 et renvoyés ensuite à l'ORA Réunion.

3.3.2.6 Raccordement d'un mélange gazeux de NO₂ d'AIRPARIF

Lors du raccordement d'AIRPARIF en octobre 2013, il a été impossible au LCSQA-LNE de réaliser les étalonnages de deux mélanges gazeux de NO₂ dans l'air de concentration 200 nmol/mol et 800 nmol/mol.

En effet, le tube à perméation NO₂ utilisé pour générer les mélanges gazeux de référence dynamiques était en fin de vie. Il a donc été nécessaire de le remplacer. Une durée de deux semaines était indispensable pour la stabilisation et la détermination du taux de perméation du

nouveau tube mis en service. Néanmoins, le taux de perméation du tube mis en service n'était pas assez élevé pour permettre l'étalonnage du mélange gazeux à 800 nmol/mol. Le mélange gazeux de concentration 200 nmol/mol a donc été étalonné avec 2 semaines de retard.

Concernant le mélange gazeux à 800 nmol/mol, il a été nécessaire d'attendre la livraison d'un nouveau tube à perméation et sa mise en service. Le mélange gazeux d'AIRPARIF de concentration 800 nmol/mol a pu être étalonné en novembre 2013.

3.3.3 Problèmes rencontrés au niveau du transport des matériels

Les principaux problèmes concernant le transport des étalons sont les suivants :

- ✓ Le LCSQA-LNE a réexpédié les étalons d'AIR PACA le 7 mai 2013. Ils n'ont été livrés que le 16 mai 2013 après réclamation faite par AIR PACA. La palette contenant les caisses d'AIR PACA avait été égarée.
- ✓ La livraison d'ORAMIP en mai 2013 a eu lieu 20 jours après la date des étalonnages. Ce délai est beaucoup trop long pour le bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage. Dans ses procédures, ORAMIP s'accorde 21 jours pour utiliser les résultats d'étalonnage fournis par le LCSQA-LNE. ORAMIP a donc exigé d'être livré au plus tard 7 jours après la réalisation des raccordements.
- ✓ Le LCSQA-LNE a réexpédié les étalons de l'ASPA le 30 août 2013. Ces étalons n'ont été livrés que le 16 septembre 2013. Un temps de transport de deux semaines est trop important pour permettre le bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage.
- ✓ Le LCSQA-LNE a réexpédié les étalons d'AIR Rhône-Alpes le 23 septembre 2013. Le 30 septembre, aucune livraison n'a été effectuée. Après relance, les étalons ont été livrés le 04 octobre 2013 soit presque 2 semaines après leur expédition.

Concernant les problèmes constatés en 2013 au niveau du transport des matériels, il a été entrepris en octobre 2013 des actions correctives avec le service s'occupant des réceptions/expéditions des matériels.

4. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EN 2013

4.1 INTRODUCTION

Les objectifs de la mise à disposition par le LCSQA-MD 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, 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 2013, le parc d'analyseurs automatiques de particules (en site fixe, moyen mobile ou matériel de secours) se répartissait de la manière suivante :

- 256 TEOM 1400AB à 50°C (dont a minima 19 en PM_{2.5})

- 298 TEOM-FDMS (dont a minima 89 en PM_{2,5})
- 111 1405-F (dont a minima 18 en PM_{2,5})
- 7 1405-DF (appareils mesurant PM₁₀ et PM_{2,5})
- 132 jauges radiométriques MP101M (dont a minima 10 en PM_{2,5})
- 92 jauges radiométriques BAM1020 (dont a minima 15 en PM_{2,5})

Soit un total de 896 appareils (672 microbalances et 224 jauges radiométriques).

4.2 MOYENS MIS EN OEUVRE

Dans le domaine de la mesure des particules en suspension, le LCSQA-MD effectue une mise à disposition de moyens d'intercomparaison pour les microbalances TEOM depuis la fin de l'année 2000 et depuis 2009 pour les jauges radiométriques MP101M. Cette année, l'intégration de la BAM 1020 de Met One a été étudiée.

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

Des procédures spécifiques d'utilisation de la cale étalon pour le contrôle de l'étalonnage, de contrôle des débits de la microbalance ou de vérification de la linéarité de l'appareil sont fournies aux AASQA avec le matériel de mise en œuvre.

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).

Pour la microbalance à variation de fréquence, le principe général de la comparaison est le suivant :

1. Détermination de la masse m_0 de la cale étalon pour TEOM au laboratoire du LCSQA-MD.
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 du LCSQA-MD.
5. Au retour au laboratoire du LCSQA-MD, 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 l'AASQA (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).

La chaîne d'intercomparaison est décrite dans le tableau 12.

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'MD	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'MD et les AASQA	<u>Contrôle de la constante d'étalonnage :</u> "filtre" de masse connue et raccordée à chaque passage en AASQA $M_{\text{filtre}} \approx 100 \text{ mg}$
	<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 12 : Chaîne d'intercomparaison pour le contrôle de la microbalance R&P TEOM

Pour la jauge radiométrique, le principe général de la comparaison est basé sur la détermination de la masse surfacique de la cale à l'aide de la jauge radiométrique du LCSQA-MD (marque Environnement SA, modèle MP101M, n° de série 1185), étalonnée au préalable à l'aide d'une cale de référence (de masse surfacique de l'ordre de 800 à 850 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) et vérifiée après utilisation avec une autre cale de référence (de masse surfacique de l'ordre de 870 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$). Différents matériaux ont été utilisés pour constituer des cales de masse surfacique allant de 350 à 1500 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

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...).

Concernant la jauge radiométrique BAM 1020 de Met One, si le principe de mesure reste de l'absorption de rayonnements électromagnétiques, le fonctionnement de l'appareil diffère de celui de la jauge MP101M d'Environnement SA. La source et le détecteur sont fixes ¹ alors que la source est mobile dans le cas de la MP101M ². S'agissant du contrôle de l'étalonnage, la MP101M utilise le principe d'une cale externe avec utilisation manuelle par l'opérateur alors que la BAM possède une cale intégrée (aux environs de 800 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) sur laquelle une mesure automatique est faite toutes les heures (cf. figure 15).

¹ Rapport LCSQA « Mesure des particules en suspension par rayonnement bêta » (2007)

² Rapport LCSQA « Test du nouvel analyseur de particules en suspension par radiométrie bêta MP101M d'Environnement SA » (2004)

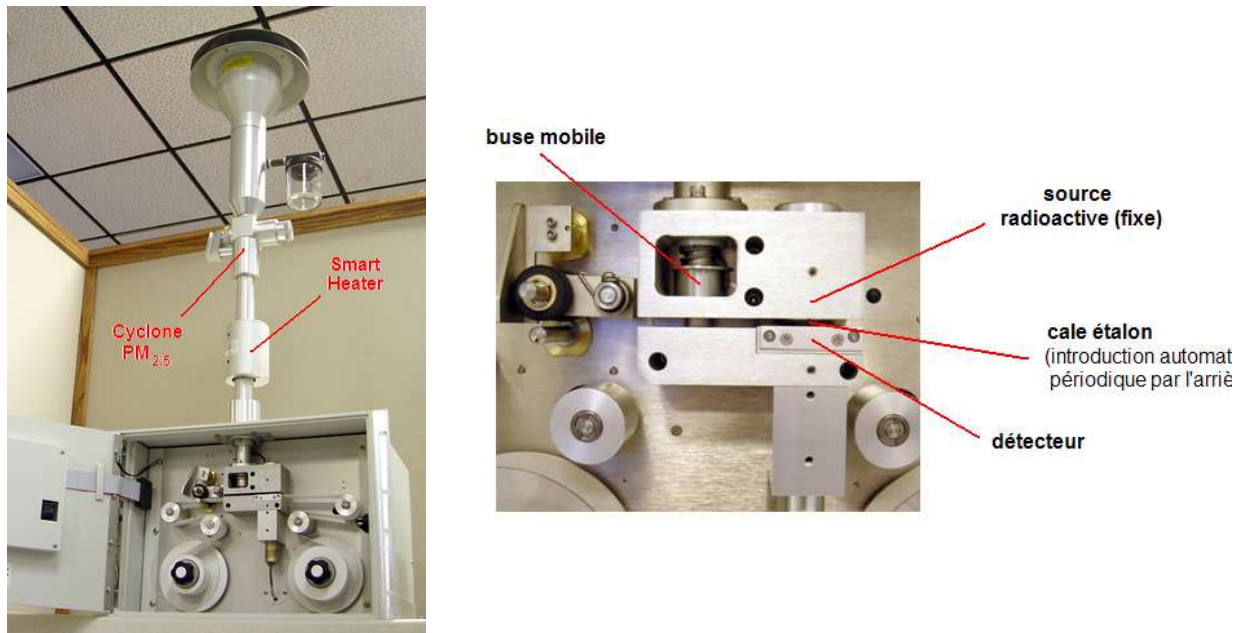


Figure 15 : la jauge BAM 1020 de Met One (vue générale et détail)

Une réunion d'échanges avec le distributeur Envicontrol les 6 & 7/11/13 a permis d'identifier les principales contraintes d'une mise à disposition de moyens de contrôle à l'instar de ce qui est fait pour la jauge MP101M :

- impossibilité de faire un contrôle d'appareil via une cale externe (routine de mesure inexistante dans la programmation actuelle de l'appareil, risque d'endommagement de la partie détection),
- nécessité de démonter l'appareil pour changer la cale étalon intégrée au profit d'une cale d'une autre origine (outre le temps nécessaire à la manipulation, il y a risque d'induire des problèmes techniques tels des fuites),
- difficulté de disposer de cales de densités surfaciques variables (pour pouvoir contrôler la linéarité).

En réponse au besoin de vérification, les travaux vont être orientés vers une mise à disposition de cales avec démontage de l'appareil. La procédure est actuellement en cours d'élaboration, le distributeur a été sollicité pour fournir des cales individuelles et une demande de candidature pour tester la faisabilité de la manipulation sera faite auprès des AASQA dans le cadre de la Commission de Suivi « Mesures automatiques ».

4.3 Résultats

Suite aux courriers de proposition de mise à disposition des cales étalon transmis aux AASQA à la fin de l'année 2012 et en cours d'année 2013, 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 16 représente l'ensemble des mises à disposition effectuées pour l'année 2013.

Compte tenu de l'ampleur des manipulations (notamment pour les TEOM-FDMS, les 1405-F et DF) 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 sont en attente de réception ou les essais sont en cours (1 AASQA).



Figure 16 : Planning des mises à disposition de cales étalon pour 2013

4.3.1 Vérification du débit de prélèvement

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 dans le cas de la microbalance – FDMS, 1405-F ou 1405-DF). Pour l'année 2013, à ce jour, 4 AASQA ont effectivement contrôlé le débit des analyseurs selon l'une des procédures conseillées par le LCSQA-MD.

S'agissant du contrôle des débits des appareils, le tableau 13 et la figure 17 résument les résultats obtenus à ce jour (impliquant 4 AASQA pour un total de 49 appareils (dont 34 FDMS, 1405-F ou DF), soit environ 7,3 % du parc d'analyseurs automatiques actuellement en utilisation dans le dispositif national).

Tableau 13 : Résultats (au 31/12/13) des contrôles du débit principal des analyseurs automatiques de particules en suspension

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
Air Normand	13 (dont 9 FDMS / 1405-F / 1405-DF)	1,21	1,04	2,58	-3,42
MADININAIR	8 (dont 6 FDMS / 1405-F)	0,57	0,77	2,37	-0,04
ASPA	7 (dont 6 FDMS / 1405-F)	0,39	0,67	1,74	0,00
AIR Pays de Loire	21 (dont 12 FDMS / 1405-F)	0,63	0,74	2,82	0,00

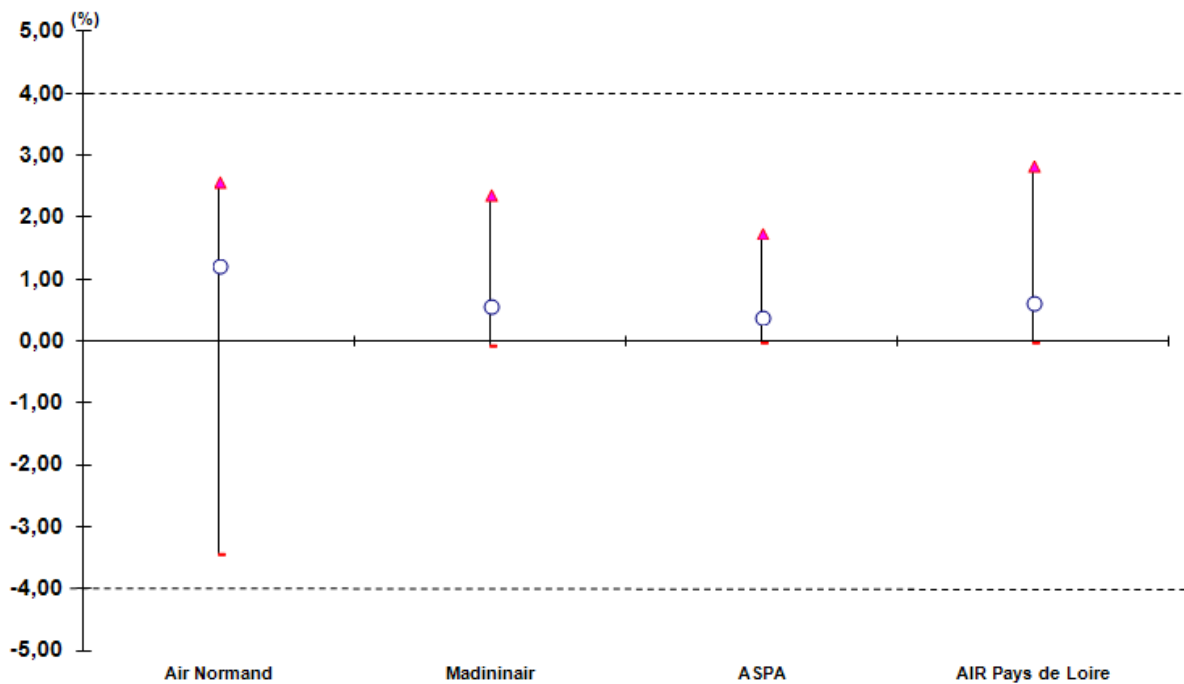


Figure 17 : Evolution de l'écart moyen et des extréma constatés en AASQA (vérification du débit de prélèvement de l'analyseur automatique)

Ces résultats de contrôle sur site d'analyseurs automatiques de particules en suspension dans l'air ambiant concernent exclusivement les différents types de microbalance à variation de fréquence, que ce soit le TEOM classique 50°C, le TEOM-FDMS, le 1405-F ou le 1405-DF. Il convient de rappeler que le débit doit être fixé à $16,67 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($1 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) pour respecter le seuil de coupure de 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, le 1405-F ou DF. La moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 1,2 et 0,4% (soit une moyenne \pm écart-type de $0,70 \pm 0,35\%$), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est comprise entre -3,4% et +2,8%.

4.3.2 Vérification de la constante d'étalonnage de la microbalance

Les résultats obtenus en 2013 sont satisfaisants : la moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0,65 et 1,07% (soit une moyenne \pm écart-type de $0,90 \pm 0,16\%$), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre + 2,48 et - 2,05%. 85 appareils (dont 61 FDMS, 1405-F ou DF) de 5 AASQA ont été contrôlés (soit environ 13 % du parc de microbalances actuellement en utilisation dans le dispositif national).

Le tableau 14 et la figure 18 résument les résultats obtenus.

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
Air Normand	15 (dont 12 FDMS / 1405-F / 1405-DF)	0,65	0,46	1,50	-1,07
Madininair	8 (dont 6 FDMS / 1405-F)	0,95	0,60	2,23	0,40
ASPA	7 (dont 6 FDMS / 1405-F)	0,98	0,42	1,41	0,23
AIR Pays de Loire	22 (dont 16 FDMS / 1405-F)	0,87	0,63	1,86	-2,05
ATMO NPdC	33 (dont 21 FDMS / 1405-F)	1,07	0,67	2,48	-1,53

Tableau 14 : Résultats (au 31/12/13) des mises à disposition aux AASQA de cales étalon TEOM (contrôle de la constante d'étalonnage)

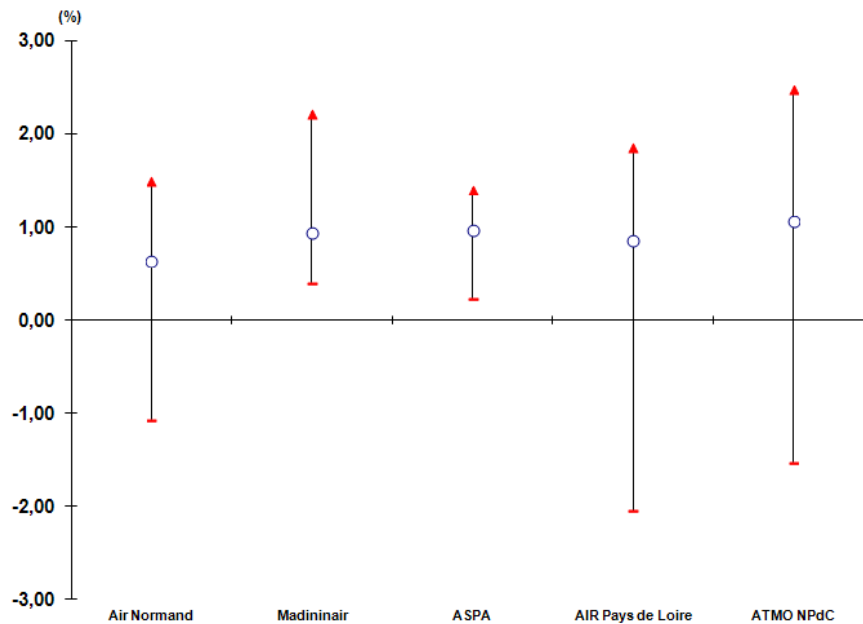


Figure 18 : Evolution de la moyenne de la valeur absolue de l'écart et des extréma constatés en AASQA (vérification de la constante d'étalonnage de microbalance)

4.3.3 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 ou le 1405-F, 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-MD 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 15.

Critères statistiques LCSQA-MD: 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	$- 250^{(*)} \leq \text{Ordonnée à l'origine} \leq + 250^{(*)}$
Pente de la droite de régression	$0,98 \leq \text{pente} \leq 1,02$

Tableau 15 : Spécifications sur les paramètres statistiques issus du contrôle de linéarité sur site de TEOM & TEOM-FDMS

(*) : L'amplitude 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 en continu (TEOM 50°C) ou séquentielle (avec le module 8500, en version 1504-F ou DF) : 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 0,9797 à 1,0031 et de - 18 à + 113.

Dans tous les cas, les spécifications sur la linéarité fixées par le LCSQA-MD ont été respectées. 5 AASQA ont contrôlé sur site 33 appareils (dont 25 FDMS ou 1405-F) sur ce paramètre (soit environ 5 % du parc de microbalances actuellement en utilisation dans le dispositif national). Les figures 19 à 23 présentent les résultats obtenus.

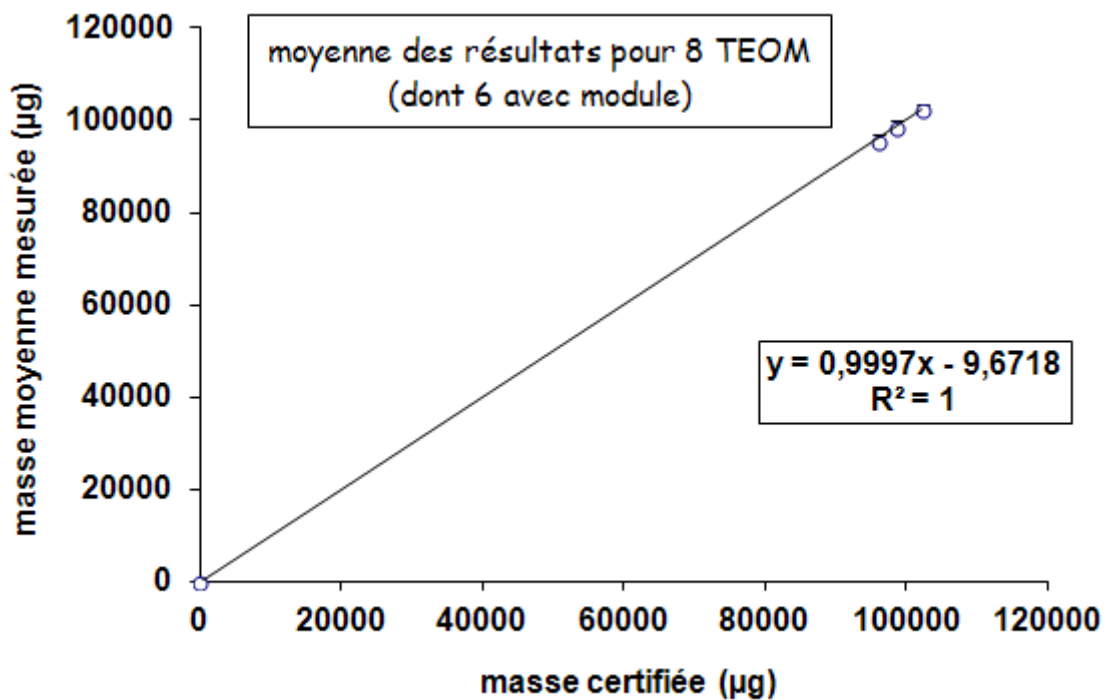


Figure 19 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de MADININAIR

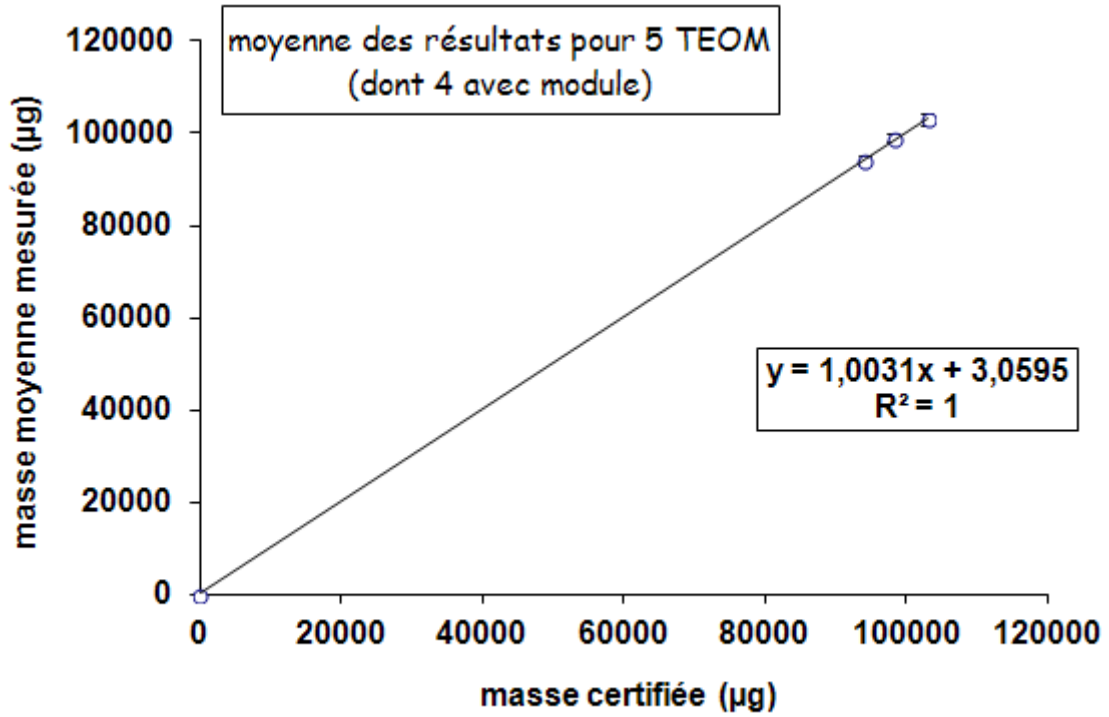


Figure 20 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'Air Normand

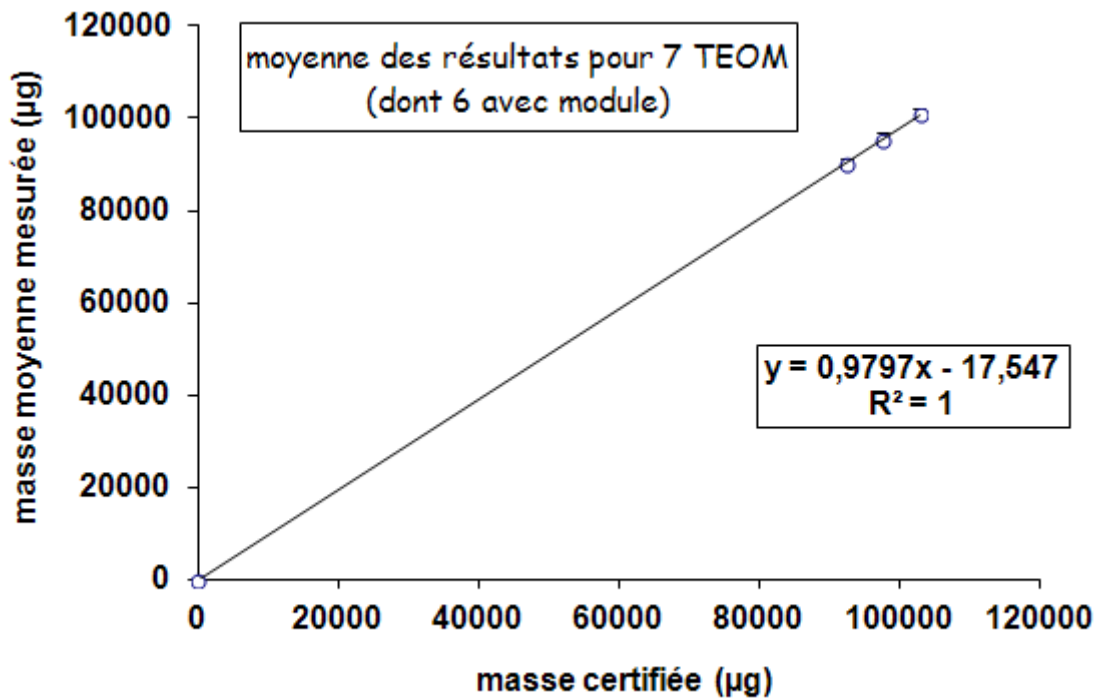


Figure 21 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'ASPA

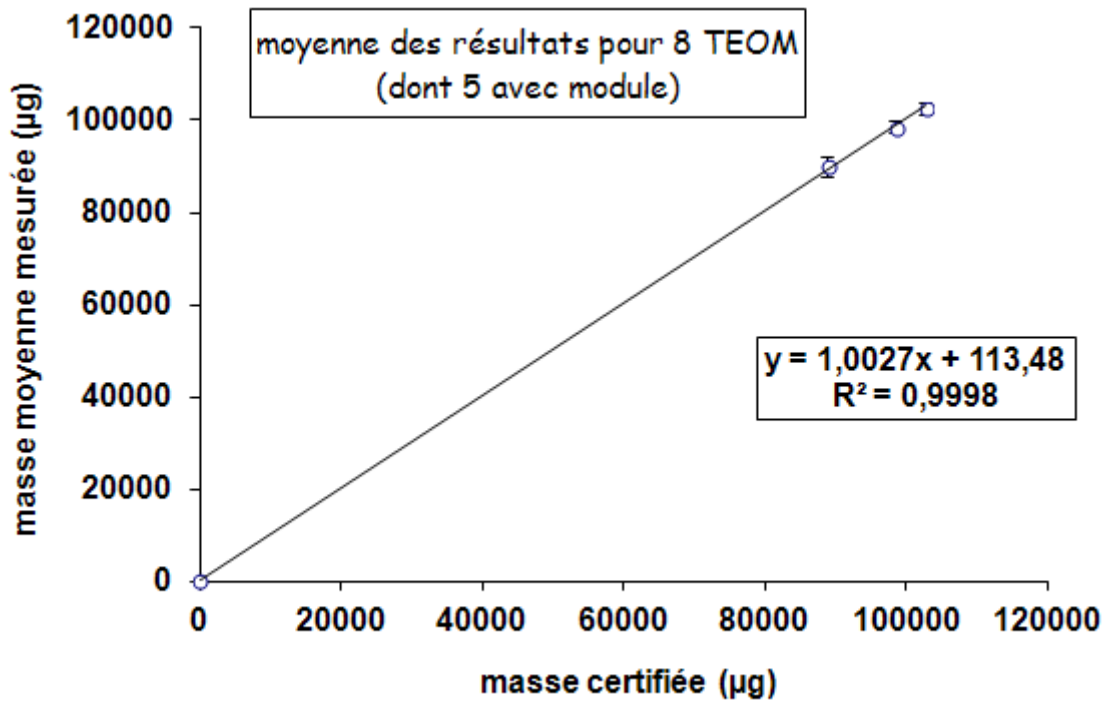


Figure 22 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'Air Pays de Loire

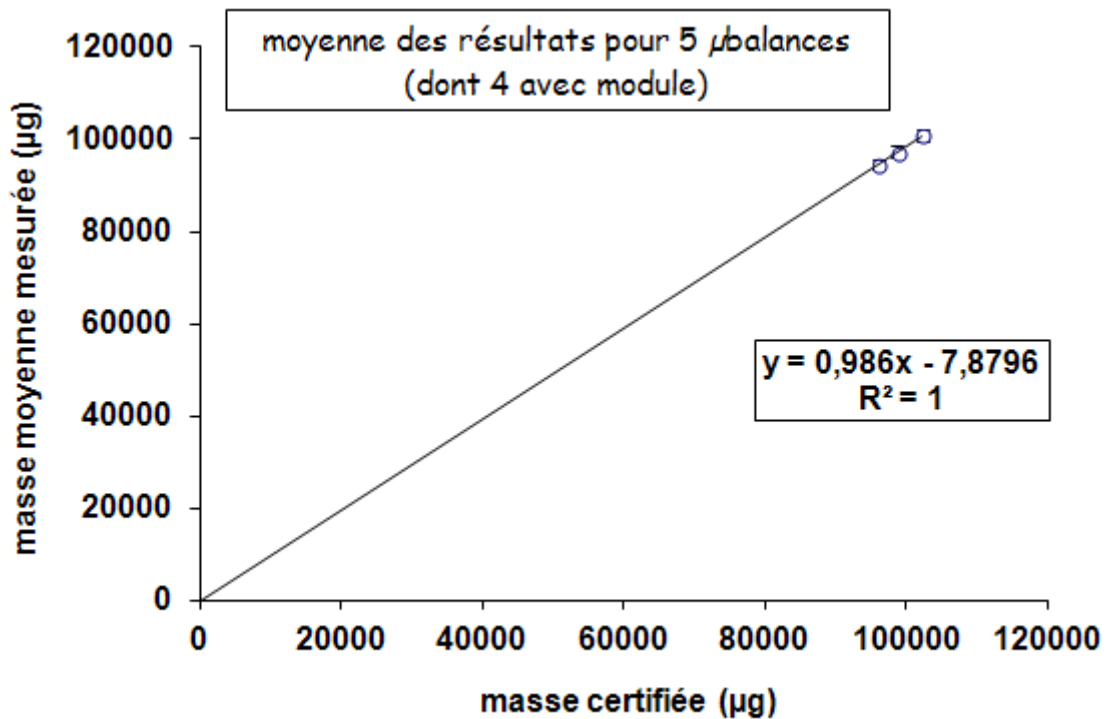


Figure 23 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'ATMO Poitou-Charentes

4.3.4 Contrôle de cales étalon pour jauges radiométriques MP101M

En 2013, ATMO Franche Comté a demandé au LCSQA-MD de vérifier ses cales étalons utilisées sur ses jauges radiométriques MP101M de marque Environnement SA. Ces cales étalon 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 étalon 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-MD (marque Environnement SA, modèle MP101M, n° de série 1185), étalonnée au préalable à l'aide d'une cale de référence (annoncée à $868 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) et vérifiée après utilisation avec une autre cale de référence (annoncée à $821 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$).

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...).

1 cale étalon a été contrôlée. Le tableau 16 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	Ecart par rapport à la précédente évaluation (28/03/11)
02/07/13	796	784	- 12 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (-1,5 %)	- 21 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (-2,6 %)

Tableau 16 : Résultat de la vérification de la cale étalon d'ATMO Franche-Comté

Le faible écart constaté montre la stabilité de ce type de moyen d'étalonnage et de contrôle. En complément de ces vérifications par le LCSQA-MD, une mise à disposition de cales étalon permettant le contrôle sur site de l'étalonnage de jauges ainsi que leur linéarité par l'utilisateur a été effectuée.

4.3.5 Vérification de la linéarité de jauges radiométriques MP101M

Comme pour la microbalance, l'objectif de ce contrôle est de vérifier la caractéristique de linéarité sur site et sur une plage de masse surfacique correspondant à une concentration massique usuelle mesurée en AASQA (allant de 67 à $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en valeur journalière). Pour vérifier cette caractéristique, dans le cas de l'appareil MP101M, l'utilisateur a recours à un mode de fonctionnement spécifique, permettant de mesurer la masse surfacique de la cale. Dans ce cas, il est possible de lire directement la masse surfacique d'une cale et de la comparer à la masse affichée sur le constat de vérification fourni par le LCSQA-MD. Pour des raisons pratiques (durée de la manipulation), le nombre de points de vérification de la linéarité a été fixé à 4 (3 points d'échelle et le zéro) avec 3 mesures indépendantes à chaque fois.

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-MD 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-MD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]	
Coefficient de régression	$R^2 \geq 0,95$
Ordonnée à l'origine de la droite de régression	Ordonnée à l'origine $\leq + 50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ (*)
Pente de la droite de régression	$0,95 \leq \text{pente} \leq 1,05$

Tableau 17 : Spécifications sur les paramètres statistiques issus du contrôle de linéarité sur site de jauge MP101M

(*) : La valeur de $50 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ correspond à 10 fois la limite de détection annoncée par le constructeur dans une configuration cyclique journalière.

Les résultats montrent l'excellent comportement de la jauge : sur les 4 appareils vérifiés, le coefficient de régression R^2 varie est de 1, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression varient respectivement de 1 à 1,05 et de $- 22$ à $+ 1,3$.

Dans tous les cas, les spécifications sur la linéarité fixées par le LCSQA-MD ont été respectées. 1 AASQA a contrôlé sur site 4 appareils sur ce paramètre (soit environ 3 % du parc de jauges actuellement en station de mesure). La figure 24 présente la moyenne des résultats obtenus.

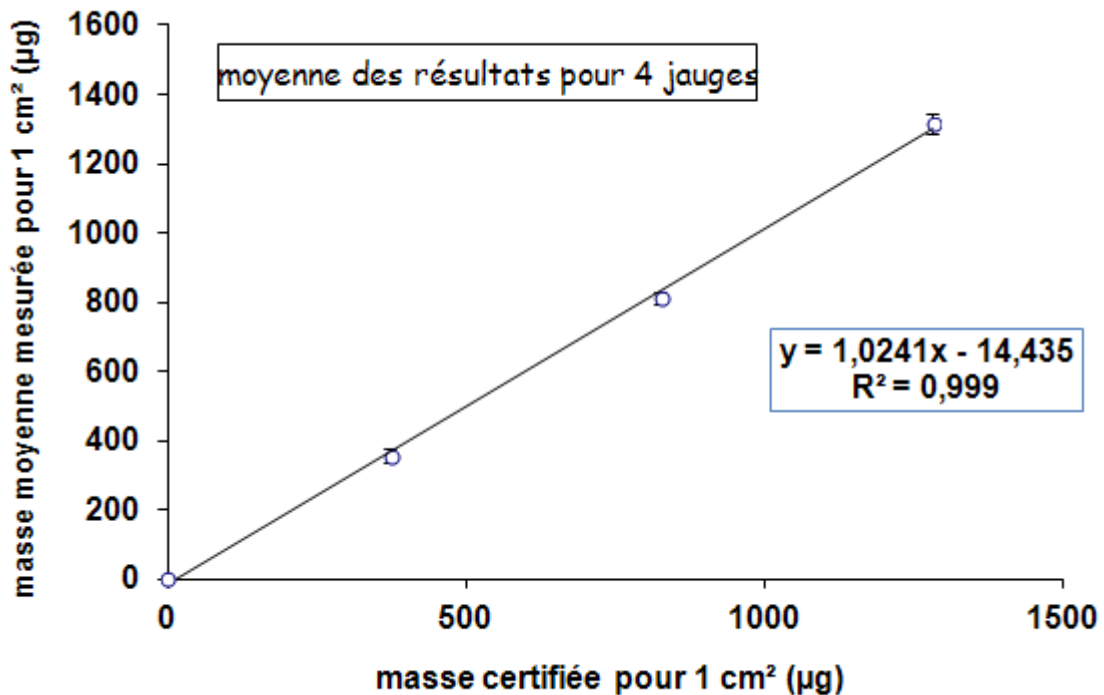


Figure 24 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'Atmo Poitou Charentes

4.4 CONCLUSION

En conclusion, la mise à disposition des cales étalon pour la vérification sur site du bon réglage des analyseurs automatiques de particules met en évidence la configuration technique correcte de l'ensemble des appareils contrôlés (absence d'écart d'étalonnage, respect du débit de prélèvement).

La « chaîne de contrôle » mise en place par le LCSQA-MD montrent des résultats obtenus attestant de la maîtrise des moyens de mesure de particules 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 et pourra être pris en compte dans l'évolution de la chaîne nationale d'étalonnage prévue à partir de 2014 :

- ✓ 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. 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 reste une solution alternative à une vraie 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'intégration des nouveaux analyseurs ne se fera pas rapidement. Le contrôle de la constante d'étalonnage n'est à ce jour réalisable que sur la microbalance 1405-DF. Le contrôle de linéarité est actuellement trop conséquent en termes de temps de manipulation sur site. S'agissant de la BAM 1020 de Met One, la mise à disposition de cales nécessitera de pouvoir disposer de moyens de contrôle adéquats afin d'adapter le protocole existant, sachant que la manipulation risque, comme pour le 1405-DF, d'être contraignante, notamment en station.