



Maintien et amélioration des étalons de référence

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

MAINTIEN ET AMELIORATION DES ETALONS DE REFERENCE

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

Décembre 2018



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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	6
1. CONTEXTE	8
2. OBJECTIF.....	9
3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX.....	9
3.1 Objectif.....	9
3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (SO ₂ et NO ₂) ...	9
3.2.1 Description des étalons de référence	9
3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO ₂	10
3.3 Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX)	10
3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence ...	10
3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre	10
3.4.2 Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés	11
4. AMELIORATION DE LA METHODE DE FABRICATION GRAVIMETRIQUE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE EN BOUTEILLE	12
4.1 Introduction.....	12
4.2 Objectif.....	12
4.3 Synthèse des travaux menés en 2017 et 2018	13
5. AMELIORATION DE LA QUALITE DES ETALONNAGES.....	13
6. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES EMERGENTS (NH₃)	14

RESUME

L'objectif est de maintenir un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) utilisés pour titrer les étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité et de développer des étalons de référence pour de nouveaux polluants.

La première partie a consisté à faire une ***synthèse des actions menées pour maintenir l'ensemble des étalons de référence*** afin de pouvoir réaliser les étalonnages prévus dans l'étude « Maintien de la chaîne nationale d'étalonnage » de décembre 2018.

La deuxième partie a porté sur ***l'amélioration de la méthode de fabrication gravimétrique des mélanges gazeux de référence en bouteille***.

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence en bouteille (quelques µmol/mol à quelques centaines de µmol/mol) qui sont préparés par le LCSQA/LNE par la méthode gravimétrique selon la norme ISO 6142-1 : ces mélanges gazeux sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

Les rampes de fabrication actuellement utilisées par le LCSQA/LNE ont été mises en service il y a une vingtaine d'années et sont donc vieillissantes.

L'étude menée en 2017 (cf. rapport « Maintien et amélioration des étalons » de décembre 2017) a permis de réaliser un état des lieux des rampes de préparation de mélanges gazeux de référence sur le plan pratique, sécuritaire et métrologique. Le constat effectué a montré qu'il était nécessaire d'améliorer un certain nombre de points.

Fin 2017, un schéma d'une nouvelle rampe incluant des améliorations a été réalisé (filtration, ciblage, alimentation en gaz purs...). Un premier devis nécessaire à la réalisation de cette rampe a été réalisé par la société « Les Automatismes Appliqués ».

Au cours de l'année 2018, de nombreuses discussions ont eu lieu avec le fournisseur pour affiner le schéma de la rampe de fabrication, le cahier des charges ainsi que le devis. Cette rampe devrait nous permettre une plus grande souplesse d'utilisation et une plus grande maîtrise des impuretés (H₂O, O₂...) pouvant réagir avec les gaz d'intérêt. La justesse et les incertitudes sur les fractions molaires des mélanges gazeux préparés seront ainsi améliorées.

La commande a été passée courant septembre 2018. Le montage de la rampe commencera début 2019.

La troisième partie a porté sur ***l'amélioration de la qualité des étalonnages***.

En 2012, le LNE a finalisé la méthode de mesure permettant de déterminer la pureté des gaz de zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés en concentrations inférieures à 1 nmol/mol pour NO, NO₂ et SO₂ et inférieures à 100 nmol/mol pour CO afin de répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626. Cette méthode est basée sur la mise en œuvre d'un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research.

Cette méthodologie a été ensuite mise en œuvre pour raccorder l'air zéro en bouteille des laboratoires de niveau 2 tous les 6 mois.

Le retour d'expérience montre que cette technique s'avère difficile d'utilisation (nombreuses pannes) et coûteuse en maintenance. Pour ces raisons, le LNE a reconsidéré la méthodologie actuellement mise en œuvre avec le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 pour la mesure des impuretés dans les gaz de zéro.

Fin 2016, le LNE s'est équipé d'un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) de marque Brüker et de modèle V70 fonctionnant sous vide, doté d'un interféromètre Rocksolid et d'une source IR haute puissance (Globar). Des simulations effectuées avec le spectromètre FTIR ont montré qu'il était nécessaire de s'équiper d'une cellule à long trajet optique pouvant être mise sous pression afin de mesurer des traces de NO, NO₂, SO₂ et CO dans les gaz de zéro (air et azote) et répondre aux exigences des normes européennes en termes de limites de détection.

Après avoir effectué une bibliographie, une cellule a été commandée en mars 2018 et n'est toujours pas livrée à ce jour. La société International Crystal Laboratories localisée aux USA a rencontré des problèmes d'approvisionnement de certaines pièces vendues par très peu de fournisseurs, puis des problèmes d'alignement des miroirs.

La quatrième partie a porté sur une étude de faisabilité pour le développement d'étalons de référence pour l'ammoniac.

L'objectif de cette étude est de mettre en place une infrastructure métrologique permettant de garantir la qualité des mesures d'ammoniac (NH₃) réalisées par le dispositif de surveillance de la qualité de l'air et de comparer les données mesurées par les différents pays.

L'étude sur le développement d'étalons de référence pour l'analyse du NH₃ dans l'air ambiant a porté en 2018 sur la réalisation d'une bibliographie sur les besoins des utilisateurs d'analyseurs de NH₃, la définition des moyens techniques à mettre en œuvre et la rédaction d'un cahier des charges du matériel nécessaire à la production de Matériaux de Référence Certifiés (MRC) de NH₃.

Deux solutions ont été investiguées pour le développement de ces étalons, l'une basée sur la fabrication de mélanges gazeux gravimétriques en bouteille à une fraction molaire de 10 µmol/mol associée à une dilution dynamique et l'autre reposant sur la perméation en phase gazeuse avec un double étage de dilution.

Suite à l'étude bibliographique, le LCSQA/LNE a retenu la seconde technique basée sur la perméation en phase gazeuse pour la génération de mélanges gazeux de référence de NH₃ permettant ainsi l'étalonnage des analyseurs sur leur gamme d'analyse.

Le LCSQA/LNE a ensuite défini un cahier des charges et a lancé un appel d'offre en mai 2018 conformément à la procédure légale en vigueur.

A la suite de cet appel d'offres, la société 2Mprocess a été retenue, car elle a répondu à tous les critères du cahier des charges.

Ce système a été ensuite commandé en septembre 2018 et devrait être livré en février 2019.

1. CONTEXTE

De par leur nature et du fait de leur émission à proximité du sol, les polluants présents dans l'air ambiant que nous respirons peuvent constituer un risque potentiel pour la santé humaine à l'échelon local mais plus largement à l'échelon régional et global.

L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme est donc devenu une des préoccupations de la population.

Localement, la surveillance de la qualité de l'air est confiée aux Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui effectuent des mesures dans l'air ambiant.

Ce dispositif est un outil d'évaluation objective et pertinente de la qualité de l'air qui permet d'informer des situations critiques de pollution, de révéler les mécanismes qui les gouvernent, d'orienter et d'accompagner les actions de réduction.

Toutefois, la pertinence et les performances d'un tel dispositif de surveillance de l'air reposent sur la qualité des informations obtenues qui peut être garantie de façon pérenne en mettant en œuvre les principes de base explicités dans les référentiels d'assurance qualité et en développant des méthodes de mesure impliquant un raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence.

Le principe du raccordement des mesures de qualité de l'air est alors le suivant :

- Le laboratoire de référence titre les étalons des AASQA en mettant en œuvre ses étalons de référence et délivre une fraction molaire certifiée,
- Les AASQA étalonnent leurs systèmes d'analyse avec cette fraction molaire certifiée,
- Les systèmes d'analyse ainsi étalonnés peuvent être ensuite utilisés pour effectuer des mesures dans l'air ambiant.

Cette procédure conduit à un dispositif de mesure étalonné de façon homogène et raccordé à un même étalon de référence sur l'ensemble du territoire français, ce qui garantit la traçabilité des mesures et permet de comparer les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et d'une région à l'autre.

Le LCSQA/LNE étant Laboratoire National de Métrologie, il a été mandaté dès 1991 pour développer les étalons de référence dans le domaine de la qualité de l'air.

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques qui sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

Par contre, pour des composés tels que le NO₂ et le SO₂, le LCSQA/LNE a développé des étalons de référence qui sont des mélanges gazeux de référence générés par perméation et utilisés ensuite pour raccorder les mélanges gazeux des AASQA.

Enfin, le LCSQA/LNE a mis en place des étalons de référence pour l'ozone qui sont des photomètres de référence provenant du laboratoire national de métrologie américain NIST (National Institute of Standards and Technology), utilisés pour étalonner les générateurs d'ozone des AASQA.

2. OBJECTIF

L'objectif est :

- d'assurer un bon niveau de performances métrologiques pour les étalons de référence SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes) utilisés pour effectuer le raccordement des étalons des AASQA, afin de pouvoir continuer à produire des prestations de qualité ;
- d'améliorer les méthodes de fabrication et de génération des étalons de référence,
- de développer des étalons de référence pour de nouveaux polluants.

3. MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

3.1 Objectif

Cette étude a pour objectif de faire un point sur les actions mises en œuvre pour maintenir un bon niveau de qualité des étalons de référence.

3.2 Maintien des étalons gazeux de référence générés par perméation (SO₂ et NO₂)

3.2.1 Description des étalons de référence

Les étalons de référence nationaux développés par le LCSQA/LNE pour le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont des tubes à perméation de SO₂ et de NO₂ stockés dans une enceinte thermostatée : leur principe de fonctionnement est basé sur la méthode de perméation en phase gazeuse.

Les tubes à perméation de SO₂ et de NO₂ sont sortis de l'enceinte thermostatée chaque mois et sont pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs débits de perméation.

Le LCSQA/LNE dispose également de 2 tubes à perméation de NO₂ et de SO₂ placés chacun dans un système appelé « Balance à suspension électromagnétique », permettant de peser les tubes à perméation en continu.

Des mélanges gazeux de référence de SO₂ et de NO₂ sont générés de façon dynamique en balayant les tubes à perméation avec un gaz de dilution (air ou azote) dont le débit est mesuré de façon très précise avec un débitmètre Molbox/Molbloc : ils sont utilisés pour étalonner les mélanges gazeux "basse fraction molaire" en bouteille des niveaux 2.

3.2.2 Vérification hebdomadaire des tubes à perméation SO₂

En 2004, de nombreux problèmes sont survenus lors des étalonnages des étalons de transfert 1-2 de SO₂ des niveaux 2 (Cf. Etude intitulée « Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage » de novembre 2004).

Après analyse des problèmes rencontrés, il a été décidé de mettre en place une procédure de vérification hebdomadaire du débit des tubes à perméation SO₂ avant leur utilisation pour le raccordement des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2.

Cette procédure consiste à comparer un mélange gazeux généré avec un tube à perméation avec un autre mélange gazeux de référence, qui pour l'instant, est un mélange gazeux généré avec un autre tube à perméation.

3.3 Maintien des étalons gazeux de référence gravimétriques (NO, CO et BTEX)

Chaque année, le LCSQA/LNE prépare des mélanges gazeux de référence "haute fraction molaire" de NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et o,m,p-xylène) en mettant en œuvre la méthode gravimétrique. Ces mélanges gazeux ont des fractions molaires allant de quelques µmol/mol à quelques centaines de µmol/mol et sont stables dans le temps.

La préparation de ces mélanges gazeux est ensuite validée en les comparant à d'autres mélanges gazeux de référence gravimétriques (LCSQA/LNE ou autres laboratoires nationaux de métrologie) par voie analytique.

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques "haute fraction molaire" sont utilisés pour réaliser les étalonnages de NO, CO et BTEX prévus dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage (cf. étude « Maintien de la chaîne nationale d'étalonnage » de décembre 2018).

Ils sont dilués de façon dynamique avec un gaz de dilution (air ou azote) dont le débit est mesuré de façon très précise avec un débitmètre de précision Molbox/Molbloc pour générer des mélanges gazeux de référence "basse fraction molaire" de NO, de CO et de BTEX qui sont ensuite utilisés pour titrer les mélanges gazeux "basse fraction molaire" en bouteille des niveaux 2.

3.4 Opérations de maintenance communes à l'ensemble des étalons de référence

3.4.1 Etalonnage des matériels mis en œuvre

Dans le cadre du maintien des étalons de référence et conformément à notre accréditation COFRAC, les procédures techniques prévoient l'étalonnage de certains matériels selon une périodicité déterminée.

Quelques exemples sont donnés ci-après :

- Etalonnage/vérification effectué en alternance tous les ans des débitmètres Molbox/Molbloc utilisés pour générer les mélanges gazeux dynamiques, lors de l'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA,
- Vérification des 2 photomètres de référence NIST tous les 6 mois,
- Etalonnage annuel des capteurs de pression et de température des cellules de mesure du photomètre de référence NIST,
- Etalonnage des masses et des capteurs de pression utilisés pour la préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques, effectué tous les deux ans,
- Etalonnage du capteur de pression, température et humidité environnante, utilisé pour la pesée des tubes à perméation, effectué tous les deux ans,
- Détermination du rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NO_x tous les 6 mois.

3.4.2 Vérification de la qualité de l'air et de l'azote utilisés

Vérification de la qualité de l'air en bouteille

Le LCSQA/LNE utilise de l'air zéro en bouteille de pureté 99,9997 % (N57 POL) filtré provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques lors des étalonnages des mélanges gazeux des AASQA.

Comme les spécifications fournies par le fabricant de gaz Air Liquide notamment en CO sont relativement importantes (de l'ordre de 100 nmol/mol), il a été décidé de déterminer précisément les fractions molaires des impuretés majeures de l'air zéro N57 POL, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau tous les mois.

Les essais consistent à réaliser un spectre infrarouge de l'air zéro à analyser dans un domaine de nombres d'onde compris entre 500 cm⁻¹ et 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier.

Ce spectre est ensuite comparé à des spectres de référence des composés CO, CO₂ et H₂O afin de quantifier les fractions molaires de ces composés dans l'air zéro à analyser.

Cette vérification est effectuée tous les 6 mois.

Vérification de la qualité de l'azote en bouteille

Le LCSQA/LNE utilise de l'azote en bouteille de pureté 99,9999 % (N60) filtré provenant du fabricant Air Liquide pour diluer de façon dynamique les mélanges gazeux de référence gravimétriques lors des étalonnages des mélanges gazeux des AASQA.

De même que pour l'air zéro N57 POL en bouteille, la qualité de l'azote N60 en bouteille est vérifiée périodiquement, en mesurant les impuretés majeures, à savoir le CO, le CO₂ et la vapeur d'eau.

Le principe est identique à celui décrit au paragraphe 3.4.2.1.

Cette vérification est effectuée tous les 6 mois.

Vérification de la qualité de l'air comprimé épuré

Le LCSQA/LNE utilise de l'air zéro comprimé épuré pour alimenter les générateurs d'ozone des niveaux 2 lors des étalonnages.

Par conséquent, le LCSQA/LNE a mis en place une procédure de vérification mensuelle de la qualité de l'air zéro comprimé épuré.

Cette procédure consiste à comparer l'air zéro comprimé épuré à de l'air zéro N57 POL (Air Liquide) en utilisant le photomètre de référence NIST de la façon suivante :

- Détermination de la fraction molaire en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et dans la voie « Air Zéro »,
- Détermination de la fraction molaire en ozone en injectant de l'air comprimé épuré dans la voie « Ozone » et de l'air N57 POL dans la voie « Air Zéro »,
- Détermination de la fraction molaire en ozone en injectant de l'air N57 POL dans la voie « Ozone » et de l'air comprimé épuré dans la voie « Air Zéro ».

Dans le cas où un écart entre les différentes fractions molaires, aux incertitudes près, est constaté, le filtre à particules du photomètre NIST et la cartouche de charbon actif sont mis en cause et changés, si nécessaire.

Cette vérification est effectuée tous les mois.

4. AMELIORATION DE LA METHODE DE FABRICATION GRAVIMETRIQUE DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE EN BOUTEILLE

4.1 Introduction

Pour les composés NO, CO et BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes), les étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence en bouteille (quelques $\mu\text{mol/mol}$ à quelques centaines de $\mu\text{mol/mol}$) qui sont préparés par le LCSQA/LNE par la méthode gravimétrique selon la norme ISO 6142-1 : ces mélanges gazeux sont ensuite dilués par voie dynamique pour étalonner les mélanges gazeux utilisés par les AASQA.

La préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques consiste à déterminer les masses de composés introduites sous forme gazeuse ou liquide dans une bouteille préalablement mise sous vide. Les fractions molaires sont calculées à partir des masses, de la pureté et des masses molaires des différents constituants.

La rampe de fabrication utilisée par le LCSQA/LNE ayant été mise en place il y a une vingtaine d'années, il devenait nécessaire de la remplacer par un système plus performant (changement des capteurs de pression, ciblage de la masse avec une balance...), afin d'améliorer la qualité des mélanges gazeux de référence et de diminuer le temps de fabrication.

4.2 Objectif

L'objectif de cette étude est donc de développer et de valider une nouvelle rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence.

4.3 Synthèse des travaux menés en 2017 et 2018

L'étude menée en 2017 (cf. rapport « Maintien et amélioration des étalons » de décembre 2017) nous a permis de réaliser un état des lieux de nos rampes de préparation de mélanges gazeux de référence sur le plan pratique, sécuritaire et métrologique. Le constat effectué a montré qu'il était nécessaire d'améliorer un certain nombre de points.

Fin 2017, un schéma d'une nouvelle rampe incluant des améliorations a été réalisé (filtration, ciblage, alimentation en gaz purs...). Un premier devis nécessaire à la réalisation de cette rampe a été réalisé par la société « Les Automatismes Appliqués ».

Au cours de l'année 2018, de nombreuses discussions ont eu lieu avec le fournisseur pour affiner le schéma de la rampe de fabrication, le cahier des charges ainsi que le devis. Cette rampe devrait nous permettre une plus grande souplesse d'utilisation et une plus grande maîtrise des impuretés (H_2O , O_2 ...) pouvant réagir avec les gaz d'intérêt. La justesse et les incertitudes sur les fractions molaires des mélanges gazeux préparés seront ainsi améliorées.

La commande a été passée courant septembre 2018.

En 2019, le LNE finalisera l'étude :

- en réalisant le montage de la rampe ;
- en validant la nouvelle rampe en préparant des mélanges gazeux gravimétriques et en les comparant à des Matériaux de Référence Certifiés préparés avec les anciens moyens du LNE.

5. AMELIORATION DE LA QUALITE DES ETALONNAGES

En 2012, le LNE a finalisé la méthode de mesure permettant de déterminer la pureté des gaz de zéro en bouteille en s'assurant qu'ils contiennent des impuretés en concentrations inférieures à 1 nmol/mol pour NO , NO_2 et SO_2 et inférieures à 100 nmol/mol pour CO afin de répondre aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626. Cette méthode est basée sur la mise en œuvre d'un spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 de la société Aerodyne Research. Celui-ci est constitué de quatre lasers de type cascade quantique spécifiques pour la mesure du NO , du NO_2 , du CO et du SO_2 et d'une cellule de gaz ayant un trajet optique de 210 m assuré par deux miroirs astigmatiques. Un détecteur de type MCT (mercure cadmium tellure) mesure l'absorbance en sortie de la cellule.

Cette méthodologie a été ensuite mise en œuvre pour raccorder l'air zéro en bouteille des laboratoires de niveau 2 tous les 6 mois.

Le retour d'expérience montre que cette technique s'avère difficile d'utilisation (nombreuses pannes) et coûteuse en maintenance. De plus, le fait que la société Aerodyne Research soit basée aux USA (pas de revendeur en France) rend le service après-vente assez compliqué. Enfin, il est à noter que le fabricant n'assure plus la maintenance des lasers pulsés du spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 : il conviendrait donc de remplacer les 4 lasers pulsés par des lasers en continu d'où une modification du système ou l'achat d'un nouveau système, ce qui serait très coûteux en termes d'investissement.

Pour ces raisons, le LNE a proposé de reconsidérer la méthodologie actuellement mise en œuvre avec le spectromètre DUAL QC-TILDAS-210 pour la mesure des impuretés dans les gaz de zéro.

Fin 2016, le LNE s'est équipé d'un spectromètre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) de marque Brüker et de modèle V70 fonctionnant sous vide, doté d'un interféromètre Rocksolid et d'une source IR haute puissance (Globar).

Des simulations effectuées avec le spectromètre FTIR ont montré qu'il était nécessaire de s'équiper d'une cellule à long trajet optique pouvant être mise sous pression afin de mesurer des traces de NO, NO₂, SO₂ et CO dans les gaz de zéro (air et azote) et répondre aux exigences des normes européennes en termes de limites de détection.

Une bibliographie a été réalisée et des contacts ont été pris avec plusieurs fournisseurs. En parallèle, le BIPM nous a fait part de leur retour d'expérience sur leur cellule à long trajet optique fabriquée par la société International Crystal Laboratories qu'ils utilisent avec le même spectromètre FTIR Brüker dont nous sommes équipés. Après comparaison des cellules et vu l'expérience du BIPM, la société International Crystal Laboratories a été choisie. La cellule retenue est le modèle Mars 316SS : elle est en acier inoxydable électropoli et traitée Silcosteel avec un volume de 8 litres et un trajet optique pouvant varier jusqu'à 40 m. Cette cellule peut également être utilisée en pression jusqu'à 3 bars, ce qui permet de diminuer les limites de détection.

Cette cellule a été commandée en mars 2018 et n'est toujours pas livrée à ce jour. La société International Crystal Laboratories localisée aux USA a rencontré des problèmes d'approvisionnement de certaines pièces vendues par très peu de fournisseurs, puis des problèmes d'alignement des miroirs.

Pour 2019, le LNE propose de développer la méthode de quantification des impuretés de NO, NO₂, SO₂ et CO dans les gaz de zéro directement utilisés par les AASQA pour étalonner leurs appareils de mesure. Les résultats obtenus permettront de déterminer la conformité de ces gaz de zéro par rapport aux exigences des normes européennes NF EN 14211, NF EN 14212, NF EN 14625 et NF EN 14626 (concentrations de NO, NO₂, SO₂ inférieures à 1 nmol/mol et concentration de CO inférieure à 100 nmol/mol).

6. DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LES POLLUANTS ATMOSPHERIQUES EMERGENTS (NH₃)

L'objectif de cette étude est de mettre en place une infrastructure métrologique permettant de garantir la qualité des mesures d'ammoniac (NH₃) réalisées par le dispositif de surveillance de la qualité de l'air et de comparer les données mesurées par les différents pays.

Les mesures d'ammoniac sont actuellement effectuées sur le territoire français par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) avec des analyseurs automatiques basés sur le principe soit de la chimiluminescence, soit de la Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) (modèle 17 C de Thermo Scientific/Mégatec, modèle G2103 de Picarro, modèle NH3 LGR de LGR et modèle AC32M-CN₃ d'Environnement SA).

Les fractions molaires en NH_3 mesurées dans l'air ambiant peuvent varier de quelques nmole/mole à quelques centaines de nmole/mole. Les étalons disponibles sur le marché sont eux de l'ordre de la centaine de $\mu\text{mol}/\text{mol}$; ils ne sont donc pas adaptés à la gamme de fractions molaires de NH_3 mesurées dans l'air ambiant.

L'objectif de cette étude est donc de développer des étalons de référence de NH_3 à des fractions molaires allant de 1 à 400 nmol/mol afin de couvrir la gamme des fractions molaires mesurées dans l'air ambiant et ainsi d'apporter une réponse métrologique plus adaptée au manque de traçabilité des mesures effectuées par les AASQA.

En 2018, deux solutions ont été investiguées pour le développement de ces étalons, l'une basée sur la fabrication de mélanges gazeux gravimétriques en bouteille à une fraction molaire de 10 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ associée à une dilution dynamique et l'autre reposant sur la perméation en phase gazeuse avec un double étage de dilution.

La problématique de la fabrication de mélanges gazeux gravimétriques en bouteille est d'obtenir des mélanges gazeux stables dans le temps. Effectivement, le NH_3 est un composé qui s'adsorbe très facilement sur les parois internes de la bouteille comme le montre l'étude réalisée dans le cadre du projet européen MetNH3 (EURAMET) sur différents matériaux.

Les matériaux en Téflon ou Silconert 2000 sont ceux sur lesquels le NH_3 s'adsorbe le moins et sont donc ceux qui doivent être privilégiés.

Le VSL a réalisé une étude de stabilité de mélanges gazeux de NH_3 à 10 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ dans des bouteilles traitées par différents procédés. Le graphe ci-dessous montre l'évolution dans le temps de la fraction molaire de NH_3 .

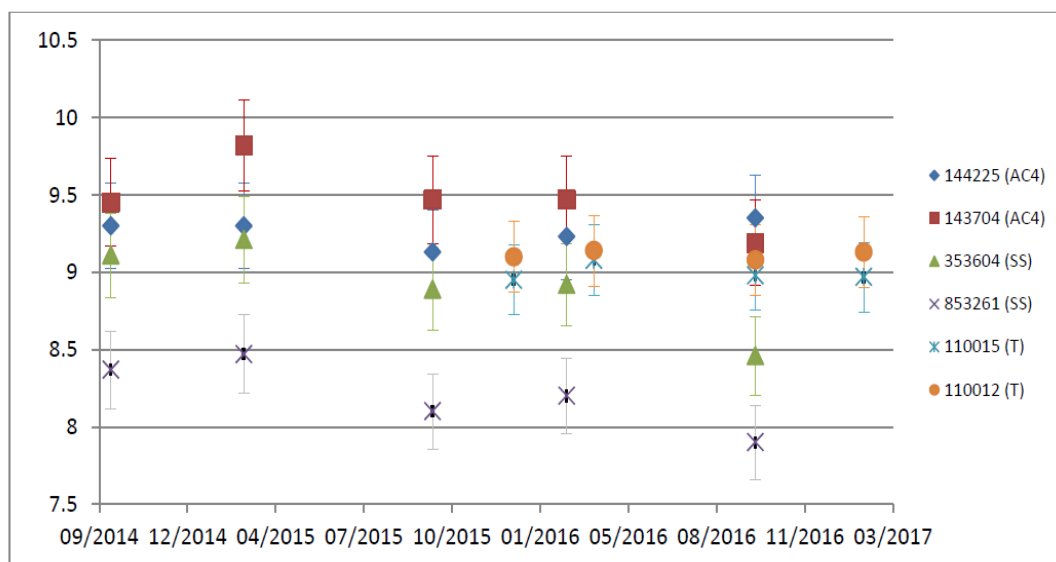


Figure 1 : Etude de stabilité menée par le VSL sur des mélanges gazeux de NH_3 dans le cadre du projet européen MetNH3 (EURAMET)

La stabilité des mélanges gazeux à 10 $\mu\text{mol}/\text{mol}$ de NH_3 préparés par gravimétrie n'est donc pas totalement satisfaisante d'autant qu'il faut par la suite effectuer une dilution dynamique de ces mélanges gazeux pour obtenir les fractions molaires désirées (nmol/mol).

La deuxième solution consiste à utiliser la technique de la perméation en phase gazeuse. Cette technique est également utilisée pour la génération des mélanges gazeux de référence dynamiques de composés gazeux réactifs ou peu stables dans le temps tels que le dioxyde de soufre ou le dioxyde d'azote. Le principe de cette technique est basé sur la diffusion, à l'état moléculaire, d'un produit chimique à travers une membrane ou une interface.

Cette technique a été utilisée par le METAS (institut de métrologie suisse) pour générer des mélanges gazeux étalons de NH_3 lors du projet européen MetNH3 (EURAMET). Le dispositif repose sur la mise en œuvre d'un tube à perméation régulé en température dans un four VICI et de régulateurs de débit massique permettant de diluer (deux étages de dilution) le gaz chargé en NH_3 aux fractions molaires désirées. Toutes les parties en contact avec le NH_3 sont rendues inertes par une passivation SILCONERT 2000.

Les résultats du projet montrent une très bonne stabilité de la génération de NH_3 avec des temps de réponse très corrects y compris à de très faibles fractions molaires. Le système développé par le METAS est très performant et les incertitudes relatives sur les fractions molaires générées vont de $\pm 1\%$ à $\pm 3\%$, ce qui correspond parfaitement aux besoins (cf. figure ci-après).

ReGaS1 NH_3 reference gas mixtures: preliminary uncertainty budget

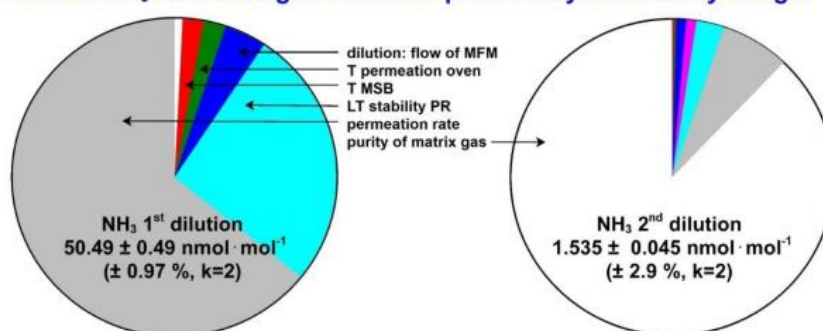


Figure 9: Relative contributions to the uncertainty budgets for RGM generated with ReGaS1. Left: One dilution step. Right: Two dilution steps.

De plus, les résultats montrent qu'il est possible de générer de faibles fractions molaires de NH_3 en limitant l'adsorption de cette molécule par des traitements de surfaces comme le Silconert 2000.

L'utilisation de la perméation en phase gazeuse permet donc de couvrir la gamme de mesures du NH_3 dans l'air ambiant avec des incertitudes relatives inférieures à 3%.

Le LNE a donc retenu cette technique pour la génération de mélanges gazeux de référence de NH_3 permettant ainsi l'étalonnage des analyseurs sur leur gamme d'analyse et a défini un cahier des charges en ce sens.

Un appel d'offre reposant sur le cahier des charges a donc été effectué en mai 2018 afin d'être en conformité avec la procédure légale.

Trois sociétés avaient été au préalable identifiées comme pouvant satisfaire notre demande.

Le METAS n'a pas souhaité répondre positivement à notre demande, car il n'est pas dans leurs missions de fabriquer des instruments pour des sociétés extérieures.

La société LNI qui fabrique des systèmes de générations de gaz basés sur la perméation était en cours de développement d'un système adapté pour le NH_3 , mais celui-ci n'était pas encore disponible à l'achat.

La société Ecoscientific distributeur de Kintek avec laquelle nous travaillons depuis longtemps n'a pas pu répondre à l'appel d'offre pour des raisons administratives (Brexit).

Seulement deux sociétés ont donc répondu favorablement à l'appel d'offres, à savoir Envicontrol et 2Mprocess.

Envicontrol proposait un système composé de plusieurs modules associés avec un traitement Silcosteel et non Silconert 2000. La qualité de la régulation du four recevant le tube à perméation n'était pas suffisante ($\pm 0,1^\circ\text{C}$ au lieu de $\pm 0,01^\circ\text{C}$) et le software associé au système ne calculait pas la fraction molaire générée ainsi que son incertitude associée.

La société 2Mprocess, quant à elle, a répondu à tous nos critères ; elle a donc été retenue pour cet appel d'offre.

La réalisation du système a été lancée fin 2018 en se basant sur le schéma de principe suivant :

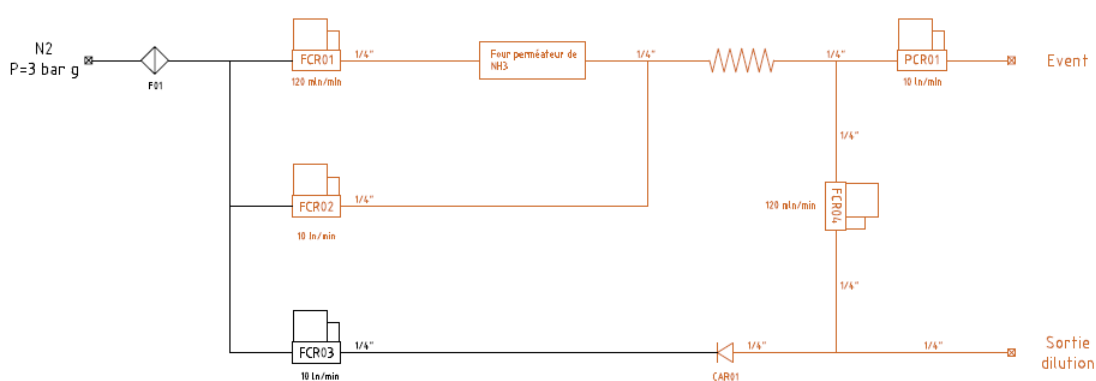


Figure 2 : Schéma de principe du générateur de mélanges gazeux de référence de NH_3

Le système est composé :

- d'un four VICI recevant le tube à perméation dont la stabilité est de $\pm 0,01^\circ\text{C}$,
- deux régulateurs de débit massique de 120 ml/min,
- deux régulateurs de débit massique de 10 l/min,
- un déverseur de pression à 2 bars,
- un software pilotant l'ensemble du système.

Le four, les tuyauteries et les régulateurs de débit massique en contact avec le NH_3 sont traités Silconert 2000.

Le software via un écran tactile permettra d'obtenir la fraction molaire de NH_3 souhaitée et de calculer l'incertitude sur celle-ci. Une programmation de séquences en mode automatique sera possible et l'étalonnage des régulateurs de débit massique pourront être corrigés. Le système permettra de générer des fractions molaires de NH_3 de 0,5 nmol/mol à 400 nmol/mol.

Le dispositif devrait être livré au LNE en février 2019.

Le développement sera poursuivi en 2019 :

- en mettant en place le système à perméation ;
- en étudiant la justesse et la stabilité des mélanges gazeux de référence générés par perméation ;
- en développant une méthode d'étalonnage des mélanges gazeux utilisés en routine par les AASQA pour étalonner leurs analyseurs automatiques d'ammoniac.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org