

**LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA
QUALITE DE L'AIR**

**MISE EN PLACE DES CHAINES NATIONALES
D'ETALONNAGE**

SYNTHESE DES RACCORDEMENTS SO₂, NO ET NO₂

Ana Surget, Tatiana Macé

Réf. LNE : C524J20

Mai 2000

RESUME

Dans le cadre de la mise en place des chaînes d'étalonnage "pilotes" dans les régions Est, Ile-de-France et Ouest, cette partie du rapport intermédiaire fait la synthèse des raccordements soit des étalons de référence des niveaux 2, soit des étalons de transfert 1 vers 2, effectués par le LNE pour les polluants SO₂, NO et NO₂. Dans le cas de la chaîne Est, les raccordements en SO₂, NO et NO₂ du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA consistent à déterminer la concentration d'étalons de transfert 1 vers 2 (bouteilles basse concentration).

Dans le cas de la chaîne Ile-de-France, les raccordements en SO₂, NO et NO₂ du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF consistent à déterminer directement la concentration des étalons de référence du niveau 2 (bancs de perméation pour SO₂ et NO₂ et diluteur pour NO).

Dans le cas de la chaîne Ouest, les raccordements en SO₂ et NO/NO_x du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire consistent à déterminer directement la concentration des étalons de référence du niveau 2 (diluteurs pour SO₂ et NO/NO_x).

Tout d'abord, des modifications ont été apportées dans les procédures NO et "Détermination du rendement du four de conversion" au début de l'année 1999 : en effet, il a été décidé que le LNE ne titrerait plus de bouteilles NO₂ et qu'en contrepartie, il déterminerait les concentrations en NO et NO_x des étalons de transfert 1 vers 2 ou des étalons de référence des niveaux 2.

De ce fait, aucune conclusion ne peut être tirée des quelques raccordements NO₂ effectués.

Quant aux polluants SO₂ et NO/NO_x, les résultats obtenus lors des raccordements Niveau1/Niveau 2 montrent que :

1. les concentrations en SO₂ et NO/NO_x des bouteilles basse concentration (étalons de transfert 1 vers 2) diminuent au cours du temps (Chaîne Est),
2. la concentration en SO₂ générée par dilution d'une bouteille haute concentration (étalon de référence de niveau 2) est relativement stable au cours du temps, compte-tenu des incertitudes (Chaîne Ouest),
3. les concentrations en NO/NO_x générées par dilution de bouteilles haute concentration (étalons de référence de niveau 2) fluctuent de façon importante au cours du temps (Chaînes Ouest et Ile-de-France),
4. la concentration en SO₂ générée par perméation (étalon de référence de niveau 2) est très stable au cours du temps (Chaîne Ile-de-France).

Concernant le point 1, la procédure mise en place entre le LNE/LCSQA et le Laboratoire de Métrologie de l'ASPA permet de palier à la diminution des concentrations en SO₂ et NO/NO_x. En effet, lors du raccordement du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA, les concentrations des étalons de transfert 1 vers 2 qui sont stockés au LNE sont déterminées par le LNE avant leur envoi au Laboratoire de Métrologie de l'ASPA et après leur retour du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA.

Grâce à cette procédure, on dispose :

- des concentrations des étalons de transfert 1 vers 2 avant le raccordement,
- des concentrations obtenues pour l'étalon de référence du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA,
- des concentrations des étalons de transfert 1 vers 2 après le raccordement.

Tous ces éléments permettent de valider le raccordement et de pouvoir faire des hypothèses en cas de problèmes survenus lors du raccordement.

Concernant les points 2 et 3, les fluctuations importantes des concentrations en NO/NO_x au cours du temps peuvent être dues :

- à la qualité de l'air de dilution utilisé,
- à la stabilité du mélange gazeux à analyser qui est très longue à obtenir,
- au transport du diluteur (dérive des régulateurs de débit massique, pannes électroniques ou électriques...).

Concernant le point 4, les résultats montrent que le système de perméation (Calibrage) présente de bonnes performances : il peut donc être utilisé comme étalon de référence de niveau 2.

Toutefois, dans le cas où il est directement raccordé par le LNE/LCSQA, cet appareil devra être transporté par le Laboratoire de Métrologie lui-même et non par un transporteur (le puits à perméation doit être constamment balayé par un gaz sec...). Par conséquent, ceci ne peut être envisagé que pour un Laboratoire de Métrologie proche du LNE/LCSQA.

Dans le cas contraire, il faudrait rajouter une circulation d'étalons de transfert 1 vers 2 (Bouteilles basse concentration) entre les niveaux 1 et 2.

Aussi, vu les conclusions des points 1, 2, 3 et 4, les Laboratoires de Métrologie d'AIRPARIF et d'Air Pays de la Loire ont décidé en concertation avec le LNE de rétablir la circulation d'étalons de transfert 1 vers 2 (Bouteilles basse concentration) entre les niveaux 1 et 2 comme c'est déjà le cas dans la région Est.

Par ailleurs, il est intéressant de faire le point sur les concentrations utilisées dans les 3 chaînes d'étalonnage « pilotes » :

- Chaîne Ile-de-France : SO₂ à 100 ppb et NO/NO_x à 200 ppb (stations de fond) et 800 ppb (stations de proximité),
- Chaîne Ouest : SO₂ à 200 ppb et NO/NO_x à 400 ppb,
- Chaîne Est : SO₂ à 100 ppb et NO/NO_x à 250 ppb.

Par conséquent, ces concentrations peuvent être très différentes d'une chaîne à l'autre.

Une réflexion est entreprise au niveau national pour essayer d'harmoniser ces concentrations, ce qui permettrait d'obtenir des prix plus compétitifs auprès des fabricants de mélanges gazeux et de réduire les délais de livraison.

SOMMAIRE

Page

1.	OBJECTIF	1
2.	CHAINES D'ETALONNAGE "PILOTES" DE LA REGION EST	2
2.1.	CHAINE SO ₂	2
2.2.	CHAINE NO/NO _x	3
2.3.	CHAINE "DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION"	4
3.	CHAINES D'ETALONNAGE "PILOTES" DE LA REGION ILE-DE-FRANCE	5
3.1.	CHAINE SO ₂	5
3.2.	CHAINE NO/NO _x	8
3.3.	CHAINE "DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION"	11
4.	CHAINES D'ETALONNAGE "PILOTES" DE LA REGION OUEST	14

4.1. CHAINE SO₂

14

**4.2. CHAINES NO/NO_x ET "DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE
CONVERSION"**

17

5. CONCLUSION

20

1. OBJECTIF

La mise en place de chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique a pour objectif :

- d'assurer la traçabilité des mesures effectuées dans l'air ambiant,
- de permettre aux réseaux de mesure de maîtriser leurs moyens de mesure et de connaître les incertitudes de mesure intervenant à chaque étape.

En 1998/1999, des chaînes nationales d'étalonnage "pilotes" ont été mises en place dans 3 régions :

- la région Est :
Niveau 2 : le réseau ASPA
Niveaux 3 : les réseaux AERFORM, AIRLOR, ARPAM, ARSQA, ASQAB, ESPOL
- la région Ile de France :
Niveau 2 : le réseau AIRPARIF
Niveaux 3 : LCPP et LHVP
- la région Ouest :
Niveau 2 : le réseau Air Pays de la Loire
Niveau 3 : le réseau AIR BREIZH

Les raccordements concernent le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et l'ozone.

Cette partie du rapport intermédiaire fait :

- la synthèse des raccordements SO_2 , NO et NO_2 soit des étalons de référence des niveaux 2, soit des étalons de transfert 1 vers 2 effectués par le LNE en tant que niveau 1,
- le point sur les problèmes rencontrés et sur les modifications à apporter aux chaînes d'étalonnage SO_2 , NO et NO_2 .

2. CHAINES D'ETALONNAGE "PILOTES" DE LA REGION EST

2.1. CHAINE SO₂

2.1.1. Bilan des raccordements

Dans le cas du polluant SO₂, le raccordement du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA au LNE s'effectue par l'intermédiaire d'un étalon de transfert 1 vers 2 qui est une bouteille basse concentration de SO₂ dans l'air.

Date	C _{SO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
	Bouteille N° 9200/190
01/1997	198 ± 2
07/1997	192 ± 2
10/1997	190 ± 2
01/1998	185 ± 3
04/1998	177 ± 3 (*)
08/1998	183 ± 3
10/1998	181 ± 3

Date	C _{SO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
	Bouteille N° 6731
02/1999	92 ± 2
05/1999	86 ± 2

	Bouteille N° 9289
	21/07/1999 (a)
03/08/1999 (r)	108 ± 2
29/10/1999 (a)	106 ± 2
22/12/1999 (r)	105 ± 2
31/01/2000 (a)	105 ± 2
06/03/2000 (r)	104 ± 2

Tableau 1 : Bilan des raccordements de la BBC SO₂ (1 vers 2) du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA par le LNE

(a) avant d'être envoyé au Laboratoire de Métrologie de l'ASPA

(r) de retour au LNE, après raccordement du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA

2.1.2. Conclusion

Tout d'abord, on peut remarquer que la concentration 177.10⁻⁹ mol/mol mesurée en avril 1998 pour la bouteille N° 9200/190 est très inférieure à toutes les autres valeurs. En fait, cette mesure n'a pas pu être effectuée avec l'analyseur de référence SF2000 du LNE, l'appareil étant tombé en panne. Par conséquent, elle a été réalisée avec un analyseur de remplacement AF21M : la sous-estimation de la concentration en SO₂ est probablement due à une dérive du zéro de l'analyseur. Cette valeur n'a donc pas été prise en compte dans le cadre des raccordements du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA.

Les résultats des raccordements montrent :

- une lente diminution de la concentration en SO₂ des bouteilles basse concentration au cours du temps.

2.2. CHAINE NO/NOx

2.2.1. Bilan des raccordements

Dans le cas du polluant NO/NOx, le raccordement du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA au LNE s'effectue par l'intermédiaire d'un étalon de transfert 1 vers 2 qui est une bouteille basse concentration de NO/NOx dans l'azote.

Date	Bouteille N° 6323/413	
	C _{NO} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	
01/1997	409 ± 4	
02/1997	400 ± 4	
06/1997	400 ± 4	
10/1997	396 ± 4	
02/1998	392 ± 6	
05/1998	392 ± 6	
10/1998	387 ± 6	

Date	Bouteille N° 10830	
	C _{NO} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	C _{NOx} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
09/02/1999	254 ± 4	255 ± 4
06/05/1999 (a)	252 ± 4	253 ± 4
09/06/1999 (r)	254 ± 4	255 ± 4
21/07/1999 (a)	253 ± 3	255 ± 3
04/08/1999 (r)	250 ± 3	252 ± 3
29/10/1999 (a)	245 ± 3	246 ± 3
22/12/1999 (r)	245 ± 3	246 ± 3
28/01/2000 (a)	245 ± 3	246 ± 3
06/03/2000 (r)	244 ± 3	245 ± 3

Tableau 2 : Bilan des raccordements de la BBC NO (1 vers 2) du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA par le LNE

(b) avant d'être envoyé au Laboratoire de Métrologie de l'ASPA

(r) de retour au LNE, après raccordement du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA

2.2.2. Conclusion

Dans le cas de la bouteille N° 6323/413, seule la concentration en NO a été mesurée : les raccordements montrent une lente diminution de cette concentration au cours du temps.

Au début de l'année 1999, des modifications ont été apportées dans les procédures NO et "Détermination du rendement du four de conversion" : en effet, il a été décidé que le LNE ne titrerait plus de bouteilles NO₂ et qu'en contrepartie, il déterminerait les concentrations en NO et en NOx pour une bouteille de NO.

Pour cette raison, le tableau 2 mentionne les concentrations en NO et NOx de la bouteille N° 10830. Ces concentrations diminuent lentement au cours du temps par palier :

- Entre 02/1999 et 08/1999 : $\bar{C}_{NO} = 253 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et $\bar{C}_{NOx} = 254 \cdot 10^{-9}$ mol/mol ,
- Entre 08/1999 et 03/2000 : $\bar{C}_{NO} = 245 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et $\bar{C}_{NOx} = 246 \cdot 10^{-9}$ mol/mol .

2.3. CHAÎNE "DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION"

2.3.1. Bilan des raccordements

Dans le cas de la chaîne "Détermination du rendement du four de conversion", le raccordement du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA au LNE s'effectue par l'intermédiaire d'un étalon de transfert 1 vers 2 qui est une bouteille basse concentration de NO₂ dans l'air (BBC NO₂ (1 vers 2)) (cf. tableau 3).

Date	C _{NO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	
	Bouteille N° 9211/403	Bouteille N° 10038
01/1997	417 ± 5	-
02/1997	402 ± 4	-
07/1997	398 ± 4	-
10/1997	387 ± 4	-
02/1998	378 ± 6	-
05/1998	387 ± 6	-
07/1998	382 ± 6	-
10/1998	354 ± 6	-
02/1999	-	228 ± 4

Tableau 3 : Bilan des raccordements de la BBC NO₂ (1 vers 2) du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA par le LNE

2.3.2. Conclusion

Les raccordements montrent une diminution de la concentration en NO₂ de la bouteille N° 9211/403 au cours du temps (perte de 35.10⁻⁹ mol/mol en 19 mois - de Janvier 1997 à Juillet 1998) qui s'accélère en fin de vie de la bouteille (perte de 28.10⁻⁹ mol/mol en 3 mois).

Un seul raccordement a été effectué sur la bouteille N° 10038, puisqu'il a été décidé que le LNE ne titrerait plus de bouteilles NO₂ (cf. paragraphe 2.2.2.).

3. CHAINES D'ETALONNAGE "PILOTES" DE LA REGION ILE-DE-FRANCE

3.1. CHAINE SO₂

3.1.1. Bilan des raccordements

L'étalon de référence SO₂ (banc de perméation Calibrage) du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF est directement raccordé par le LNE (cf. tableaux 4a, 4b, 4c et 4d).

a) Juin/Juillet 1998

Conditions opératoires :

- Banc de perméation Calibrage (9804 – PULCSQA 01)
- Pression du gaz de balayage du tube à perméation affichée en bars absolus : 2,998
- Débit de dilution affichée en NI/min : 1,605
- Sortie : EV 2

Date	C _{SO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
25/06/1998	89
26/06/1998	87
30/06/1998	88
01/07/1998	90
02/07/1998	89
15/07/1998	91
Conc. Moy.	89,0
Ecart-type	1,4

Tableau 4a : Raccordement du banc de perméation Calibrage SO₂ du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (06-07/98)

b) Novembre/Décembre 1998

Entre les deux raccordements, des modifications ont été effectuées sur le banc de perméation Calibrage.

Conditions opératoires :

- Banc de perméation Calibrage (9804 – PULCSQA 01)
- Pression du gaz de balayage du tube à perméation affichée en bars absolus : 2,998
- Débit de dilution affichée en NI/min : 1,250
- Sortie : EV 2

Date	C _{SO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
30/11/1998	110
01/12/1998	110
02/12/1998	111
03/12/1998	111
Conc. Moy.	110,5
Ecart-type	0,6

Tableau 4b : Raccordement du banc de perméation Calibrage SO₂ du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (11-12/98)

c) Mars 1999

Conditions opératoires :

- Banc de perméation Calibrage (9804 – PULCSQA 01)
- Pression du gaz de balayage du tube à perméation affichée en bars absolus : 2,998
- Débit de dilution affichée en NI/min : 1,250
- Sortie : EV 2

Date	C _{SO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
02/03/1999	106 ± 2
23/03/1999	107 ± 2

Tableau 4c : Raccordement du banc de perméation Calibrage SO₂ du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (03/99)

d) Juin 1999 à Mars 2000

Le tube à perméation a été changé entre les raccords de Mars et Juin 1999.

Conditions opératoires :

- Banc de perméation Calibrage (9804 – PULCSQA 01)
- Pression du gaz de balayage du tube à perméation affichée en bars absolus : 3,000
- Débit de dilution affichée en NI/min : 1,457

Le banc de perméation Calibrage (9804 – PULCSQA 01) possède deux puits de perméation : le premier (sortie : EV 2) contenait un tube à perméation de SO₂ et le second (sortie : EV 3) un tube à perméation de NO₂.

Au cours du premier semestre 1999, comme il a été décidé que le LNE ne titrerait plus l'étalon de référence NO₂ d'AIRPARIF, le tube à perméation NO₂ (sortie : EV 3) a été remplacé par un tube à perméation de SO₂ : la concentration en SO₂ du mélange gazeux généré par ce deuxième tube à perméation a donc été déterminée à partir de Décembre 1999.

Date	Sortie	C _{SO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
01/06/1999	EV 2	109 ± 2
15/09/1999	EV 2	110 ± 2
07/12/1999	EV 2	110 ± 2
09/12/1999	EV 3	120 ± 2
16/03/2000	EV 2	110 ± 2
16/03/2000	EV 3	120 ± 2

Tableau 4d : Raccordement du banc de perméation Calibrage SO₂ du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (Juin 1999 à Mars 2000)

3.1.2. Conclusion

Depuis Juin 1999, on constate une très bonne stabilité de la concentration en SO₂ du mélange gazeux généré à partir du premier tube à perméation (EV 2) au cours du temps.

Les concentrations en SO₂ obtenues en Décembre 1999 et en Mars 2000 avec le second tube à perméation (EV 3) tendent à confirmer cette stabilité.

3.2. CHAINE NO/NOX

3.2.1. Bilan des raccordements

L'étalon de référence NO/NOx (diluteur 146C (TEI)) du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF est directement raccordé par le LNE (cf. tableaux 5a, 5b et 5c).

a) Septembre/Octobre 1998

Conditions opératoires :

- Diluteur 146C (TEI) (N°60741-327)
- Bouteille NO à $30,2 \cdot 10^{-6}$ mol/mol (N°4546)
- Gaz de dilution : air ambiant épuré
- Débit total : 4,5 l/min
- Génération : Span 4 ($200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)

Date	Concentration déterminée par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)	
	NO	NOx
02/09/1998	205	208
03/09/1998	204	206
04/09/1998	204	206
07/09/1998	204	206
08/09/1998	207	210
09/09/1998	205	208
14/09/1998	205	207
15/09/1998	205	207
17/09/1998	206	208
18/09/1998	206	208
21/09/1998	205	207
22/09/1998	206	207
23/09/1998	205	206
24/09/1998	207	208
28/09/1998	208	209
29/09/1998	205	206
30/09/1998	207	208
01/10/1998	207	208
02/10/1998	207	208
Conc. Moy.	206	207
Inc. élargie	3	-

Tableau 5a : Raccordement du diluteur NO/NOx 146C (TEI) du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (09-10/98)

b) Février 1999 à Février 2000

Conditions opératoires :

- Diluteur 146C (TEI) (N°60741-327)
- Bouteille NO à $30,2 \cdot 10^{-6}$ mol/mol (N°4546)
- Gaz de dilution : air ambiant épuré
- Débit total : 4,5 l/min
- Génération : Span 4 ($200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol) et Span 5 ($800 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)

Date	Consigne	Concentration déterminée par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)	
		NO	NOx
16/02/1999	Span 4	206 ± 3	211 ± 3
	Span 5	816 ± 6	827 ± 6
11/05/1999	Span 4	204 ± 3	206 ± 3
	Span 5	801 ± 6	810 ± 6
05-06/08/1999	Span 4	202 ± 3 (*)	209 ± 3 (*)
	Span 5	803 ± 6 (*)	820 ± 6 (*)
22/11/1999	Span 4	207 ± 3	209 ± 3
	Span 5	813 ± 7	820 ± 7
23/02/2000	Span 4	205 ± 3	208 ± 3
	Span 5	810 ± 7	817 ± 7

Tableau 5b : Raccordement du diluteur NO/NOx 146C (TEI) du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (02/1999 à 02/2000)

(*) On constate une concentration importante en NO₂ lors de ce raccordement. Il semble que lors de ce raccordement, la stabilité du mélange gazeux à analyser n'était pas atteinte. Pour cette raison, cette valeur ne doit pas être prise en compte dans le cadre des raccordements du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF.

c) Février 2000

Lors du raccordement de Février 2000, la bouteille haute concentration de NO dans l'azote a été changée.

Conditions opératoires :

- Diluteur 146C (TEI) (N°60741-327)
- Bouteille NO à $29,94 \cdot 10^{-6}$ mol/mol (N°8133)
- Gaz de dilution : air ambiant épuré
- Débit total : 4,5 l/min
- Génération : Span 4 ($200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol) et Span 5 ($800 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)

Date	Consigne	Concentration déterminée par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)	
		NO	NO _x
02-03/03/2000	Span 4	202 ± 3	204 ± 3
	Span 5	806 ± 6	814 ± 6

Tableau 5c : Raccordement du diluteur NO/NO_x 146C (TEI) du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (02/2000)

3.2.3. Conclusion

Les résultats montrent des fluctuations importantes des concentrations en NO et NO_x au cours du temps.

Ceci est vraisemblablement dû à la stabilité du mélange gazeux à analyser qui est très longue à obtenir.

3.3. CHAINE "DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION"

3.3.1. Bilan des raccordements

L'étalon de référence NO₂ (banc de perméation Calibrage) du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF est directement raccordé par le LNE (cf. tableaux 6a, 6b, 6c et 6d).

a) Juin/Juillet 1998

Conditions opératoires :

- Banc de perméation Calibrage (9804 - PULCSQA 01)
- Pression du gaz de balayage du tube à perméation affichée en bars absolus : 2,998
- Débit de dilution affiché en NI/min : 1,605
- Sortie : EV 3

Date	C _{NO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
29/06/1998	155
30/06/1998	157
06/07/1998	180
07/07/1998	177
09/07/1998	177
10/07/1998	184
Conc. Moy.	172
Ecart-type	12

Tableau 6a : Raccordement du banc de perméation Calibrage NO₂ du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (06-07/98)

b) Novembre/Décembre 1998

Entre les deux raccordements, des modifications ont été effectuées sur le banc de perméation Calibrage.

Conditions opératoires :

- Banc de perméation Calibrage (9804 - PULCSQA 01)
- Pression du gaz de balayage du tube à perméation affichée en bars absolus : 2,998
- Débit de dilution affiché en NI/min : 1,250
- Sortie : EV 3

Date	C _{NO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
30/11/1998	219

01/12/1998	219
02/12/1998	217
03/12/1998	217
Conc. Moy.	218,0
Ecart-type	1,2

Tableau 6b : Raccordement du banc de perméation Calibrage NO₂ du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (11-12/98)

c) Mars 1999

Conditions opératoires :

- Banc de perméation Calibrage (9804 - PULCSQA 01)
- Pression du gaz de balayage du tube à perméation affichée en bars absolus : 2,998
- Débit de dilution affiché en NI/min : 1,250
- Sortie : EV 3

Date	C _{NO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
23/03/1999	211 ± 3

Tableau 6c : Raccordement du banc de perméation Calibrage NO₂ du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (03/99)

d) Juin 1999

Conditions opératoires :

- Banc de perméation Calibrage (9804 - PULCSQA 01)
- Pression du gaz de balayage du tube à perméation affichée en bars absolus : 2,996
- Débit de dilution affiché en NI/min : 1,457
- Sortie : EV 3

Date	Concentration déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	
	NO ₂	NO _x
08/06/1999	158 ± 3	161 ± 3

Tableau 6d : Raccordement du banc de perméation Calibrage NO₂ du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF par le LNE (06/99)

3.3.2. Conclusion

Au cours du premier semestre 1999, des modifications ont été apportées dans les procédures NO et "Détermination du rendement du four de conversion" : en effet, il a été décidé que le LNE ne titrerait plus l'étalon de référence NO₂ d'AIRPARIF et qu'en

contrepartie, il déterminerait les concentrations en NO et en NO_x de l'étalon de référence NO/NO_x d'AIRPARIF.

Pour cette raison, les raccordements NO₂ ont été arrêtés.

Vu les problèmes rencontrés et le manque de données, aucune conclusion ne peut être tirée de cette expérimentation.

4. CHAINES D'ETALONNAGE "PILOTES" DE LA REGION OUEST

4.1. CHAINE SO₂

4.1.1. Bilan des raccordements du diluteur SO₂ 146 (TEI)

L'étalon de référence SO₂ (diluteur 146 (TEI)) du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire est directement raccordé par le LNE (cf. tableaux 7a et 7b).

a) Août/Septembre 1998

Conditions opératoires :

- Diluteur 146 (TEI) (N° ER1/SO2-1)
- Bouteille SO₂ à 45.10⁻⁶ mol/mol (14552 lot 160801)
- Générateur d'air zéro : TEI 111 (N°111-52317-291)
- Consigne du RDM 10 l/min : 450
- Consigne du RDM 100 ml/min : 200

Date	C _{SO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
27/08/1998	201
28/08/1998	201
31/08/1998	201
01/09/1998	202
02/09/1998	202
03/09/1998	201
04/09/1998	201
07/09/1998	201
08/09/1998	202
09/09/1998	202
14/09/1998	202
15/09/1998	202
17/09/1998	203
18/09/1998	201
21/09/1998	202
22/09/1998	201
23/09/1998	203
24/09/1998	203

Conc. Moy.	201,7
Inc. élargie	2,2

Tableau 7a : Raccordement du diluteur SO₂ 146 (TEI) du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire par le LNE (08-09/98)

b) De Février 1999 à Janvier 2000

Conditions opératoires :

- Diluteur 146 (TEI) (N° ER1/SO2-1)
- Bouteille SO₂ à 45.10⁻⁶ mol/mol (14552 lot 160801)
- Générateur d'air zéro : TEI 111 (N°111-52317-291)
- Consigne du RDM 10 l/min : 450
- Consigne du RDM 100 ml/min : 200

Date	C _{SO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
17/02/1999	204 ± 3
27/05/1999	206 ± 3
30/07/1999	203 ± 2
25/10/1999	203 ± 2
19/01/2000	205 ± 2
29/03/2000	206 ± 2

Tableau 7b : Raccordement du diluteur SO₂ 146 (TEI) du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire par le LNE (de Février 1999 à Janvier 2000)

c) Conclusion

Les résultats montrent que la concentration en SO₂ générée par le diluteur est relativement stable au cours du temps, compte-tenu des incertitudes.

4.1.2. Bilan des raccordements de la bouteille basse concentration

Le raccordement du diluteur SO₂ 146 (TEI) au LNE est réalisé en une semaine. Par conséquent, le LNE envoie au Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire une bouteille basse concentration raccordée à l'étalon de référence national, qui lui servira d'étalon de référence en l'absence du diluteur SO₂ 146 (TEI).

Les résultats des raccordements sont regroupés dans le tableau 8.

Date	C _{SO₂} déterminée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
	Bouteille N° 14541
24/09/1998	192 ± 3
20/01/1999	189 ± 3
03/05/1999	184 ± 3 (*)
15/07/1999	187 ± 2
08/10/1999	186 ± 2
11/01/2000	184 ± 2
14/03/2000	180 ± 2

Tableau 8 : Raccordement de la BBC SO₂ du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire au LNE

Conclusion :

Comme pour la région Est, les résultats des raccordements montrent une lente diminution de la concentration en SO₂ de la bouteille N° 14541 au cours du temps.

Toutefois, il est à noter que la valeur de Mai 1999 ne s'intègre pas dans la série de résultats. En effet, si on suit l'évolution des concentrations en SO₂ au cours du temps, on aurait du trouver une concentration en SO₂ voisine de 188.10⁻⁹ mol/mol : aucune solution n'a pu être avancée pour expliquer ce problème.

4.2. CHAINES NO/NOx ET "DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION"

4.2.1. Bilan des raccordements du diluteur NO/NOx 146C (TEI)

L'étalon de référence NO/NOx (diluteur 146C (TEI)) du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire est directement raccordé par le LNE (cf. tableaux 9a, 9b et 9c).

a) Octobre/Novembre 1998

Conditions opératoires :

- Diluteur 146C (TEI) (N° 61165-330)
- Bouteille NO à $45 \cdot 10^{-6}$ mol/mol (N° 10835)
- Générateur d'air zéro : TEI 111 d'Air Pays de la Loire
- Débit total : 4 l/min
- Génération : Span 1 ($400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)

Date	Concentration déterminée par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)	
	NO	NOx
15/10/1998	399	402
16/10/1998	399	401
19/10/1998	399	402
20/10/1998	399	402
21/10/1998	398	402
27/10/1998	399	403
28/10/1998	399	403
29/10/1998	398	401
30/10/1998	399	402
02/11/1998	397	400
03/11/1998	397	401
04/11/1998	397	400
05/11/1998	397	399
06/11/1998	397	399
09/11/1998	397	399
10/11/1998	395	397
12/11/1998	396	398
13/11/1998	396	398

Conc. Moy.	397,7	400,5
Inc. élargie	3	-

Tableau 9a : Raccordement du diluteur NO/NOx 146C (TEI) du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire par le LNE (10-11/98)

b) Mars 1999

Conditions opératoires :

- Diluteur 146C (TEI) (N°61165-330)
- Bouteille NO à $45 \cdot 10^{-6}$ mol/mol (N°10835)
- Générateur d'air zéro : Air zéro du LNE
- Débit total : 4 l/min
- Génération : Span 1 ($400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)
- Génération : Span 2 ($200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)

Date	Consigne	Concentration déterminée par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)	
		NO	NOx
17/03/1999	Span 1	406 ± 6	410 ± 6
	Span 2	203 ± 3	206 ± 3

Tableau 9b : Raccordement du diluteur NO/NOx 146C (TEI) du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire par le LNE (03/99)

c) Juin 1999 à Février 2000

Conditions opératoires :

- Diluteur 146C (TEI) (N°61165-330)
- Bouteille NO à $45 \cdot 10^{-6}$ mol/mol (N°10835)
- Générateur d'air zéro : Sabio Engineering Inc. modèle 1001
- Débit total : 4 l/min
- Génération : Span 1 ($400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)
- Génération : Span 2 ($200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)

Date	Consigne	Concentration déterminée par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)	
		NO	NOx
22/06/1999	Span 1	397 ± 3	399 ± 3
	Span 2	198 ± 2	200 ± 2
13/07/1999	Span 1	399 ± 3	404 ± 3
	Span 2	200 ± 2	203 ± 2
30/11/1999	Span 1	397 ± 4	402 ± 4
	Span 2	206 ± 3	210 ± 3
02/02/2000	Span 1	393 ± 3	397 ± 3

Tableau 9c : Raccordement du diluteur NO/NOx 146C (TEI) du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire par le LNE (06/1999 et 02/2000)

d) Conclusion

Les raccordements du diluteur montrent que la qualité de l'air de dilution a une influence importante sur les concentrations en NO/NOx générées.

Lorsqu'on utilise le même air de dilution (Résultats de Juin 1999 à Février 2000), Les résultats montrent des fluctuations importantes des concentrations en NO et NOx au cours du temps.

Ceci peut provenir :

- de la stabilité du mélange gazeux à analyser qui est très longue à obtenir,
- du transport du diluteur.

4.2.2. Bilan des raccordements de la bouteille basse concentration

Le raccordement du diluteur NO/NOx 146 (TEI) au LNE est réalisé en une semaine. Par conséquent, le LNE envoie au Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire une bouteille basse concentration raccordée à l'étalon de référence national, qui lui servira d'étalon de référence en l'absence NO/NOx du diluteur 146 (TEI).

Les résultats des raccordements sont regroupés dans le tableau 10.

Date	Concentration déterminée par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)	
	Bouteille N° 9260	
	NO	NOx
16/11/1998	410 ± 3	412 ± 4
26/05/1999	412 ± 3	416 ± 4
15/11/1999	405 ± 4	408 ± 4
18/01/2000	407 ± 4	410 ± 4

Tableau 10 : Raccordement de la BBC NO/NOx du Laboratoire de Métrologie d'Air Pays de la Loire au LNE

Conclusion :

Les résultats des raccordements montrent des fluctuations importantes des concentrations en NO et NOx de la bouteille N° 9260.

Une tendance se dégage tout de même de ces fluctuations. En effet, il semble que les concentrations en NO et NOx diminuent au cours du temps, mais pas de façon régulière : elles ont plutôt tendance à diminuer par palier.

5. CONCLUSION

Tout d'abord, des modifications ont été apportées dans les procédures NO et "Détermination du rendement du four de conversion" au début de l'année 1999 : en

effet, il a été décidé que le LNE ne titrerait plus de bouteilles NO₂ et qu'en contrepartie, il déterminerait les concentrations en NO et NO_x des étalons de transfert 1 vers 2 ou des étalons de référence des niveaux 2. De ce fait, aucune conclusion ne peut être tirée des quelques raccordements NO₂ effectués.

Quant aux polluants SO₂ et NO/NO_x, les résultats obtenus lors des raccordements Niveau1/Niveau 2 montrent que :

1. les concentrations en SO₂ et NO/NO_x des bouteilles basse concentration (étalons de transfert 1 vers 2) diminuent au cours du temps (Chaîne Est),
2. la concentration en SO₂ générée par dilution d'une bouteille haute concentration (étalon de référence de niveau 2) est relativement stable au cours du temps, compte-tenu des incertitudes (Chaîne Ouest),
3. les concentrations en NO/NO_x générées par dilution de bouteilles haute concentration (étalons de référence de niveau 2) fluctuent de façon importante au cours du temps (Chaînes Ouest et Ile-de-France),
4. la concentration en SO₂ générée par perméation (étalon de référence de niveau 2) est très stable au cours du temps (Chaîne Ile-de-France).

Concernant le point 1, la procédure mise en place entre le LNE/LCSQA et le Laboratoire de Métrologie de l'ASPA permet de palier à la diminution des concentrations en SO₂ et NO/NO_x. En effet, lors du raccordement du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA, les concentrations des étalons de transfert 1 vers 2 qui sont stockés au LNE sont déterminées par le LNE avant leur envoi au Laboratoire de Métrologie de l'ASPA et après leur retour du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA.

Grâce à cette procédure, on dispose :

- des concentrations des étalons de transfert 1 vers 2 avant le raccordement,
- des concentrations obtenues pour l'étalon de référence du Laboratoire de Métrologie de l'ASPA,
- des concentrations des étalons de transfert 1 vers 2 après le raccordement.

Tous ces éléments permettent de valider le raccordement et de pouvoir faire des hypothèses en cas de problèmes survenus lors du raccordement.

Concernant les points 2 et 3, les fluctuations importantes des concentrations en NO/NO_x au cours du temps peuvent être dues :

- à la qualité de l'air de dilution utilisé,
- à la stabilité du mélange gazeux à analyser qui est très longue à obtenir,
- au transport du diluteur (dérive des régulateurs de débit massique, pannes électroniques ou électriques...).

Concernant le point 4, les résultats montrent que le système de perméation (Calibrage) présente de bonnes performances : il peut donc être utilisé comme étalon de référence de niveau 2.

Toutefois, dans le cas où il est directement raccordé par le LNE/LCSQA, cet appareil devra être transporté par le Laboratoire de Métrologie lui-même et non par un transporteur (le puits à perméation doit être constamment balayé par un gaz sec...). Par conséquent, ceci ne peut être envisagé que pour un Laboratoire de Métrologie proche du LNE/LCSQA.

Dans le cas contraire, il faudrait rajouter une circulation d'étalons de transfert 1 vers 2 (Bouteilles basse concentration) entre les niveaux 1 et 2.

Aussi, vu les conclusions des points 1, 2, 3 et 4, les Laboratoires de Métrologie d'AIRPARIF et d'Air Pays de la Loire ont décidé en concertation avec le LNE de rétablir la circulation d'étalons de transfert 1 vers 2 (Bouteilles basse concentration) entre les niveaux 1 et 2 comme c'est déjà le cas dans la région Est.

Par ailleurs, il est intéressant de faire le point sur les concentrations utilisées dans les 3 chaînes d'étalonnage « pilotes » :

- Chaîne Ile-de-France : SO₂ à 100 ppb et NO/NO_x à 200 ppb (stations de fond) et 800 ppb (stations de proximité),
- Chaîne Ouest : SO₂ à 200 ppb et NO/NO_x à 400 ppb,
- Chaîne Est : SO₂ à 100 ppb et NO/NO_x à 250 ppb.

Par conséquent, ces concentrations peuvent être très différentes d'une chaîne à l'autre.

Une réflexion est entreprise au niveau national pour essayer d'harmoniser ces concentrations, ce qui permettrait d'obtenir des prix plus compétitifs auprès des fabricants de mélanges gazeux et de réduire les délais de livraison.