



## Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage



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

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

---

**Jérôme Couette, Fabien Mary, Laurent Saragoza, Christophe Sutour,  
Thomas Venault, Tatiana Macé (LCSQA-LNE)**

**Novembre 2014**



## LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

---

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). Ils 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 au MEDDE et 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.

## TABLE DES MATIERES

---

<b>RESUME .....</b>	<b>6</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>8</b>
<b>2. OBJECTIFS.....</b>	<b>10</b>
<b>3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2014 .....</b>	<b>11</b>
3.1 Type et nombre de raccordements effectués en 2014.....	11
3.1.1 Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 .....	11
3.1.2 Bilan des raccordements BTEX réalisés en 2014.....	13
3.1.3 Raccordements réalisés pour le LCSQA-INERIS.....	14
3.1.4 Raccordements de l'ORA.....	15
3.1.5 Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2014 par le LCSQA-LNE15	
3.1.6 Etablissement du nouveau planning de raccordements niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2015 .....	16
3.2 Synthèse des problèmes rencontrés en 2014.....	17
3.2.1 Problèmes rencontrés sur les matériels du LCSQA-LNE .....	17
3.2.1.1 Dysfonctionnement de l'analyseur de SO <sub>2</sub> type 43C (TEI) .....	17
3.2.1.2 Dysfonctionnement du logiciel associé au chromatographe utilisé pour les étalonnages des mélanges gazeux BTEX.....	18
3.2.1.3 Dysfonctionnement de l'analyseur de CO type 48C (TEI) .....	19
3.2.1.4 Dysfonctionnement du PC associé à une balance à suspension électromagnétique .....	19
3.2.1.5 Dysfonctionnement du bain cryothermostatique associé à une balance à suspension électromagnétique .....	19
3.2.1.6 Dysfonctionnement des générateurs d'ozone portables ANSYCO .....	20
3.2.1.7 Dysfonctionnements dans l'approvisionnement des gaz d'alimentation du laboratoire .....	21
3.2.1.8 Dysfonctionnements de la climatisation des laboratoires.....	21
3.2.2 Problèmes rencontrés au niveau des raccordements .....	24
3.2.2.1 Raccordement du générateur d'ozone d'Air Rhône-Alpes .....	24
3.2.2.2 Raccordement en NO <sub>2</sub> d'Air Pays de la Loire .....	24
3.2.2.3 Raccordement en air zéro des laboratoires de niveau 2.....	25
3.2.2.4 Raccordement d'un mélange gazeux de NO des Mines de Douai .....	26
3.2.2.5 Raccordement d'un mélange gazeux d'Oramip .....	26
3.2.3 Problèmes rencontrés au niveau du transport des matériels .....	27

## 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 (SO<sub>2</sub>), d'oxydes d'azote (NO/NO<sub>x</sub>), d'ozone (O<sub>3</sub>), de monoxyde de carbone (CO) et de dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) 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-INNERIS et LCSQA-MD), tous polluants confondus (NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, BTEX et Air zéro).**

	Nombre								
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146	180	180	180	180	180	181	180	180
Raccordements Madininair	16	24	13	25	19	13	27	14	27
Raccordements BTEX	38	42	37	40	38	33	23	25	26
Raccordements LCSQA-INERIS	12	21	18	20	36	39	32	44	36
Raccordements ORA	0	8	6	6	5	7	4	4	3
Raccordements « Air zéro »	-	-	-	-	-	-	-	8	18
<b>Somme totale des raccordements</b>	<b>212</b>	<b>275</b>	<b>254</b>	<b>271</b>	<b>278</b>	<b>272</b>	<b>257</b>	<b>275</b>	<b>290</b>

Ce rapport fait également la synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2014 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.

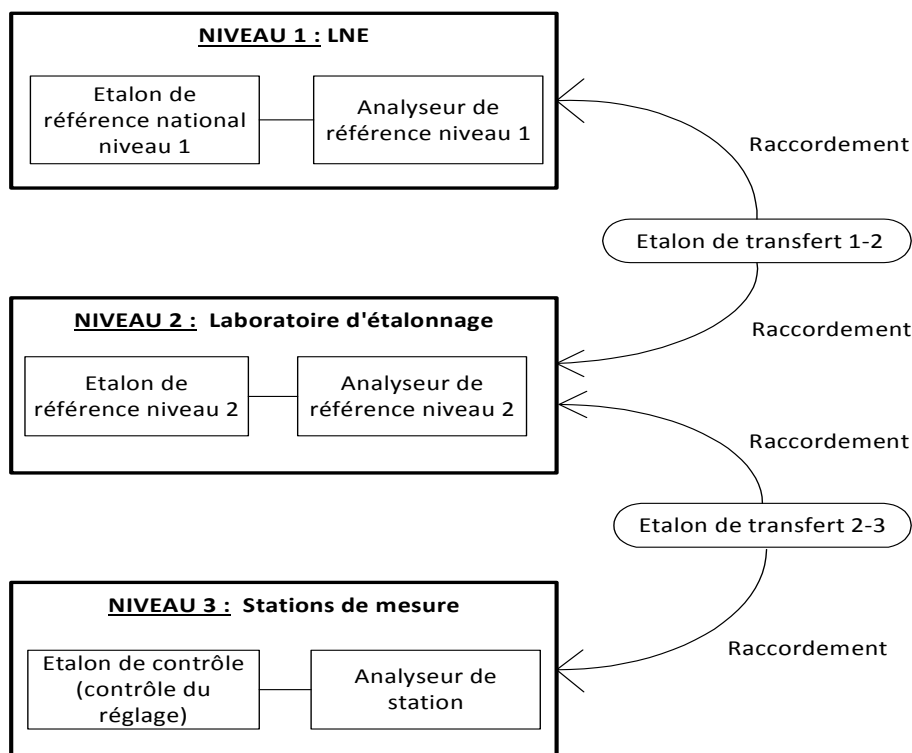
## 1. INTRODUCTION

Au sein du dispositif de surveillance de la qualité de l'air, 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).



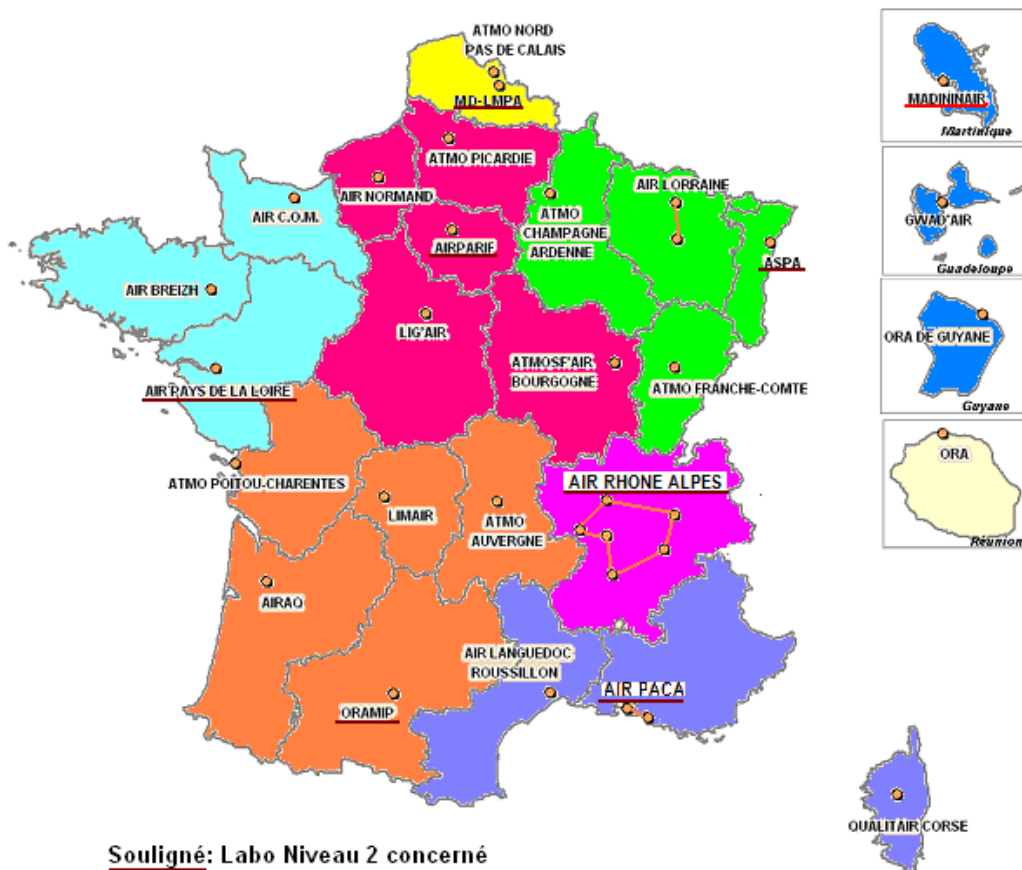
**Figure 1** : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique



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, Atmos'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 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.
- **La zone Caraïbes** regroupe 3 niveaux 3 (MADININAIR, GWADAIR et ORA Guyane) ; le niveau 2 de cette zone est implanté à MADININAIR.

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



Souligné: Labo Niveau 2 concerné

**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 (SO<sub>2</sub>), les oxydes d'azote (NO/NO<sub>x</sub>), l'ozone (O<sub>3</sub>) et le monoxyde de carbone (CO).

Dans ce cadre, les étalons de transfert 1-2 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, NO<sub>2</sub>, air zéro) et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA-INERIS, LCSQA-MD).

## 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<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, BTEX et Air zéro) en 2014 ;
- De réaliser une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2014 par le LCSQA-LNE lors des raccordements.

### 3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2014

#### 3.1 Type et nombre de raccordements effectués en 2014

##### 3.1.1 Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2

La planification des étalonnages réalisés en 2014 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 Madinainair, il n'est pas possible de les planifier à l'année, compte-tenu des délais de transport.

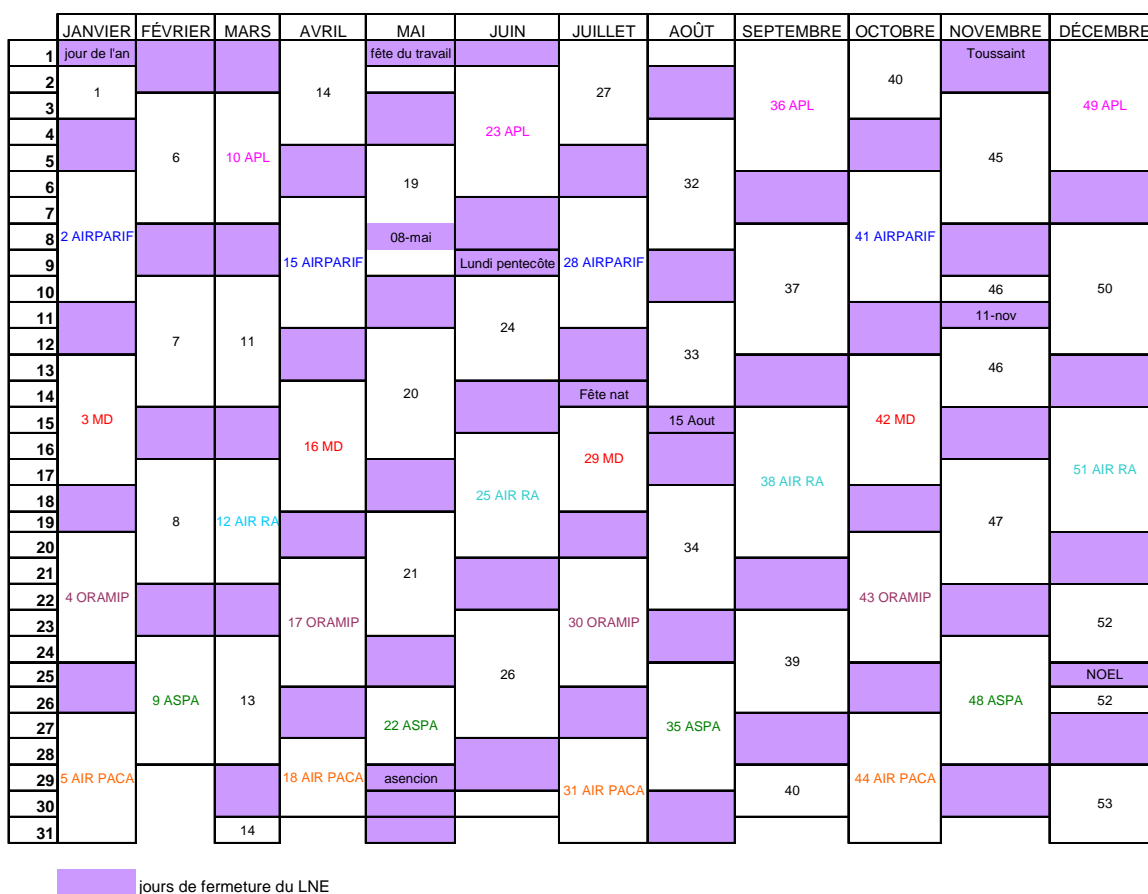


Figure 3 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2014

Les tableaux 1 et 2 ci-après font le bilan des matériels que le LCSQA-LNE a raccordés en 2014 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>.

Nom du niveau 2	Matériel à étalonner				
	Nombre de bouteilles de NO	Nombre de bouteilles de CO	Nombre de bouteilles de SO <sub>2</sub>	Nombre de bouteilles de NO <sub>2</sub>	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 2014

Madininair		
Matériel testé	Composé	Nombre de raccordements effectués
2 diluteurs 146i (TEI) + mélange gazeux haute concentration	NO	10 (100, 200, 300, 500 et 800 nmol/mol)
	SO <sub>2</sub>	6 (100, 200 et 300 nmol/mol)
	CO	10 (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 de MADININAIR en 2014

**En conclusion, pour 2014, 180 étalonnages ont été effectués par le LCSQA-LNE pour les niveaux 2 de métropole et 27 pour le niveau 2 de MADININAIR, soit un total de 207 étalonnages pour l'ensemble des niveaux 2.**

### 3.1.2 Bilan des raccordements BTEX réalisés en 2014

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 2014.

Nom de l'AASQA	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
ATMO NPDC	Bouteille de BTEX basse concentration	1
ATMO PC	Bouteille de BTEX basse concentration	2
AIR RA	Bouteille de BTEX basse concentration	3
AIRPARIF	Bouteille de BTEX basse concentration	9
ASPA	Bouteille de BTEX basse concentration	1
AIR PL	Bouteille de BTEX basse concentration	1
ATMO AUVERGNE	Bouteille de BTEX basse concentration	3
AIR NORMAND	Bouteille de BTEX basse concentration	1
AIR PACA	Bouteille de BTEX basse concentration	4
LCSQA-MD	Bouteille de BTEX basse concentration	1

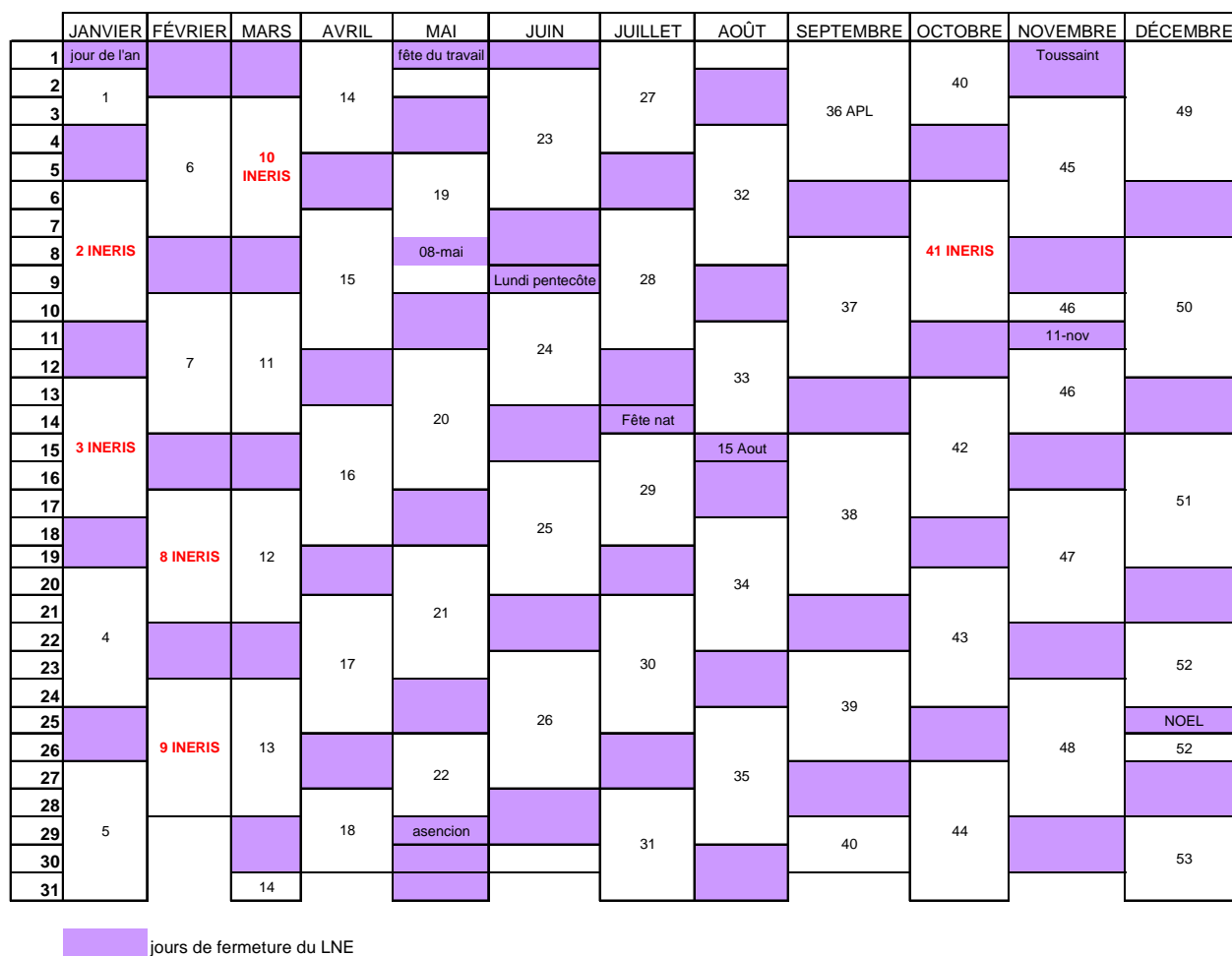
**Tableau 3 :** Bilan des raccordements BTEX effectués par le LCSQA-LNE en 2014 pour l'ensemble des AASQA et le LCSQA-MD

Le tableau 3 montre qu'en 2014 :

- 9 AASQA et le LCSQA-MD se sont adressés au LCSQA-LNE pour le raccordement de leurs bouteilles de BTEX ;
- 26 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 2014 pour le LCSQA-INERIS

Le tableau 4 fait état des raccordements effectués pour le LCSQA-INERIS en 2014.

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

**Tableau 4 :** Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour le LCSQA-INERIS en 2014

Le tableau 4 montre que le LCSQA-LNE a réalisé **36 raccordements pour le LCSQA-INERIS en 2014**.

### 3.1.4 Raccordements de l'ORA

Le LCSQA-LNE a raccordé en novembre 2014 les étalons de l'ORA, à savoir :

- 1 mélange gazeux en bouteille de NO (200 nmol/mol),
- 1 mélange gazeux en bouteille de SO<sub>2</sub> (100 nmol/mol),
- 1 mélange gazeux en bouteille de CO (9 µmol/mol).

### 3.1.5 Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2014 par le LCSQA-LNE

Le nombre de raccordements effectués en 2014 par le LCSQA-LNE est reporté dans le tableau ci-après.

	Nombre								
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146	180	180	180	180	180	181	180	180
Raccordements Madinair	16	24	13	25	19	13	27	14	27
Raccordements BTEX	38	42	37	40	38	33	23	25	26
Raccordements LCSQA-INERIS	12	21	18	20	36	39	32	44	36
Raccordements ORA	0	8	6	6	5	7	4	4	3
Raccordements « Air zéro »	-	-	-	-	-	-	-	8	18
<b>Somme totale des raccordements</b>	<b>212</b>	<b>275</b>	<b>254</b>	<b>271</b>	<b>278</b>	<b>272</b>	<b>257</b>	<b>275</b>	<b>290</b>

**Tableau 5** : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LCSQA-LNE de 2006 à 2014

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 NO<sub>2</sub>.

Le tableau 5 montre que globalement le LCSQA-LNE a effectué **290 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/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, BTEX, air zéro) en 2014.**


### 3.1.6 Etablissement du nouveau planning de raccordements niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2015

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2015 a été transmis aux 7 laboratoires d'étalonnage de métropole en septembre 2014 par courrier électronique et par courrier.



Le planning ci-après ayant été accepté par l'ensemble des niveaux 2, il sera donc appliqué en 2015.

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

 jours de fermeture du LNE

**Figure 5 :** Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2015

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 2015. 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 Synthèse des problèmes rencontrés en 2014

### 3.2.1 Problèmes rencontrés sur les matériels du LCSQA-LNE

#### 3.2.1.1 Dysfonctionnement de l'analyseur de SO<sub>2</sub> type 43C (TEI)

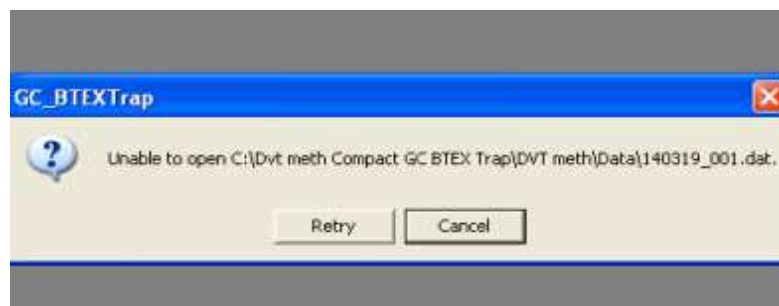
Un analyseur de SO<sub>2</sub> modèle 43C est utilisé pour suivre la stabilité des mélanges gazeux de SO<sub>2</sub> dans l'azote de concentration 10 µmol/mol. En janvier 2014, une surpression en entrée de l'analyseur l'a endommagé.

Le capillaire et le piège à hydrocarbures, détériorés par la surpression ont dû être remplacés pour que l'analyseur fonctionne de nouveau.

### 3.2.1.2 Dysfonctionnement du logiciel associé au chromatographe utilisé pour les étalonnages des mélanges gazeux BTEX

Les étalonnages des mélanges gazeux de BTEX sont effectués au moyen d'un chromatographe équipé d'une pré-concentration de type Compact GC de marque Interscience.

En mars 2014, un dysfonctionnement est survenu. En effet, à la fin du premier chromatogramme, le système informatique se bloquait et il devenait impossible d'enregistrer les chromatogrammes réalisés. Le message ci-après apparaissait alors.



**Figure 6 :** Message d'erreur observé lors d'une analyse d'un mélange gazeux de BTEX

Il était également impossible d'effectuer un enregistrement après modification d'un ancien chromatogramme. Ce problème subsistait quelque soient les répertoires de travail où sont enregistrées les méthodes d'analyses, les chromatogrammes et les séquences (réseau LNE ou disque dur du PC).

Le fabricant de l'appareil et le service informatique du LNE ont été contactés pour résoudre le problème et différentes actions ont été menées à savoir :

- Après réalisation d'un point de restauration du PC afin de s'assurer que le problème n'avait pas été provoqué par des mises à jour du réseau du LNE, le problème subsistait toujours.
- L'utilisation du logiciel d'acquisition de données Ezchrom sur un autre port "com" du PC n'a pas permis de résoudre le problème.
- Le fabricant a pris la main sur le PC à distance pour constater le dysfonctionnement et a indiqué qu'il n'avait jamais observé ce problème.
- Le service informatique nous a prêté un PC équipé de deux ports "série", mais il nous a été impossible d'installer le logiciel Ezchrom pour des raisons de licence.

Après de nombreux essais de connexion, la carte Moxa du PC, comprenant 4 ports "série" a été mise en cause. Deux de ses ports sont utilisés, l'un pour piloter le chromatographe, l'autre pour enregistrer et traiter les données des chromatogrammes. Un seul des 4 ports semblait fonctionner.

Effectivement, lorsqu'on utilisait un seul des ports "série" de la carte Moxa et un autre port "série" du PC comme connexion, le logiciel fonctionnait correctement.

Cette carte a été remplacée et le logiciel fonctionne correctement depuis son remplacement.

#### 3.2.1.3 Dysfonctionnement de l'analyseur de CO type 48C (TEI)

En juin 2014, le débit de pompage de l'analyseur 48C Trace level (TEI) utilisé pour les étalonnages de mélanges gazeux de CO dans l'air a diminué progressivement. Fin juin, le débit était égal à 500 ml/min au lieu de 1100 ml/min. Une fuite au niveau de la membrane de la pompe a été détectée. Lors du démontage, il a été constaté que le pas de la vis de fixation de la membrane était détérioré. La membrane a été remplacée et le débit de l'échantillon a retrouvé sa valeur nominale de 1l/min. Mais, au bout de quelques jours, le débit a recommencé à diminuer progressivement. Le pas de la vis de fixation abîmé ne permettait plus d'obtenir l'étanchéité au niveau de la pompe. La pièce détériorée faisant partie du corps de la pompe, il a été nécessaire de recommander une nouvelle pompe pour réparer l'analyseur.

Pendant le délai d'approvisionnement, une pompe externe connectée en sortie de l'analyseur associée à une vanne de régulation du débit a été utilisée pour ne pas interrompre les étalonnages des mélanges gazeux de CO dans l'air. Fin juillet 2014, la nouvelle pompe a été réceptionnée et installée à l'intérieur de l'analyseur.

#### 3.2.1.4 Dysfonctionnement du PC associé à une balance à suspension électromagnétique

En juillet 2014, il a été impossible de peser le tube à perméation NO<sub>2</sub> de référence pendant 2 semaines en raison d'une panne du PC associé à la balance à suspension électromagnétique. En effet, le PC ne pouvait plus être mis sous tension en raison d'une panne de la carte d'alimentation. Deux semaines ont été nécessaires pour la réparation du PC.

Les raccordements en NO<sub>2</sub> d'ORAMIP et des Mines de Douai ont dû être repoussés de 3 semaines.

#### 3.2.1.5 Dysfonctionnement du bain cryothermostatique associé à une balance à suspension électromagnétique

Le tube à perméation de référence NO<sub>2</sub> est installé dans une balance à suspension électromagnétique où il est pesé en continu. Il est positionné dans une chambre en verre avec une double paroi où sont régulées la température et la pression. La température est régulée à 21°C au moyen d'un bain cryothermostatique qui assure la circulation du fluide dans la double paroi.



**Figure 7 :** Tube à perméation positionné dans la chambre en verre réglée en température

En septembre 2014, il a été constaté que le fluide ne circulait plus, la pompe du bain étant arrêtée. Par conséquent, la température du tube à perméation n'était plus régulée. La remise en marche de la pompe s'avérant impossible, il a été nécessaire de vidanger tout le circuit. En effet, en vieillissant, le fluide s'épaissit et devient trop visqueux pour le bon fonctionnement de la pompe. Le fluide thermostatique a été remplacé et le bain remis en fonctionnement.

Pendant cette période, le tube NO<sub>2</sub> n'a pas pu être utilisé pour les étalonnages.

### 3.2.1.6 Dysfonctionnement des générateurs d'ozone portables ANSYCO

Le LCSQA-LNE fait circuler des générateurs d'ozone de type KT-O3 dans le cadre des comparaisons avec les AASQA de niveaux 3. Deux générateurs doivent pouvoir circuler en permanence.

En janvier 2014, le générateur référencé GEG 011 est devenu inutilisable, suite à un problème d'affichage.



**Figure 8 :** Problème d'affichage du générateur Ansyco GEG 011

L'appareil a été envoyé au fabricant qui a procédé au changement de plusieurs composants électroniques entraînant un mois d'immobilisation du générateur GEG 011.

En septembre 2014, l'un des appareils livré à l'ASPA (référence GEG 010) pour la comparaison n'a pas fonctionné, la génération d'ozone s'avérant impossible. Selon l'ASPA, la touche ON permettant de déclencher la génération d'ozone était inactive. Un autre générateur a dû être envoyé en remplacement pour que l'ASPA puisse effectuer la comparaison.

Le LCSQA-LNE possédant 3 appareils, la comparaison a pu se dérouler normalement, car un générateur de "secours" est toujours disponible pour remplacer éventuellement un générateur en panne.

#### 3.2.1.7 Dysfonctionnements dans 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 vendredi 20 juin 2014, 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 SO<sub>2</sub> et du NO<sub>2</sub> pur se sont donc accumulés au niveau des puits où sont positionnés les tubes utilisés comme référence par le LCSQA-LNE.

Le balayage des tubes a été rétabli, mais les références NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> du LCSQA-LNE n'ont pas été utilisées ce jour-là. Un week-end de balayage a permis de rétablir le bon fonctionnement des références NO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> qui ont pu être utilisées dès le lundi suivant.

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'était déjà produit. 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.

#### 3.2.1.8 Dysfonctionnements de la climatisation des laboratoires

Les travaux réalisés dans le cadre du LCSQA-LNE sont effectués dans deux laboratoires, à savoir:

- 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 ;
- Le laboratoire n°218 où sont effectués les étalonnages des mélanges gazeux.

La température ambiante dans les deux laboratoires doit être régulée à 21°C ± 2°C.

Depuis 2012, des difficultés étaient rencontrés pour respecter ce critère. Une augmentation importante de la température était souvent observée pendant la journée dans le laboratoire 218. Certaines journées où la température était trop élevée, les étalonnages devaient être repoussés. Au laboratoire 210, des fluctuations instantanées de la température ont eu pour conséquence d'augmenter les incertitudes lors de la réalisation de pesées pour la fabrication de mélanges gazeux par gravimétrie.

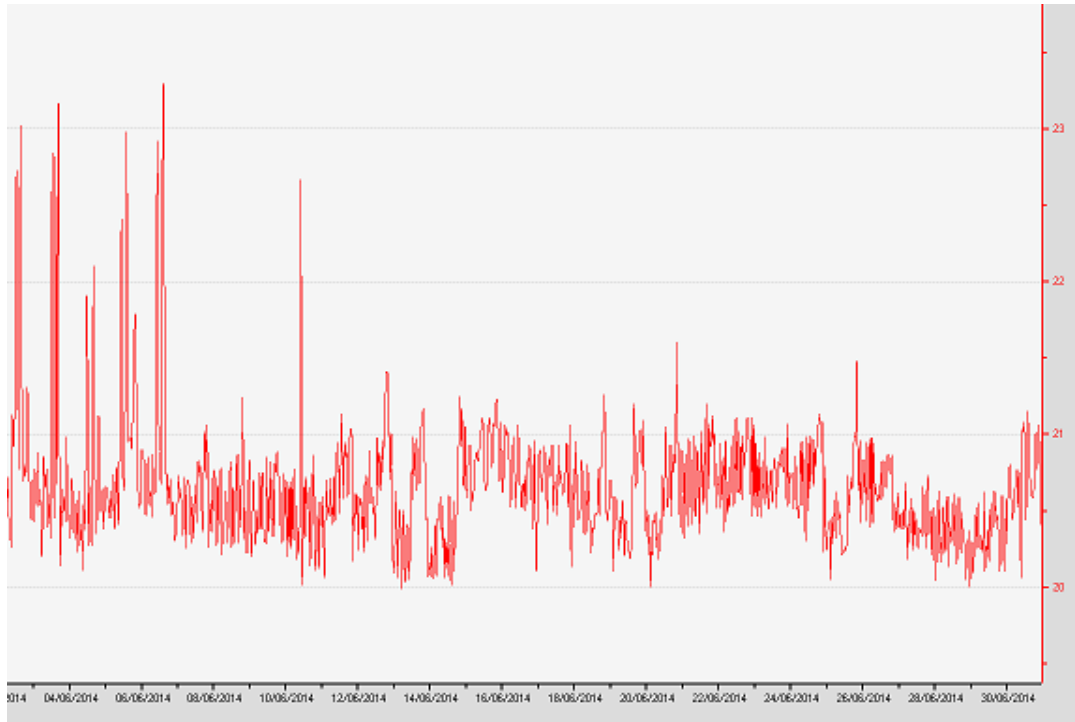
Depuis cette période, il a été régulièrement demandé au service de maintenance des climatisations du LNE de résoudre ce problème.

En janvier 2013, des panneaux isolants en bois ont été installés sur les vitres afin d'éviter l'ensoleillement dans le laboratoire 218. En août 2013, le changement des modules de régulation de la température a été réalisé sur demande du service de maintenance des climatisations.

Malgré ces travaux, en 2014, le critère de  $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  n'était pas toujours respecté comme le montrent les graphiques ci-après.

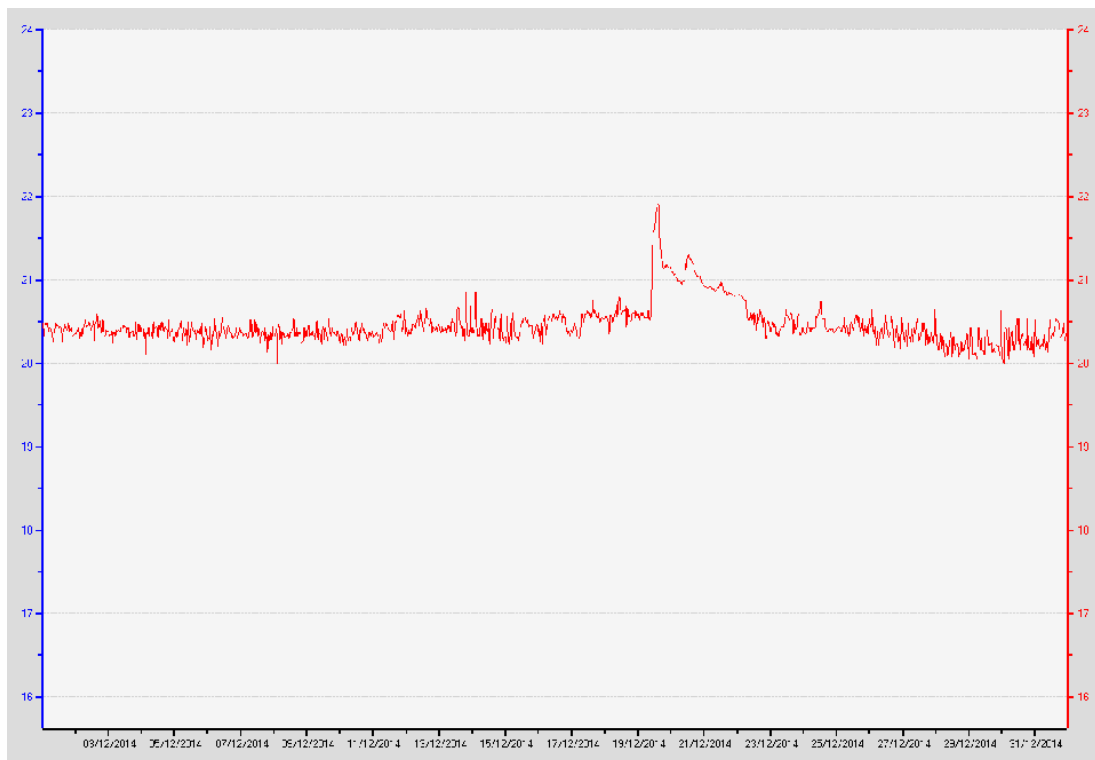


**Figure 9** : Evolution de la température dans le laboratoire 218 en juin 2014



**Figure 10 :** Evolution de la température dans le laboratoire 210 en juin 2014

Des travaux complémentaires ont été menés en août 2014 à la demande du service de maintenance des climatisations du LNE pour poursuivre l'amélioration des régulations de température dans les laboratoires.



**Figure 11 :** Evolution de la température dans le laboratoire 210 en décembre 2014



**Figure 12 :** Evolution de la température dans le laboratoire 218 en décembre 2014

Les différentes actions menées par le service chargé de la maintenance des climatisations du LNE ont permis d'améliorer les performances des climatisations et de respecter les spécifications annoncées. L'arrêt des essais pendant une semaine a été nécessaire pour la réalisation des travaux.

### 3.2.2 Problèmes rencontrés au niveau des raccordements

#### 3.2.2.1 Raccordement du générateur d'ozone d'Air Rhône-Alpes

Début février 2014, le générateur d'ozone 49CPS d'Air Rhône-Alpes n'a pas pu être étalonné, les débits de chaque cellule étant trop instables. L'appareil a été réparé par Air Rhône-Alpes et réétalonné en avril 2014. La chaîne d'étalonnage n'a pas été perturbée, car Air Rhône-Alpes possède un deuxième générateur d'ozone qui a été utilisé comme étalon de transfert pendant cette période.

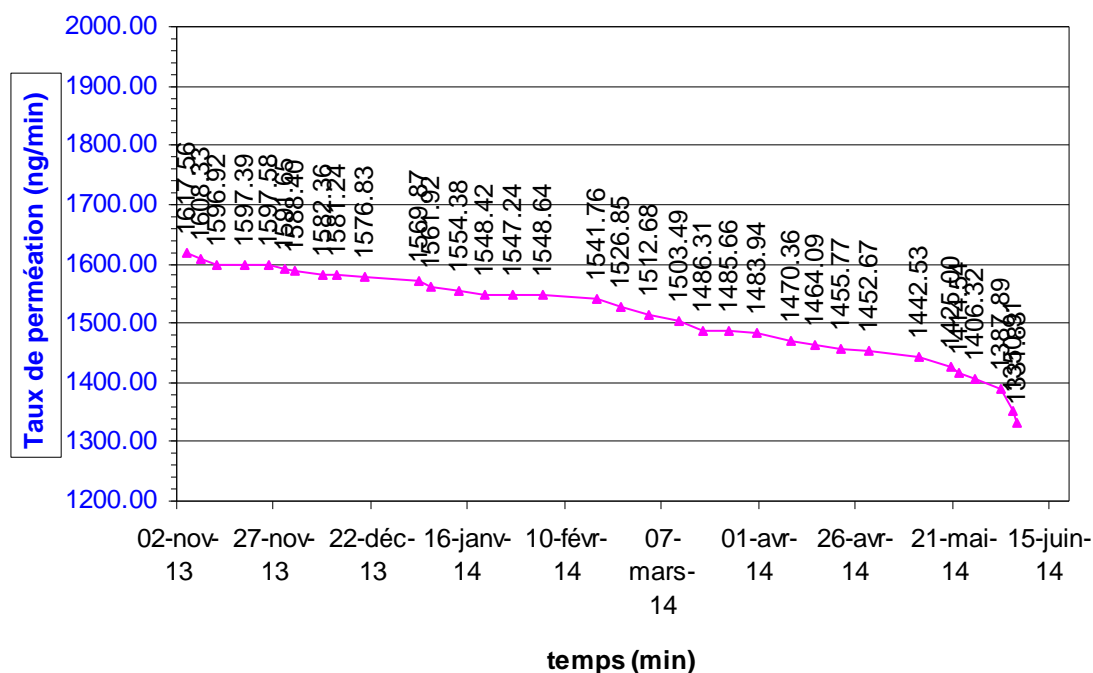
#### 3.2.2.2 Raccordement en NO<sub>2</sub> d'Air Pays de la Loire

En juin 2014, il a été impossible d'effectuer le raccordement du mélange gazeux de NO<sub>2</sub> d'Air Pays de la Loire.

En effet, le tube à perméation du LNE était en fin de vie comme le montre le graphique ci-après.



### Tube à perméation TUB 0097



**Figure 13 :** Evolution du taux de perméation du tube NO<sub>2</sub> de référence

Lorsqu'un tube à perméation est en fin de vie, le taux de perméation diminue brusquement et le tube n'est plus utilisable.

Un nouveau tube a été mis en service, mais un délai de trois semaines a été nécessaire pour déterminer et valider le nouveau taux de perméation pour pouvoir être utilisé comme référence. Par conséquent, le raccordement du mélange gazeux de NO<sub>2</sub> d'Air Pays de la Loire a été retardé de 3 semaines.

#### 3.2.2.3 Raccordement en air zéro des laboratoires de niveau 2

Deux campagnes par an sont prévues pour le raccordement des bouteilles d'air zéro utilisées par les laboratoires de niveau 2. Ces raccordements consistent à déterminer les concentrations en NO, CO, SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> contenues dans les bouteilles d'air zéro au moyen d'un système analytique de type TILDAS (Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectrometer), commercialisé par la société Aerodyne Research Inc. En décembre 2013, l'un des lasers est tombé en panne et a dû être remplacé. Le délai d'approvisionnement étant de 2 mois, la campagne prévue en janvier 2014 a été repoussée au mois d'avril 2014.

### 3.2.2.4 Raccordement d'un mélange gazeux de NO des Mines de Douai

En avril 2014, le LCSQA-LNE a raccordé l'étalon de transfert de NO des Mines de Douai puis l'a expédié. La bouteille partie avec 135 bars de pression est arrivée vide sur le site des Mines de Douai.

Le LCSQA-LNE a fait enlever un autre mélange gazeux de NO dans l'azote sur le site des Mines de Douai afin d'effectuer le raccordement le plus rapidement possible.

### 3.2.2.5 Raccordement d'un mélange gazeux d'Oramip

En janvier 2014, Le LCSQA-LNE a effectué le raccordement de l'étalon de transfert n°94164 de NO d'Oramip à 800 nmol/mol.

Lors de l'utilisation des valeurs fournies par le LCSQA-LNE pour le raccordement de ses étalons de référence, Oramip a constaté un décalage inhabituel de la chaîne d'étalonnage de NO de 15 nmol/mol.

L'étalon de transfert étant en fin de vie, Oramip a demandé au LNE un nouvel étalonnage du mélange gazeux n°94164 ainsi que l'étalonnage d'une autre bouteille contenant un mélange gazeux de NO à 800 nmol/mol.

Le tableau ci-dessous présente les résultats d'étalonnage obtenus pour la bouteille de NO n° 94164.

Date	Concentration en NO en nmol/mol	Pression après l'étalonnage en bar
21/07/2013	787,2	80
22/04/2013	786,4	70
22/07/2013	784,3	50
18/10/2013	784,2	40
21/01/2014	780,9	25
10/02/2014	781,9	10

**Tableau 6** : Résultats obtenus lors des étalonnages du mélange gazeux NO n° 94164

Effectivement, lors de l'étalonnage de janvier 2014, une diminution de la concentration de NO avait été constatée. L'étalonnage suivant a confirmé la valeur obtenue en janvier 2014, ce qui n'était pas cohérent avec le problème observé par Oramip lors du raccordement de son étalon de référence par l'intermédiaire de cet étalon de transfert.

La pression dans cette bouteille étant très faible, il est possible que la concentration en NO ait diminué brusquement puis soit remontée lors de l'utilisation faite par Oramip entre les deux étalonnages du LCSQA-LNE. Lorsque la pression est inférieure à 25 bars, le NO s'adsorbe sur les parois de la bouteille puis est désorbé de nouveau. L'équilibre entre

la masse nette de NO contenue dans la bouteille et l'état de surface interne de celle-ci est alors perturbé en raison d'une trop faible quantité de gaz.

Il n'est pas conseillé aux laboratoires de niveau 2 d'utiliser des bouteilles avec des pressions inférieures à 30 bars comme étalon de transfert en raison du risque d'instabilités de la concentration.

Oramip a remplacé l'étalon de transfert n°94164 et n'a plus constaté de dérive lors du raccordement de son étalon de référence.

### 3.2.3 Problèmes rencontrés au niveau du transport des matériels

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

- Le 11 décembre 2013, l'ASPA expédie au LCSQA-LNE un générateur d'ozone 49CPS pour étalonnage. Le 17 décembre 2013, le LCSQA-LNE n'ayant toujours pas reçu le colis prévient l'ASPA qui en informe le transporteur. Celui-ci indique avoir retrouvé le colis le 7 janvier 2014 à Lyon. Le 13 janvier 2014, le générateur n'était toujours pas livré. Finalement, le transporteur livrera le générateur d'ozone le 21 janvier 2014 soit 5 semaines après sa prise en charge.
- En septembre 2014, le LCSQA-LNE a expédié un lot de 4 bouteilles vers la Guadeloupe pour les comparaisons interlaboratoires auxquelles Gwadair devait participer. En raison d'une grève des pilotes de ligne d'Air France, les bouteilles sont restées bloquées à l'aéroport Roissy-Charles de Gaulle pendant 1 mois avant d'être effectivement expédiées en Guadeloupe.



---

**direction et secrétariat du LCSQA**

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte  
tél. 03 44 55 64 04 - [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)