



## PREAMBULE

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

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

**AU SEIN DU LCSQA**

**Etude n°2 :**

**Maintien et amélioration des chaînes  
nationales d'étalonnage**

**Jérôme Couette, Ana Surget,  
Christophe Sutour, Tatiana Macé**

**Novembre 2005**

## **RESUME**

Au sein du LCSQA, le LNE a été chargé de mettre en place des **chaînes nationales d'étalonnage** dès 1997 pour que les mesures effectuées en stations de mesure soient raccordées aux étalons de référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence.

Ces **chaînes nationales d'étalonnage** sont constituées de **3 niveaux** : le **LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** créés au sein de réseaux de mesure déjà existants en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3.

Ces chaînes nationales d'étalonnage ont été mises en place pour 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 sont raccordés par le LNE/LCSQA tous les 3 mois**.

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

Cette étude a donc pour objectif de faire le point sur les étalonnages réalisés au cours de l'année 2005 pour l'ensemble des composés.

Les faits marquants de l'année 2005 sont résumés ci-après :

- ü **Le LNE est maintenant en mesure de réaliser des étalonnages en benzène, en toluène et en o-xylène et est accrédité pour l'ensemble de ces étalonnages,**
- ü **Deux personnes sont à présent habilitées pour les étalonnages** à réaliser dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage,
- ü La **chaîne « pilote » de raccordement du réseau de mesure Madininaise a pu démarrer** dès le début de l'année 2005,
- ü Globalement, le LNE a effectué **220 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS et EMD), tous polluants confondus (NO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, BTX et Air zéro) de janvier à fin décembre 2005** (cf. tableau ci-après).

|                                           | Nombre     |
|-------------------------------------------|------------|
| Raccordements Niveau 1/<br>Niveaux 2      | 147        |
| Raccordements BTX                         | 43         |
| Raccordements INERIS                      | 9          |
| Raccordements « Air zéro »<br>(Airparif)  | 4          |
| Raccordements ORA (La<br>Réunion)         | 4          |
| Raccordements Madininaise                 | 15         |
| <b>Somme totale des<br/>raccordements</b> | <b>222</b> |

## **SOMMAIRE**

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUCTION .....</b>                                                                             | <b>1</b>  |
| <b>2. OBJECTIFS.....</b>                                                                                 | <b>3</b>  |
| <b>3. PLANNING DES RACCORDEMENTS .....</b>                                                               | <b>3</b>  |
| 3.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour 2005 .....                                                  | 3         |
| 3.2. Autres raccordements .....                                                                          | 4         |
| <b>4. BILAN DES RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2005.....</b>                                                 | <b>4</b>  |
| 4.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 .....                                                            | 4         |
| 4.2. Raccordements BTX .....                                                                             | 5         |
| 4.3. Raccordements réalisés pour l'INERIS .....                                                          | 7         |
| 4.4. Raccordements des réseaux de mesure des DOM-TOM.....                                                | 7         |
| 4.5. Autres raccordements : Raccordements « Air zéro » .....                                             | 17        |
| 4.6. Bilan global du nombre de raccordements effectués de janvier à fin décembre 2005 par le LNE .....   | 17        |
| <b>5. SYNTHESE DE LA REUNION NIVEAU 1/NIVEAUX 2 DU 6 OCTOBRE 2005.....</b>                               | <b>18</b> |
| <b>6. POINTS DIVERS.....</b>                                                                             | <b>18</b> |
| <b>7. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2006.....</b> | <b>19</b> |
| <b>8. ANNEXES.....</b>                                                                                   | <b>19</b> |
| 8.1. Annexe 1 : Programme de travail 2005 .....                                                          | 20        |
| 8.2. Annexe 2 : Compte-rendu de la réunion niveau 1/niveaux 2 du 6 octobre 2005.....                     | 23        |

## 1. INTRODUCTION

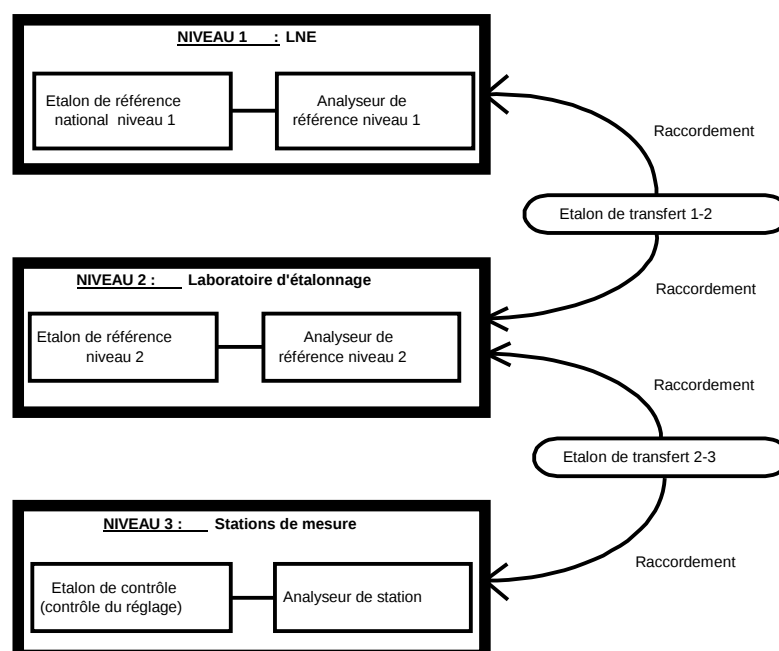
Au sein du LCSQA, le rôle du LNE est d'assurer la cohérence des mesures de qualité de l'air sur le long terme.

Après avoir mis en place des étalons de référence pour les principaux polluants atmosphériques gazeux, le LNE a été chargé de mettre en place des chaînes nationales d'étalonnage dès 1997.

Les objectifs de la chaîne nationale d'étalonnage sont les suivants :

- Ø 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,
- Ø La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- Ø L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- Ø L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

Compte tenu du nombre élevé d'Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il a été décidé de mettre en place des étalons intermédiaires gérés par un nombre restreint de laboratoires d'étalonnage régionaux ou inter-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux), ce qui s'est traduit par la création de chaînes nationales d'étalonnage à 3 niveaux.



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

[illegible]

Ces chaînes nationales d'étalonnage ont été mises en place pour 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).

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

*Figure 3 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2005*

Le planning des raccordements effectués pour l'INERIS et pour les DOM-TOM (Madininair et ORA-La Réunion) est représenté sur la figure 4.

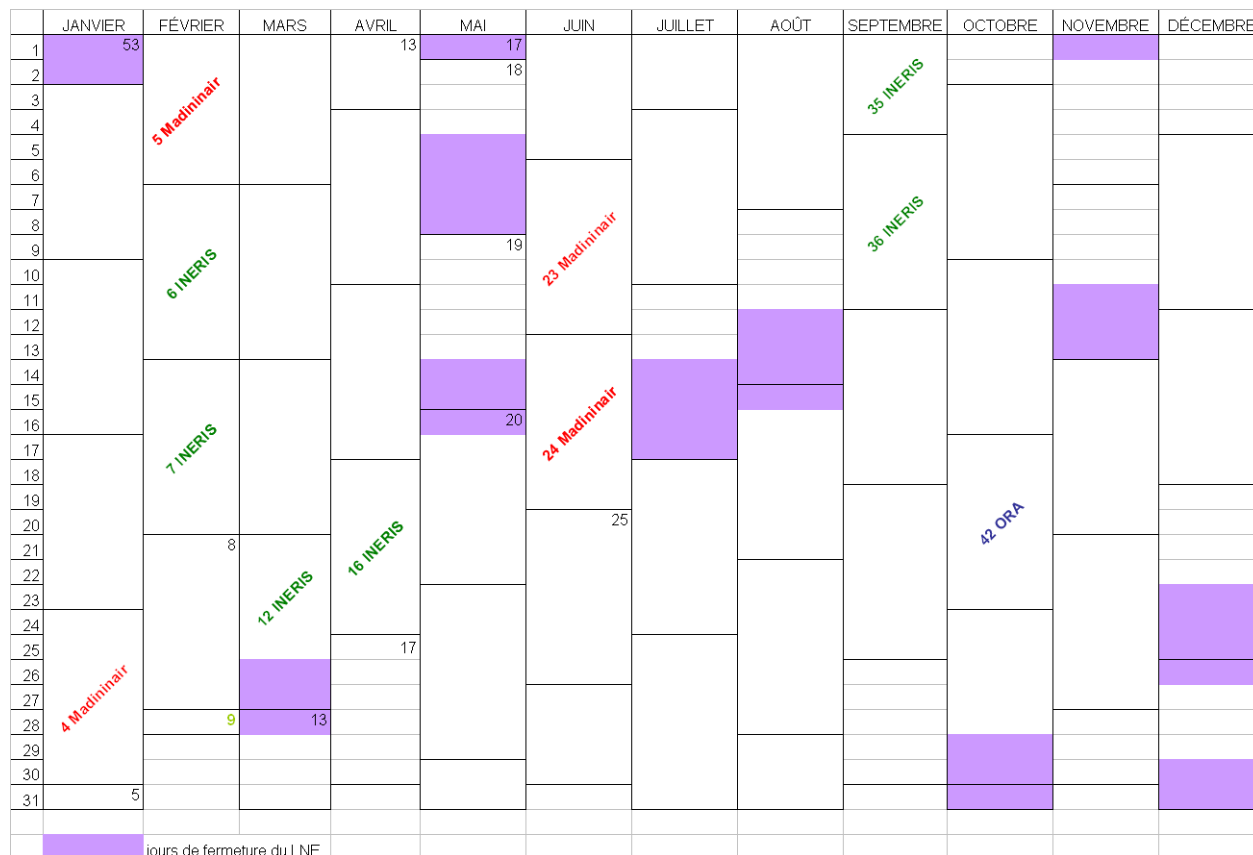


Figure 4 : Planning des raccordements effectués en 2005 pour l'INERIS et les DOM-TOM

#### 4.1. RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2

Le tableau 1 ci-après fait le bilan des matériels que le LNE a raccordés de janvier à fin décembre 2005 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</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 générateurs d'ozone |
| Laboratoire d'étalonnage d'APL      | 1<br>(à 200 nmol/mol)       | 1<br>(à 9 µmol/mol)        | 1<br>(à 100 nmol/mol)                   | 1                             |
| Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA  | 1<br>(à 200 nmol/mol)       | 1<br>(à 9 µmol/mol)        | 1<br>(à 100 nmol/mol)                   | 2                             |
| Laboratoire d'étalonnage de COPARLY | 1<br>(à 200 nmol/mol)       | 1<br>(à 9 µmol/mol)        | 1<br>(à 100 nmol/mol)                   | 2                             |
| Laboratoire d'étalonnage de l'EMD   | 2 (à 400 et à 800 nmol/mol) | 1<br>(à 9 µmol/mol)        | 2 (à 100 et à 200 nmol/mol)             | 1                             |
| Laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP   | 2 (à 200 et à 800 nmol/mol) | 1<br>(à 9 µmol/mol)        | 1<br>(à 100 nmol/mol)                   | 1                             |
| Laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP | 1<br>(à 200 nmol/mol)       | 1<br>(à 9 µmol/mol)        | 1<br>(à 100 nmol/mol)                   | 1                             |
| Laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF | 2 (à 200 et à 800 nmol/mol) | 2 (à 9 et à 15 µmol/mol)   | 1<br>(à 100 nmol/mol)                   | 1                             |

Tableau 1 : Bilan des matériels des niveaux 2 étalonnés par le LNE en 2005

Ce tableau fait état d'un total de 35 matériels à étalonner pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2).

Comme ces matériels sont étalonnés tous les 3 mois, **147 étalonnages effectués par le LNE ont été recensés pour l'ensemble de ces matériels de janvier à fin décembre 2005.**

#### 4.2. RACCORDEMENTS BTX

Compte-tenu du nombre de bouteilles de COV utilisées en réseaux qui est relativement faible et afin d'éviter de créer une nouvelle chaîne inutilement lourde à gérer, la procédure suivante a été adoptée en concertation avec l'ADEME et le MEDD : les concentrations des bouteilles neuves achetées par les réseaux de mesure sont systématiquement déterminées par le LNE/LCSQA (ces bouteilles peuvent ensuite être titrées à nouveau à la demande des réseaux de mesure : ceci est relativement rare, car les bouteilles sont rapidement utilisées par les réseaux pour étalonner les chromatographes en stations).

Le tableau 2 ci-après fait un bilan des réseaux s'adressant directement au LNE et du nombre de raccordements BTX effectués par le LNE pour l'ensemble des réseaux de janvier à fin décembre 2005.

| Nom du réseau de mesure | Matériel étalonné                               | Nombre de raccordements effectués |
|-------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Coparly                 | Bouteille de BTX basse concentration            | 10                                |
| Airparif                | Bouteille de BTX basse concentration            | 5                                 |
| Oramip                  | Bouteille de BTX basse concentration            | 4                                 |
| Atmo PC                 | Bouteille de BTX haute concentration + diluteur | 2                                 |
| Air LR                  | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| Airfobep                | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| Espol                   | Bouteille de BTX basse concentration            | 2                                 |
| Aspa                    | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| Ampasel                 | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| Atmo Auvergne           | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| Atmo Picardie           | Bouteille de BTX basse concentration            | 2                                 |
| Airaq                   | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| APL                     | Bouteille de BTX basse concentration            | 2                                 |
| AIR-APS                 | Bouteille de BTX basse concentration            | 2                                 |
| ATMO Nord Pas de Calais | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| Asquadra                | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| Aerfom                  | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| Air COM                 | Bouteille de BTX basse concentration            | 1                                 |
| EMD                     | Bouteille de BTX basse concentration            | 4                                 |

Tableau 2 : Bilan des raccordements BTX effectués par le LNE de janvier à fin décembre 2005 pour l'ensemble des réseaux de mesure

Le tableau 2 montre que de janvier à fin décembre 2005, **18 réseaux de mesure ainsi que l'EMD (dans le cadre de comparaisons européennes) se sont adressés au LNE pour le raccordement de leurs bouteilles ou matériels de BTX.**

De plus, ce tableau fait état d'un total de **43 raccordements BTX réalisés de janvier à fin décembre 2005** par le LNE pour l'ensemble des réseaux de mesure.

### 4.3. RACCORDEMENTS REALISES POUR L'INERIS

Le tableau 3 fait état des raccordements effectués pour l'INERIS de janvier à fin décembre 2005.

| Matériel testé                    | Concentration       |
|-----------------------------------|---------------------|
| 1 Bouteille de NO                 | 200 nmol/mol        |
| 4 Bouteilles de NO                | 800 nmol/mol        |
| 1 Bouteille de SO <sub>2</sub>    | 200 nmol/mol        |
| 1 Bouteille de CO                 | 15 µmol/mol         |
| 2 Générateurs d'ozone 49CPS (TEI) | De 0 à 400 nmol/mol |

Tableau 3 : Bilan des raccordements effectués par le LNE pour l'INERIS de janvier à fin décembre 2005

Le tableau 3 montre que le LNE a réalisé **9 raccordements pour l'INERIS de janvier à fin décembre 2005**.

### 4.4. RACCORDEMENTS DES RESEAUX DE MESURE DES DOM-TOM

#### 4.4.1. Raccordement du réseau de mesure ORA (La Réunion)

##### 4.4.1.1. Contexte

Dès 2003, **le réseau de mesure ORA (La Réunion)** s'est posé la question du raccordement des mesures de pollution atmosphérique qu'il réalisait et a décidé de s'équiper d'étalons de référence pour effectuer le raccordement de ses analyseurs de mesure : ces étalons de référence sont des **mélanges gazeux en bouteilles basse concentration de NO, de NO<sub>2</sub>, de SO<sub>2</sub> et de CO**.

Vu la situation géographique de ce réseau de mesure, il a été décidé pour l'instant de ne pas le rattacher aux chaînes nationales d'étalonnage. En contrepartie, **le LNE effectue un raccordement direct des étalons de ce réseau chaque année**.

##### 4.4.1.2. Quelques éléments financiers sur la mise en place des raccordements pilotes

La mise en place des **raccordements « pilotes » pour les composés NO, SO<sub>2</sub> et CO** a nécessité des investissements qui se sont essentiellement traduits par l'achat de mano-détendeurs (cf. tableau ci-après).

| Investissement | Montant en € |
|----------------|--------------|
| Mano-détendeur | 5580         |

Tableau 4 : Investissement en matériel effectué par le réseau de mesure ORA (La Réunion)

Puis, tous les ans doivent s'ajouter des coûts de fonctionnement pour les matériels utilisés, soit :

|                                               | Montant annuel<br>en € |
|-----------------------------------------------|------------------------|
| Location des<br>bouteilles de gaz<br>(Messer) | 300                    |
| Remplissage des<br>bouteilles de gaz          | 2840                   |
| Coût de transport par<br>avion                | 5030                   |
| <b>Montant annuel total<br/>(en €)</b>        | <b>8170</b>            |

Tableau 5 : Coûts annuels de fonctionnement des matériels  
du réseau de mesure ORA (La Réunion)

Concernant les coûts liés au personnel, les raccordements « pilotes » déjà effectués ne sont pas suffisants, pour que le nombre d'etp à attribuer à la chaîne d'étalonnage puisse être évalué correctement.

#### 4.4.1.3. Raccordements effectués par le LNE en 2005

En 2005, le LNE a réalisé **4 raccordements pour le réseau de mesure ORA (La Réunion)** (bouteilles de CO, NO, SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub>), à savoir :

- ü Mélange gazeux de SO<sub>2</sub> en bouteille à environ 100 nmol/mol,
- ü Mélange gazeux de CO en bouteille à environ 20 µmol/mol,
- ü Mélange gazeux de NO<sub>2</sub> en bouteille à environ 200 nmol/mol,
- ü Mélange gazeux de NO en bouteille à environ 200 nmol/mol.

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

#### 4.4.2. Raccordement du réseau de mesure Madininair

##### 4.4.2.1. Contexte

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

L'option retenue a été de s'équiper de 2 systèmes portables composés chacun :

- ü D'un diluteur de gaz portable LNI modèle 3012,
- ü De deux bouteilles de gaz haute concentration contenant du NO, du CO et du SO<sub>2</sub>,
- ü D'une bouteille de gaz haute concentration contenant des BTX.

Chaque système portable est étalonné chaque année par le LNE : le premier système courant premier semestre et le second courant deuxième semestre de l'année.

De plus, le réseau de mesure Madinair s'est équipé d'un générateur d'ozone 49CPS (TEI) qui est étalonné une fois par an par le LNE.

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

Comme pour le réseau de mesure ORA (La Réunion), il a été décidé pour l'instant de ne pas les rattacher aux chaînes nationales d'étalonnage et d'effectuer un raccordement direct des étalons de ce réseau de mesure par le LNE.

#### 4.4.2.2. Quelques éléments financiers sur la mise en place des raccordements pilotes

La mise en place des **raccordements « pilotes » pour les composés NO, SO<sub>2</sub>, CO, O<sub>3</sub> et BTX** a nécessité des investissements qui sont résumés dans le tableau ci-après.

| Investissement                                  | Montant en € |
|-------------------------------------------------|--------------|
| Bouteille de gaz BTX                            | 1500         |
| Générateur d'ozone 49CPS (TEI)                  | 13040        |
| Générateur portable LNI                         | 11780        |
| Mise en conformité d'une bouteille (BC vers HC) | 450          |
| Détendeurs (x2)                                 | 2370         |
| <b>Montant total (en €)</b>                     | <b>29140</b> |

Tableau 6 : Investissement en matériel effectué par le réseau de mesure Madinair

Puis, tous les ans doivent s'ajouter des coûts de fonctionnement pour les matériels utilisés (cf. tableaux ci-après).

|                                                                     | Montant<br>annuel en € |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Charge B5 Janvier                                                   | 2220                   |
| Charge B5 Janvier                                                   | 2220                   |
| Taxe B5 Janvier                                                     | 200                    |
| Taxe B5 Janvier                                                     | 200                    |
| Charge B20 (BTX)                                                    | 3800                   |
| Taxes pour une bouteille<br>B20 BTX                                 | 350                    |
| Exportation temporaire<br>Générateur portable LNI<br>aller Janvier  | 730                    |
| Exportation temporaire<br>Générateur portable LNI<br>retour Janvier | 580                    |
| Exportation temporaire<br>Générateur d'ozone aller<br>Janvier       | 730                    |
| Exportation temporaire<br>Générateur d'ozone retour<br>Janvier      | 580                    |
| Débitmétrie LNE janvier                                             | 1200                   |
| Charge B5 Juin                                                      | 2220                   |
| Charge B5 Juin                                                      | 2220                   |
| Taxe B5 Juin                                                        | 200                    |
| Taxe B5 Juin                                                        | 200                    |
| Charge B20 (BTX)                                                    | 3800                   |
| Taxes pour une bouteille<br>B20 BTX                                 | 350                    |
| Exportation temporaire<br>Générateur portable LNI<br>aller Juin     | 730                    |
| Exportation temporaire<br>Générateur portable LNI<br>retour Juin    | 580                    |
| Débitmétrie LNE Juin                                                | 1200                   |
| <b>Montant annuel total<br/>(en €)</b>                              | <b>24310</b>           |

Tableau 7 : Coûts annuels de fonctionnement des matériels  
du réseau de mesure Madinainair

|                                            | Montant annuel en €<br>(en tenant compte<br>des BTX) | Montant annuel en €<br>(en ne tenant pas<br>compte des BTX) |
|--------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Location des bouteilles de gaz<br>(Messer) | 1500                                                 | 800                                                         |
| Remplissage des bouteilles de<br>gaz       | 16480                                                | 8880                                                        |
| Coût de transport par avion                | 3930                                                 | 3930                                                        |
| Débitmétrie LNE                            | 2400                                                 | 2400                                                        |
| <b>Montant annuel total (en €)</b>         | <b>24310</b>                                         | <b>16010</b>                                                |

Tableau 8 : Résumé des coûts annuels de fonctionnement des matériels  
du réseau de mesure Madinainair

Concernant les coûts liés au personnel, les raccordements « pilotes » déjà effectués ne sont pas suffisants, pour que le nombre d'etp à attribuer à la chaîne d'étalonnage puisse être évalué correctement.

#### 4.4.2.3. Raccordements effectués par le LNE en 2005

##### a) Etalonnage du premier système portable

En janvier 2005, le réseau de mesure Madinainair a fait parvenir au LNE, les matériels suivants :

- ü Diluteur de gaz
  - Fabricant : LNI
  - Modèle : 3012
  - N° d'identification : 2657
- ü Bouteille de gaz N° 38786 (Air Liquide) contenant :
  - NO :  $102,3 \pm 3,1 \mu\text{mol/mol}$
  - CO :  $2600 \pm 52 \mu\text{mol/mol}$
  - SO<sub>2</sub> :  $97,9 \pm 4,9 \mu\text{mol/mol}$
- ü Bouteille de gaz N° 38923 (Air Liquide) contenant :
  - NO :  $100,8 \pm 3,1 \mu\text{mol/mol}$
  - CO :  $2500 \pm 50 \mu\text{mol/mol}$
  - SO<sub>2</sub> :  $96,8 \pm 4,8 \mu\text{mol/mol}$
- ü Bouteille de gaz N° 13778 (Air Liquide) contenant :
  - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> :  $10,04 \pm 0,30 \mu\text{mol/mol}$

Cet ensemble a été ensuite étalonné en préréglant le diluteur de gaz sur des consignes déterminées, soit :

| Matériels utilisés                               | Valeur de la consigne    |                           |                          |                               |
|--------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------|
|                                                  | NO                       | CO                        | SO <sub>2</sub>          | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> |
| Diluteur N° 2657/<br>Bouteille de gaz<br>N°38786 | 218 nmol/mol<br>(SPAN 4) | 9730 nmol/mol<br>(SPAN 7) | 104 nmol/mol<br>(SPAN 2) | -                             |
| Diluteur N° 2657/<br>Bouteille de gaz<br>N°38923 | 215 nmol/mol<br>(SPAN 4) | 9356 nmol/mol<br>(SPAN 7) | 102 nmol/mol<br>(SPAN 2) | -                             |
| Diluteur N° 2657/<br>Bouteille de gaz<br>N°13778 | -                        | -                         | -                        | 21 nmol/mol<br>(SPAN 4)       |

**Tableau 9 :** Consignes auxquelles a été étalonné le diluteur de gaz N° 2657 du réseau de mesure Madinair en janvier 2005

En parallèle, un étalonnage en débit a été réalisé pour le diluteur LNI. Toutefois, les résultats montraient un écart entre :

- ü L'étalonnage classique par comparaison du mélange gazeux généré par le diluteur LNI avec les étalons de référence SO<sub>2</sub>, NO, CO et BTX du LNE,
- ü L'étalonnage en débit qui permet de recalculer la concentration générée par le diluteur LNI en utilisant les valeurs des débits obtenus par étalonnage et la concentration du mélange gazeux haute concentration en bouteille fournie par le fabricant Air Liquide.

Par conséquent, seules les concentrations mesurées par comparaison du mélange gazeux généré par le diluteur LNI avec les étalons de référence SO<sub>2</sub>, NO, CO et BTX du LNE (étalonnage classique) ont été communiquées au réseau de mesure Madinair, après les avoir informés de l'écart observé.

#### b) Etalonnage du second système portable

De même, en juin 2005, le réseau de mesure Madinair a fait parvenir au LNE, les matériels suivants :

- ü Diluteur de gaz
  - Fabricant : LNI
  - Modèle : 3012
  - N° d'identification : 2219
- ü Bouteille de gaz N° 10694 (Air Liquide) contenant :
  - NO : 100,6 ± 3,0 µmol/mol
  - CO : 2504 ± 50 µmol/mol
  - SO<sub>2</sub> : 104,7 ± 5,2 µmol/mol
- ü Bouteille de gaz N° 38928 (Air Liquide) contenant :
  - NO : 94,9 ± 2,8 µmol/mol
  - CO : 2549 ± 51 µmol/mol
  - SO<sub>2</sub> : 103,1 ± 5,2 µmol/mol

Comme précédemment, cet ensemble a été ensuite étalonné en préréglant le diluteur de gaz sur des consignes déterminées, soit :

| Matériels utilisés                         | Valeur de la consigne |                        |                       |
|--------------------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
|                                            | NO                    | CO                     | SO <sub>2</sub>       |
| Diluteur N° 2219/ Bouteille de gaz N°10694 | 219 nmol/mol (SPAN 4) | 9212 nmol/mol (SPAN 7) | 114 nmol/mol (SPAN 2) |
| Diluteur N° 2219/ Bouteille de gaz N°38928 | 206 nmol/mol (SPAN 4) | 9378 nmol/mol (SPAN 7) | 112 nmol/mol (SPAN 2) |

Tableau 10 : Consignes auxquelles a été étalonné le diluteur de gaz N° 2219 du réseau de mesure Madinair en juin 2005

NB : Une bouteille haute concentration à environ 10  $\mu\text{mol/mol}$  avait également été fournie par Madinair pour qu'un étalonnage du diluteur LNI soit réalisé en BTX comme en janvier 2005.

Cependant, l'air zéro généré par le diluteur LNI pour diluer la bouteille haute concentration à environ 10  $\mu\text{mol/mol}$  contenait des traces d'eau en quantité relativement importante, ce qui conduisait à la formation de glace dans le système analytique du LNE (chromatographe en phase gazeuse), rendant impossible les analyses.

Par conséquent, le LNE n'a pas pu réaliser l'étalonnage du diluteur LNI en BTX.

#### 4.4.2.4. Bref compte-rendu de la réunion du 24 octobre 2005 avec Olivier Noteuil (Madinair)

Une réunion a été organisée avec Olivier Noteuil du réseau de mesure Madinair le 24 octobre 2005 pour faire le point sur les raccordements pilotes.

Lors de cette réunion, les points suivants ont été abordés :

- ü Le planning d'étalonnage de l'année 2006,
- ü Les essais à réaliser en 2006 suite aux résultats obtenus en 2005,
- ü Les voies d'amélioration.

De plus, l'écart entre les concentrations fournies par un étalonnage classique par comparaison du mélange gazeux généré par le diluteur LNI avec les étalons de référence SO<sub>2</sub>, NO, CO et BTX du LNE et celles calculées en utilisant les valeurs des débits obtenus par étalonnage et la concentration du mélange gazeux haute concentration en bouteille fournie par le fabricant Air Liquide a été rediscuté : une explication pourrait être un manque de justesse des concentrations du mélange gazeux haute concentration en bouteille.

A la suite de cette discussion, il a été décidé de réaliser des essais supplémentaires sur le système LNI réceptionné en juin 2005 et toujours en la possession du LNE pour essayer de démontrer un éventuel manque de justesse des concentrations du mélange gazeux haute concentration en bouteille :

- ü Réaliser un étalonnage en débit du diluteur LNI en 10 points,
- ü Réaliser un étalonnage en CO par comparaison du mélange gazeux généré par le diluteur LNI avec l'étalon de référence CO du LNE,

- ü Etalonner directement le mélange gazeux haute concentration en bouteille (FTIR ou GC).

Ces essais ont été réalisés courant novembre 2005.

#### 4.4.2.5. Résultats des essais complémentaires réalisés à la suite de la venue d'Olivier Noteuil (Madininair)

Les essais réalisés ont consisté à étalonner le mélange gazeux généré avec le diluteur n°2219 (SPAN 7) par dilution du mélange gazeux « haute concentration » n° 10694 (2504  $\mu\text{mol/mol}$ ).

- ü Etalonnage en CO par comparaison du mélange gazeux généré par le diluteur LNI avec l'étalon de référence CO du LNE  
Le gaz de dilution est l'air zéro du diluteur.  
Les résultats obtenus le 13/06/2005 montraient que la consigne était de **9,212  $\mu\text{mol/mol}$**  en CO, alors que la valeur étalonnée par le LNE était égale à **9,020  $\pm$  0,069  $\mu\text{mol/mol}$**  soit un écart de **+ 2,1 %** entre la valeur vraie et la valeur de la consigne.
- ü Etalonnage en débit du diluteur LNI  
Le gaz de dilution est de l'air zéro N57 POL.  
Les résultats obtenus le 27/10/2005 montraient que La consigne était de **9,212  $\mu\text{mol/mol}$**  en CO, alors que la valeur étalonnée par le LNE était égale à **8,95  $\pm$  0,13  $\mu\text{mol/mol}$**  soit un écart de **+ 2,9 %** entre la valeur vraie et la valeur de la consigne.  
Ces résultats n'ont pas été retenus en raison d'un écart important entre les 2 cycles.  
Un second étalonnage en débit a donc été réalisé le 28/10/2005. Les résultats obtenus montraient que La consigne était de **9,212  $\mu\text{mol/mol}$**  en CO, alors que la valeur étalonnée par le LNE était égale à **8,861  $\pm$  0,090  $\mu\text{mol/mol}$**  soit un écart de **+ 3,8 %** entre la valeur vraie et la valeur de la consigne.
- ü Nouvel étalonnage en CO par comparaison du mélange gazeux généré par le diluteur LNI avec l'étalon de référence CO du LNE  
Le gaz de dilution est l'air zéro du diluteur.  
Les résultats obtenus le 07/11/2005 montraient que la consigne était de **9,212  $\mu\text{mol/mol}$**  en CO, alors que la valeur étalonnée par le LNE était égale à **9,063  $\pm$  0,074  $\mu\text{mol/mol}$**  soit un écart de **+ 1,4 %** entre la valeur vraie et la valeur de la consigne.

Les résultats obtenus mettaient donc en évidence un écart d'environ **2 %** entre les deux références (Débitmétrie et étalon de référence CO).  
Des essais supplémentaires ont donc été effectués pour chercher des explications à cet écart.

En effet, cet écart pouvait s'expliquer par le fait que la concentration du mélange gazeux « haute concentration » n° 10694 (2504  $\mu\text{mol/mol}$ ) fournie par le fabricant de gaz n'était pas correcte.

De ce fait, le mélange gazeux « haute concentration » n° 10694 (2504  $\mu\text{mol/mol}$ ) a été étalonné le 04/11/2005 en utilisant un mélange gazeux de référence gravimétrique à 4168  $\mu\text{mol/mol}$  (CO/N2 0037) du LNE.

| Concentration du fabricant (en $\mu\text{mol/mol}$ ) | Valeurs obtenues par le LNE             |                                               | Ecart |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|-------|
|                                                      | Concentration (en $\mu\text{mol/mol}$ ) | Incertitude élargie (en $\mu\text{mol/mol}$ ) |       |
| 2504                                                 | 2511                                    | 25                                            | 0,3 % |

Tableau 11 : Etalonnage du mélange gazeux « haute concentration » n° 10694 (2504  $\mu\text{mol/mol}$ )

Au vu des incertitudes, la concentration donnée par le fabricant et celle déterminée par le LNE pour le mélange gazeux « haute concentration » n° 10694 (2504  $\mu\text{mol/mol}$ ) n'étaient pas significativement différentes : ceci ne pouvait donc pas expliquer l'écart constaté entre les 2 références.

Une autre explication pouvait venir du fait que lors de l'étalonnage en débitmétrie, la ligne Ozone du diluteur était obstruée. Par conséquent, le 10/11/2005, il a été vérifié l'influence de cette obturation sur la pression à l'amont des buses.

Les pressions mesurées étaient les suivantes :

- ü Pression à l'amont des buses configuration débitmétrie : 2511,0 mbar
- ü Pression à l'amont des buses configuration analyse : 2506,5 mbar

Un écart de 4,5 mbar a donc été constaté, ce qui entraînait une surestimation du débit de dilution lors de l'étalonnage en débitmétrie.

Le débit de dilution a été ensuite mesuré au moyen d'un BIOS en sortie du diluteur dans les deux configurations, ce qui conduisait aux résultats suivants :

- ü Débit dilution configuration débitmétrie : 2903 ml/min
- ü Débit dilution configuration analyse : 2895 ml/min

Le débit de dilution semblait donc être surestimé d'environ **0,3 %**, mais ceci ne pouvait pas là-encore expliquer l'écart de 2 % constaté entre les 2 références.

**Cependant, lors de ces essais, le filtre poussière à l'entrée de la pompe a dû être nettoyé, car l'alarme pression air s'était déclenchée.** De plus, les débits de la ligne constituant ont été mesurés à nouveau et se sont avérés plus proches des débits du 1<sup>er</sup> étalonnage en débitmétrie.

Par conséquent, il a été décidé d'étalonner à nouveau le mélange gazeux généré par le diluteur LNI avec l'étalon de référence CO du LNE, mais cette fois-ci, en utilisant de l'air zéro N57 POL, et non pas l'air zéro du diluteur : ceci a été réalisé deux jours de suite. Les résultats obtenus montraient que, pour une consigne toujours égale à **9,212  $\mu\text{mol/mol}$**  :

- ü le 16/11/2005, la valeur étalonnée par le LNE était de **8,967  $\pm$  0,065  $\mu\text{mol/mol}$**  soit un écart de **+ 2,7 %** entre la valeur vraie et la valeur de la consigne,
- ü le 17/11/2005, la valeur étalonnée par le LNE était de **8,950  $\pm$  0,073  $\mu\text{mol/mol}$**  soit un écart de **+ 2,8 %** entre la valeur vraie et la valeur de la consigne.

Les résultats obtenus montraient donc que les concentrations analytiques se rapprochaient des concentrations obtenues lors du 1<sup>er</sup> étalonnage en débitmétrie (27/10/2005).

Par conséquent, il a été décidé d'observer l'influence de la pression en amont des lignes constituant et de dilution sur les débits générés et donc sur la concentration. Il est à noter que le constructeur préconise une pression de  $3,0 \pm 0,3$  bar relatif.

- ü Variation de la pression sur la ligne du constituant  
Pression dilution fixe à 400 kPa

| Pression (kPa) | Débit constituant (mol/s)                    | Concentration mesurée (μmol/mol) |
|----------------|----------------------------------------------|----------------------------------|
| 350            | $7,1261 \cdot 10^{-6} \pm 1,7 \cdot 10^{-8}$ | <b>8,904</b>                     |
| 375            | $7,1206 \cdot 10^{-6} \pm 1,7 \cdot 10^{-8}$ | <b>8,897</b>                     |
| 400            | $7,1251 \cdot 10^{-6} \pm 1,7 \cdot 10^{-8}$ | <b>8,908</b>                     |
| 425            | $7,1318 \cdot 10^{-6} \pm 1,7 \cdot 10^{-8}$ | <b>8,918</b>                     |
| 450            | $7,1348 \cdot 10^{-6} \pm 1,7 \cdot 10^{-8}$ | <b>8,923</b>                     |

Tableau 12 : Influence de la pression de la ligne constituant sur la concentration mesurée (24/11/2005)

Globalement, il n'est pas constaté d'effet de la pression de la ligne constituant sur la concentration mesurée.

- ü Variation de la pression sur la ligne de dilution.  
Pression ligne constituant fixe à 400 kPa

| Pression (kPa) | Débit constituant (mol/s)                    | Concentration mesurée (μmol/mol) |
|----------------|----------------------------------------------|----------------------------------|
| 350            | $1,9915 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$ | <b>8,969</b>                     |
| 375            | $1,9953 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$ | <b>8,954</b>                     |
| 400            | $1,9984 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$ | <b>8,935</b>                     |
| 425            | $2,0005 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$ | <b>8,920</b>                     |
| 450            | $2,0025 \cdot 10^{-3} \pm 3,0 \cdot 10^{-6}$ | <b>8,900</b>                     |

Tableau 13 : Influence de la pression de la ligne de dilution sur la concentration mesurée (24/11/2005)

Ces résultats montraient une augmentation du débit en fonction de la pression en amont de la ligne de dilution, ce qui entraînait une diminution de la concentration générée.

Un mauvais fonctionnement du régulateur de pression de la ligne dilution en était probablement à l'origine.

Ce phénomène expliquait donc que la valeur obtenue en analyse était passée de 9,063 μmol/mol (07/11/2005) à 8,95 μmol/mol (17/11/2005) après le nettoyage du filtre. En effet, après nettoyage, la pression d'air était plus importante, ce qui a pu entraîner une diminution de la concentration générée.

Par conséquent, la concentration obtenue en débitmétrie le 24/11/2005 est en accord avec la concentration obtenue en analyse le 17/11/2005.

NB : Ces conclusions seraient identiques pour les autres polluants.

#### 4.4.2.6. Conclusion

En conclusion, pour 2005, le LNE a réalisé **15 raccordements pour le réseau de mesure Madininair**, ainsi que des essais complémentaires sur leur matériel qui ont permis de lever les doutes sur les valeurs des concentrations générées.

#### 4.4.3. Conclusion des raccordements effectués pour les réseaux de mesure ORA (La Réunion) et Madininair

**Les raccordements effectués pour les réseaux de mesure ORA (La Réunion) et Madininair restent expérimentaux et permettront à terme de statuer sur la procédure et les équipements à mettre en œuvre pour pouvoir raccorder les réseaux de mesure des DOM-TOM.**

#### 4.5. AUTRES RACCORDEMENTS : RACCORDEMENTS « AIR ZERO »

Pour l'instant, les raccordements « Air zéro » ont été maintenus pour le laboratoire d'étalonnage d'Airparif.

En 2005, **4 raccordements « Air zéro »** (bouteille d'air synthétique) ont été réalisés pour **le laboratoire d'étalonnage d'Airparif**.

#### 4.6. BILAN GLOBAL DU NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES DE JANVIER A FIN DECEMBRE 2005 PAR LE LNE

|                                       | Nombre     |
|---------------------------------------|------------|
| Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2     | 147        |
| Raccordements BTX                     | 43         |
| Raccordements INERIS                  | 9          |
| Raccordements ORA (La Réunion)        | 4          |
| Raccordements Madininair              | 15         |
| Raccordements « Air zéro » (Airparif) | 4          |
| <b>Somme totale des raccordements</b> | <b>222</b> |

Tableau 14 : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LNE de janvier à fin décembre 2005

Le tableau 14 montre que globalement le LNE a effectué **220 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS et EMD), tous polluants confondus (NO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO, BTX et Air zéro) de janvier à fin décembre 2005.**

## 5. SYNTHÈSE DE LA RÉUNION NIVEAU 1/NIVEAUX 2 DU 6 OCTOBRE 2005

Une réunion entre le LNE et les niveaux 2 a été organisée le 6 octobre 2005, dont l'ordre du jour était le suivant :

- ü Points divers
- ü Fonctionnement de la chaîne d'étalonnage
  - Concentration des étalons de transfert 1-2 et 2-3
  - Mise à jour du Guide des Bonnes Pratiques de Raccordement (GBPR)
  - Point sur les étalonnages en BTX
  - Périodicité des raccordements
  - Planning de raccordement 2006 pour les étalons de transfert 1-2
  - Qualité du gaz de zéro utilisé pour alimenter les générateurs d'ozone 49CPS (TEI) lors des étalonnages
  - Conséquences des travaux du GT « Incertitudes »
  - Résultats d'étalonnage et problèmes rencontrés
- ü Point sur les raccordements pilotes en NO<sub>2</sub>
- ü Etude de l'étalonnage des analyseurs classiques de NO/NO<sub>x</sub> avec un étalon NO<sub>2</sub> (Programme LCSQA 2006)
- ü Point sur les comparaisons interlaboratoires :
  - Au niveau international
  - Au niveau national
  - Au niveau inter-régional
- ü Influence de la matrice « air » et « azote » sur les concentrations en NO

***Tous ces points sont développés dans le compte-rendu détaillé donné en annexe 2.***

## 6. POINTS DIVERS

Différents points concernant le fonctionnement de la chaîne d'étalonnage sont développés ci-après :

- ü Lors du premier semestre 2005, un nouvel opérateur a suivi une formation sur les procédures à suivre pour réaliser l'étalonnage des matériels des réseaux de mesure.  
Au terme de cette formation, ce nouvel opérateur a pu être habilité pour l'ensemble des étalonnages (NO, CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, BTX et NO<sub>2</sub>).  
Par conséquent, ***2 opérateurs sont maintenant formés aux étalonnages*** à réaliser pour les réseaux de mesure dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

- ü Au début de l'année 2005, le LNE s'est équipé de matériels (débitmètres de haute précision type Molbloc) pour pouvoir réaliser les étalonnages en toluène et o-xylène.

Les procédures ayant été développées au cours du premier semestre 2005, **le LNE est maintenant en mesure de réaliser des étalonnages en benzène, en toluène et en o-xylène et est accrédité pour l'ensemble de ces étalonnages.**

**Il est rappelé que le LNE est mandaté pour réaliser l'étalonnage des mélanges gazeux de BTX utilisés par l'ensemble des réseaux de mesure (cf. paragraphe 4.2).**

## 7. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2006

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2006 a été remis aux 7 laboratoires d'étalonnage le 6 octobre 2005 lors de la réunion annuelle Niveau 1/Niveaux 2, pour qu'ils puissent eux-mêmes définir un planning de raccordement des étalons de transfert 2 vers 3 des niveaux 3.

Le planning ci-dessous ayant été accepté par l'ensemble des niveaux 2, il sera donc appliqué en 2006.

|    | JANVIER    | FÉVRIER                   | MARS       | AVRIL        | MAI         | JUIN       | JUILLET      | AOÛT        | SEPTEMBRE  | OCTOBRE      | NOVEMBRE    | DÉCEMBRE   |
|----|------------|---------------------------|------------|--------------|-------------|------------|--------------|-------------|------------|--------------|-------------|------------|
| 1  |            | 5                         |            | 13           | 18          | 22 ASPA    | 26           |             |            | 39           | 44          |            |
| 2  |            |                           |            |              |             |            |              |             | 35 ASPA    |              |             | 48 ASPA    |
| 3  |            |                           | 9 ASPA     |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 4  |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 5  |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 6  | 1 AIRPARIF |                           |            | 14 AIRP ARIF |             |            | 21 AIRP ARIF | 31 AIRFOBEP |            | 40 AIRP ARIF |             |            |
| 7  |            |                           |            |              |             |            |              | 32          | 36 APL     |              |             | 49 APL     |
| 8  |            | 6 AIRFOBEP                |            |              |             | 24 APL     |              |             |            |              | 45 AIRFOBEP |            |
| 9  |            |                           | 10 APL     |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 10 |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 11 |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 12 | 2 EMD      |                           |            | 15 EMD       | 19 AIRFOBEP |            | 28 EMD       |             |            | 41 EMD       |             |            |
| 13 |            | 7                         |            |              |             |            |              |             |            |              | 46          |            |
| 14 |            |                           |            |              |             |            |              |             | 37 COPARLY |              |             | 50 COPARLY |
| 15 |            |                           | 11 COPARLY |              | 20          | 24 COPARLY |              | 33          |            |              |             |            |
| 16 |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 17 |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 18 |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 19 | 3 ORAMIP   |                           |            | 16 ORAMIP    |             | 25         | 29 ORAMIP    |             | 38         | 42 ORAMIP    |             | 51         |
| 20 |            | 8                         | 12         |              |             |            |              |             |            |              | 47          |            |
| 21 |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 22 |            |                           |            |              | 21          |            |              |             |            |              |             |            |
| 23 | 4          |                           |            | 17           |             |            | 30           |             |            | 43           |             |            |
| 24 |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 25 |            |                           |            |              |             |            |              |             | 39         |              |             | 52         |
| 26 |            |                           |            |              |             | 26         |              |             |            |              |             |            |
| 27 |            | 9 ASPA                    | 13         |              |             |            |              |             |            |              | 48 ASPA     |            |
| 28 |            |                           |            |              | 22 ASPA     |            |              | 35 ASPA     |            |              |             |            |
| 29 |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
| 30 | 5          |                           |            |              |             |            | 31           |             |            | 44           |             |            |
| 31 |            |                           |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |
|    |            | jours de fermeture du LNE |            |              |             |            |              |             |            |              |             |            |

**Figure 5 :** Planning des raccordement des étalons de transfert 1-2 pour 2006

Ce planning indique la périodicité de raccordement des étalons de transfert 1-2 effectués pour l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage.

Il ne tient pas compte du raccordement des étalons de l'INERIS, du raccordement des niveaux 2 et 3 concernant les BTX et des raccordements divers.

## 8. ANNEXES

## 8.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2005

*Thème I : Assurance qualité*

*Programme permanent*

### **POURSUITE DES RACCORDEMENTS EFFECTUES DANS LE CADRE DES CHAINES NATIONALES D'ETALONNAGE**

#### **1. OBJECTIF**

L'adoption de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie le 30 décembre 1996 et la mise à disposition de crédits importants pour l'achat d'équipements de surveillance de la qualité de l'air se sont traduits par un accroissement exceptionnel du nombre de stations (environ 700 stations en 2000) et d'équipements d'analyse en fonctionnement dans les réseaux.

Il convenait donc de prendre des dispositions afin que ceux-ci soient adéquatement maintenus et étalonnés.

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

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

- ü Le raccordement des mesures effectuées en station aux étalons de référence via des laboratoires d'étalonnage par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence,
- ü La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- ü L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- ü L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

#### **2. TRAVAUX ANTERIEURS**

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

Ces chaînes d'étalonnage ont été mises en place pour les polluants suivants : le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, l'ozone et le monoxyde de carbone.

Depuis 1999, le LNE effectue les raccordements des étalons des laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) selon un planning défini.

Le LNE est également accrédité pour ce type de prestations en tant que Laboratoire National de Métrologie depuis janvier 2001.

L'annexe technique est téléchargeable sur le site du COFRAC.

### **3. TRAVAUX EN COURS**

Le LNE a pour but :

- ü de poursuivre les raccordements 1→2 (de l'ordre de 150) prévus selon un planning défini entre le LNE et l'ensemble des niveaux 2,
- ü de poursuivre les raccordements (de l'ordre d'une dizaine) des étalons de transfert de l'INERIS,
- ü de poursuivre les raccordements de toutes les bouteilles de BTX utilisées par les réseaux, ce qui représente environ 30 raccordements,
- ü de poursuivre les raccordements des étalons du réseau de mesure ORA (La Réunion),
- ü d'effectuer les premiers raccordements pour le réseau de mesure Madininair.

### **4. TRAVAUX PROPOSES POUR 2005**

En 2005, le LNE propose :

- ü de poursuivre les raccordements 1→2 prévus selon un planning défini entre le LNE et l'ensemble des niveaux 2 (raccordement tous les 3 mois),
- ü de poursuivre les raccordements des étalons de transfert de l'INERIS,
- ü de poursuivre les raccordements de toutes les bouteilles de BTX utilisées par les réseaux.

De plus, le LNE propose de poursuivre les raccordements des étalons des réseaux de mesure ORA (La Réunion) et Madininair.

Cette expérimentation est basée sur l'étalonnage de mélanges gazeux « basse concentration » pour le réseau de mesure ORA (La Réunion) et sur la dilution de mélanges gazeux « haute concentration » pour le réseau de mesure Madininair : les résultats devraient permettre de déterminer les avantages et les inconvénients de ces 2 chaînes « expérimentales » mises en place dans les territoires d'Outre-Mer, ce qui permettra à terme de faire des choix argumentés pour le raccordement des réseaux de mesure des DOM-TOM. Une étude économique sera également menée en parallèle pour les différentes possibilités.

### **5. COLLABORATION**

- ü EMD
- ü INERIS
- ü Laboratoires d'étalonnage inter-régionaux
- ü Réseaux de mesure
- ü MEDD, ADEME

## **6. DUREE DES TRAVAUX**

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

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

- ü Christophe Sutor (coordinateur)
- ü Ana Surget, Jérôme Couette, Jean-Pierre Kosinski, Tatiana Macé

**8.2. ANNEXE 2 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION NIVEAU 1/NIVEAUX 2  
DU 6 OCTOBRE 2005**



**COMPTE-RENDU DE LA REUNION NIVEAU 1/ NIVEAUX 2  
DU 6 OCTOBRE 2005**

**Participants :** Mickaël Charuel (Air Pays de la Loire)  
Stéphane Giraud (LIM-ASPA)  
Stéphane Sauvage (EMD)  
David Lore (GIERSA)  
Frédéric Marty (AIRFOBEP)  
Emmanuel Blet (ORAMIP)  
Christophe Debert (AIRPARIF)  
Christophe Sutour, Ana Surget, Jérôme Couette, Tatiana Macé (LNE)

**Date:** Jeudi 6 octobre 2005

**Destinataires :** Rémi Stroebel, Hervé Pernin (ADEME)  
Christophe Debert (AIRPARIF)  
Nadia Herbelot, Marc Rico (MEDD)  
Yves Gillon, Mickaël Charuel (Air Pays de la Loire)  
Guy Clauss, Stéphane Giraud, Antoine Tristram (LIM-ASPA)  
François Mathé, Stéphane Sauvage (EMD)  
David Loré (GIERSA)  
Hélène Marfaing, Laurent Gauvin, Christophe Debert (AIRPARIF)  
Frédéric Marty (AIRFOBEP)  
Emmanuel Blet, Thomas Pallier (ORAMIP)  
Gilles Hervouët, Christophe Sutour, Ana Surget, Jérôme Couette, Tatiana Macé (LNE)

**Rédacteur :** Tatiana Macé

**Ordre du jour :**

- q Points divers
- q Fonctionnement de la chaîne d'étalonnage
  - Concentration des étalons de transfert 1-2 et 2-3
  - Mise à jour du Guide des Bonnes Pratiques de Raccordement (GBPR)
  - Point sur les étalonnages en BTX
  - Périodicité des raccords
  - Planning de raccordement 2006 pour les étalons de transfert 1-2
  - Qualité du gaz de zéro utilisé pour alimenter les générateurs d'ozone 49CPS (TEI) lors des étalonnages
  - Conséquences des travaux du GT « Incertitudes »
  - Résultats d'étalonnage et problèmes rencontrés
- q Point sur les raccords pilotes en NO<sub>2</sub>
- q Etude de l'étalonnage des analyseurs classiques de NO/NO<sub>x</sub> avec un étalon NO<sub>2</sub> (Programme LCSQA 2006)
- q Point sur les comparaisons interlaboratoires :
  - Au niveau international
  - Au niveau national
  - Au niveau inter-régional
- q Influence de la matrice « air » et « azote » sur les concentrations en NO

**Relevé de décisions :**

- q Points divers

S. Sauvage (EMD) rappelle que, depuis début janvier 2005, les 4 AASQA du Nord de la France ont fusionné en une fédération nommée ATMO Nord Pas de Calais.

A la suite de cette réorganisation, le conseil d'administration d'ATMO Nord Pas de Calais a demandé à ce que l'ensemble des fournisseurs soit consulté pour optimiser les coûts.

Par conséquent, dans le cadre des prestations d'étalonnage, le réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais a été amené à consulter d'autres niveaux 2 que celui de l'EMD pour connaître leurs tarifs et leur mode de fonctionnement conformément aux directives du conseil d'administration.

S. Sauvage (EMD) évoque le risque de remise en cause du découpage actuel de la France en 7 zones géographiques.

Les personnes présentes indiquent qu'une solution à ce problème pourrait être une harmonisation des tarifs d'étalonnage.

Toutefois, ceci peut s'avérer compliqué, car les niveaux 2 ne fonctionnent pas tous de la même façon, par exemple en termes d'utilisation du temps pendant lesquels les étalonnages sont effectués (ex : certains niveaux 2 organisent des réunions sur des sujets multiples et variés tels que la mesure des nouveaux polluants, la modélisation... pendant que les étalons de transfert 2-3 sont étalonnés).

q Fonctionnement de la chaîne d'étalonnage

ü Concentration des étalons de transfert 1-2 et 2-3

Il est rappelé les concentrations usuelles de raccordement définies dans le Guide des Bonnes Pratiques de Raccordement (GBPR) rédigé par le LNE en avril 2003 et celles recommandées dans les 4 normes européennes NF EN 14211, 14212, 14625 et 14626 (de 70 à 80 % de la gamme de certification) : celles-ci sont reportées dans le tableau ci-après.

| Polluant           | Concentrations usuelles de raccordement définies dans le Guide des Bonnes Pratiques de Raccordement (GBPR) | Concentrations recommandées dans les 4 normes européennes (exemple : à 75 % de la gamme de certification) |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| SO <sub>2</sub>    | 100 nmol/mol (fond)<br>et/ou 200 nmol/mol (proximité)                                                      | 280 nmol/mol                                                                                              |
| NO/NO <sub>x</sub> | 200 nmol/mol (fond)<br>et/ou 800 nmol/mol (proximité)                                                      | 720 nmol/mol                                                                                              |
| CO                 | 9 et/ou 15 µmol/mol                                                                                        | 65 µmol/mol                                                                                               |
| O <sub>3</sub>     | 100 nmol/mol                                                                                               | 188 nmol/mol                                                                                              |

S. Giraud (LIM-ASPA) propose de suivre les concentrations recommandées dans les normes CEN afin de se rapprocher le plus possible de leur application. De plus, celles ci sont référencées dans le projet de norme XP X43-055.2.

Une longue discussion s'ensuit au cours de laquelle tous les participants s'expriment sur la conservation ou non des concentrations usuelles de raccordement, en donnant différents arguments.

Bien que les points de vue soient assez partagés, il ressort tout de même une volonté du LNE et des niveaux 2 de rester homogènes dans les procédures mises en œuvre, ce qui conduit au consensus suivant :

- soit tous les niveaux 2 adoptent les valeurs recommandées dans les normes européennes,
- soit tous les niveaux 2 conservent les concentrations définies dans le Guide des Bonnes Pratiques de Raccordement (GBPR).

Toutefois, au terme de cette discussion, ne parvenant pas à trancher sur la décision à prendre, il est convenu de voter à main levée sur la modification ou la conservation des concentrations usuelles de raccordement. Le résultat du vote est le suivant :

- 5 voix pour la conservation des valeurs (AIRFOBEP, ORAMIP, AIRPARIF, EMD et APL),
- 1 voix pour suivre les recommandations CEN (LIM-ASPA),
- 1 abstention (GIERSA).

Par conséquent, il est décidé de conserver les concentrations usuelles de raccordement définies dans le Guide des Bonnes Pratiques de Raccordement (GBPR).

Les principales raisons évoquées pour la conservation de ces valeurs sont les suivantes :

- Les concentrations évoquées dans les normes européennes sont des concentrations « recommandées » et non « obligatoires ».
- Les concentrations usuelles de raccordement mises en œuvre pour régler les analyseurs en station sont adaptées aux concentrations mesurées dans l'air ambiant. Par contre, les concentrations recommandées dans les normes européennes sont très éloignées des concentrations mesurées dans l'air ambiant (notamment pour le SO<sub>2</sub> et le CO), ce qui serait susceptible d'augmenter l'incertitude de linéarité.
- L'utilisation d'étalons de contrôle aux concentrations recommandées dans les normes européennes poserait des problèmes de sécurité dans certaines stations de mesure (ex : écoles...).
- Le changement des concentrations entraînerait un surcoût lors des achats de mélanges gazeux en bouteilles, car les fabricants de gaz se sont constitués une « cave » aux concentrations usuelles de raccordement et pas aux concentrations recommandées dans les normes européennes.

Toutefois, il est convenu qu'il serait fait état de cette décision au Comité de Programmation Technique le 13 octobre 2005 (⇒ T. Macé) afin de connaître la position du MEDD, de l'ADEME et des AASQA quant à l'application des 4 normes européennes NF EN 14211, 14212, 14625 et 14626.

#### ü Mise à jour du Guide des Bonnes Pratiques de Raccordement (GBPR)

Il est rappelé que le GBPR a été finalisé en avril 2003 et qu'il a ensuite servi de bases pour rédiger une norme française sur le raccordement des mesures qui a été publiée en avril 2005 (Norme XP X43-056 – Air Ambiant – Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux – Raccordement des résultats de mesurages aux étalons).

Par conséquent, comme la quasi-totalité du GBPR a été reprise dans la norme française XP X43-056, il est décidé que le GBPR ne serait plus mis à jour et serait définitivement remplacé par la norme française XP X43-056.

#### ü Point sur les étalonnages en BTX

Le LNE indique qu'il est à présent en mesure de réaliser des étalonnages en benzène, en toluène et en o-xylène et qu'il est accrédité pour ces prestations.

De plus, le LNE informe qu'en 2004, le nombre de mélanges gazeux étalonnés était de l'ordre de 35 et qu'en 2005, il devrait passer à 50.

Après discussion :

- il est fait état d'un besoin fort des niveaux 2 pour la mise en place d'un étalon de référence pour l'éthylbenzène : ce besoin sera explicité lors du Comité de Programmation Technique le 13 octobre 2005 (⇒ T. Macé),
- il est décidé de faire un état des lieux sur les mélanges gazeux de BTX utilisés dans les réseaux de mesure en termes de nombre de bouteilles, de type de polluants, de concentration pour chaque polluant, de matrice... (Un mailing sera effectué par le LNE auprès des réseaux de mesure pour répondre à l'ensemble des questions posées).

Par ailleurs, il est fait état de la mise en place de structure d'étalonnage pour les mélanges gazeux de BTX des niveaux 3 dans certains niveaux 2.

Le LNE regrette de n'avoir absolument pas été informé de la création de cette « nouvelle chaîne d'étalonnage », alors qu'il avait été décidé de mettre en place une chaîne d'étalonnage directe entre le LNE et les niveaux 3 pour les BTX, vu le faible nombre de bouteilles.

Quant aux réseaux, ils s'étonnent de ne pas avoir reçu « un courrier des instances nationales » statuant sur la décision concernant le Benzène comme cela est précisé dans le Compte rendu de l'ADEME de la réunion du 23/11/2000 du « Comité de suivi de la mise en place de la chaîne d'étalonnage nationale ».

C. Debert (AIRPARIF) explique qu'il effectue environ 40 raccordements de BTX chaque année pour ses niveaux 3 (avec une périodicité trimestrielle, en début et en fin de vie, le temps d'immobilisation de la bouteille étant d'une journée).

Le LNE indique avoir parfois des difficultés à absorber les raccordements de BTX non planifiés, mais en étant prévenu suffisamment à l'avance, il lui serait tout à fait possible d'étalonner les mélanges gazeux de BTX à condition de planifier les étalonnages dans le temps. De plus, si le nombre de bouteilles venait à croître de façon importante, le LNE pourrait prévoir de l'inclure en termes d'équipement et de fonctionnement dans son programme annuel LCSQA.

Les participants indiquent qu'une autre méthode consisterait à mettre en place une chaîne de raccordement « Benzène » comme les autres polluants.

Cette situation sera exposée lors du Comité de Programmation Technique le 13 octobre 2005 (⇒ T. Macé).

#### ü Périodicité des raccordements

Après discussion, il est décidé que la périodicité des raccordements des étalons de transfert 1-2 ne serait pas modifiée en 2006 et resterait trimestrielle pour les raisons suivantes :

- Durée de vie courte des étalons de transfert (en particulier en niveau 3 mais aussi en niveau 2 (notamment si B11)),
- Sauts de concentration déjà rencontrés,
- Besoins de données pour affiner l'évaluation de la dérive potentielle des étalons.

#### ü Planning de raccordement 2006 pour les étalons de transfert 1-2

Le planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2006 est accepté par l'ensemble des niveaux 2.

Le LNE distribue donc en séance, le planning définitif des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2006 aux 7 niveaux 2.

De plus, il est rappelé que le LNE dispose de 15 jours pour réaliser les étalonnages des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2 et pour les renvoyer aux niveaux 2, à savoir :

- Arrivée des étalons de transfert 1-2 le vendredi de la semaine N-1 au LNE,
- Etalonnage des étalons de transfert 1-2 en semaine N et début de semaine N+1,
- Arrivée des étalons de transfert 1-2 le vendredi de la semaine N+1 au niveau 2.

#### ü Qualité du gaz de zéro utilisé pour alimenter les générateurs d'ozone 49CPS (TEI) lors des étalonnages

S. Giraud (LIM-ASPA) souhaite qu'à des fins de traçabilités qualité, soient formalisées les spécifications de qualité de l'air zéro utilisé lors de l'étalonnage des générateurs d'ozone 49CPS (TEI) par le LNE.

Le LNE indique que la qualité de l'air zéro comprimé en ozone utilisé pour alimenter les générateurs d'ozone 49CPS (TEI) lors des étalonnages est vérifiée tous les mois en le comparant à de l'air zéro N57 POL (Air Liquide). Les résultats obtenus sont conformes aux spécifications de la norme française XP X43-054 – Qualité de l'air - Air ambiant – Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques – Gaz de zéro (décembre 1997).

ü Conséquences des travaux du GT « Incertitudes »

S. Sauvage (EMD) rappelle que le mode de prise en compte de la répétabilité ou de l'incertitude due au pas de quantification de l'analyseur tel que défini dans le Guide des Bonnes Pratiques de Raccordement (GBPR) et celui défini dans le cadre des travaux du GT « incertitudes » seront identiques.

De plus, S. Sauvage (EMD) attire l'attention des niveaux 2 sur le fait que les normes européennes NF EN 14211, 14212, 14625 et 14626 fixent des objectifs de qualité de  $\pm 5 \%$  sur la concentration des étalons de transfert 2-3.

ü Résultats d'étalonnage et problèmes rencontrés

Deux problèmes techniques sont soulevés, à savoir :

- La dérive de la concentration en CO des étalons de transfert 1-2 d'ORAMIP (bouteille B11) et du LIM-ASPA (depuis le passage en bouteille B20), d'où l'intérêt de la chaîne d'étalonnage et de la périodicité de raccordement,
- Une difficulté de recouvrement entre la concentration en NO de l'étalon de transfert 1-2 à 200 nmol/mol et celle de l'étalon de transfert 1-2 à 800 nmol/mol soulevée par C. Debert (AIRPARIF) (C. Debert fera parvenir des informations complémentaires au LNE, pour essayer de trouver une explication à ce problème).

q Point sur les raccordements pilotes en NO<sub>2</sub>

Le LNE présente les résultats obtenus dans le cadre des raccordements pilotes NO<sub>2</sub>.

ü Résultats d'étalonnage des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> en bouteille des niveaux 2

Les mélanges gazeux en bouteille utilisés par les niveaux 2 sont répertoriés dans le tableau ci-après.

| Niveau 2 | Fabricant   | Type |
|----------|-------------|------|
| APL      | Linde       | B10  |
| LIM-ASPA | Messer      | B20  |
| AIRPARIF | Air Liquide | B11  |
| AIRFOBEP | Air Liquide | B20  |
| EMD      | Air Liquide | B11  |
| GIERSA   | Air Liquide | B20  |
| ORAMIP   | Air Liquide | B11  |

Les évolutions des concentrations des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> en bouteille étalonnés tous les 3 mois par le LNE sont représentées en annexe 1 (hormis celle de l'EMD, car leur mélange gazeux de NO<sub>2</sub> n'avait été raccordé qu'une seule fois par le LNE).

Les premiers résultats montrent que :

- Les concentrations des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> des fabricants Linde (pour APL) et Messer (pour LIM-ASPA) montrent une dérive au cours du temps ;
- Les concentrations de 2 mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> du fabricant Air Liquide (pour ORAMIP et AIRFOBEP) auraient tendance à diminuer au cours du temps de façon moins importante que précédemment, alors que les concentrations de 2 autres mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> de ce même fabricant (pour AIRPARIF et GIERSA) auraient plutôt tendance à augmenter au cours du temps.

Ces résultats demandent toutefois à être confirmés : pour cette raison, ces étalonnages « pilotes » seront poursuivis en 2006.

## ü Résultats obtenus par les niveaux 2

En juin dernier, un protocole de mise en œuvre des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> par les niveaux 2 a été défini entre le LNE et les niveaux 2.

Ce protocole est le suivant :

- Etalonnage des bouteilles de NO/NO<sub>x</sub> et de NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 par le LNE (Envoi aux niveaux 2),
- Etalonnage de l'analyseur de référence du niveau 2 sur les 2 voies NO et NO<sub>x</sub> avec l'étalon de transfert 1-2 en NO et en NO<sub>x</sub>,
- Injection et étalonnage de l'étalon de référence du niveau 2 en NO et NO<sub>x</sub>,
- Injection de la bouteille NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 et lecture de sa concentration.

Il a été ensuite décidé que les résultats à retourner au LNE seraient les suivants :

- Résultat brut de la concentration de la bouteille NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 (Rendement du four = 1),
- Résultat corrigé de la concentration de la bouteille NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 (Rendement du four différent de 1 s'il a lieu),
- Valeur du rendement du four de conversion et information sur sa détermination.

Il est fait une synthèse des résultats obtenus par AIRFOBEP, APL, LIM-ASPA et le GIERSA : ***il est demandé aux autres niveaux 2 de faire parvenir leurs résultats au LNE le plus tôt possible, pour qu'ils puissent apparaître dans les rapports annuels LCSQA du LNE.***

Globalement, les concentrations étalonnées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 2 pour les bouteille NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 ne sont pas significativement différentes.

q Etude de l'étalonnage des analyseurs classiques de NO/NOx avec un étalon NO<sub>2</sub> (Programme LCSQA 2006)

C. Debert (AIRPARIF) fait état des problèmes rencontrés lors des mesures de concentrations en NO<sub>2</sub> dans l'air ambiant : il indique que les réponses fournies par trois appareils de NO/NOx (AC31M, AC32M et 42C) mis en parallèle peuvent être très différentes d'un analyseur à l'autre pour des mesures effectuées dans l'air ambiant.

Des essais d'intercomparaison en station ont également montré une forte dispersion des résultats.

Après discussion, il est décidé de continuer des essais en aveugle en station, avec un raccordement des outils à l'étalon de référence du LNE.

Ces essais seront les suivants :

- ü Etalonnage des bouteilles de NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 par le LNE (Envoi aux niveaux 2),
- ü Etalonnage par les niveaux 2 d'étalons de transfert 2-3 avec étalonnage en NO de l'analyseur avec l'ER2 et TPG, puis contrôle avec des bouteilles de NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 (Envoi aux niveaux 3),
- ü Détermination de la réponse de l'analyseur au passage de ces étalons de transfert 2-3 en stations de mesure (dans les 15 jours après leurs étalonnages par les niveaux 2 et après un minimum de ¾ d'heure d'injection, car les tests effectués jusqu'à présent ont montré que les temps de stabilisation pouvaient être très longs).

***Le LNE rédigera un protocole détaillé pour la fin de l'année 2005, qui sera mis en application courant premier trimestre 2006.***

Au regard des temps de réponses extrêmement longs et des résultats assez disparates d'une bouteille à l'autre, M. Charuel (APL) émet des réserves quant à la faisabilité de ces tests en station. De plus, il ne lui est pas possible d'imposer à ses niveaux 3 de s'équiper en bouteille NO<sub>2</sub>.

q Point sur les comparaisons interlaboratoires

- ü Au niveau national

Le LNE fait un point sur les différentes campagnes de mesures menées entre le LNE et les niveaux 3 depuis juin 2002.

Les résultats présentés en annexe montrent que :

- Pour le polluant SO<sub>2</sub> :
  - o Les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de  $\pm 15$  % avant réglage et de  $\pm 11$  % après réglage (en ne tenant pas compte de la 5<sup>ème</sup> campagne de mesure) ;
  - o Globalement, il n'y a pas d'amélioration significative des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 ;
  - o En éliminant certaines mesures, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 se situent dans un intervalle de  $\pm 7$  % avant et après réglage pour une concentration en SO<sub>2</sub> voisine de 100 nmol/mol.
- Pour le polluant NO/NO<sub>x</sub> :
  - o Les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de  $-9$  à  $+20$  % avant réglage et de  $-6$  à  $+21$  % après réglage (en ne tenant pas compte de la 5<sup>ème</sup> campagne de mesure) ;
  - o Globalement, il y a une amélioration significative des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 ;
  - o En éliminant certaines mesures, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 se situent dans un intervalle de  $\pm 6$  % avant et après réglage pour une concentration en NO/NO<sub>x</sub> voisine de 200 nmol/mol.
- Pour le polluant CO :
  - o Les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de  $-7$  à  $+18$  % avant réglage et de  $-4$  à  $+7$  % après réglage (en ne tenant pas compte de la 5<sup>ème</sup> campagne de mesure) ;
  - o Globalement, il y a une amélioration significative des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 ;
  - o En éliminant certaines mesures, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 se situent dans un intervalle de  $\pm 6$  % avant et après réglage pour une concentration en CO voisine de 9  $\mu$ mol/mol.

#### ü Au niveau international

En 2004, le LNE a participé à plusieurs comparaisons internationales dont les résultats n'ont été connus qu'en 2005.

Ces résultats sont présentés en annexe.

- Concernant la comparaison internationale CCQM-P28 portant sur l'ozone (Février-Mars 2004) :

Les essais consistaient en :

- o un étalonnage « aller » du générateur d'ozone 49CPS par le LNE avec le photomètre de référence NIST,
- o un étalonnage du générateur 49CPS par le BIPM avec leur photomètre de référence NIST,
- o un étalonnage « retour » du générateur 49CPS par le LNE avec le photomètre de référence NIST.

Les résultats montrent que les concentrations obtenues par le LNE et celles obtenues par le BIPM ne sont pas significativement différentes.

- Concernant la comparaison internationale CCQM-K26a portant sur le NO (Juin 2004) :

Les essais consistaient en :

- o un étalonnage « aller » d'un mélange gazeux de NO en bouteille à 710-730 nmol/mol par le NPL,
- o un étalonnage du mélange gazeux de NO par le LNE,
- o un étalonnage « retour » du mélange gazeux de NO par le NPL.

Les résultats montrent que la concentration obtenue par le LNE et celle obtenue par le NPL ne sont pas significativement différentes.

- Concernant la comparaison internationale CCQM-K26b portant sur le SO<sub>2</sub> (Juin 2004) :

Les essais consistaient en :

- o un étalonnage « aller » d'un mélange gazeux de SO<sub>2</sub> en bouteille à 260-290 nmol/mol par le NPL,
- o un étalonnage du mélange gazeux de SO<sub>2</sub> par le LNE,
- o un étalonnage « retour » du mélange gazeux de SO<sub>2</sub> par le NPL.

Les résultats montrent un écart significatif d'environ 6 nmol/mol entre la concentration obtenue par le LNE et celle obtenue par le NPL.

Il est rappelé qu'à cette époque, les tubes à perméation ne pouvaient pas être utilisés à cause d'une coupure de courant. Par conséquent, pour effectuer cette comparaison, un mélange gazeux généré par dilution dynamique d'un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE avait été utilisé comme étalon de référence.

Par la suite, il s'est avéré que la concentration de ce mélange gazeux de référence gravimétrique n'était pas stable dans le temps, ce qui pouvait expliquer l'écart entre la concentration obtenue par le LNE et celle obtenue par le NPL.

Par ailleurs, une comparaison bilatérale avait été ensuite organisée entre le LNE et le NPL avec un mélange gazeux à 100 nmol/mol : les résultats obtenus avaient alors confirmé les résultats de la comparaison internationale, puisqu'à 100 nmol/mol, un écart significatif de 2 nmol/mol avait été constaté entre la concentration du LNE et celle du NPL, lorsque le LNE utilisait comme étalon de référence, un mélange gazeux de référence gravimétrique dilué de façon dynamique.

ü Au niveau inter-régional

Les résultats des dernières EIL sont rapidement discutés et les rapports sont transmis au LNE en séance.

q Influence de la matrice « air » et « azote » sur les concentrations en NO

S. Giraud (LIM-ASPA) demande qu'une réflexion globale soit menée sur les influences des effets de matrice air/N<sub>2</sub> en ce qui concerne les étalonnages NO sur l'ensemble de la chaîne d'étalonnage NO, de la référence nationale (dans l'azote) à l'analyseur en station (qui mesure dans une matrice air).

Les écarts expérimentaux de concentrations NO avec la matrice « N<sub>2</sub> » par rapport à la matrice « air » sont les suivants :

- ü 1,5 % pour l'EMD,
- ü 1,011 % pour le GIERSA,
- ü 1,6 % pour AIRPARIF,
- ü 1 % pour le LIM-ASPA,
- ü 0,98 % pour AIRFOBEP.

Le LIM-ASPA demande si le LNE pourrait éventuellement fournir en annexe de son certificat d'étalonnage, la valeur de NO en équivalence « air ».

Le LNE indique que dans ses procédures, l'étalonnage des analyseurs, puis la détermination du mélange gazeux à titrer doivent se faire avec la même matrice. Par conséquent, il n'est pas métrologique d'indiquer une valeur « extrapolée » de la concentration de NO en matrice « air ».

Le LNE ne souhaite donc pas, pour l'instant, indiquer une valeur « extrapolée » de la concentration de NO en matrice « air » dans les certificats d'étalonnage, d'autant plus que des essais doivent être réalisés sur cette problématique par l'EMD dans le cadre du programme annuel LCSQA.

***L'ordre du jour ayant été traité dans sa totalité, la séance est levée.***

**ANNEXE**



## Réunion Niveau 1/ Niveaux 2

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Planning 2006

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Planning 2006

| JANVIER    | FÉVRIER    | MARS       | AVRIL       | MAI         | JUIN       | JUILLET     | AOÛT        | SEPTEMBRE  | OCTOBRE     | NOVEMBRE    | DÉCEMBRE   |
|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
|            | 5          |            | 13          | 18          | 22 ASPA    | 26          |             | 35 ASPA    | 39          | 44          |            |
| 1 AIRPARIF |            | 8 ASPA     |             |             |            |             | 31 AIRFOBEP |            | 40 AIRPARIF |             | 48 ASPA    |
|            |            |            | 14 AIRPARIF |             |            | 27 AIRPARIF | 32          | 36 APL     |             |             | 48 APL     |
| 2 EMD      | 6 AIRFOBEP | 10 APL     |             |             | 24 APL     |             |             |            |             | 45 AIRFOBEP |            |
|            | 7          |            | 15 EMD      | 19 AIRFOBEP |            | 28 EMD      |             |            | 41 EMD      |             |            |
|            |            |            |             |             | 20         |             | 33          | 37 COPARLY |             | 46          | 50 COPARLY |
| 3 ORAMIP   |            | 11 COPARLY |             |             | 24 COPARLY |             |             |            |             |             | 51         |
|            | 8          |            | 16 ORAMIP   |             | 25         | 29 ORAMIP   | 34          |            | 42 ORAMIP   | 47          |            |
| 4          |            |            | 17          |             | 21         | 30          |             |            | 43          |             | 52         |
|            | 9 ASPA     |            |             |             | 26         |             |             | 39         |             |             |            |
| 5          |            |            |             | 22 ASPA     |            | 31          | 35 ASPA     |            | 44          | 48 ASPA     |            |

jours de fermeture du LNE

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

Dispositif National de  
**LCSQA**  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Chaîne pilote pour le  
polluant NO<sub>2</sub>

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air  
**LCSQA**  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

## Chaîne « pilote » NO<sub>2</sub> Protocole

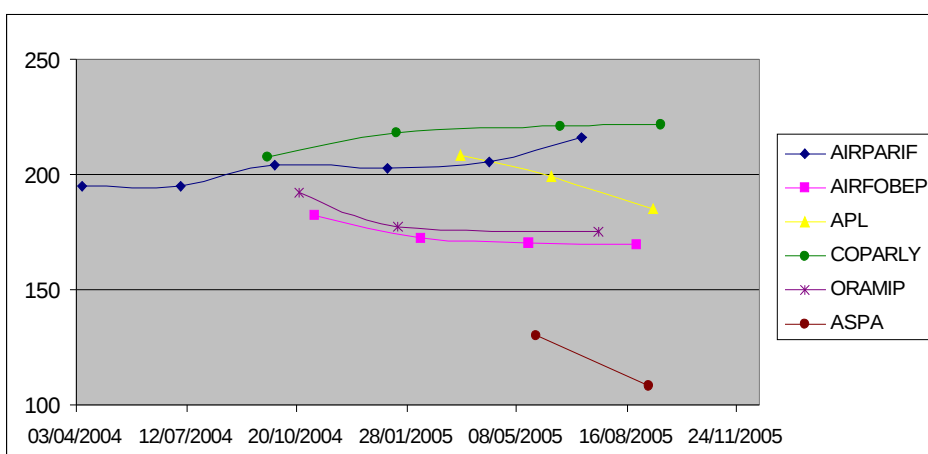
- Etalonnage des bouteilles de NO/NO<sub>x</sub> et de NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 par le LNE (Envoi aux niveaux 2)
- Etalonnage de l'analyseur de référence du niveau 2 sur les 2 voies NO et NO<sub>x</sub> avec l'étalon de transfert 1-2 en NO et en NO<sub>x</sub>
- Injection et étalonnage de l'étalon de référence du niveau 2 en NO et NO<sub>x</sub>
- Injection de la bouteille NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 et lecture de sa concentration
- Les résultats à retourner au LNE :
  - Résultat brut de la concentration de la bouteille NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 (Rendement du four = 1)
  - Résultat corrigé de la concentration de la bouteille NO<sub>2</sub> de transfert 1-2 (Rendement du four différent de 1 s'il a lieu)
  - Valeur du rendement du four de conversion et information sur sa détermination

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air  
**LCSSQA**  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

## Chaîne « pilote » NO<sub>2</sub> Résultats des étalonnages NO<sub>2</sub> réalisés par le LNE

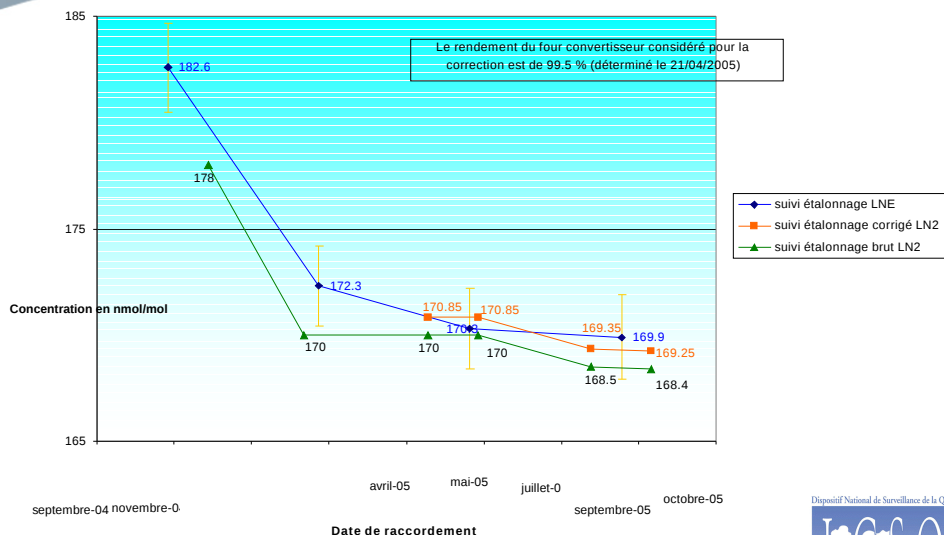


**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air  
**LCSSQA**  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

## Chaîne « pilote » NO<sub>2</sub> Résultats obtenus par AIRFOBEP

Suivi de l'étalon de transfert 1/2 NO<sub>2</sub> 200 ppb n° 15330

LNE

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air  
LCSQA  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

## Chaîne « pilote » NO<sub>2</sub> Résultats obtenus par APL

Etalonnages bouteille B10Ln°2735733 Linde Gas - 200ppb de NO<sub>2</sub> dans l'air (titre fabricant: 218ppb±20%)

| Date       | Etalonnage LNE                                           |                                        | Injection airplab après réglage analyseur avec Et1-2.NO (200ppb de NO dans N <sub>2</sub> ) |                            |                                                             | Observations                                                                                                                          |
|------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|            | Concentration NO <sub>2</sub> (10 <sup>-9</sup> mol/mol) | Incertitude (10 <sup>-9</sup> mol/mol) | Résultat brut NO <sub>2</sub> (R=1) (10 <sup>-9</sup> mol/mol)                              | Rendement du four R (en %) | Résultat corrigé NO <sub>2</sub> (10 <sup>-9</sup> mol/mol) |                                                                                                                                       |
| 17/03/2005 | 208.7                                                    | 1.3                                    |                                                                                             |                            |                                                             | certificat n°F013101/056                                                                                                              |
| 18/04/2005 |                                                          |                                        | 200.5                                                                                       | 99.2                       | 202.2                                                       | Double lecture (NOx-NO), après stabilisation signal (10min à +/- 1ppb). 1er plateau de stabilité atteint après un peu moins d' 1h30 ! |
| 08/06/2005 | 199.2                                                    | 1.5                                    |                                                                                             |                            |                                                             | certificat n°F013101/153                                                                                                              |
| 23/06/2005 |                                                          |                                        | 194.5                                                                                       | 98.3                       | 197.8                                                       | Double lecture (NOx-NO), après stabilisation signal (10min à +/- 1ppb). 1er plateau de stabilité atteint après un peu plus d' 1h30 !  |

LNE

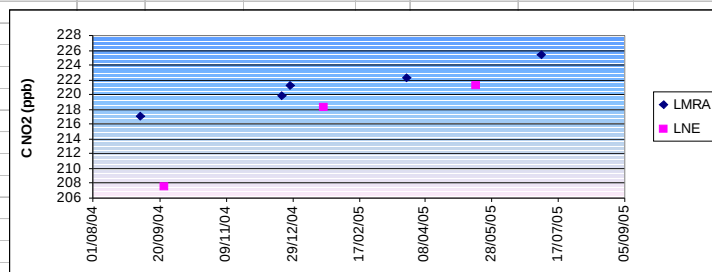
Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air  
LCSQA  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

## Chaîne « pilote » NO<sub>2</sub> Résultats obtenus par l'ASPA

|                                   |                                      |            | Concentration lue sur<br>analyseur réf réglé avec<br>ET1-2 NO/NOx (ppb) |           |                                                       |
|-----------------------------------|--------------------------------------|------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------|
| Concentration<br>CE LNE en<br>ppb | Incertitude<br>élargie LNE<br>en ppb | Date       | lecture 1                                                               | lecture 2 | Rendement<br>de four<br>analyseur<br>référence<br>(%) |
| 130.5                             | 1.3                                  | 08/06/2005 | 129                                                                     | 130       | 100                                                   |
| 108.6                             | 1.5                                  | 14/09/2005 | 108                                                                     | 108       | 100                                                   |

## Chaîne « pilote » NO<sub>2</sub> Résultats obtenus par le GIERSA

| Date       | LNE   | Date       | Lecture<br>analy. LMRA | Rdt<br>(%) | Lecture<br>corrigée Rdt<br>LMRA | Analy. LMRA<br>réglé sur | Lecture<br>corrigée Rdt +<br>Matrice LMRA |
|------------|-------|------------|------------------------|------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|
| 23/09/2004 | 207.5 | 06/09/2004 | 212.0                  | 0.987      | 214.8                           | ET2-3/N2                 | 217.2                                     |
| 21/01/2005 | 218.3 | 21/12/2004 | 217.0                  | 0.987      | 219.9                           | ER2/Air                  | 219.9                                     |
| 16/05/2005 | 221.3 | 27/12/2004 | 216.0                  | 0.987      | 218.8                           | ET1-2/N2                 | 221.3                                     |
| 16/09/2005 | 221.9 | 25/03/2005 | 217.0                  | 0.987      | 219.9                           | ET1-2/N2                 | 222.3                                     |
|            |       | 04/07/2005 | 220.0                  | 0.987      | 222.9                           | ET1-2/N2                 | 225.3                                     |





## Comparaisons nationales

### Contrôle qualité de la chaîne



Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



### Contrôle qualité de la chaîne NO, CO et SO<sub>2</sub> (1)

- 7 Campagnes menées entre juin 2002 et août 2005
  - 1<sup>ère</sup> campagne : APL, Air LR, Arpam, Air Breizh, Ampasel, AIR-APS, Airlor, Atmo PC, Airfobep et Air Normand de juin à août 2002,
  - 2<sup>ème</sup> campagne : Ascoparg, Asquadra, AIR-APS, Espol, Atmo CA et Air Com de février à juin 2003,
  - 3<sup>ème</sup> campagne : Asqab, Qualitair 06, Atmo Auvergne et Aremasse de mai à août 2003,
  - 4<sup>ème</sup> campagne : Airfobep, Air LR, Airlor, Arpam, Atmo Picardie et Espol de mars à juin 2004,
  - 5<sup>ème</sup> campagne : Ora, AIR-APS, Atmo Auvergne, Atmosf'air Bourgogne, Coparly et Air COM de juin à septembre 2004,
  - 6<sup>ème</sup> campagne : Limair, Aerfom, Airmaraix, Ligair, AIR-APS et Atmosf'air Bourgogne Dijon de mars à avril 2005,
  - 7<sup>ème</sup> campagne : Airfobep, Oramip, Espol, Ora, Airaq et Asquadra de mai à août 2005.

⇒ **Participation de 30 réseaux de mesure**



Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Contrôle qualité de la chaîne NO, CO et SO<sub>2</sub> (2)

Mode opératoire : Pour chaque campagne menée avec 6 niveaux 3

- Etalonnage « aller » de lots de 3 bouteilles de NO (200 nmol/mol), de CO (9 µmol/mol) et de SO<sub>2</sub> (100 nmol/mol) par le LNE
- Envoi d'un lot de 3 bouteilles à chacun des 6 niveaux 3 participants
- Etalonnage de chaque lot de 3 bouteilles par le niveau 3 participant
- Etalonnage « retour » des 6 lots de 3 bouteilles par le LNE



Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Contrôle qualité de la chaîne NO, CO et SO<sub>2</sub> (3)

- Calcul des écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 :

$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - C_{\text{LNE}}}{C_{\text{LNE}}} \times 100$$



Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Contrôle qualité de la chaîne NO, CO et SO<sub>2</sub> (4)

Pour SO<sub>2</sub> :

|               |                           | Intervalle des écarts relatifs<br>[Valeur min ; Valeur max] |                                                     |
|---------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|               |                           | Ensemble<br>des résultats                                   | Résultats sans tenir compte de<br>certaines mesures |
| Avant réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | - 4 à + 7 %                                                 | - 3 à + 2 %                                         |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | - 7 à + 4 %                                                 | - 4 à + 4 %                                         |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | - 5 à + <b>11</b> %                                         | - 4 à + 3 %                                         |
|               | 4 <sup>ème</sup> campagne | - 7 à + 5 %                                                 | - 7 à + 5 %                                         |
|               | 5 <sup>ème</sup> campagne | - 11 à + 16 %                                               | - 11 à + 12 %                                       |
|               | 6 <sup>ème</sup> campagne | <b>-15</b> à + 3 %                                          | - 6 à + 3 %                                         |
|               | 7 <sup>ème</sup> campagne | - 2 à + <b>16</b> %                                         | - 2 à + 6 %                                         |
| Après réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | - 4 à + 3 %                                                 | - 3 à + 3 %                                         |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | <b>- 8</b> à + 4 %                                          | - 4 à + 4 %                                         |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | <b>- 8</b> à + <b>10</b> %                                  | - 5 à + 3 %                                         |
|               | 4 <sup>ème</sup> campagne | <b>- 9</b> à + 6 %                                          | - 4 à + 1 %                                         |
|               | 5 <sup>ème</sup> campagne | - 6 à + 16 %                                                | - 6 à + 7 %                                         |
|               | 6 <sup>ème</sup> campagne | <b>-11</b> à + 3 %                                          | - 7 à + 3 %                                         |
|               | 7 <sup>ème</sup> campagne | - 3 à + <b>11</b> %                                         | - 3 à + 3 %                                         |

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air  
**LCSSQA**  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

## Contrôle qualité de la chaîne NO, CO et SO<sub>2</sub> (5)

Pour SO<sub>2</sub> :

- **Écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 de  $\pm 15$  % avant réglage et de  $\pm 11$  % après réglage (en ne tenant pas compte de la 5<sup>ème</sup> campagne de mesure)**
- Globalement, pas d'amélioration significative des écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3
- **En éliminant certaines mesures**, écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 de  $\pm 7$  % avant et après réglage pour une concentration en SO<sub>2</sub> voisine de 100 nmol/mol

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air  
**LCSSQA**  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

## Contrôle qualité de la chaîne NO, CO et SO<sub>2</sub> (6)

Pour NO :

|               |                           | Intervalle des écarts relatifs<br>[Valeur min ; Valeur max] |                 |                                                     |                 |
|---------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------|-----------------|
|               |                           | Ensemble<br>des résultats                                   |                 | Résultats sans tenir compte<br>de certaines mesures |                 |
|               |                           | NO                                                          | NO <sub>x</sub> | NO                                                  | NO <sub>x</sub> |
| Avant réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | - 7 à + 3 %                                                 | - 5 à + 4 %     | -                                                   | -               |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | - 5 à + 1 %                                                 | - 4 à + 2 %     | - 3 à + 1 %                                         | - 3 à + 2 %     |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | - 6 à + 2 %                                                 | - 6 à + 2 %     | - 3 à + 2 %                                         | - 3 à + 2 %     |
|               | 4 <sup>ème</sup> campagne | - 9 à + 6 %                                                 | - 8 à + 6 %     | - 4 à + 6 %                                         | - 5 à + 6 %     |
|               | 5 <sup>ème</sup> campagne | - 21 à + 5 %                                                | - 22 à + 6 %    | - 21 à + 5 %                                        | - 22 à + 6 %    |
|               | 6 <sup>ème</sup> campagne | - 4 % à + 20 %                                              | - 6 % à + 19 %  | - 4 % à + 6 %                                       | - 6 % à + 5 %   |
|               | 7 <sup>ème</sup> campagne | - 6 % à + 20 %                                              | - 7 % à + 20 %  | - 3 % à + 3 %                                       | - 7 % à + 3 %   |
| Après réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | - 5 à + 2 %                                                 | - 3 à + 3 %     | -                                                   | -               |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | - 5 à + 2 %                                                 | - 3 à + 2 %     | - 2 à + 2 %                                         | - 2 à + 2 %     |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | - 3 à 0 %                                                   | - 3 à 0 %       | - 3 à 0 %                                           | - 3 à 0 %       |
|               | 4 <sup>ème</sup> campagne | - 6 à + 3 %                                                 | - 6 à + 2 %     | - 6 à + 3 %                                         | - 6 à + 2 %     |
|               | 5 <sup>ème</sup> campagne | - 2 à + 7 %                                                 | - 2 à + 2 %     | - 2 à + 2 %                                         | - 2 à + 2 %     |
|               | 6 <sup>ème</sup> campagne | - 3 % à + 3 %                                               | - 3 % à + 2 %   | - 3 % à + 3 %                                       | - 3 % à + 2 %   |
|               | 7 <sup>ème</sup> campagne | - 3 % à + 20 %                                              | - 3 % à + 21 %  | - 3 % à + 6 %                                       | - 3 % à + 6 %   |

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air  
**LCSSQA**  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

## Contrôle qualité de la chaîne NO, CO et SO<sub>2</sub> (7)

Pour NO :

- **Écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 de -9 à +20 %** avant réglage et de **-6 à +21 %** après réglage (en ne tenant pas compte de la 5<sup>ème</sup> campagne de mesure)
- Globalement, amélioration significative des écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3
- **En éliminant certaines mesures**, écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 de **± 6 %** avant et après réglage pour une concentration en NO voisine de 200 nmol/mol

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air  
**LCSSQA**  
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

## Contrôle qualité de la chaîne NO, CO et SO<sub>2</sub> (6)

Pour CO :

|               |                           | Intervalle des écarts relatifs<br>[Valeur min ; Valeur max] |                                                     |
|---------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
|               |                           | Ensemble<br>des résultats                                   | Résultats sans tenir compte de<br>certaines mesures |
| Avant réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | -                                                           | -                                                   |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | -                                                           | -                                                   |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | -                                                           | -                                                   |
|               | 4 <sup>ème</sup> campagne | - 6 à + 9 %                                                 | - 6 à + 2 %                                         |
|               | 5 <sup>ème</sup> campagne | - 5 à + 6 %                                                 | - 5 à + 6 %                                         |
|               | 6 <sup>ème</sup> campagne | - 3 % à + 1 %                                               | - 3 % à + 1 %                                       |
|               | 7 <sup>ème</sup> campagne | - 7 % à + 18 %                                              | - 3 % à + 3 %                                       |
| Après réglage | 1 <sup>ère</sup> campagne | -                                                           | -                                                   |
|               | 2 <sup>ème</sup> campagne | -                                                           | -                                                   |
|               | 3 <sup>ème</sup> campagne | -                                                           | -                                                   |
|               | 4 <sup>ème</sup> campagne | - 3 à + 3 %                                                 | - 3 à + 3 %                                         |
|               | 5 <sup>ème</sup> campagne | - 3 à + 7 %                                                 | - 3 à + 4 %                                         |
|               | 6 <sup>ème</sup> campagne | - 4 % à + 1 %                                               | - 4 % à + 1 %                                       |
|               | 7 <sup>ème</sup> campagne | - 3 à + 3 %                                                 | - 3 à + 3 %                                         |

## Contrôle qualité de la chaîne NO, CO et SO<sub>2</sub> (7)

Pour CO :

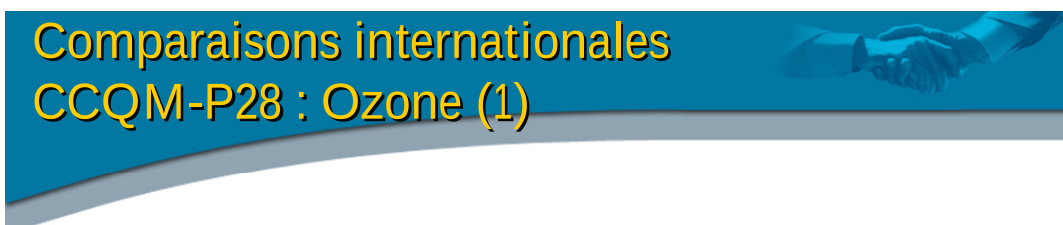
- **Écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 de -7 à + 18 %** avant réglage et de **-4 à + 7 %** après réglage (en ne tenant pas compte de la 5<sup>ème</sup> campagne de mesure)
- Globalement, amélioration significative des écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3
- **En éliminant certaines mesures**, écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 de **± 6 %** avant et après réglage pour une concentration en CO voisine de 9 µmol/mol



## Comparaisons internationales



Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Comparaisons internationales CCQM-P28 : Ozone (1)

Pilote : BIPM

- Etalonnage « aller » du générateur 49 CPS par le LNE avec le photomètre de référence NIST
- Etalonnage du générateur 49 CPS par le BIPM avec leur photomètre de référence NIST
- Etalonnage « retour » du générateur 49 CPS par le LNE avec le photomètre de référence NIST

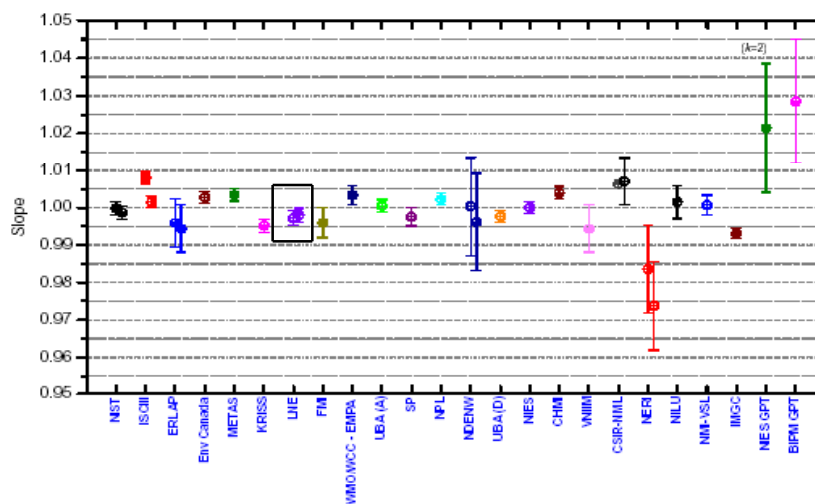


Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Comparaisons internationales CCQM-P28 : Ozone (2)

29 March 2005



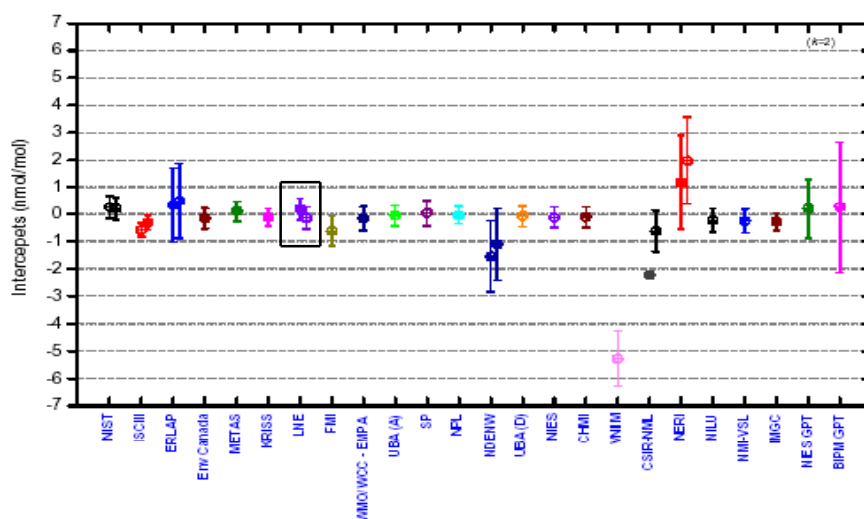
**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

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

## Comparaisons internationales CCQM-P28 : Ozone (3)

29 March 2005



**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

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

## Comparaisons internationales CCQM K26a : NO (1)

Pilote : NPL

- Achat de bouteilles de NO dans l'azote à 710-730 nmol/mol par le NPL (Scott)
- Suivi de leur stabilité dans le temps par le NPL
- Envoi d'une bouteille à chaque participant par le NPL
- Etalonnage de la bouteille par le LNE (Dilution d'un MGRG)
- Etalonnage « retour » de la bouteille par le NPL



**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

## Comparaisons internationales CCQM K26a : NO (2)

| Lab i     | Cylinder number | $x_i$<br>nmol/mol | $u_i$<br>nmol/mol | $z_T$<br>nmol/mol | $\bar{\sigma}$<br>nmol/mol | $u_{\text{grav}}$ | $u(z_T)$ | $U(D_i)$ | $D_i$ |
|-----------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|-------------------|----------|----------|-------|
| CENAM     | 22402           | 727.00            | 3.00              | 718.8             | 1.3                        | 0.2               | 0.57     | 6.1      | 8.2   |
| CERI/NMIJ | 22492           | 717.70            | 2.30              | 719.4             | 1.4                        | 0.2               | 0.56     | 4.7      | -1.7  |
| CHMI      | 22418           | 715.80            | 3.75              | 718.5             | 1.7                        | 0.2               | 0.69     | 7.6      | -2.7  |
| FMI       | 22416           | 721.1             | 5.77              | 725.3             | 2.3                        | 0.2               | 0.94     | 11.7     | -4.2  |
| JRC       | 22496           | 727.80            | 1.45              | 718.9             | 1.8                        | 0.2               | 0.75     | 3.3      | 8.9   |
| KRISS     | 22423           | 713.2             | 4.35              | 712.1             | 1.7                        | 0.2               | 0.69     | 8.8      | 1.1   |
| LNE       | 22422           | 725.70            | 2.90              | 725.2             | 1.5                        | 0.2               | 0.60     | 5.9      | 0.5   |
| NIST      | 22396           | 715.00            | 3.50              | 717.3             | 2.1                        | 0.2               | 0.84     | 7.2      | -2.3  |
| NMi       | 22414           | 718.1             | 4.00              | 720.2             | 1.6                        | 0.2               | 0.64     | 8.1      | -2.1  |
| NPL       | 22412           | 722.27            | 1.30              | 722.7             | 1.5                        | 0.2               | 0.61     | 2.9      | -0.5  |
| UBA(D)    | 22411           | 713.80            | 2.91              | 710.5             | 1.5                        | 0.2               | 0.63     | 6.0      | 3.3   |
| VNIIM     | 22403           | 711.30            | 0.65              | 713.9             | 1.8                        | 0.2               | 0.72     | 1.9      | -2.6  |

Pilot study

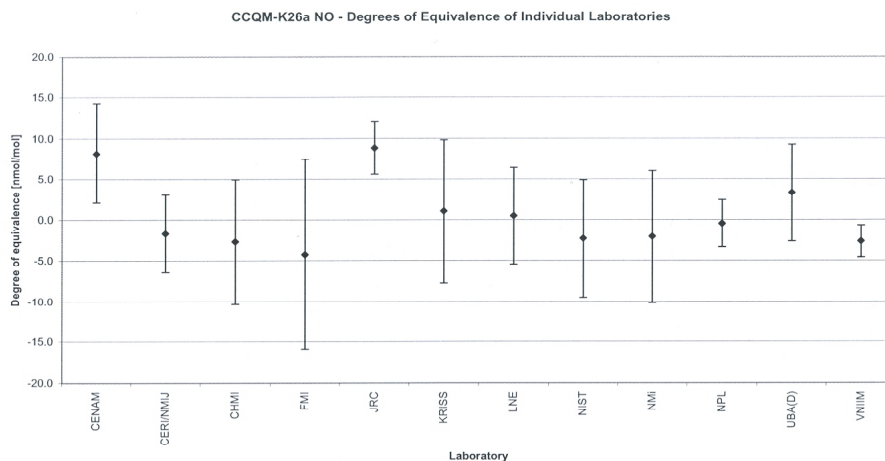
|       |       |        |      |        |      |     |      |
|-------|-------|--------|------|--------|------|-----|------|
| METAS | 22520 | 714.30 | 2.20 | 712.60 | 1.42 | 0.2 | 0.58 |
|-------|-------|--------|------|--------|------|-----|------|

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Comparaisons internationales CCQM K26a : NO (3)



**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Comparaisons internationales CCQM K26b : SO<sub>2</sub> (1)

Pilote : NPL

- Achat de bouteilles de SO<sub>2</sub> dans l'air à 260-290 nmol/mol par le NPL (BOC)
- Suivi de leur stabilité dans le temps par le NPL
- Envoi d'une bouteille à chaque participant par le NPL
- Etalonnage de la bouteille par le LNE (Dilution d'un MGRG)
- Etalonnage « retour » de la bouteille par le NPL

**LNE**

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005



## Comparaisons internationales CCQM K26b : SO<sub>2</sub> (2)

| Lab i     | Cylinder number | $x_i$<br>nmol/mol | $u_i$<br>nmol/mol | $z_T$<br>nmol/mol | $\sigma$ | $u(\text{primary})$<br>nmol/mol | $u(z_T)$<br>nmol/mol | $U(D_i)$<br>nmol/mol | $D_i$<br>nmol/mol |
|-----------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------|---------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------|
| CERI/NMIJ | 172704          |                   |                   |                   |          |                                 |                      |                      |                   |
| CHMI      | 172468          | 285.2             | 2.30              | 284.8             | 0.50     | 1.4                             | 1.41                 | 5.40                 | 0.4               |
| FMI       | 172505          | 273.8             | 2.19              | 277.7             | 0.41     | 1.4                             | 1.41                 | 5.21                 | -3.9              |
| IPQ       | 172472          | 261.9             | 2.55              | 275.8             | 0.57     | 1.4                             | 1.42                 | 5.84                 | -13.9             |
| JRC       | 172698          | 284.5             | 1.45              | 286.4             | 0.97     | 1.4                             | 1.46                 | 4.11                 | -1.9              |
| KRISS     | 172469          | 275.1             | 1.50              | 269.2             | 0.60     | 1.4                             | 1.42                 | 4.13                 | 5.9               |
| LNE       | 172509          | 282.7             | 1.45              | 288.3             | 0.70     | 1.4                             | 1.43                 | 4.07                 | -5.6              |
| NIST      | 172500          |                   |                   |                   |          |                                 |                      |                      |                   |
| NMi       | 172508          | 275.16            | 1.50              | 276.0             | 0.67     | 1.4                             | 1.43                 | 4.14                 | -0.8              |
| NPL       | 172506          | 280.01            | 1.44              | 279.2             | 0.70     | 1.4                             | 1.43                 | 4.07                 | 0.8               |
| UBA(D)    | 172473          | 282               | 2.80              | 279.3             | 0.92     | 1.4                             | 1.45                 | 6.31                 | 2.7               |
| VNIIM     | 172467          | 260.4             | 0.88              | 268.5             | 0.55     | 1.4                             | 1.42                 | 3.33                 | -8.1              |

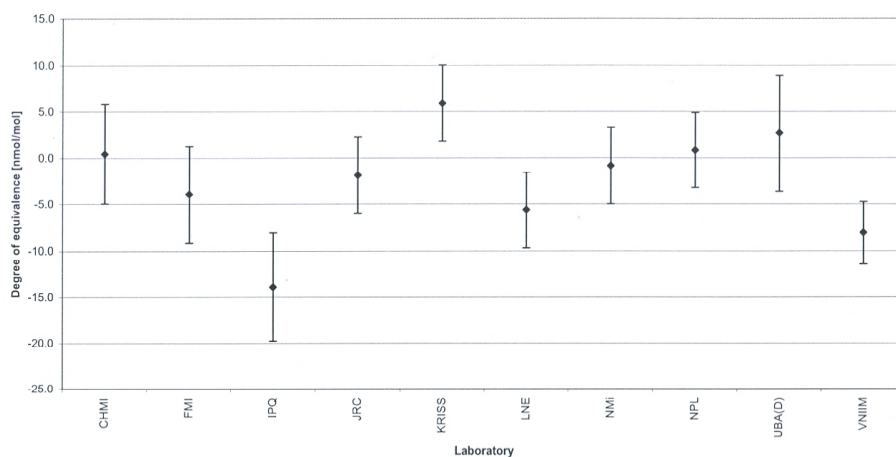
Pilot study

|        |        |     |      |       |      |     |      |
|--------|--------|-----|------|-------|------|-----|------|
| UBA(A) | 172703 | 279 | 2.00 | 275.5 | 0.60 | 1.4 | 0.24 |
|--------|--------|-----|------|-------|------|-----|------|

LNE

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

## Comparaisons internationales CCQM K26b : SO<sub>2</sub> (3)

CCQM-K26b SO<sub>2</sub> - Degrees of Equivalence of Individual Laboratories

LNE

Réunion Niveau 1/Niveaux 2  
Jeudi 6 octobre 2005

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

**AU SEIN DU LCSQA**

**Etude n°5 :**

**Mise en place d'une chaîne expérimentale de  
vérification pour le polluant NO<sub>2</sub>**

**Jérôme Couette, Ana Surget,  
Christophe Sutour, Tatiana Macé**

**Novembre 2005**

## **RESUME**

Le dioxyde ( $\text{NO}_2$ ) d'azote fait partie des polluants réglementés dans le cadre de la pollution de l'air.

Par le passé, plusieurs initiatives avaient été prises pour mettre en place une chaîne d'étalonnage  $\text{NO}_2$  notamment en faisant circuler des bouteilles de gaz de  $\text{NO}_2$  dans l'air. Mais, du fait du problème lié à l'instabilité des mélanges gazeux, les essais n'avaient pas pu aboutir.

Cependant, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées pour le polluant  $\text{NO}_2$  entre les réseaux de mesure français et leurs homologues étrangers dans les dernières années.

Les résultats ont montré des écarts significatifs entre les concentrations mesurées par les différents participants.

Pour cette raison, il a été décidé que le LNE réaliserait de nouveau des raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de  $\text{NO}_2$  utilisés ensuite par les laboratoires d'étalonnage.

Dans un premier temps, ces raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de  $\text{NO}_2$  ont été effectués pour 2 laboratoires d'étalonnage à savoir ceux d'AIRPARIF et de l'EMD.

Toutefois, comme les raccordements sont effectués tous les 3 mois et comme, en 2004, le LNE n'a pu titrer que des bouteilles de  $\text{NO}_2$  du laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF, le nombre de résultats était insuffisant pour pouvoir tirer des conclusions de ces raccordements.

De ce fait, au début de l'année 2005, le LNE a étendu la chaîne pilote  $\text{NO}_2$  aux 5 autres laboratoires d'étalonnage pour disposer d'un plus grand nombre de résultats d'étalonnage à la fin de l'année 2005.

L'objectif de cette étude est donc de faire le point sur les raccordements  $\text{NO}_2$  réalisés par le LNE et par les 7 laboratoires d'étalonnage.

Les premiers résultats montrent que :

- ü Les concentrations des mélanges gazeux de  $\text{NO}_2$  dans l'air fournis par les fabricants de gaz ont tendance à dériver au cours du temps : cette dérive peut être positive ou négative, ceci dépendant du fabricant de gaz, du volume des bouteilles, du conditionnement et traitement des bouteilles... ;
- ü Les concentrations étalonnées par le LNE et celles déterminées par les laboratoires d'étalonnage pour les étalons de transfert 1-2 de  $\text{NO}_2$  ne sont globalement pas significativement différentes.

Toutefois, ces résultats demandent à être confirmés : pour cette raison, ces essais seront poursuivis en 2006.

Les premiers résultats étant encourageants, il a été décidé en concertation avec les 7 laboratoires d'étalonnage de réaliser des essais en aveugle en station de mesure, ce qui permettra un raccordement des outils de mesure à l'étalon de référence du LNE.

Le LNE est chargé de rédiger un protocole détaillé pour la fin de l'année 2005 qui sera finalisé après prise en compte des remarques des 7 laboratoires d'étalonnage, avec pour objectif de réaliser ces essais dès le premier trimestre 2006.

## SOMMAIRE

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUCTION .....</b>                                                                             | <b>1</b>  |
| <b>2. OBJECTIFS.....</b>                                                                                 | <b>3</b>  |
| <b>3. PLANNING DES RACCORDEMENTS .....</b>                                                               | <b>3</b>  |
| 3.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour 2005 .....                                                  | 3         |
| 3.2. Autres raccordements .....                                                                          | 4         |
| <b>4. BILAN DES RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2005.....</b>                                                 | <b>4</b>  |
| 4.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 .....                                                            | 4         |
| 4.2. Raccordements BTX .....                                                                             | 5         |
| 4.3. Raccordements réalisés pour l'INERIS .....                                                          | 7         |
| 4.4. Raccordements des réseaux de mesure des DOM-TOM.....                                                | 7         |
| 4.5. Autres raccordements : Raccordements « Air zéro » .....                                             | 17        |
| 4.6. Bilan global du nombre de raccordements effectués de janvier à fin décembre 2005 par le LNE .....   | 17        |
| <b>5. SYNTHESE DE LA REUNION NIVEAU 1/NIVEAUX 2 DU 6 OCTOBRE 2005.....</b>                               | <b>18</b> |
| <b>6. POINTS DIVERS.....</b>                                                                             | <b>18</b> |
| <b>7. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2006.....</b> | <b>19</b> |
| <b>8. ANNEXES.....</b>                                                                                   | <b>19</b> |
| 8.1. Annexe 1 : Programme de travail 2005 .....                                                          | 20        |
| 8.2. Annexe 2 : Protocole NO <sub>2</sub> .....                                                          | 11        |

## **1. CONTEXTE**

Le dioxyde ( $\text{NO}_2$ ) d'azote fait partie des polluants réglementés dans le cadre de la pollution de l'air.

Par le passé, plusieurs initiatives avaient été prises pour mettre en place une chaîne d'étalonnage  $\text{NO}_2$  notamment en faisant circuler des bouteilles de gaz de  $\text{NO}_2$  dans l'air. Mais, du fait du problème lié à l'instabilité des mélanges gazeux, les essais n'avaient pas pu aboutir.

Cependant, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées pour le polluant  $\text{NO}_2$  entre les réseaux de mesure français et leurs homologues étrangers dans les dernières années.

Les résultats ont montré des écarts significatifs entre les concentrations mesurées par les différents participants.

Pour cette raison, il a été décidé que le LNE réaliserait de nouveau des raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de  $\text{NO}_2$  utilisés ensuite par les laboratoires d'étalonnage.

Dans un premier temps, ces raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de  $\text{NO}_2$  ont été effectués pour 2 laboratoires d'étalonnage à savoir ceux d'AIRPARIF et de l'EMD.

Toutefois, comme les raccordements sont effectués tous les 3 mois et comme, en 2004, le LNE n'a pu titrer que des bouteilles de  $\text{NO}_2$  du laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF, le nombre de résultats était insuffisant pour pouvoir tirer des conclusions de ces raccordements.

De ce fait, au début de l'année 2005, le LNE a étendu la chaîne pilote  $\text{NO}_2$  aux 5 autres laboratoires d'étalonnage pour disposer d'un plus grand nombre de résultats d'étalonnage à la fin de l'année 2005.

## **2. OBJECTIF**

L'objectif de cette étude est de faire le point sur les raccordements  $\text{NO}_2$  réalisés par le LNE et par les 7 laboratoires d'étalonnage.

NB : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2005 est fourni en annexe 1.

## **3. MODE OPERATOIRE**

En juin dernier, un protocole de mise en œuvre des mélanges gazeux de  $\text{NO}_2$  par les laboratoires d'étalonnage a été défini en concertation entre le LNE et les 7 laboratoires d'étalonnage.

Les différentes phases de cette procédure sont les suivantes :

ü Au LNE

- Etalonnage des étalons de transfert 1-2 de NO/NOx et de NO<sub>2</sub> par le LNE tous les 3 mois,
- Envoi des étalons de transfert 1-2 de NO/NOx et de NO<sub>2</sub> aux laboratoires d'étalonnage.

ü Au laboratoire d'étalonnage

- Etalonnage de l'analyseur de référence du laboratoire d'étalonnage sur les 2 voies NO et NOx avec l'étalon de transfert 1-2 en NO et en NOx,
- Injection et étalonnage de l'étalon de référence du laboratoire d'étalonnage en NO et NOx,
- Injection de l'étalon de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> et lecture de sa concentration.

Après réalisation des essais, chaque laboratoire d'étalonnage retourne au LNE les résultats suivants :

- ü Résultat brut de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> (Rendement du four = 1),
- ü Résultat corrigé de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> (Rendement du four différent de 1 s'il a lieu),
- ü Valeur du rendement du four de conversion et informations sur sa détermination.

Les concentrations mesurées par les laboratoires d'étalonnage et les concentrations d'étalonnage déterminées par le LNE sont ensuite comparées.

#### **4. MELANGES GAZEUX UTILISES PAR LES LABORATOIRES D'ETALONNAGE**

Les mélanges gazeux en bouteille utilisés par les laboratoires d'étalonnage sont répertoriés dans le tableau ci-après.

Ce tableau montre que pour réaliser ces essais pilotes :

- ü Différents fabricants de gaz ont été choisis (Linde, Messer et Air Liquide),
- ü Différents types de bouteilles ont été utilisés (B10, B11 et B20).

| Laboratoire d'étalonnage | Fabricant   | Type    |
|--------------------------|-------------|---------|
| APL                      | Linde       | B10 (*) |
| LIM-ASPA                 | Messer      | B20 (*) |
| AIRPARIF                 | Air Liquide | B11 (*) |
| AIRFOBEP                 | Air Liquide | B20     |
| EMD                      | Air Liquide | B11     |
| GIERSA                   | Air Liquide | B20     |
| ORAMIP                   | Air Liquide | B11     |

Tableau 1 : Mélanges gazeux des laboratoires d'étalonnage  
(NO<sub>2</sub> dans l'air)

(\*) B10 signifie que le volume de la bouteille est de 10 litres, B20 de 20 litres et B11 de 11 litres

## 5. RESULTATS OBTENUS

### 5.1. RESULTATS D'ETALONNAGE OBTENUS PAR LE LNE

#### 5.1.1. Résultats obtenus avec l'analyseur classique de NO/NO<sub>x</sub> et avec l'analyseur spécifique de NO<sub>2</sub>

Au début de l'année 2005, les étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> ont été raccordés avec deux analyseurs différents, à savoir :

- ü Un analyseur classique de NO/NO<sub>x</sub> (TEI - 42C),
- ü Un analyseur spécifique (LMA-3D) basé sur le principe de la chimiluminescence du NO<sub>2</sub>.

NB : Ces essais n'ont pu être réalisés qu'en début d'année, car l'analyseur spécifique (LMA-3D) est tombé en panne et n'a pu être réparé qu'en fin d'année.

Les résultats d'étalonnage sont reportés dans le tableau ci-après.

| Laboratoire d'étalonnage | N° de la bouteille | Date       | Analyseur 42C    |              | Analyseur LMA-3D |              |
|--------------------------|--------------------|------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
|                          |                    |            | Conc. (nmol/mol) | U (nmol/mol) | Conc. (nmol/mol) | U (nmol/mol) |
| GIERSA                   | 11830              | 19/01/2005 | 218,3            | 1,3          | 218,2            | 1,4          |
| ORAMIP                   | 15345              | 22/10/2004 | 192,3            | 1,3          | 192,5            | 1,5          |
|                          |                    | 20/01/2005 | 177,8            | 1,3          | 177,3            | 1,9          |
| AIRPARIF                 | 27448              | 13/01/2005 | 202,9            | 1,4          | 204,4            | 1,4          |
| EMD                      | 70040              | 14/01/2005 | 196,0            | 1,7          | 195,7            | 1,5          |
| AIRFOBEP                 | 15330              | 05/11/2004 | 182,6            | 1,5          | 183,1            | 1,7          |
|                          |                    | 10/02/2005 | 172,3            | 1,5          | 169,7            | 1,7          |

*Tableau 2 :* Résultats d'étalonnage obtenus par le LNE pour des étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> dans l'air avec deux analyseurs différents

Les résultats montrent que :

- ü Compte-tenu des incertitudes élargies, les concentrations mesurées avec l'analyseur classique de NO/NO<sub>x</sub> (TEI - 42C) et celles mesurées avec l'analyseur spécifique de NO<sub>2</sub> (LMA-3D) ne sont pas significativement différentes,
- ü Les incertitudes élargies obtenues avec l'analyseur classique de NO/NO<sub>x</sub> (TEI - 42C) et avec l'analyseur spécifique de NO<sub>2</sub> (LMA-3D) sont du même ordre de grandeur.

### 5.1.2. Synthèse des résultats d'étalonnage obtenus par le LNE en 2005

Les étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> dans l'air des laboratoires d'étalonnage ont été raccordés tous les 3 mois par le LNE.

Seuls les résultats obtenus avec l'analyseur classique de NO/NO<sub>x</sub> (TEI - 42C) ont été portés sur les certificats d'étalonnage et donc diffusés aux laboratoires d'étalonnage.

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

| AIRPARIF<br>N° 27448 |                                        | AIRFOBEP<br>N° 15330 |                                        | APL<br>N° 2735733 |                                        | GIERSA<br>N° 11830 |                                        |
|----------------------|----------------------------------------|----------------------|----------------------------------------|-------------------|----------------------------------------|--------------------|----------------------------------------|
| Date                 | Conc. NO <sub>2</sub><br>(en nmol/mol) | Date                 | Conc. NO <sub>2</sub><br>(en nmol/mol) | Date              | Conc. NO <sub>2</sub><br>(en nmol/mol) | Date               | Conc. NO <sub>2</sub><br>(en nmol/mol) |
| 08/04/2004           | 195,0                                  | 05/11/2004           | 182,6                                  | 17/03/2005        | 208,7                                  | 23/09/2004         | 207,5                                  |
| 07/07/2004           | 195,0                                  | 10/02/2005           | 172,3                                  | 08/06/2005        | 199,2                                  | 19/01/2005         | 218,3                                  |
| 01/10/2004           | 204,5                                  | 19/05/2005           | 170,3                                  | 08/09/2005        | 185,5                                  | 16/06/2005         | 221,3                                  |
| 13/01/2005           | 202,9                                  | 25/08/2005           | 169,9                                  | 12/12/2005        | 179,2                                  | 16/09/2005         | 221,9                                  |
| 13/04/2005           | 205,4                                  | 09/12/2005           | 168,6                                  |                   |                                        | 12/12/2005         | 232,0                                  |
| 06/07/2005           | 216,1                                  |                      |                                        |                   |                                        |                    |                                        |
| 03/10/2005           | 236,6                                  |                      |                                        |                   |                                        |                    |                                        |

| EMD   |            |                                        | ORAMIP<br>N° 15345 |                                        | LIM-ASPA<br>N° 597829 |                                        |
|-------|------------|----------------------------------------|--------------------|----------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------|
| N°    | Date       | Conc. NO <sub>2</sub><br>(en nmol/mol) | Date               | Conc. NO <sub>2</sub><br>(en nmol/mol) | Date                  | Conc. NO <sub>2</sub><br>(en nmol/mol) |
| 70040 | 14/01/2005 | 196,0                                  | 22/10/2004         | 192,3                                  | 26/05/2005            | 130,5                                  |
| 6745  | 13/10/2005 | 179,8                                  | 20/01/2005         | 177,8                                  | 05/09/2005            | 108,6                                  |
|       |            |                                        | 21/07/2005         | 175,7                                  |                       |                                        |

Tableau 3 : Résultats d'étalonnage obtenus pour les étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub>

Les évolutions des étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> raccordés tous les 3 mois par le LNE sont représentées sur la figure ci-après (hormis celle de l'étalon de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> de l'EMD, car deux mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> ont été raccordés chacun une seule fois durant l'année 2005 par le LNE).

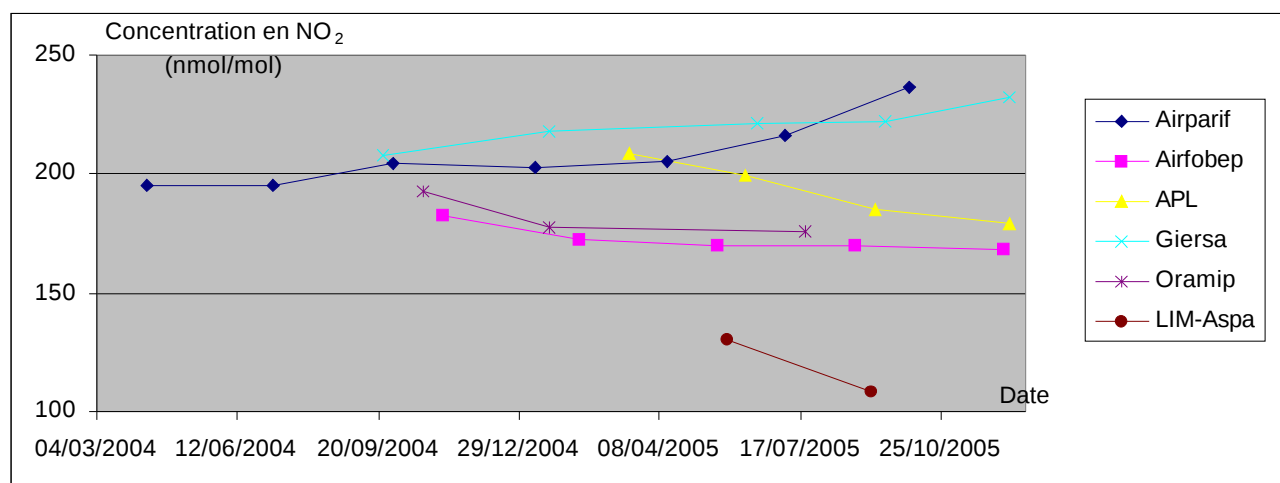


Figure 1 : Evolution des concentrations des étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> au cours du temps

Les premiers résultats montrent que :

- ü Les concentrations des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> fournis par les fabricants de gaz Linde (pour APL) et Messer (pour LIM-ASPA) ont tendance à dériver de façon importante au cours du temps ;
- ü Les concentrations de 2 mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> du fabricant de gaz Air Liquide (pour ORAMIP et AIRFOBEP) auraient tendance à diminuer au cours du temps de façon moins importante que précédemment, alors que les concentrations de 2 autres mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> de ce même fabricant de gaz (pour AIRPARIF et GIERSA) auraient plutôt tendance à augmenter au cours du temps. Ces dérives positives ou négatives peuvent s'expliquer par des conditionnements et des traitements de bouteilles différents selon le fabricant, par des différences dans le mode de stockage chez le fabricant...

Ces résultats demandent toutefois à être confirmés : pour cette raison, ces étalonnages « pilotes » seront poursuivis en 2006.

## 5.2. RESULTATS OBTENUS PAR LES LABORATOIRES D'ETALONNAGE

Les résultats obtenus par les laboratoires d'étalonnage sont reportés dans le tableau ci-après. Il regroupe :

- ü La lecture de la concentration brute obtenue par le laboratoire d'étalonnage pour l'étalon de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> (en prenant un rendement du four égal à 1) après réglage de l'analyseur de NO/NOx sur les voies NO et NOx avec l'étalon de transfert 1-2 de NO/NOx,
- ü La lecture de la concentration corrigée obtenue par le laboratoire d'étalonnage pour l'étalon de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> (en prenant la valeur réelle du rendement du four) après réglage de l'analyseur de NO/NOx sur les voies NO et NOx avec l'étalon de transfert 1-2 de NO/NOx,
- ü La valeur du rendement du four de conversion.

| Laboratoire d'étalonnage | Résultats d'étalonnage du LNE |                  |                         | Résultats des laboratoires d'étalonnage |                                      |                                                              |                                 |
|--------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------|
|                          | Date                          | Conc. (nmol/mol) | Inc. élargie (nmol/mol) | Date                                    | Lecture de la conc. brute (nmol/mol) | Lecture de la conc. corrigée du rendement du four (nmol/mol) | Valeur du rendement du four (%) |
| LIM-ASPA                 | 26/05/2005                    | 130,5            | 1,3                     | 08/06/2005                              | 129,0                                | 130,0                                                        | 100                             |
|                          | 05/09/2005                    | 108,6            | 1,5                     | 14/09/2005                              | 108,0                                | 108,0                                                        | 100                             |
| APL                      | 17/03/2005                    | 208,7            | 1,3                     | 18/04/2005                              | 200,5                                | 202,2                                                        | 99,2                            |
|                          | 08/06/2005                    | 199,2            | 1,5                     | 23/06/2005                              | 194,5                                | 197,8                                                        | 98,3                            |
|                          | 08/09/2005                    | 185,5            | 1,6                     | 23/09/2005                              | 181,5                                | 183,5                                                        | 98,9                            |
|                          | 12/12/2005                    | 179,2            | 1,4                     | 21/12/2005                              | 170,0                                | 171,9                                                        | 98,9                            |

| Laboratoire d'étalonnage | Résultats d'étalonnage du LNE |                  |                         | Résultats des laboratoires d'étalonnage |                                      |                                                              |                                 |
|--------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------|
|                          | Date                          | Conc. (nmol/mol) | Inc. élargie (nmol/mol) | Date                                    | Lecture de la conc. brute (nmol/mol) | Lecture de la conc. corrigée du rendement du four (nmol/mol) | Valeur du rendement du four (%) |
| GIERSA                   | -                             | -                | -                       | 06/09/2004                              | 212,0                                | 214,8                                                        | 98,7                            |
|                          | 23/09/2004                    | 207,5            | 1,3                     | 21/12/2004                              | 217,0                                | 219,9                                                        | 98,7                            |
|                          | -                             | -                | -                       | 27/12/2004                              | 216,0                                | 218,8                                                        | 98,7                            |
|                          | 19/01/2005                    | 218,3            | 1,3                     | 25/03/2005                              | 217,0                                | 219,9                                                        | 98,7                            |
|                          | 16/06/2005                    | 221,3            | 1,3                     | 04/07/2005                              | 220,0                                | 222,9                                                        | 98,7                            |
|                          | 16/09/2005                    | 221,9            | 1,3                     | 26/09/2005                              | 222,0                                | 227,7                                                        | 97,5                            |
|                          | 12/12/2005                    | 232,0            | 1,4                     | 26/12/2005                              | 224,0                                | 229,7                                                        | 97,5                            |
| AIRFOBEP                 | 05/11/2004                    | 182,6            | 1,5                     | 11/2004                                 | 178,0                                | -                                                            | -                               |
|                          | -                             | -                | -                       | 01/2005                                 | 170,0                                | -                                                            | -                               |
|                          | 10/02/2005                    | 172,3            | 1,5                     | 04/2005                                 | 170,0                                | 170,85                                                       | 99,5                            |
|                          | 19/05/2005                    | 170,3            | 1,3                     | 05/2005                                 | 170,0                                | 170,85                                                       | 99,5                            |
|                          | -                             | -                | -                       | 08/2005                                 | 168,5                                | 169,35                                                       | 99,5                            |
|                          | 25/08/2005                    | 169,9            | 1,3                     | 09/2005                                 | 168,4                                | 169,25                                                       | 99,5                            |
| AIRPARIF                 | 08/04/2004                    | 195,0            | 2,0                     | -                                       | -                                    | -                                                            | -                               |
|                          | 07/07/2004                    | 195,0            | 2,0                     | -                                       | -                                    | -                                                            | -                               |
|                          | 01/10/2004                    | 204,5            | 1,5                     | 10/2004                                 | -                                    | 201                                                          | -                               |
|                          | 13/01/2005                    | 202,9            | 1,4                     | 01/2005                                 | 200                                  | 201                                                          | 99,3                            |
|                          | 13/04/2005                    | 205,4            | 1,5                     | 04/2005                                 | 206                                  | 207                                                          | 99,3                            |
|                          | 06/07/2005                    | 216,1            | 1,4                     | 07/2005                                 | 217                                  | 218                                                          | 99,7                            |
|                          | 03/10/2005                    | 236,6            | 1,3                     | 10/2005                                 | 237                                  | 238                                                          | 99,7                            |

Tableau 4 : Résultats obtenus par les laboratoires d'étalonnage

Globalement, les premiers résultats montrent que les concentrations étalonnées par le LNE et celles déterminées par les laboratoires d'étalonnage pour les étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> ne sont généralement pas significativement différentes.

Toutefois, comme précédemment, ces résultats demandent à être confirmés : pour cette raison, ces essais seront poursuivis en 2006.

## **6. CONCLUSION**

Les premiers résultats montrent que :

- ü Les concentrations des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> dans l'air fournis par les fabricants de gaz ont tendance à dériver au cours du temps : cette dérive peut être positive ou négative, ceci dépendant du fabricant de gaz, du volume des bouteilles, du conditionnement et traitement des bouteilles... ;
- ü Les concentrations étalonnées par le LNE et celles déterminées par les laboratoires d'étalonnage pour les étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> ne sont généralement pas significativement différentes.

Toutefois, ces résultats demandent à être confirmés : pour cette raison, ces essais seront poursuivis en 2006.

## **7. PERSPECTIVES**

Ces résultats ont été présentés lors de la réunion Niveau 1 / Niveaux 2 du 6 octobre 2005.

Les premiers résultats étant encourageants, il a été décidé de réaliser des essais en aveugle en station de mesure, ce qui permettra un raccordement des outils de mesure à l'étalon de référence du LNE.

Ces essais seront les suivants :

- ü Au LNE : Etalonnage des étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> dans l'air par le LNE (Envoi aux laboratoires d'étalonnage),
- ü Au laboratoire d'étalonnage :
  - Etalonnage de l'analyseur de NO/NO<sub>x</sub> avec l'étalon de référence ER2 de NO/NO<sub>x</sub> (+TPG),
  - Etalonnage d'étalons de transfert 2-3 de NO<sub>2</sub>,
  - Contrôle avec des étalons de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub>,
  - Envoi aux stations de mesure.
- ü En station de mesure : Détermination de la réponse de l'analyseur pour les étalons de transfert 2-3 de NO<sub>2</sub> (dans les 15 jours après leurs raccordements par les laboratoires d'étalonnage et après un minimum de ¾ d'heure d'injection, car les tests effectués jusqu'à présent ont montré que les temps de stabilisation pouvaient être très longs).

Par conséquent, à partir de ces grandes lignes, le LNE a rédigé un protocole détaillé avec pour objectif de réaliser ces essais dès le premier trimestre 2006 (cf. Annexe 2).

## **8. ANNEXES**

## 8.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2005

*Thème I : Assurance qualité*

*Programme pluriannuel*

### MISE EN PLACE D'UNE CHAÎNE EXPERIMENTALE DE VERIFICATION POUR LE POLLUANT NO<sub>2</sub>

#### 1. OBJECTIF

Le dioxyde (NO<sub>2</sub>) d'azote fait partie des polluants réglementés dans le cadre de la pollution de l'air.

Par le passé, plusieurs initiatives avaient été prises pour mettre en place une chaîne d'étalonnage NO<sub>2</sub> notamment en faisant circuler des bouteilles de gaz de NO<sub>2</sub> dans l'air. Mais, du fait du problème lié à l'instabilité des mélanges gazeux, les essais n'avaient pas pu aboutir.

Cependant, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées pour le polluant NO<sub>2</sub> entre les réseaux de mesure français et leurs homologues étrangers dans les dernières années.

Les résultats ont montré des écarts significatifs entre les concentrations mesurées par les différents participants.

Pour cette raison, il a été décidé que le LNE réaliserait des raccordements « pilotes » d'étalons NO<sub>2</sub> pour 2 laboratoires d'étalonnage à savoir ceux d'AIRPARIF et de l'EMD.

Toutefois, comme les raccordements sont effectués tous les 3 mois et comme, en 2004, le LNE n'a pu titrer que des bouteilles de NO<sub>2</sub> du laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF, le nombre de résultats était insuffisant pour pouvoir tirer des conclusions de ces raccordements.

De ce fait, au début de l'année 2005, le LNE a étendu la chaîne pilote NO<sub>2</sub> aux 5 autres laboratoires d'étalonnage pour disposer d'un plus grand nombre de résultats d'étalonnage à la fin de l'année 2005, ce qui devrait permettre de tirer des premières conclusions.

#### 2. TRAVAUX EN COURS

Le LNE effectue les raccordements des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> pour les 7 laboratoires d'étalonnage.

#### 3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

Le LNE poursuivra l'étalonnage des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> des 7 laboratoires d'étalonnage commencés au cours du premier semestre 2005.

#### **4. COLLABORATION**

- ü EMD
- ü Laboratoires d'étalonnage inter-régionaux
- ü MEDD, ADEME

#### **5. DUREE DES TRAVAUX**

Ceci s'inscrit dans une activité de raccordement des réseaux de mesure.

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

- ü Christophe Sutor (coordinateur)
- ü Ana Surget, Jérôme Couette

## 8.2. ANNEXE 2 : PROTOCOLE NO<sub>2</sub>



### Protocole

#### Essais en aveugle en station pour le composé NO<sub>2</sub>

##### Niveau 1 : LNE

- ü Etalonnage des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> en bouteille des niveaux 2 par le LNE (étalon de transfert 1-2),
- ü Envoi des étalons de transfert 1-2 accompagnés de leurs concentrations et de leurs incertitudes ( $C_{NO_2} \pm U_{NO_2}$ ) aux niveaux 2.

##### Niveaux 2 : Laboratoires de métrologie inter-régionaux

- ü Etalonnage de l'analyseur de référence du niveau 2 en NO et en NO<sub>x</sub> avec l'étalon de référence NO/NO<sub>x</sub> du niveau 2,
- ü Détermination du rendement du four de conversion de l'analyseur de référence NO/NO<sub>x</sub> du niveau 2 par titration en phase gazeuse (TPG),
- ü Injection de l'étalon de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub> dans l'analyseur de référence NO/NO<sub>x</sub> du niveau 2 et détermination de la réponse  $L_{NO_2}$  de l'analyseur de référence : comparaison de  $C_{NO_2}$  et  $L_{NO_2}$  en tenant compte des incertitudes de mesure.  
Si  $C_{NO_2}$  et  $L_{NO_2}$  ne sont pas significativement différentes au vu des incertitudes, faire l'étape 4.  
Sinon, rechercher les causes de l'anomalie.
- ü Injection des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> des niveaux 3 (étalons de transfert 2-3) dans l'analyseur de référence NO/NO<sub>x</sub> du niveau 2 et détermination de la réponse  $L'_{NO_2}$  de l'analyseur de référence,
- ü Envoi des étalons de transfert 2-3 de NO<sub>2</sub> aux niveaux 3.

##### Niveaux 3 : Stations de mesure

- ü Injection de l'étalon de transfert 2-3 de NO<sub>2</sub> de chaque niveau 3 dans l'analyseur d'une station de mesure dans les 15 jours après son étalonnage par le niveau 2,
- ü Détermination de la réponse  $L''_{NO_2}$  de l'analyseur de station pour l'étalon de transfert 2-3 selon la procédure de mesure du niveau 3.

PS : Déterminer la concentration d'un étalon de transfert 2-3 de NO<sub>2</sub> dans une station de mesure pour chaque niveau 3.

Les résultats à retourner au LNE sont les suivants :

ü Par le niveau 2 :

- Résultat brut de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub>  
(Rendement du four = 1)
- Résultat corrigé de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 de NO<sub>2</sub>  
(Rendement du four différent de 1 s'il a lieu)
- Valeur du rendement du four de conversion

ü Par le niveau 3 :

- Résultat brut de la concentration de l'étalon de transfert 2-3 de NO<sub>2</sub>  
(Rendement du four = 1)
- Résultat corrigé de la concentration de l'étalon de transfert 2-3 de NO<sub>2</sub>  
(Rendement du four différent de 1 s'il a lieu)
- Valeur du rendement du four de conversion