



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage

NOVEMBRE 2010

*Jérôme Couette, Julien Grenouillet,
Thomas Venault, Fabien Mary, Carine
Fallot, Christophe Sutour, Tatiana Macé
(LNE)
François Mathé, Emmanuel Tison (EMD)*



LNE

Le progrès, une passion à partager



Ecole d'ingénieurs
Centre de Recherche

**Mines
de Douai**

LILLE EURORÉGION



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 Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL) sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

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

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

Convention : 2100083488

**Jérôme Couette, Julien Grenouillet ,
Thomas Venault, Fabien Mary, Carine Fallot,
Christophe Sutour, Tatiana Macé
Novembre 2010**

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

Convention : 2200105964

François Mathé, Emmanuel Tison
Novembre 2010

RESUME

Au sein du LCSQA, le LCSQA-LNE maintient des **chaînes nationales d'étalonnage** pour que les mesures de polluants gazeux effectués 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 **LCSQA-LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3.

Ces chaînes nationales d'étalonnage concernent le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO).

Dans ce cadre, les **étalons de transfert 1-2 de chaque laboratoire d'étalonnage sont raccordés par le LCSQA-LNE tous les 3 mois**.

De plus, le LCSQA-LNE est également mandaté pour réaliser le raccordement direct des étalons BTX utilisés par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), car vu le nombre de bouteilles de BTX utilisées par les AASQA qui reste relativement faible, il a été décidé en concertation avec le MEDDTL et l'ADEME qu'il n'était pas nécessaire de créer une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux.

Cette étude a donc pour objectifs :

- ü De faire le point sur les étalonnages effectués par le LCSQA-LNE **pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA- INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants confondus (NO/NO_x, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2010** (cf. tableau ci-après).

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	180
Raccordements BTX	38
Raccordements LCSQA-INERIS	36
Raccordements ORA	5
Raccordements MADININAIR	19
Raccordements « Air zéro » (AIRPARIF, ORAMIP, ORA)	6
Somme totale des raccordements	284

- ü De faire une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2010 par le LCSQA-LNE lors des raccordements.
- ü D'exposer les différentes phases de l'automatisation des étalonnages pour le SO₂, cette automatisation ayant pour objectif de s'affranchir de certaines étapes des procédures actuellement mises en oeuvre pouvant être à l'origine de sources d'erreurs.

- ü De faire le bilan sur les mises à disposition de moyens de contrôle d'étalonnage d'appareils effectués par le LCSQA-EMD dans le cas des particules. En effet, étant donné que la chaîne d'étalonnage nationale ne concerne que les polluants atmosphériques gazeux (SO₂, NO, NO₂, CO et O₃), une mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs PM₁₀ et PM_{2,5} sur site est assurée dans l'attente de l'intégration de ces polluants dans la chaîne. Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalon pour les analyseurs automatiques de particules (microbalances à variation de fréquence et jauges radiométriques) permettant aux AASQA de vérifier l'étalonnage, la linéarité et le débit de prélèvement de leurs appareils directement en station de mesure. Pour l'année 2010, 15 mises à disposition ont été effectuées.

Le respect de la consigne pour le débit de prélèvement est globalement constaté pour 51 appareils vérifiés dont 6 FDMS (soit environ 10 % du parc d'analyseurs automatiques actuellement en station de mesure) et les essais montrent un comportement correct de l'ensemble des appareils contrôlés.

Concernant le contrôle de la constante d'étalonnage de la microbalance, la moyenne de la valeur absolue de l'écart observée en AASQA varie entre 0,34 et 1,22% (soit pour l'ensemble des AASQA contrôlées une moyenne $\pm$ écart-type de $0,9 \pm 0,32\%$). L'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre 0,04 et +3,26 % pour 56 appareils contrôlés dont 11 FDMS (soit environ 12% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Le contrôle de la linéarité montre l'excellent comportement des appareils sur ce paramètre sachant que 52 appareils (dont 6 FDMS) ont été contrôlés soit environ 11% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure.

Concernant les jauges radiométriques MP101M de marque Environnement SA, un contrôle de cale étalon d'AASQA (vérification par le LCSQA-EMD des valeurs de cales étalon fournies par le constructeur) ainsi qu'une mise à disposition de cales étalon permettant le contrôle sur site de l'étalonnage de jauges ainsi que leur linéarité ont été assurés.

Comme pour la microbalance, le contrôle de la linéarité montre l'excellent comportement des jauges sur ce paramètre sachant que 6 appareils ont été contrôlés soit environ 9% du parc de jauges actuellement en station de mesure.

Enfin un bilan de la « chaîne de contrôle pour la mesure des particules » mise en place par le LCSQA-EMD a été effectué aux Journées Techniques des AASQA les 12 au 14 octobre 2010 à Orléans dans le cadre de l'atelier sur la thématique « Chaîne nationale d'étalonnage : bilan & perspectives ». Cet outil simple à mettre en œuvre est globalement apprécié par les usagers.

Le comportement de cette « chaîne de contrôle pour la mesure des particules » mise en place par le LCSQA-EMD peut être qualifié de satisfaisant. Les résultats obtenus pour les microbalances TEOM (concernant les paramètres débit de prélèvement, étalonnage et linéarité) et pour les radiomètres bêta MP101M (concernant le contrôle de moyens d'étalonnage) sont des éléments probants de l'Assurance Qualité / Contrôle Qualité (QA/QC) appliquée aux analyseurs automatiques de particules en suspension et sont des sources d'information nécessaires dans le cadre du calcul de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil. Le maintien et l'extension du programme QA/QC pour les analyseurs automatiques de particules rentrent dans les missions pérennes du LCSQA.

Suite du rapport page suivante

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.....	1
2. OBJECTIFS.....	3
3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2010	4
3.1. TYPE ET NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2010	4
3.2. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2011	9
3.3. ORGANISATION D'UNE VISTE DES AASQA D'OUTRE-MER DANS LES LABORATOIRES DU LCSQA LES 15, 18 ET 19 OCTOBRE 2010	10
4. SYNTHESE DES PROBLEMES RENCONTRES EN 2010.....	12
4.1. PROBLEMES RENCONTRES SUR LES MATERIELS DU LCSQA-LNE	12
4.2. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DU TRANSPORT DES MATERIELS	19
4.3. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DES RACCORDEMENTS	20
5. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES	22
5.1. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	22
5.2. OBJECTIF	22
5.3. MISE EN PLACE DU LOGICIEL D'ETALONNAGE DES MELANGES GAZEUX DE SO ₂	23
5.4. CONCLUSION.....	29
6. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EN 2010.....	30
6.1. INTRODUCTION	30
6.2. MOYENS MIS EN OEUVRE	30
6.3. RESULTATS.....	32
6.4. CONCLUSION.....	43
7. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010	44

1. INTRODUCTION

Le rôle du LCSQA-LNE est d'assurer la cohérence des mesures de qualité de l'air sur le long terme, en maintenant des chaînes nationales d'étalonnage pour les principaux polluants atmosphériques gazeux.

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

- 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 Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA),
- 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.

Cette **chaîne nationale d'étalonnage** est constituée de **3 niveaux** : le **LCSQA-LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3 (cf. figure ci-après).

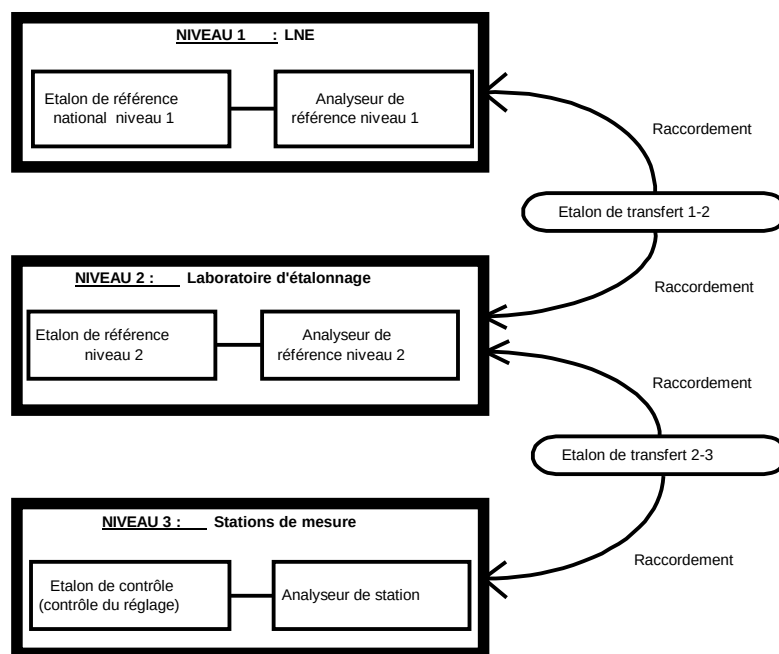


Figure 1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

Dans ce contexte, 7 zones géographiques ont été créées et couvrent actuellement l'ensemble du territoire français.

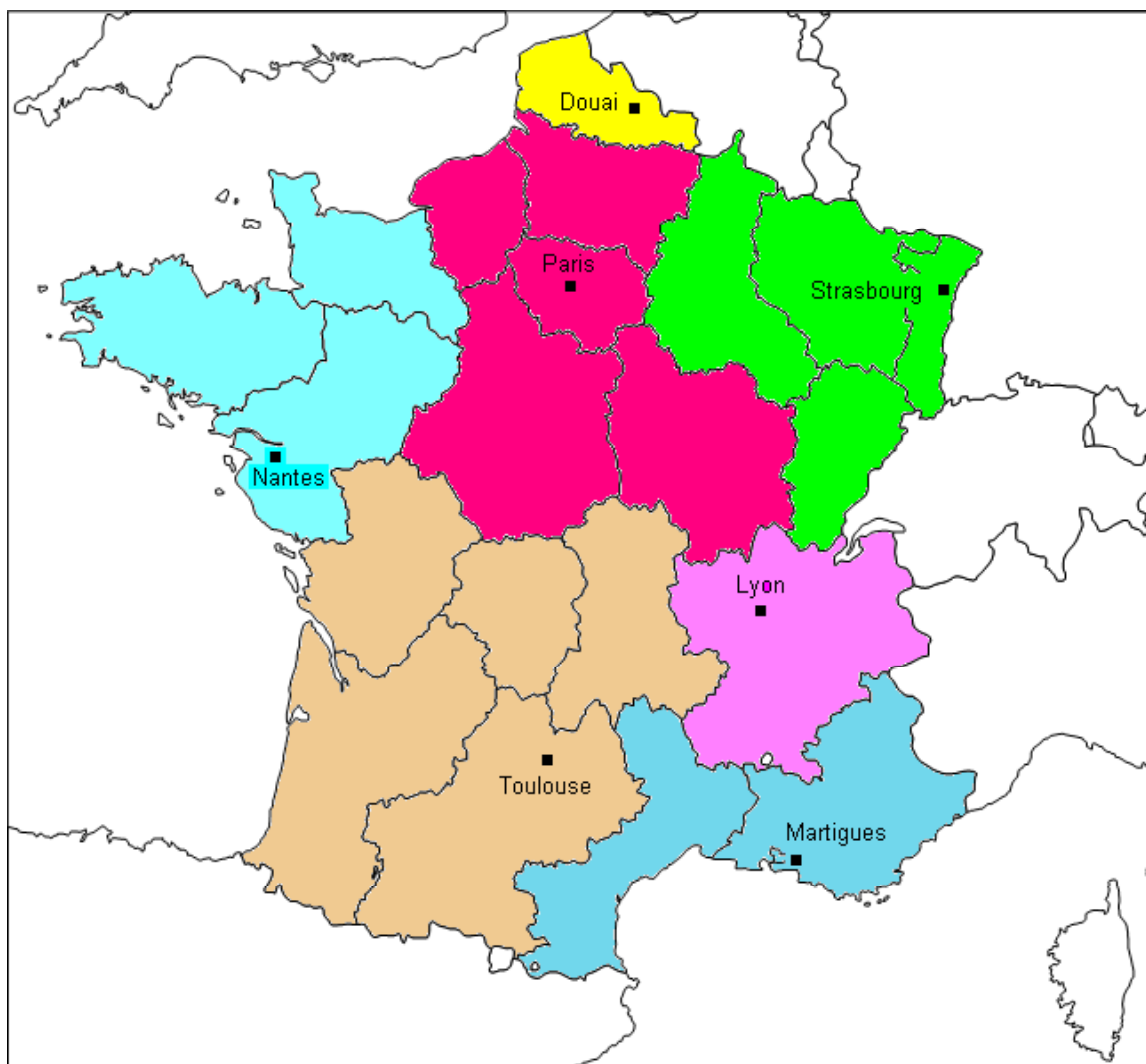


Figure 2 : Représentation des 7 zones géographiques mises en place pour couvrir l'ensemble du territoire français

Ces chaînes nationales d'étalonnage concernent le dioxyde de soufre (SO_2), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O_3) et le monoxyde de carbone (CO).

Dans ce cadre, les étalons de transfert 1-2 de chaque laboratoire d'étalonnage (Niveau 2) sont raccordés par le LCSQA-LNE tous les 3 mois.

De plus, des raccordements sont également effectués pour d'autres polluants (BTX , NO_2 , air zéro) et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA-INERIS, LCSQA-EMD, AASQA).

Concernant les particules, dans l'attente de l'intégration du polluant PM₁₀ dans la chaîne, une mise à disposition directe à chaque AASQA volontaire de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée.

Les objectifs de la mise à disposition par le LCSQA-EMD de moyens d'intercomparaison de mesure de particules en suspension dans l'air ambiant sont les suivants :

- ü Fournir aux AASQA un moyen de contrôle raccordé à une chaîne d'étalonnage, leur permettant de vérifier, si possible directement sur le site, la constante d'étalonnage de leurs microbalances à variation de fréquence,
- ü Vérifier la conformité du débit d'aspiration de l'appareil par le biais d'une procédure commune et, donc, de permettre une intercomparaison de l'ensemble des résultats de mesures au niveau national (les éventuels problèmes liés aux caractéristiques des sites de prélèvements ne sont pas pris en compte dans cette étude),
- ü Tester la linéarité de la microbalance dans les conditions les plus réalistes possibles, à savoir dans une gamme de masses correspondant à l'empoussièrement usuel observé sur un site de mesure.

2. OBJECTIFS

Les objectifs de ce rapport sont :

- ü De faire le point sur les raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INNERIS et LCSQA-EMD), tous polluants gazeux confondus (NO/NO_x, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2010 ;
- ü De réaliser une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2010 par le LCSQA-LNE lors des raccordements ;
- ü D'exposer les différentes phases de l'automatisation des étalonnages, cette automatisation ayant pour objectif de s'affranchir de certaines étapes des procédures actuellement mises en oeuvre pouvant être à l'origine de sources d'erreurs ;
- ü De faire le point sur les mises à disposition aux AASQA de cales étalons effectués par le LCSQA-EMD en 2010.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2010 est fourni en annexe 1.

Suite du rapport page suivante

3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUE EN 2010

3.1. TYPE ET NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2010

3.1.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2

Le tableau 1 ci-après fait le bilan des matériels que le LCSQA-LNE a raccordés en 2010 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO₂, NO/NO_x, NO₂ et O₃.

Nom du niveau 2	Matériel à étalonner				
	Nombre de bouteilles de NO	Nombre de bouteilles de CO	Nombre de bouteilles de SO ₂	Nombre de bouteilles de NO ₂	Nombre de générateurs d'ozone
Laboratoire d'étalonnage d'APL	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage de COPARLY	1 (à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage du LCSQA-EMD	2 (à 200 et à 400 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	2 (à 100 et à 200 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	2 (à 9 et à 15 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	1

Tableau 1 : Bilan des matériels des niveaux 2 étalonnés par le LCSQA-LNE en 2010

Ce tableau fait état d'un total de 44 matériels à étalonner pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2).

Comme ces matériels sont étalonnés tous les 3 mois, **180 étalonnages effectués par le LCSQA-LNE ont été recensés pour l'ensemble de ces matériels en 2010.**

Ces étalonnages sont planifiés sur l'année, après accord des 7 laboratoires d'étalonnage (cf. figure 3).

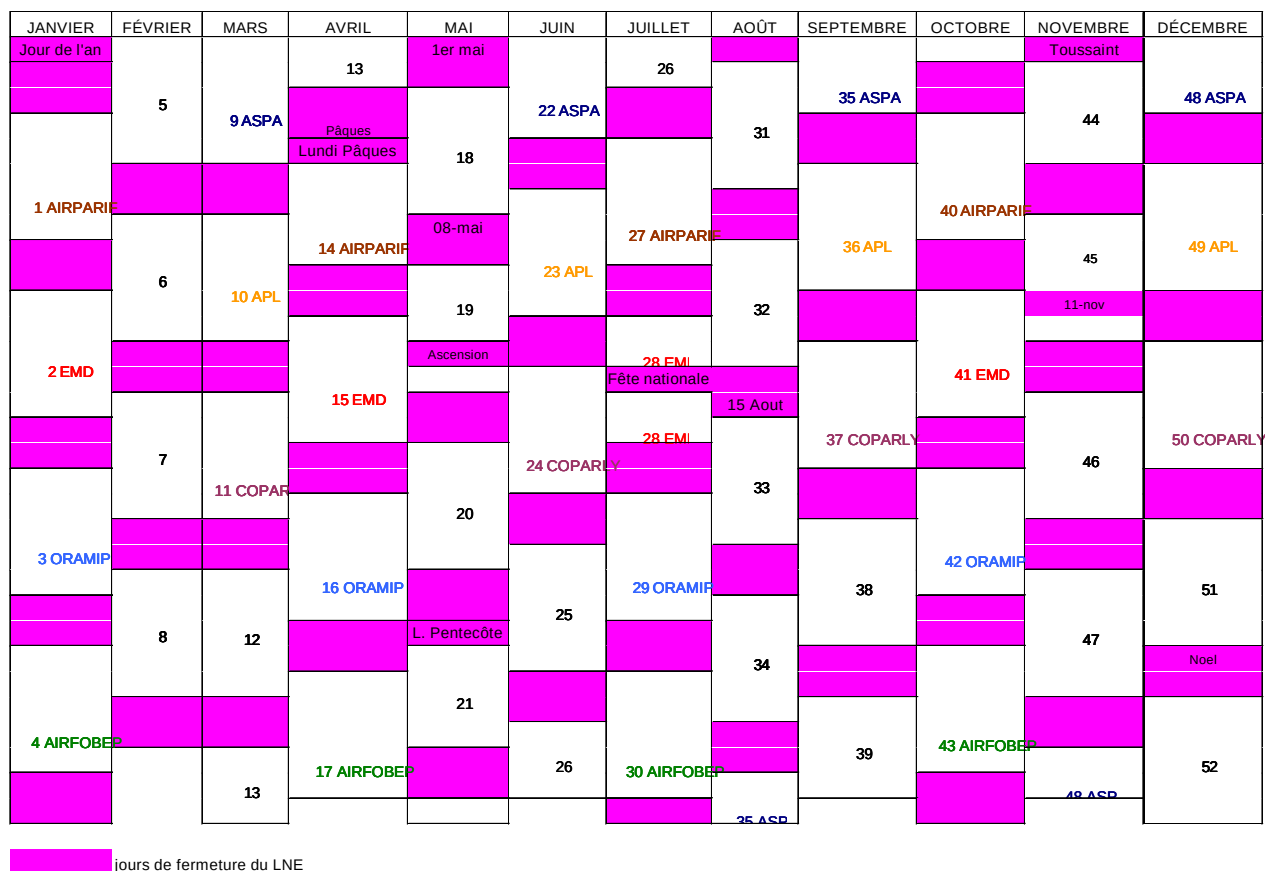


Figure 3 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2010

3.1.2. Bilan des raccordements BTX réalisés en 2010

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

Le tableau 2 ci-après fait un bilan des AASQA s'adressant directement au LCSQA-LNE et du nombre de raccordements BTX effectués par le LCSQA-LNE pour l'ensemble des AASQA en 2010.

Nom de l'AASQA	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
AIRPARIF	Bouteille de BTX basse concentration	9
ATMO PC	Bouteille de BTX basse concentration	2
ORAMIP	Bouteille de BTX basse concentration	4
ATMO PICARDIE	Bouteille de BTX basse concentration	1
APL	Bouteille de BTX basse concentration	1
ATMO NPDC	Bouteille de BTX basse concentration	1
ASPA	Bouteille de BTX basse concentration	3
COPARLY	Bouteille de BTX basse concentration	5
AIR LR	Bouteille de BTX basse concentration	2
AIR APS	Bouteille de BTX basse concentration	2
AIRLOR	Bouteille de BTX basse concentration	1
ATMO Drôme Ardèche	Bouteille de BTX basse concentration	1
ATMO Lorraine Nord	Bouteille de BTX basse concentration	2
AIRFOBEP	Bouteille de BTX basse concentration	1
AIRAQ	Bouteille de BTX basse concentration	1
LCSQA-EMD	Bouteille de BTX basse concentration	2

Tableau 2 : Bilan des raccordements BTX effectués par le LCSQA-LNE en 2010 pour l'ensemble des AASQA

Le tableau 2 montre qu'en 2010 :

- ü 15 AASQA ainsi que le LCSQA-EMD se sont adressés au LCSQA-LNE pour le raccordement de leurs bouteilles de BTX ;
- ü **38 étalonnages BTX ont été réalisés en 2010 par le LCSQA-LNE** pour l'ensemble des AASQA et le LCSQA-EMD.

En 2010, le laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF a mis en place des moyens analytiques et développé des procédures pour pouvoir réaliser les étalonnages des mélanges gazeux de BTX de leur AASQA mais également de ceux des AASQA raccordés à AIRPARIF pour les autres polluants. De plus, depuis 2010, ils sont également accrédités pour ce type d'étalonnage.

Il est à noter qu'AIRPARIF raccorde l'ensemble des mélanges gazeux de BTX de la zone "Bassin Parisien" : ceci représente 40 à 50 étalonnages par an.

3.1.3. Raccordements réalisés pour le LCSQA-INERIS

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

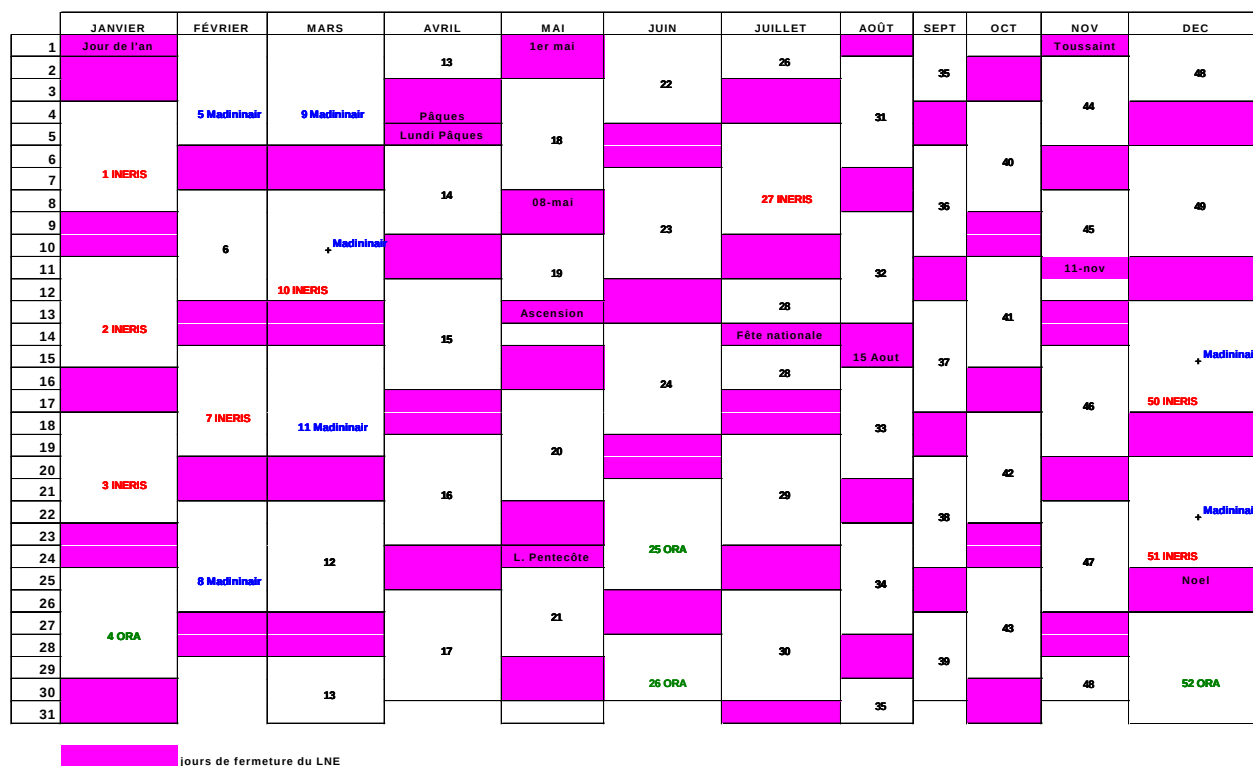


Figure 4 : Planning des raccordements effectués en 2010 pour le LCSQA-INERIS

Le tableau 3 fait état des raccordements effectués pour le LCSQA-INERIS en 2010.

Matériel testé	Concentration	Nombre de raccordements effectués
Bouteille de NO	80 nmol/mol	2
Bouteille de NO	200 nmol/mol	2
Bouteille de NO	800 nmol/mol	3
Bouteille de SO ₂	120 nmol/mol	2
Bouteille de SO ₂	60 nmol/mol	4
Bouteille de SO ₂	200 nmol/mol	6
Bouteille de CO	9 µmol/mol	2
Bouteille de CO	15 µmol/mol	5
Bouteille de NO ₂	200 nmol/mol	3
Générateur d'ozone	De 0 à 400 nmol/mol	7

Tableau 3 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour le LCSQA-INERIS en 2010

Le tableau 3 montre que le LCSQA-LNE a réalisé **36 raccordements pour le LCSQA-INERIS en 2010**.

3.1.4. Raccordements des AASQA d'outre-mer

Le planning des raccordements effectués pour l'ORA et MADININAIR est représenté sur la figure 4.

3.1.4.1. Raccordement du réseau de mesure ORA

Le LCSQA-LNE a raccordé :

- ü un générateur d'ozone en janvier 2010,
- ü 3 mélanges gazeux basse concentration en bouteille de NO (200 nmol/mol), CO (9 µmol/mol) et SO₂ (100 nmol/mol), ainsi que de l'air zéro en bouteille en juin 2010,
- ü un mélange gazeux basse concentration en bouteille de CO (9 µmol/mol) en décembre 2010.

3.1.4.2. Raccordement du réseau de mesure MADININAIR

Le tableau 4 fait état des raccordements effectués pour le réseau de mesure Madininair en 2010.

Matériel testé	Composé	Nombre de raccordements effectués
Diluteur 4731 (TEI)	NO	5 (100, 200, 300, 500 et 800 nmol/mol)
	SO ₂	3 (100, 200 et 300 nmol/mol)
	CO	4 (2, 4, 5 et 10 µmol/mol)
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400 nmol/mol	1
Diluteur 2657 (TEI)	SO ₂	3 (100, 200 et 300 nmol/mol)
	CO	3 (2, 5 et 8 µmol/mol)

Tableau 4 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour MADININAIR en 2010

En conclusion, pour 2010, le LCSQA-LNE a réalisé **19 raccordements pour le réseau de mesure MADININAIR.**

3.1.5. Autres raccordements : Raccordements « Air zéro »

Jusqu'en 2008, les raccordements « Air zéro » avaient été maintenus pour le laboratoire d'étalonnage d'Airparif.

En 2009, le laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP a également souhaité des raccordements « Air zéro ».

En 2010, **6 raccordements « Air zéro »** (bouteille d'air synthétique) ont été réalisés pour **le laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF, d'ORAMIP et pour l'ORA.**

Suite du rapport page suivante

3.1.6. Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2010 par le LCSQA-LNE

	Nombre				
	2006	2007	2008	2009	2010
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146	180	180	180	180
Raccordements BTX	38	42	37	40	38
Raccordements LCSQA- INERIS	12	21	18	20	36
Raccordements ORA	0	8	6	6	5
Raccordements MADININAIR	16	24	13	25	19
Raccordements « Air zéro » (AIRPARIF, ORAMIP, ORA)	4	4	4	7	6
Somme totale des raccordements	216	279	258	278	284

Tableau 5 : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LCSQA-LNE de 2006 à 2010

L'écart entre le nombre de raccordements Niveau 1/ Niveaux 2 de 2006 et de 2007 provient du fait que le nombre de raccordements de 2006 n'intégrait pas les raccordements effectués pour le composé NO₂.

Le tableau 5 montre que globalement le LCSQA-LNE a effectué **285 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants confondus (NO/NOx, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2010.**

3.2. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2011

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2011 a été transmis aux 7 laboratoires d'étalonnage en septembre 2010 par courrier électronique et par courrier.

Le planning ci-après ayant été accepté par l'ensemble des niveaux 2, il sera donc appliqué en 2011.

Suite du rapport page suivante

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

 jours de fermeture du LNE

Figure 5 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2011

Ce planning indique la périodicité des raccordements des étalons de transfert 1-2 qui seront effectués pour l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage en 2010.

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

3.3. ORGANISATION D'UNE VISTE DES AASQA D'OUTRE-MER DANS LES LABORATOIRES DU LCSQA LES 15, 18 ET 19 OCTOBRE 2010

Les AASQA d'outre-mer (ORA, ORA Guyane, MADININAIR, GWADAIR et SCAL'AIR) ont été reçus par le LCSQA en octobre 2010 :

- ü Le 15 octobre 2010 au LCSQA-LNE ;
- ü Le 18 octobre 2010 au LCSQA-EMD ;
- ü Le 19 octobre 2010 au LCSQA-INERIS.

Les participants à la réunion du 15 octobre 2010 au LCSQA-LNE sont donnés ci-après :

- ü Stéphane Gandar, Carole Boulanger et Olivier Noteuil de MADININAIR,
- ü Emmanuel Duriez de l'ORA,
- ü Rodney Pansa d'ORA Guyane,
- ü Jean-Marie Merlo de GWADAIR,
- ü Laure Lacheretz et Alexandre Tchinn de SCAL'AIR.

Au cours de la réunion du 15 octobre 2010 au LCSQA-LNE, plusieurs présentations ont été faites par le LCSQA-LNE :

- ü Description du système d'assurance qualité qui est mis en œuvre dans le domaine de la qualité de l'air (point sur les chaînes d'étalonnage, sur les estimations des incertitudes, sur les comparaisons organisées par le LCSQA...) ;
- ü Point sur l'étude portant sur l'analyse des impuretés dans les gaz de zéro;
- ü Point sur l'étude portant sur le développement d'un dispositif d'étalonnage des appareils mesurant les concentrations massiques de particules.

Des points divers ont également été abordés au cours de la réunion.

Concernant la chaîne d'étalonnage, les raccordements de l'ORA et de MADININAIR par le LNE se déroulent correctement. Par contre, la mise en place de la chaîne d'étalonnage en elle-même et notamment les raccordements pratiques des étalons de transfert des niveaux 3 par MADININAIR peuvent soulever certains problèmes. Les points bloquants relevés sont les suivants :

- ü Le transport des étalons de transfert de la Guyane et de la Guadeloupe vers la Martinique peut s'avérer relativement long ; différentes solutions sont en cours de réflexion : par exemple, GWADAIR envisage de transporter eux-mêmes les appareils chez MADININAIR pour les raccordements,
- ü Le matériel peut être endommagé lors du transport ; MADININAIR, ORA de Guyane et GWADAIR réfléchissent à une procédure pour pouvoir gérer les pannes (MADININAIR peut-il réparer les appareils ? Doit-il les renvoyer aux 2 autres réseaux ou aux fabricants ?...) ; MADININAIR indique être en mesure de réparer ces appareils, car ils ont suivi plusieurs formations et acquis une bonne expérience technique au cours de ces dernières années.

Par ailleurs, GWADAIR souhaiterait que des mélanges gazeux basse concentration soient également étalonnés par MADININAIR pour pouvoir croiser les mesures. Un bilan sera ensuite fait au bout d'une période à définir pour évaluer l'utilité de continuer à faire ces raccordements. MADININAIR indique être en accord avec cette demande.

Le réseau SCAL'AIR a indiqué avoir été financé à hauteur de 33% par l'ADEME pendant 3 ans. Mais, à présent, l'ADEME souhaite arrêter ses financements. Toutefois, SCAL'AIR pourrait continuer à recevoir des financements français via des contrats de développement avec l'INERIS.

Pour assurer la traçabilité de ses mesures, SCAL'AIR souhaiterait faire raccorder ses étalons à l'ORA dans le cadre d'une convention déjà signée par les deux organismes et s'inscrivant dans une collaboration interrégionale. Un premier raccordement est prévu avant la fin de l'année pour la chaîne ozone. Il est à noter que les nouveaux matériels acquis par SCAL'AIR sont d'abord vérifiés par l'ASPA avant d'être utilisés par SCAL'AIR.

Concernant le fonctionnement des niveaux 2, le LCSQA-LNE rappelle qu'ils étaient financés à 100% lors de leur création et que la subvention est passée à 30% au bout de 3 ans. MADININAIR et l'ORA se renseigneront sur le financement qui pourrait leur être accordé en tant que niveau 2. Toutefois, MADININAIR gère déjà cette demande spécifique dans le cadre des demandes d'investissement et a fait parvenir à GWADAIR et ORA Guyane une convention ainsi qu'une prévision budgétaire 2010 et 2011 : MADININAIR est en attente des réponses des 2 réseaux.

De plus, le LCSQA-LNE indique qu'il faudrait que MADININAIR et l'ORA s'engagent dans une démarche d'assurance qualité formalisée (écriture des procédures, estimation des incertitudes...) pour pouvoir être accrédités COFRAC comme l'ensemble des niveaux 2 de métropole. Il est noté que ce point n'est pas bloquant pour le démarrage des chaînes d'étalonnage dans les AASQA d'outre-mer, mais il devra être traité prioritairement assez rapidement. MADININAIR et l'ORA participent, dans le but d'atteindre cet objectif, au Club Qualité mis en place par les AASQA.

Une visite des laboratoires LCSQA-LNE a été ensuite effectuée au cours de laquelle des questions techniques notamment sur la mise en œuvre des gaz et l'étalonnage des matériels ont été abordées.

4. SYNTHÈSE DES PROBLÈMES RENCONTRES EN 2010

4.1. PROBLÈMES RENCONTRES SUR LES MATÉRIELS DU LCSQA-LNE

4.1.1. Dysfonctionnements des balances à suspension électromagnétique

Deux balances à suspension électromagnétique (METTLER et SARTORIUS) sont utilisées pour peser en continu des tubes à perméation de dioxyde d'azote (NO_2) afin de réaliser l'étalonnage des mélanges gazeux de NO_2 dans l'air des AASQA.

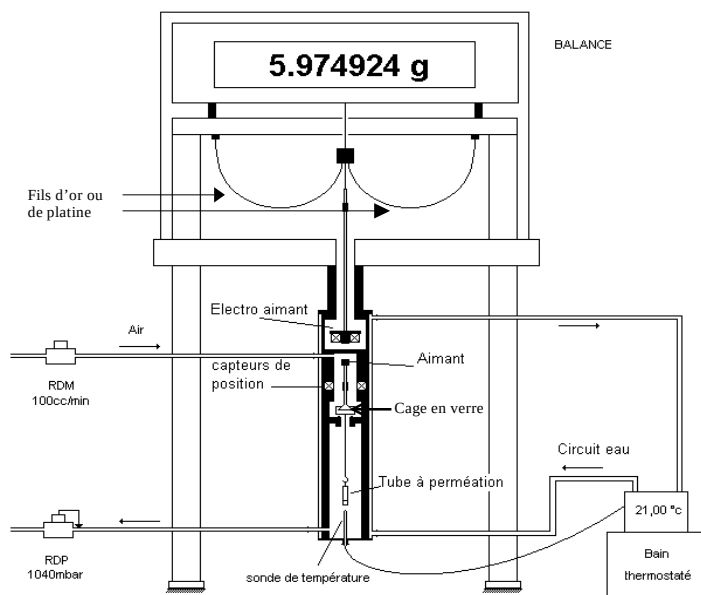


Figure 6 : Schéma descriptif d'une balance à suspension électromagnétique

4.1.1.1. Problèmes survenus avec la balance METTLER

En janvier 2010, la balance à suspension METTLER est tombée en panne. Le dysfonctionnement provenait d'un des fils d'or qui était cassé. Ce fil d'or a été rapidement remplacé et la balance a de nouveau pu fonctionner.

Cependant, à cause de ce dysfonctionnement, le taux de perméation du tube NO₂ utilisé pour les étalonnages ne pouvait plus être déterminé. La continuité des étalonnages a été assurée en utilisant un tube NO₂ pesé avec l'autre balance à suspension électromagnétique du laboratoire (SARTORIUS).

4.1.1.2. Problèmes survenus avec la balance SARTORIUS

En juin 2010, le bain thermostaté associé à la balance à suspension électromagnétique SARTORIUS est tombé en panne. La régulation en température (21°C) dans la zone où est suspendu le tube à perméation s'est avérée défectueuse. Un nouveau cryostat à circulation de marque JULABO a été commandé et mis en service en septembre 2010.

Pendant cette période, les étalonnages des bouteilles NO₂ ont été réalisés en utilisant le tube à perméation pesé au moyen de la balance à suspension électromagnétique MEETLER.

4.1.2. Dysfonctionnement de l'analyseur 42C (TEI)

Fin août 2010, l'analyseur 42C de NO/NO_x (ANA 0048) utilisé pour les étalonnages des mélanges gazeux de NO dans l'azote des AASQA est tombé en panne. La concentration lue sur l'afficheur était aberrante. Par conséquent, l'analyseur a été envoyé en réparation : le photomultiplicateur et son embase ont dû être remplacés.

Pendant la réparation, les étalonnages ont été effectués au moyen d'un analyseur identique (ANA 0073).

4.1.3. Dysfonctionnement de l'analyseur 43C (TEI)

En juin 2010, une fuite a été découverte au niveau de la membrane de la pompe de l'analyseur 43C (ANA 0064). Cette membrane a donc été remplacée. Cependant, les mélanges gazeux en bouteille de l'ASPA et d'Air Pays de la Loire avaient été étalonnés avant la découverte de la fuite. Ces mélanges gazeux ont donc été rappelés par le LNE pour effectuer un nouvel étalonnage : les résultats ont montré que les concentrations mesurées avant le changement de la membrane n'étaient pas correctes.

	Etalonnage avant réparation	Etalonnage après réparation
Mélange gazeux de SO ₂ de l'ASPA	101,5 ± 1,3 nmol/mol	104,4 ± 1,3 nmol/mol
Mélange gazeux de SO ₂ d'APL	103,5 ± 1,5 nmol/mol	107,1 ± 1,4 nmol/mol

Tableau 6 : Résultats des étalonnages SO₂ de l'ASPA et d'APL

Les résultats montrent que la fuite générait une erreur d'environ 3 nmol/mol sur la concentration de SO₂ analysée.

D'autres étalonnages en SO₂ avaient été réalisés à la même période dans le cadre des comparaisons nationales organisées pour les AASQA de niveau 3 (cf. rapport "Contrôle qualité de la chaîne" de novembre 2010). Il n'a donc pas été tenu compte des résultats de ces étalonnages lors du calcul des écarts entre les résultats du LCSQA-LNE et ceux des AASQA.

4.1.4. Dysfonctionnement du débitmètre MOLBOX référencé MOL 018

Fin janvier 2010, l'affichage des débits mesurés par le système Molbloc/Molbox référencé MOL 018 sur la ligne « gaz de référence » utilisé pour les étalonnages des mélanges gazeux de CO dans l'air des AASQA s'est avéré aberrant.

Une recherche a permis de mettre en évidence un défaut des mesures de température effectuées par le système. Les températures sont mesurées au moyen de deux capteurs PT100 installés dans l'élément de mesure Molbloc connecté à l'électronique Molbox. Les capteurs PT100 fonctionnant correctement, le problème ne pouvait provenir que de l'électronique Molbox qui a été envoyée en réparation.

Le fabricant a procédé au changement de plusieurs composants et l'électronique Molbox a été remise en service.

Pendant la réparation, une autre électronique Molbox a été associée à l'élément de mesure Molbloc après avoir été préalablement étalonnée par le service "Débitmétrie gazeuse" du LNE.

4.1.5. Dysfonctionnement du photomètre SRP24 (NIST)

Des comparaisons entre les deux photomètres SRP24 et SRP40 (NIST) utilisés pour les raccordements en ozone des AASQA sont effectuées régulièrement.

En août 2010, les fréquences mesurées par les deux détecteurs du photomètre SRP24 (NIST) avaient fortement chuté (33000 au lieu de 92000 pour le détecteur 1). Une explication a donc été recherchée.

Le principe de la mesure est basé sur l'absorption de la lumière par l'ozone dans le domaine de l'ultraviolet. La mesure d'atténuation de la lumière provoquée par l'ozone est effectuée alternativement dans une cellule contenant l'échantillon à analyser et une cellule exempte d'ozone. Cette mesure est effectuée à la longueur d'onde où le spectre d'absorption de l'ozone est maximum, à savoir la raie d'émission du mercure (253,7 nm). Le schéma du module photométrique est donné ci-après.

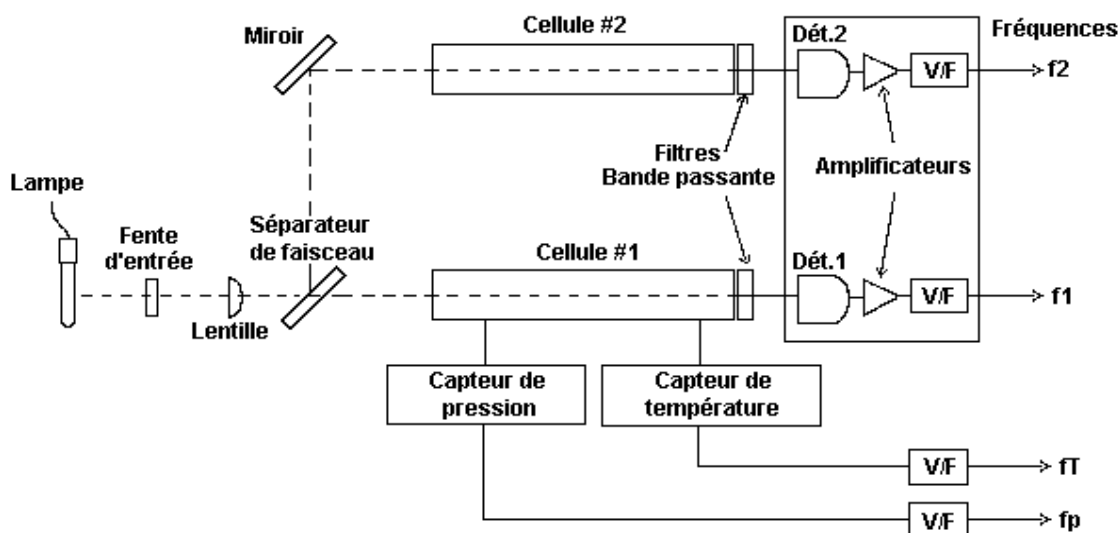


Figure 7 : Schéma descriptif du module photométrique du SRP 24 (NIST)

L'émission UV s'effectue au moyen d'une lampe à vapeurs de mercure thermostatée.

L'intensité des fréquences émises dépend de :

- ü La lampe elle-même ;
- ü La position de la lampe dans la chambre (il faut parfois bouger la lampe pour obtenir la fréquence maximale émise) ;
- ü La température de la chambre (entre 55 °C et 60 °C).

Le vieillissement de la lampe UV ne pouvait expliquer une chute aussi brutale des fréquences mesurées. La lampe a tout de même été changée dans un premier temps. Lors du changement de cette lampe, il a été constaté que la température de la chambre était anormalement élevée, plus de 100 °C au lieu de 60 °C environ.

La chute des fréquences avait donc pour origine une régulation défectueuse de la température dans la chambre où est installée la lampe UV. La sonde de température PT100 utilisée pour la régulation a été remplacée. La température est redevenue normale et les fréquences ont retrouvé leurs niveaux d'origine. Le photomètre SRP24 (NIST) a été ensuite remis en service.

En décembre 2010, le même dysfonctionnement a été constaté. La température de la chambre était à nouveau supérieure à 100 °C. Après une remise sous tension, la température était de nouveau régulée correctement. Lors de cette remise sous tension, un bruit nous a permis d'identifier que le relais de puissance était resté collé. Lorsque ce relais reste collé, la chambre de la lampe est chauffée en permanence, ce qui explique la température très élevée de celle-ci. Le relais a pu être remplacé.

Malgré le fonctionnement correct de la régulation de la chambre de la lampe, les fréquences mesurées restaient bien trop faible pour une utilisation normale du photomètre SRP24.

Il est possible que l'ensemble de l'alignement optique ait été modifié. En effet, la température élevée a pu entraîner une modification des propriétés élastiques du joint en liège servant d'isolant thermique. Un démontage du bloc source, du filtre et des cellules doit être réalisé début 2011 afin de vérifier cet alignement.

Les étalonnages des générateurs d'ozone des AASQA sont effectués avec l'autre photomètre de référence (NIST SRP40).

4.1.6. Dysfonctionnement du banc à perméation BANC n° 3

Les étalons utilisés pour les raccordements en SO₂ des AASQA sont des tubes à perméation placés dans un four régulé en température à 30 °C. Les débits de perméation sont déterminés mensuellement par pesée de ces tubes.

Le 15 février 2010, il a été constaté que la régulation de température du banc à perméation n° 3 avait été involontairement arrêtée. Le tube à perméation SO₂ référencé TUB 0038 était donc à la température ambiante du laboratoire au lieu de 30 °C.

Le tableau suivant donne les débits de perméation mensuels du tube SO₂ référencé TUB 0038 déterminés par pesée.

Date de la pesée	Débit de perméation mensuel (ng/min)
30/10/2009	480,9
03/12/2009	484,2
08/01/2010	480,0
04/02/2010	481,0
12/03/2010	463,3
15/04/2010	484,6
27/05/2010	481,7
02/07/2010	483,5

Tableau 7 : Historique des débits de perméation mensuels du tube à perméation TUB 0038

L'arrêt de la régulation de température avait été suffisamment long pour que le débit du tube soit perturbé. Etant donné qu'une stabilité sur 3 mois est nécessaire pour pouvoir utiliser les tubes pour les étalonnages, le tube à perméation SO₂ référencé TUB 0038 n'a pas été utilisé entre février et juillet 2010.

Comme le LCSQA-LNE met en service simultanément 3 tubes à perméation SO₂, ceci a permis de réaliser les étalonnages malgré le problème survenu sur le banc à perméation n° 3.

4.1.7. Dysfonctionnement du logiciel d'étalonnage des mélanges gazeux

Les étalonnages des mélanges gazeux de NO, CO et SO₂ sont effectués au moyen d'un logiciel qui gère automatiquement les différentes étapes (mesure des débits, réglage des analyseurs, édition des certificats). L'instrumentation de chaque banc est connectée à un ordinateur portable spécifique.

En juillet 2010, le logiciel du banc d'étalonnage pour SO₂ ne démarrait pas correctement. Une coupure de courant avait entraîné une perte d'information au niveau du fichier CONFIG.ini. Ce fichier est utilisé pour définir les configurations des liaisons RS232 et GPIB afin de permettre le dialogue entre l'instrumentation et l'ordinateur. Plusieurs lignes avaient été effacées au moment de la coupure de courant.

Comme des sauvegardes du fichier initial avaient été réalisées, le bon fichier CONFIG.ini a pu être réinstallé sur l'ordinateur. Les étalonnages en mode automatique ont donc pu reprendre rapidement.

4.1.8. Dérive du mélange gazeux de référence gravimétrique NO/N₂ 0057

Les étalonnages des mélanges gazeux NO dans l'azote des AASQA sont réalisés au moyen de mélanges gazeux de référence à 10 µmol/mol fabriqués au LNE par gravimétrie. En raison du risque d'évolution de leur concentration dans le temps, les mélanges gazeux de référence gravimétriques de NO dans l'azote du LNE sont régulièrement vérifiés par comparaison avec un mélange gazeux du NPL tous les 4 mois au moyen d'un analyseur basé sur la chimiluminescence.

Lors des vérifications du mélange gazeux, une évolution douteuse des concentrations a été constatée.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant.

Date d'analyse	Concentration en NO (nmol/mol)	Lecture en NO ₂ (nmol/mol)	Concentration en NO _x (nmol/mol)
17/12/2009	10,560 ± 0,085	20	10,580 ± 0,086
22/04/2010	10,540 ± 0,085	60	10,600 ± 0,086
24/08/2010	10,530 ± 0,085	60	10,590 ± 0,086
12/10/2010	10,600 ± 0,086	70	10,670 ± 0,086

Tableau 8 : Résultats des analyses du mélange gazeux NO/N₂ 0057 de concentration gravimétrique 10,584 ± 0,022 µmol/mol

Au vu des incertitudes, le mélange gazeux pouvait être déclaré conforme. Néanmoins, la présence de 70 nmol/mol de NO₂ et l'augmentation des concentrations en NO et NO_x en octobre étaient anormales.

Une analyse complémentaire au moyen du QC laser, de limite de détection inférieure à 1 nmol/mol, a été réalisée afin de confirmer la présence de NO₂ et de détecter d'éventuelles impuretés.

Les résultats confirmaient la présence de 75 nmol/mol de NO₂ et de 6 nmol/mol de N₂O. La présence de protoxyde d'azote expliquait probablement l'augmentation des lectures de NO et NO_x sur l'analyseur par chimiluminescence observée en octobre. En effet, ce composé est un interférent important pour cet appareil.

Au vu des concentrations de NO₂ et de N₂O jugées trop élevées, le mélange gazeux NO/N₂ 0057 a donc été reformé.

Les conséquences pour les AASQA sont limitées, car le mélange gazeux est fortement dilué lors de la réalisation des étalonnages.

4.1.9. Problèmes rencontrés sur les mélanges gazeux de CO dans l'air du commerce utilisés pour les comparaisons nationales

L'organisation des comparaisons nationales implique l'utilisation de mélanges de gaz achetés à différents fabricants qui circulent entre le LNE et les AASQA.

En janvier 2010, le LNE a reçu six mélanges gazeux de CO dans l'air à 9 µmol/mol. Lors de la mise en service de ces bouteilles en mai 2010, les concentrations en CO ont été déterminées pour la première fois.

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus.

N° bouteille	Concentration LNE (µmol/mol)	Concentration fabricant (µmol/mol)
733095	3,96	8,10 ± 0,18
2734061	5,99	9,19 ± 0,18
570523	2,30	8,81 ± 0,18
2543146	8,43	9,54 ± 0,19
2144018	9,20	9,45 ± 0,19
980910	5,70	8,87 ± 0,18

Tableau 9 : Résultats des premières analyses de 6 nouveaux mélanges gazeux de CO dans l'air en bouteille

Pour chaque mélange gazeux en bouteille, la concentration réelle est très inférieure à celle annoncée par le fabricant. Ces mélanges gazeux étaient donc inutilisables pour les comparaisons nationales.

Il s'est avéré que le fabricant avait utilisé des bouteilles « acier » au lieu de bouteilles « Aluminium » pour la fabrication des mélanges gazeux de CO dans l'air. Or, dans des bouteilles en acier, le CO « réagit » et sa concentration diminue.

Le fabricant a reconnu son erreur et a remplacé les 6 bouteilles.

4.1.10. Problèmes rencontrés sur une livraison de tubes à perméation

Les tubes à perméation utilisés pour les raccordements en NO₂ sont pesés au moyen de deux balances à suspension électromagnétique de portée 20 g. Le système de suspension pesant 7 g, la masse des tubes ne doit pas excéder 13 g.

Cependant, deux tubes livrés par notre fournisseur en octobre 2011 pesait 19 g. Ces tubes ne pouvaient donc pas être utilisés avec les balances à suspension électromagnétique.

Le fabricant a accepté de nous renvoyer rapidement des tubes à perméation de masses inférieures à 13 g. Le délai supplémentaire n'a pas affecté les étalonnages, car les tubes utilisés n'étaient pas en fin de vie.

4.1.11. Dysfonctionnement d'un générateur d'ozone ANSYCO

L'organisation des comparaisons nationales pour le polluant ozone implique l'utilisation de générateurs d'ozone de marque ANSYCO.

Deux générateurs ont été réceptionnés au cours de l'année 2010 afin d'être validés avant de circuler dans les AASQA lors de la comparaison sur l'ozone prévue en 2011.

Un problème de stabilité a été constaté sur l'un des deux appareils comme le démontre le graphique ci-après.

Suite du rapport page suivante

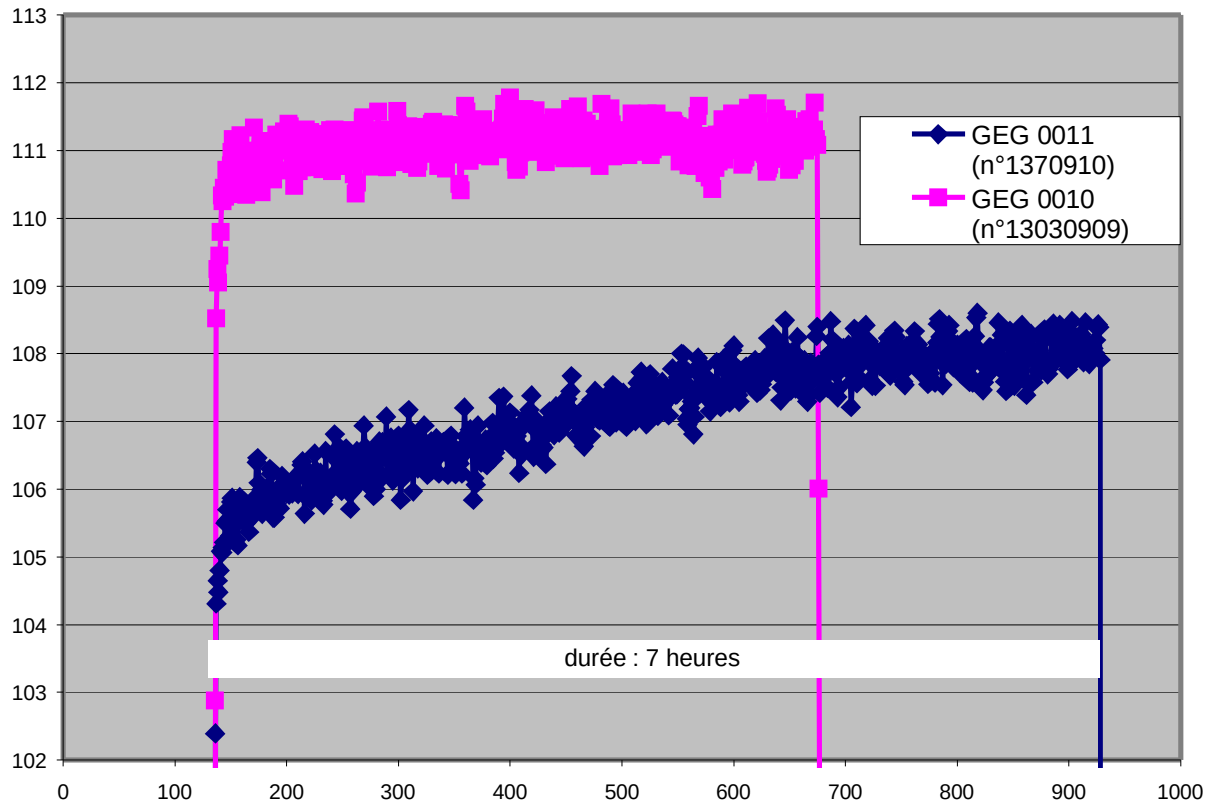


Figure 8 : Comparaison de la stabilisation de la concentration d'ozone générée par les deux nouveaux générateurs ANSYCO

Le générateur ANSYCO référencé GEG0011 présente un défaut de stabilité. Aucun palier n'est atteint même après 7 heures de fonctionnement.

Dans ces conditions, cet appareil ne pouvait pas être utilisé pour les comparaisons en ozone prévues en 2011.

Le fabricant expliquait ce dysfonctionnement par un défaut du four où est positionnée la lampe UV utilisée pour la génération d'ozone. Un nouveau four a été envoyé par le fabricant. Après installation dans l'appareil, il a été constaté que l'air balayant la lampe de génération ne circulait pas en raison d'un raccord défectueux sur le nouveau four.

Un troisième four nous a été envoyé par le fabricant. Après installation de ce troisième four, il a été constaté que la concentration maximale d'ozone pouvant être générée n'était que de 100 nmol/mol. L'utilisation du générateur avec le deuxième four défectueux avait probablement dégradé rapidement la lampe UV. Cette lampe a été alors remplacée par une lampe neuve identique.

Lors de la remise sous tension du générateur, une odeur de composant électronique détérioré s'est dégagée. La génération d'ozone de l'appareil ne fonctionnait plus.

Le générateur ANSYCO a été envoyé pour réparation au fournisseur début janvier 2011.

4.2. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DU TRANSPORT DES MATERIELS

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

- ü Un manodétenteur d'une bouteille BTX d'Air Languedoc Roussillon est arrivé endommagé.
- ü Une fermeture de caisse de transport utilisé pour les bouteilles des comparaisons a été cassée lors du retour d'une AASQA participant. Cette caisse est maintenant inutilisable.

- ü Deux emballages fournis par AIRFOBEP et MADININAIR et les documents qu'ils contenaient ont disparu des laboratoires du LCSQA-LNE pendant les étalonnages. Ces emballages ont dû être remplacés.
- ü En décembre 2010, l'ASPA-LIM a été avisé par son transporteur que le LNE avait refusé la livraison d'un générateur d'ozone. Aucune autre explication ni document n'ont été fournis par le transporteur. Le générateur d'ozone a été de nouveau expédié par l'ASPA-LIM et a été livré au LNE sans difficulté deux semaines plus tard.

4.3. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DES RACCORDEMENTS

4.3.1. Raccordement en SO₂ d'AIRFOBEP en juillet 2010

En août 2010, AIRFOBEP a demandé au LCSQA-LNE d'étalonner à nouveau son étalon de transfert 1-2 de SO₂ dans l'air.

En effet, une dérive importante de la concentration de SO₂ avait été constatée lors de l'étalonnage de juillet et AIRFOBEP souhaitait la confirmer.

Le tableau suivant présente les résultats d'étalonnage du mélange gazeux de SO₂ dans l'air d'AIRFOBEP.

Date	Concentration (nmol/mol)
27/04/2010	97,2 ± 1,3
26/07/2010	90,6 ± 1,4
19/08/2010	88,4 ± 1,5

Tableau 10 : Bilan des étalonnages du mélange gazeux de SO₂ en bouteille d'Airfobep

La chute progressive de la concentration de SO₂ du mélange gazeux en bouteille d'AIRFOBEP avait été confirmée.

Un nouveau mélange gazeux en bouteille plus stable avait été envoyé au LNE par AIRFOBEP afin d'effectuer un nouveau raccordement en SO₂.

4.3.2. Raccordement en BTX d'AIRPARIF en juillet 2010

En juillet 2010, le LCSQA-LNE a étalonné un mélange gazeux de BTX en bouteille d'AIRPARIF. Lors de cet étalonnage, une diminution de la concentration en o-xylène avait été constatée.

Au début du mois d'août 2010, AIRPARIF a utilisé ce mélange gazeux et a émis un doute sur la diminution de cette concentration.

Le LCSQA-LNE a donc de nouveau étalonné cette bouteille et a obtenu une concentration plus élevée, ce qui confirmait le doute émis par AIRPARIF.

Les résultats d'étalonnage en o-xylène de ce mélange gazeux sont donnés dans le tableau ci-après.

Suite du rapport page suivante

Date	Concentration d'o-xylène (nmol/mol)	Pression (bars)	Etalon LNE utilisé
14/11/2009	9,861 ± 0,088	120	Oxyl/N2 0024
05/01/2010	9,94 ± 0,13	95	Oxyl/N2 0024
14/04/2010	9,484 ± 0,090	55	Oxyl/N2 0024
07/07/2010	8,909 ± 0,081	30	Oxyl/N2 0024
10/08/2010	9,74 ± 0,10	15	Oxyl/N2 0027

Tableau 11 : Résultats des étalonnages en o-xylène du mélange gazeux de BTX d'AIRPARIF n°10997

Le LNE a donc cherché une explication à l'évolution des concentrations observée entre les deux étalonnages.

L'étalonnage de juillet 2010 a été réalisé au moyen du mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0024 qui était en fin de vie. Ce mélange gazeux de référence gravimétrique a été ensuite remplacé par le mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0027. La cohérence entre les deux mélanges gazeux de référence gravimétriques a été vérifiée en déterminant la concentration analytique de l'étalon Oxyl/N2 0024 en fin de vie avec l'étalon Oxyl/N2 0027 et en comparant la concentration analytique à la valeur gravimétrique (cf. tableau ci-après).

Date	Concentration Analytique (μmol/mol)	Ecart relatif (%) ($C_{\text{analytique}} - C_{\text{gravimétrique}} / C_{\text{gravimétrique}}$)	Etalon utilisé
08/07/2009	2,0263 ± 0,0077	0,46	Oxyl/N2 0015
12/08/2010	2,0588 ± 0,042	1,14	NPL D457227
12/08/2010	2,0298 ± 0,0080	-0,28	Oxyl/N2 0027

Tableau 12 : Vérification de la concentration gravimétrique (2,0356 ± 0,0043) de l'étalon Oxyl/N2 0024

L'écart obtenu de -0,28% entre l'étalon Oxyl/N2 0024 en fin de vie et l'étalon Oxyl/N2 0027 montrait que les deux mélanges gazeux de référence gravimétriques étaient cohérents entre eux au vu des incertitudes. L'étalon Oxyl/N2 0024 ne semblait donc pas avoir évolué.

Toutefois, bien que l'analyse de l'étalon Oxyl/N2 0024 n'ait pas montré de dérive, il est probable que la mise en œuvre de cet étalon soit à l'origine du résultat erroné. Une hypothèse est que le faible débit du mélange gazeux de référence gravimétrique Oxyl/N2 0024 (de l'ordre de 10 ml/min) ainsi que sa faible pression (de l'ordre de 10 bars) n'ont pas permis une purge suffisante du manodétendeur lors de l'étalonnage du 7 juillet 2010.

Depuis ce dysfonctionnement, les mélanges gazeux de référence gravimétriques ne sont plus utilisés lorsque leur pression est inférieure à 30 bars.

4.3.3. Raccordement en ozone d'ATMO Rhône Alpes

En juin 2010, l'un des deux générateurs d'ozone d'ATMO Rhône Alpes ne fonctionnait pas correctement lors de son étalonnage. Une soudure défectueuse a été identifiée sur une résistance. Le LCSQA-LNE a ressoudé ce composant et le générateur d'ozone a pu être étalonné.

En septembre 2010, un problème similaire est survenu sur le deuxième générateur d'ozone d'ATMO Rhône Alpes. Le LCSQA-LNE a encore dû ressouder le composant pour pouvoir étalonner le générateur.

5. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES

5.1. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

Une base de données de gestion des mélanges de gaz et un logiciel d'étalonnage en automatique ont été développés en 2007 et 2008 pour les composés NO/NO_x et CO afin de limiter les sources d'erreurs lors des transferts de données et d'améliorer la qualité.

Le déroulement d'un étalonnage en automatique est le suivant :

- ü Création d'un fichier Excel d'étalonnage en ouvrant un fond validé et verrouillé à partir du logiciel d'édition de rapport Editrapp;
- ü Récupération des données utiles et accès à l'historique des mélanges gazeux étalonnés à partir de la base de données de gestion des mélanges de gaz;
- ü Réalisation de l'étalonnage en automatique grâce au logiciel d'étalonnage ; le fond Excel est rempli et la base de données complétée;
- ü Edition du certificat d'étalonnage au moyen du logiciel Editrapp qui récupère les données du fichier Excel de l'étalonnage.

En 2008, un cahier des charges a été rédigé et soumis au service informatique du LNE afin que l'automatisation soit étendue aux étalonnages des mélanges gazeux de SO₂.

En mai 2009, l'équipe technique chargée de l'étalonnage des gaz et les informaticiens se sont rencontrés afin de définir les actions à mettre en place pour le développement du logiciel d'automatisation des étalonnages pour le polluant SO₂ soit :

- ü Le développement de la gestion des tubes à perméation dans la base de données de gestion des mélanges de gaz, utilisée pour les mélanges de gaz en bouteille.
- ü Le développement du logiciel de pilotage du banc d'étalonnage utilisé pour le SO₂ qui est différent de celui utilisé pour les polluants NO/NO_x et CO.
- ü Le développement d'un nouveau fond de rapport sous Editrapp et d'un fond de feuille de calcul sous Excel.

5.2. OBJECTIF

Les travaux menés en 2010 avaient pour objectif de finaliser et de valider le logiciel d'étalonnage pour les mélanges gazeux de SO₂ et de l'utiliser en routine au cours de l'année 2010.

5.3. MISE EN PLACE DU LOGICIEL D'ETALONNAGE DES MELANGES GAZEUX DE SO₂

Afin de pouvoir réaliser l'automatisation des étalonnages, un ordinateur a été dédié au polluant SO₂. Par conséquent, l'étalonnage de chaque polluant est effectué avec un ordinateur dédié.

Le logiciel a été installé en janvier 2010 sur le nouvel ordinateur.

La base de données de gestion des mélanges de gaz a été adaptée pour les étalonnages de SO₂ : il a été rajouté une gestion des tubes à perméation et le gaz SO₂ dans les éléments étalonnés.

5.3.1. Adaptation du dispositif de mesure

Afin de pouvoir réaliser les étalonnages en automatique et sachant que les étalons sont des tubes à perméation, plusieurs points devaient être pris en compte.

- ü Le balayage permanent des tubes à un débit de 100 ml/min environ;
- ü Tenir compte de ce débit dans le débit de dilution pour générer les bonnes concentrations des gaz étalons lors des étalonnages;
- ü Ajouter un régulateur de débit massique (RDM) devant le four du tube à perméation dans lequel se trouve le tube à perméation (cf. figure 9);
- ü Brancher un boîtier pour piloter les RDM (cf. figure 10);
- ü Adapter le dispositif de mesure pour que les débits des tubes à perméation puissent être vérifiés en début de chaque semaine sans avoir à démonter les raccords ou le moins possible (cf. figure 11).

Suite du rapport page suivante

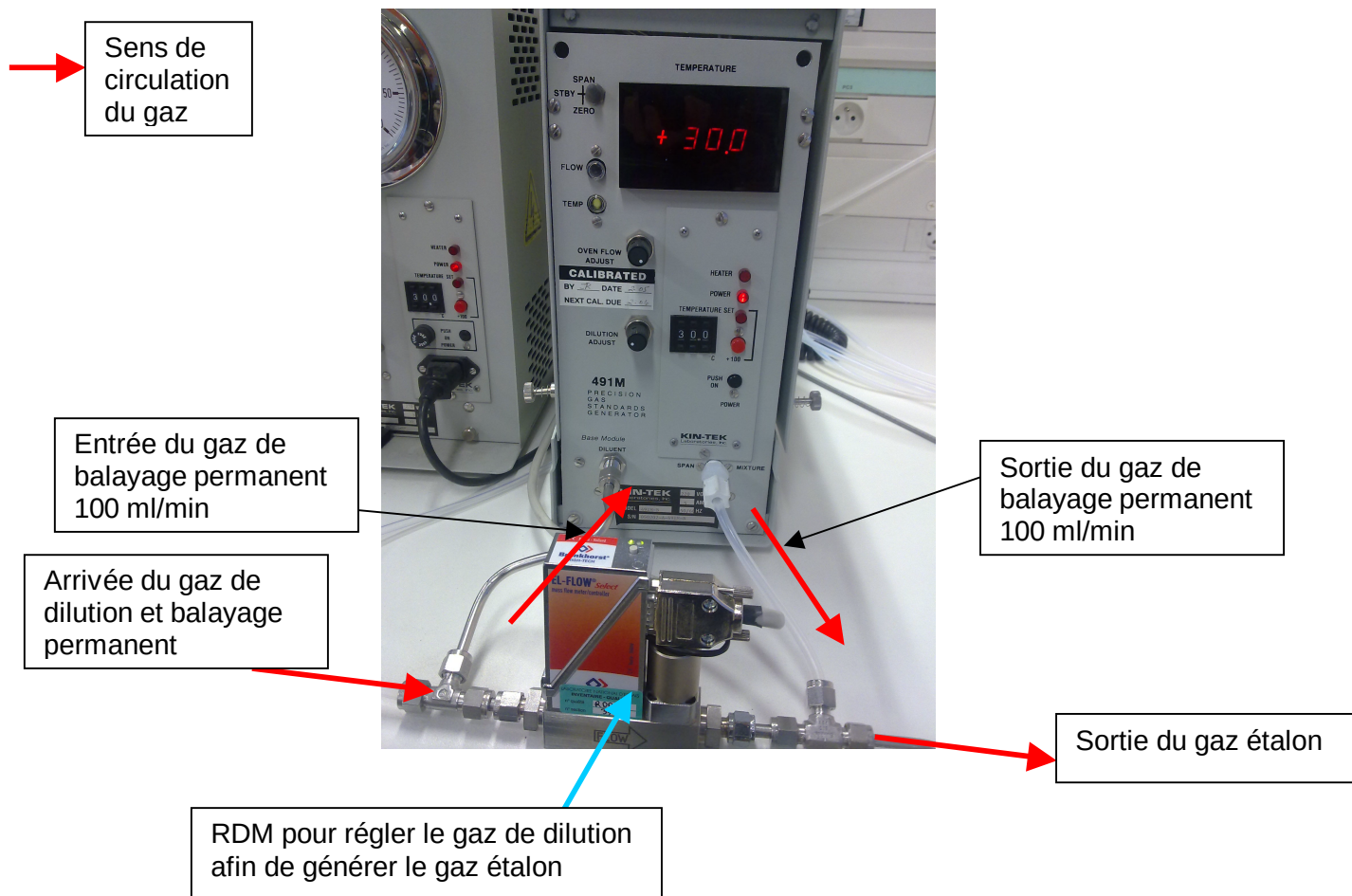


Figure 9 : Schéma de génération du gaz étalon

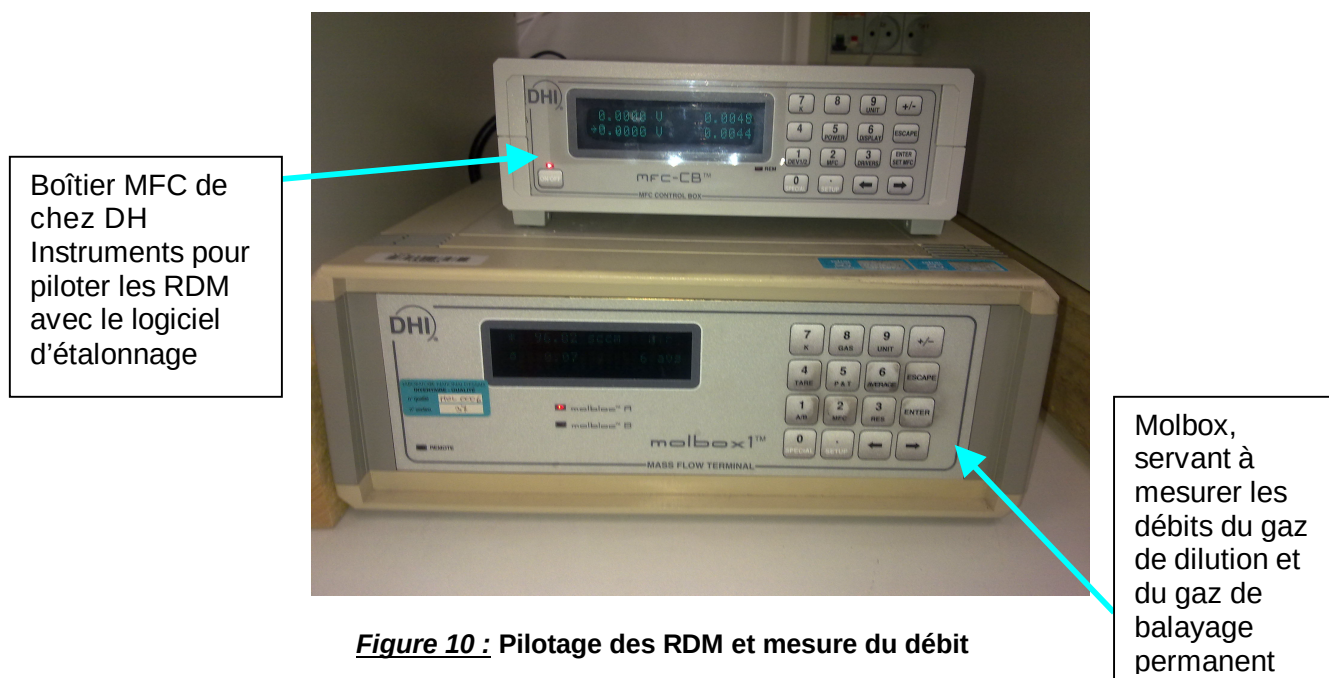


Figure 10 : Pilotage des RDM et mesure du débit

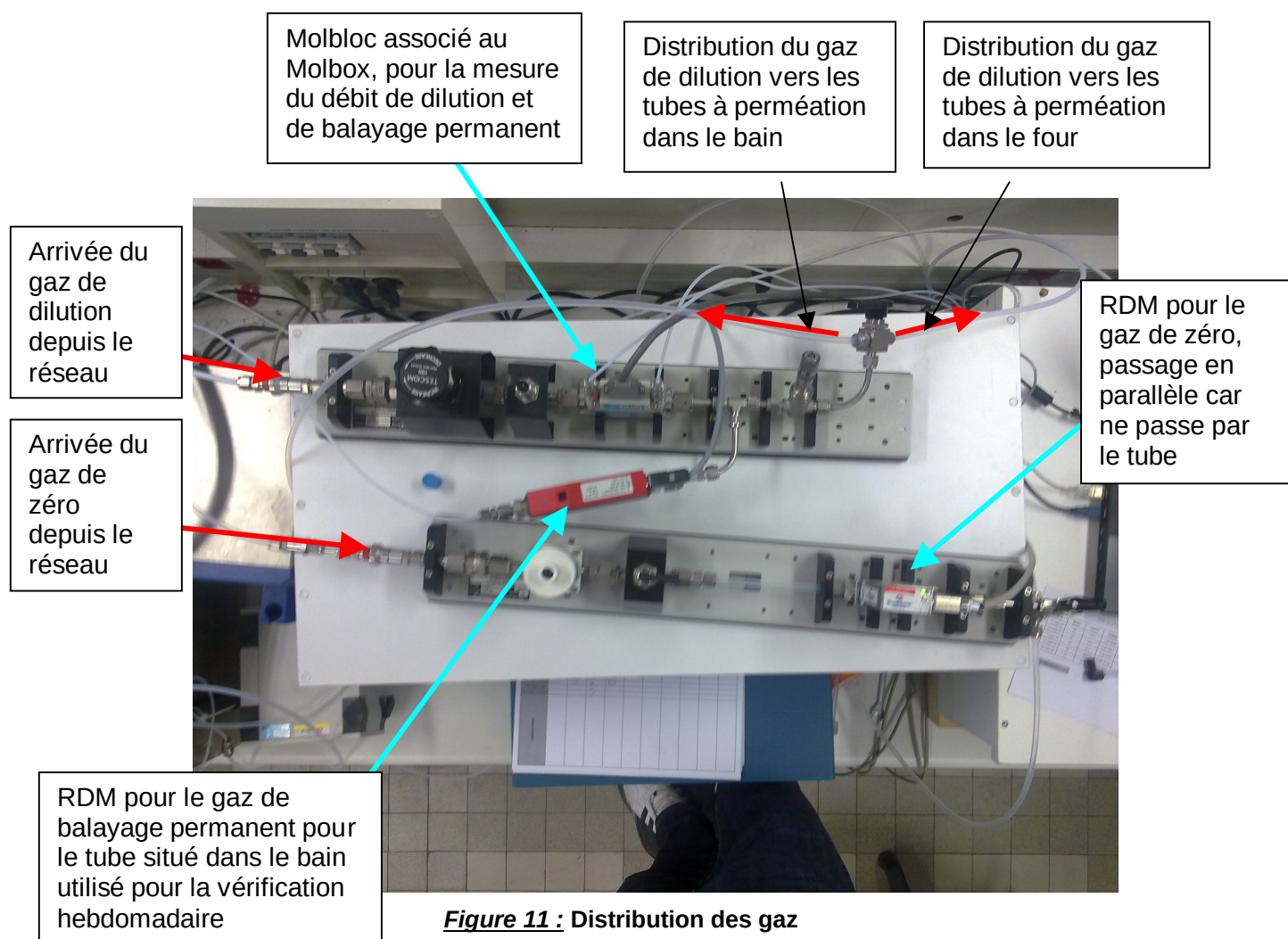


Figure 11 : Distribution des gaz

5.3.2. Développement du logiciel, de l'interface et des fonds

Le développement de la partie dialogue avec le système d'acquisition du débit MOLBLOC/MOLBOX et RDM par GPIB a été terminé pour les premiers essais sur site à la fin du mois d'avril 2010, ainsi que le développement de la partie dialogue de l'analyseur 43C de SO₂ par RS232.

L'interface Homme – Machine qui avait été terminée en 2009 a subi quelques modifications afin de mieux détailler les étapes du procédé d'étalonnage.

Suite du rapport page suivante

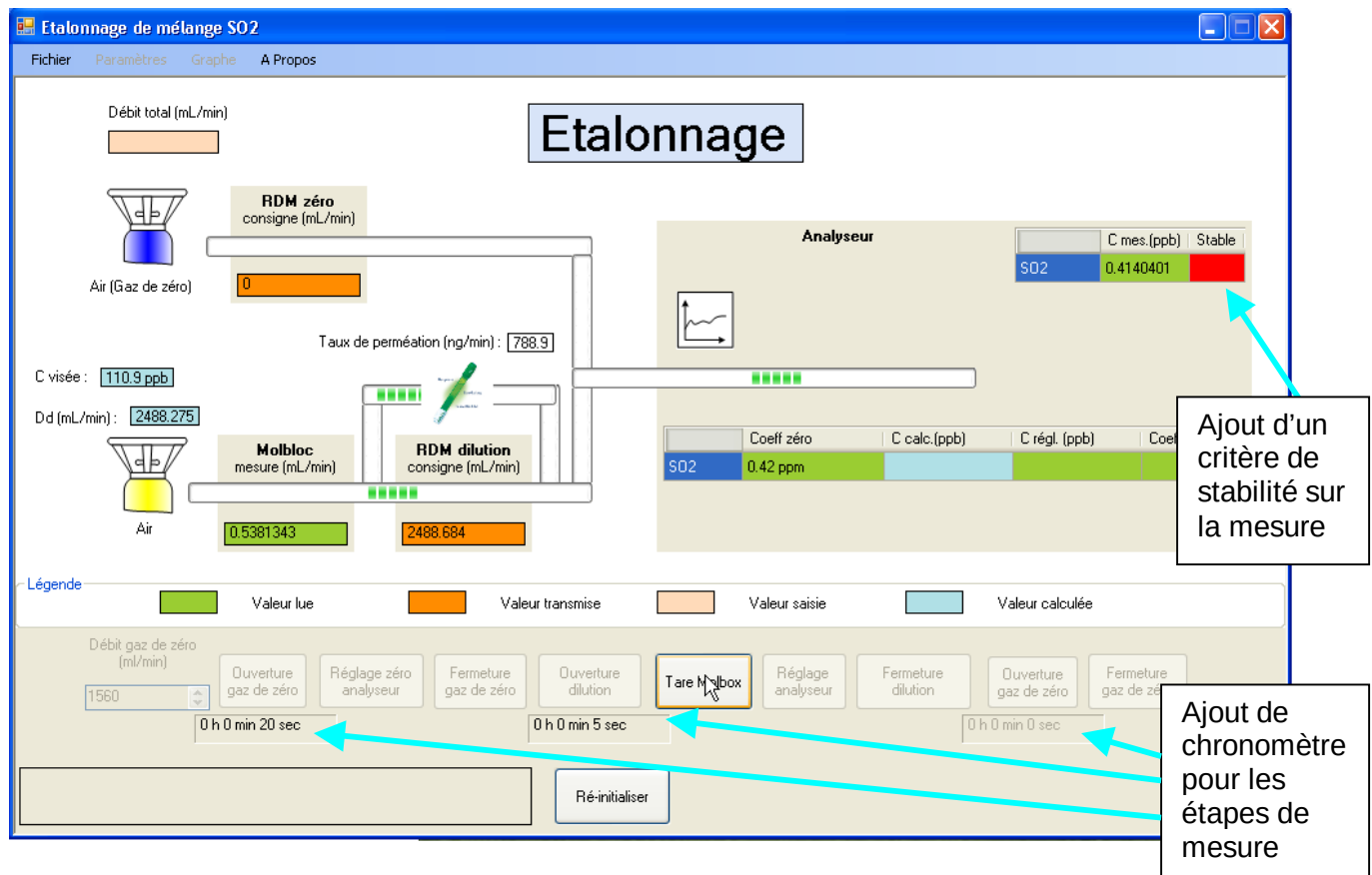


Figure 12 : Modification de l'interface

L'enregistrement des mesures se termine, comme pour les autres polluants, par une visualisation des résultats sous forme graphique, par l'envoi des résultats du logiciel vers la feuille de calcul Excel et par le renseignement de la base de données de gestion des mélanges de gaz.

Le développement de la feuille de calcul Excel a été réalisé en se basant sur la feuille de calcul Excel utilisée pour le polluant CO. Celle-ci a été modifiée et adaptée pour tenir compte de l'étalon utilisé pour le SO₂ : en effet, dans le cas du SO₂, l'étalon est un tube à perméation alors que dans celui du CO, c'est un mélange gazeux de référence gravimétrique dilué pour obtenir la concentration voulue. L'utilisation de tubes à perméation pour générer un gaz étalon rend les essais plus complexes, car il faut tenir compte de l'évolution du taux de perméation du tube sans en changer la référence : ce travail a été réalisé dans la base de données de gestion des mélanges de gaz.

La feuille de calcul Excel a donc été finalisée avec tous les « chemins » pour que l'enregistrement se fasse automatiquement, grâce au logiciel Editrapp.

Le fond du certificat d'étalonnage a été également réalisé avec le logiciel Editrapp, en paramétrant les « chemins » sur le fond existant de manière à ce qu'il se remplisse automatiquement à la fin de l'étalonnage.

5.3.3. Modification de la base de données de gestion des mélanges de gaz

Dans cette base de données, plusieurs modifications ont été réalisées. Premièrement, dans le menu de choix des gaz, le polluant SO₂ a été ajouté. Ensuite, pour les étalons, une gestion des tubes à perméation a été ajoutée afin de pouvoir y entrer les taux de perméation de ces tubes après les pesées mensuelles.

Les éléments se présentent comme indiqué ci-après.

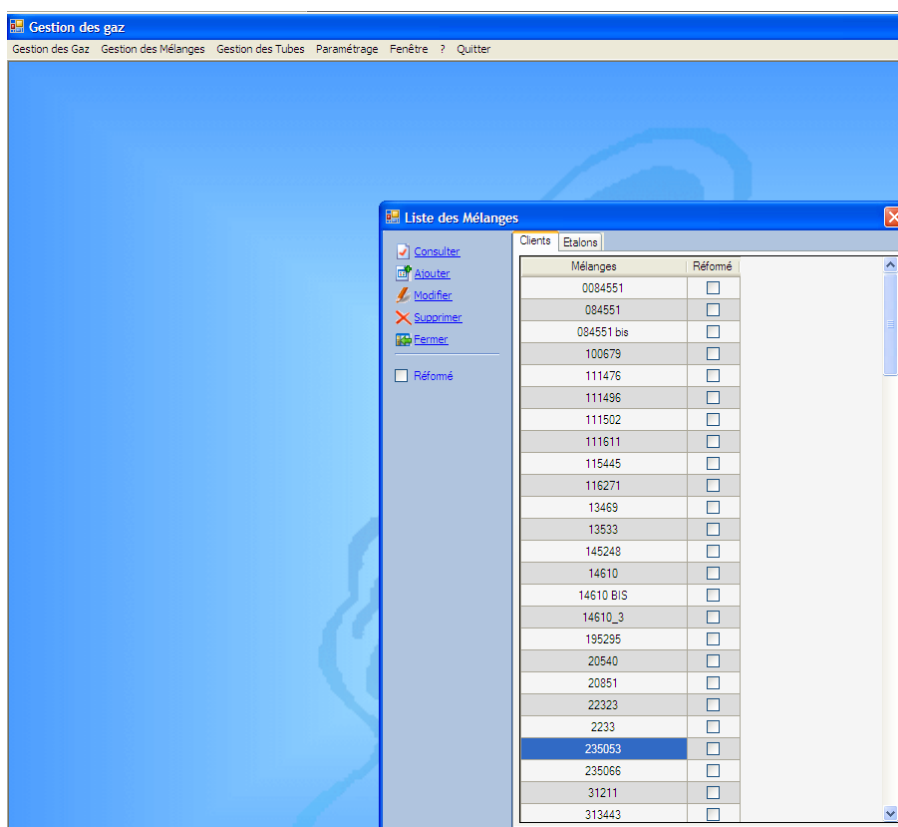


Figure 13 : Présentation de la gestion des gaz

Dans l'objectif de pouvoir suivre l'évolution des mélanges gazeux dans le temps, et en cas de problèmes avec l'automatisation, il a été ajouté certaines fonctions. Le but est de pouvoir supprimer des étalonnages non conformes, de modifier un étalonnage existant qui présenterait une erreur, ou même d'ajouter un ancien étalonnage.

Les modifications sont présentées sur les figures ci-après.

Suite du rapport page suivante

Fiche d'un mélange

Paramètres du mélange

Référence: 235058

Constructeur: Air Liquide

Type: B20

Gaz matrice: air

Gaz étalon ? ☐ Réformé ? ☐

Liste des gaz composant le mélange

Gaz	Concentration théorique	Incertitude théorique	Majoration	Unité
SO2	117	12	10	ppb

Liste des étalonnages

IdEtalonnageCompose	Numéro CE	Date étalonnage	Gaz	Concentration	Incertitude	Unité	Etalon
537	L010059/332	23 sept 2010	SO2	100.9	1.4	ppb	TUB0049
486	100810/01	10 août 2010	SO2	101	1.3	ppb	TUB0049
394	L010059/994	25 juin 2010	SO2	99.7	1.7	ppb	TUB0049
377	L010059/990	18 juin 2010	SO2	99	2.4	ppb	TUB0049
376	cebidon/fly	18 juin 2010	SO2	95.2	1.5	ppb	TUB0049

Figure 14 : Gestion des gaz

Partie ajoutée permettant de gérer le suivi des mélanges gazeux quelque soit le polluant

La base de données de gestion des mélanges de gaz a été modifiée cette année de manière à ce que nous puissions en cas de problème, créer, modifier ou supprimer un étalonnage d'un mélange gazeux.

Une autre modification a été apportée pour un confort d'utilisation et a consisté à classer les étalonnages pour que le plus récent apparaisse en haut de la liste.

La gestion des tubes dans la base de données se fait sur un principe similaire à celui des bouteilles de gaz, mis à part le fait que les valeurs des taux de perméation ne sont pas enregistrés automatiquement. Ceux-ci sont entrés manuellement dans la base, suite aux pesées mensuelles des tubes (cf. figure 15).

Suite du rapport page suivante

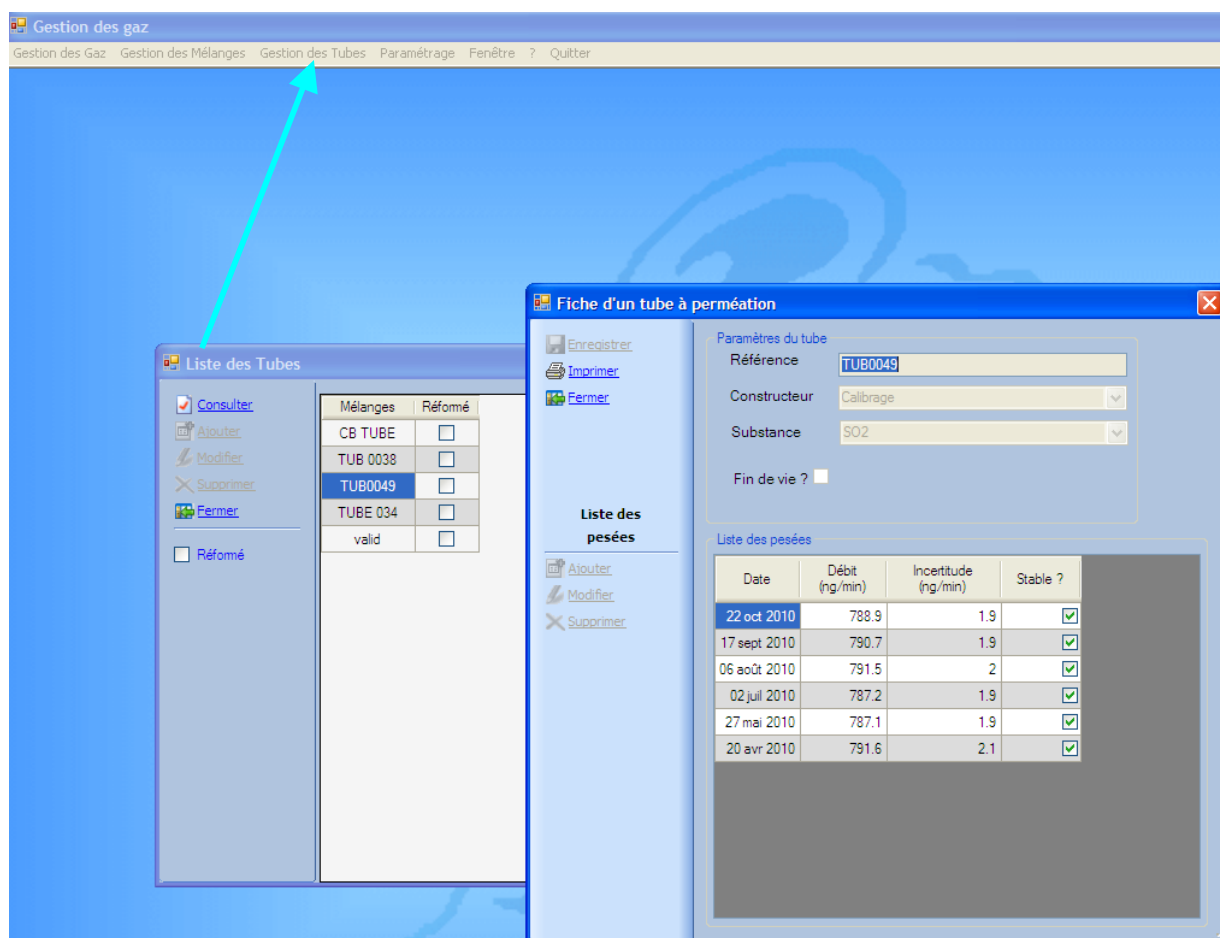


Figure 15 : Gestion des tubes à perméation

En cliquant sur "gestion des tubes" dans la barre d'outils de la base de données de la gestion des mélanges de gaz, nous arrivons sur la fenêtre donnant la liste des tubes à perméation. Depuis cette liste, nous sélectionnons le tube souhaité. Afin de mettre à jour les taux de perméation dans la fiche du tube sélectionné, il faut faire « ajouter » dans la liste des pesées.

Cette gestion est simple, mais indispensable pour garantir la qualité des étalonnages, car tous les calculs sont effectués à partir de ces valeurs.

Une erreur avait été faite lors du premier développement de la gestion des tubes : en effet, l'unité utilisée pour les taux de perméation n'était pas la bonne, de même pour son incertitude. Cela a été corrigé cette année et les pesées ont été ordonnées comme pour les bouteilles, c'est à dire en mettant les plus récentes en haut de la liste.

5.4. CONCLUSION

Les premiers essais réalisés à la fin du mois d'avril 2010 ont montré que quelques points devaient être revus.

Les modifications souhaitées ont été apportées et ont permis de mener de nouveaux essais qui se sont avérés concluants : en effet, les étalonnages de mélanges gazeux de SO₂ effectués avec la méthode classique (manuelle) et ceux effectués avec le nouveau logiciel d'automatisation conduisaient à des résultats identiques en termes de concentrations et d'incertitudes.

Les fonds de feuille de calcul Excel et de certificat d'étalonnage Word ont été ensuite validés en juillet 2010.

Par conséquent, depuis juillet 2010, les étalonnages des mélanges gazeux de SO₂ des laboratoires de niveau 2 sont réalisés avec le nouveau logiciel développé par le LNE en saisie automatique.

6. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EN 2010

6.1. INTRODUCTION

Les objectifs de la mise à disposition par le LCSQA-EMD de moyens d'intercomparaison de mesure de particules en suspension dans l'air ambiant sont les suivants :

- ü Fournir aux AASQA un moyen de contrôle raccordé à une chaîne d'étalonnage, leur permettant de vérifier, si possible directement sur le site, l'étalonnage de leurs microbalances à variation de fréquence,
- ü Vérifier les caractéristiques métrologiques suivantes (justesse de l'étalonnage, linéarité et débit de prélèvement de l'appareil) par le biais d'une procédure commune et, donc, de permettre une intercomparaison de l'ensemble des résultats de mesures au niveau national (les éventuels problèmes liés aux caractéristiques des sites de prélèvements ne sont pas pris en compte dans cette étude).

Pour mémoire, fin 2010, le parc d'analyseurs automatiques de particules (en site fixe, moyen mobile ou matériel de secours) se répartissait de la manière suivante :

Ø 357 TEOM (dont 23 en PM_{2.5})

Ø 240 TEOM-FDMS (dont 66 en PM_{2.5})

Ø 38 1405F (dont 15 en PM_{2.5})

Ø 64 jauges radiométriques MP101M (toutes en PM₁₀).

521 appareils sont en station de mesure fixe.

6.2. MOYENS MIS EN OEUVRE

Dans le domaine de la mesure des particules en suspension, le LCSQA-EMD effectue une mise à disposition de moyens d'intercomparaison pour les microbalances TEOM depuis la fin de l'année 2000 et depuis 2009 pour les jauges radiométriques MP101M.

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

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

Chaque cale étalon est accompagnée d'un certificat d'étalonnage.

Concernant le contrôle de débit, l'AASQA utilise ses propres moyens de mesure de débit (ex : débitmètre volumique à piston marque BIOS type DRYCAL ou par dépression marque Streamline type Pro Multical System).

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

1. Détermination de la masse m_0 de la cale étalon pour TEOM au laboratoire du LCSQA-EMD.
2. Transmission de la cale étalon à l'AASQA avec communication de la masse m_0 correspondante.
3. Utilisation par l'AASQA sur ses appareils (détermination de la constante de réglage K_0).
4. Calcul de l'écart relatif $\frac{K_{0\text{ station}} - K_{0\text{ calcul}}}{K_{0\text{ station}}} \times 100$ entre les constantes $K_{0\text{ station}}$ effectivement utilisée dans l'appareil et $K_{0\text{ calcul}}$ calculée lors de l'utilisation de la cale du LCSQA-EMD.
5. Au retour au laboratoire du LCSQA-EMD, vérification de la masse m_0 de la cale étalon pour TEOM pour confirmation de la valeur communiquée à l'AASQA (tout écart jugé anormal invalide les manipulations).
6. Concernant le débit, l'écart relatif $\frac{D_0 - D_{\text{mesure}}}{D_0} \times 100$ entre la consigne D_0 de fonctionnement correct ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et le débit D_{mesure} effectivement mesuré par l'AASQA (avec ses propres moyens de contrôle) est calculé.
7. Concernant la linéarité, 3 cales étalons sont fournies. L'objectif est de mesurer la masse de chaque cale à l'aide de la microbalance configurée spécifiquement à cet usage (lecture directe de la masse de la cale). Le zéro « vivant » de l'appareil est relevé entre les mesures sur cale.
8. Sur la base des résultats des 3 cales et du zéro « vivant », les paramètres de la droite de régression linéaire « Masse mesurée = f(Masse réelle) » sont calculés (coefficient de détermination, pente et ordonnée à l'origine).

La chaîne d'intercomparaison est décrite dans le tableau 13.

Raccordement à la référence nationale par l'intermédiaire d'un laboratoire accrédité (agrément n°2.47)	
Etalon de Transfert et Etalon de référence de l'EMD	Série de 8 masses raccordées 2 fois par an Entre 10 et 500 mg
	Balance dédiée Marque METTLER TOLEDO type UMT2
Dispositif de transfert entre l'EMD et les AASQA	<u>Contrôle de la constante d'étalonnage :</u> "filtre" de masse connue et raccordée à chaque passage en AASQA $M_{\text{filtre}} \approx 100 \text{ mg}$
	<u>Contrôle de la linéarité de microbalance :</u> Série de 3 "filtres" de masse connue et raccordées à chaque passage en AASQA $M_{\text{filtre}} \approx 95 \text{ à } 105 \text{ mg}$

Tableau 13 : Chaîne d'intercomparaison pour le contrôle de la microbalance R&P TEOM

Pour la jauge radiométrique, le principe général de la comparaison est basé sur la détermination de la masse surfacique de la cale à l'aide de la jauge radiométrique du LCSQA-EMD (marque Environnement SA, modèle MP101M, n° de série 1185), étalonnée au préalable à l'aide d'une cale de référence (de masse surfacique de l'ordre de 820 $\mu\text{g.cm}^{-2}$) et vérifiée après utilisation avec une autre cale de référence (de masse surfacique de l'ordre de 870 $\mu\text{g.cm}^{-2}$). Différents matériaux ont été utilisés pour constituer des cales de masse surfacique allant de 350 à 1500 $\mu\text{g.cm}^{-2}$.

L'incertitude sur le résultat a été estimée en tenant compte des principales composantes d'incertitude (cale étalon de référence, caractéristiques métrologiques de l'instrument de mesure...).

6.3. RESULTATS

Suite aux courriers de proposition de mise à disposition des cales étalon transmis aux AASQA à la fin de l'année 2009 et en cours d'année 2010, les AASQA désirant recevoir une cale étalon ou un ensemble de vérification de linéarité précisent leurs souhaits quant à la date de mise à disposition du matériel.

Le planning de mise à disposition en figure 16 représente l'ensemble des mises à disposition effectuées pour l'année 2010.

Compte tenu de l'ampleur des manipulations (notamment pour les TEOM-FDMS) et de l'historique satisfaisant sur les années précédentes, certaines AASQA optimisent la fréquence de contrôle et décalent leur demande de mise à disposition à l'année suivante. Dans certains cas, les résultats sont envoyés séparément du matériel mis à disposition.

Certains résultats n'ont pas encore été récupérés (7 AASQA).



Figure 16 : Planning des mises à disposition de cales étalon pour 2010

6.3.1 Vérification du débit de prélèvement

S'agissant du contrôle des débits des appareils, la vérification du débit peut se faire de plusieurs façons mais peut présenter des difficultés techniques (mesure en tête de ligne nécessitant un accès sur le toit de la station parfois délicat, mesure en façade arrière de microbalance nécessitant un démontage parfois peu aisé en station à espace réduit, contrôle de chaque voie dans le cas du FDMS). Pour l'année 2010, à ce jour, 7 AASQA ont effectivement contrôlé le débit des analyseurs selon l'une des procédures conseillées par le LCSQA-EMD.

Le tableau 14 et la figure 17 résument les résultats obtenus à ce jour (impliquant 5 AASQA pour un total de 51 appareils (dont 6 FDMS), soit environ 10% du parc d'analyseurs automatiques actuellement en station de mesure fixe).

Tableau 14 : Résultats (au 10/11/10) des contrôles du débit principal des analyseurs automatiques de particules en suspension

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
MADININAI	8 (dont 2 FDMS)	1,13	0,81	7,4	3,2
ORA GUYANE	2	5,28	2,97	0,4	-2,5
AIR NORMAND	20 (dont 2 FDMS)	2,50	4,57	2,6	-21,6
AIR COM (TEOM)	4	2,65	0,40	-2,2	-3,1
AIRLOR	13 (dont 2 FDMS)	11,52	3,58	-6,4	-18,0
AIR COM (jauges)	4	1,24	0,61	2,0	0,6

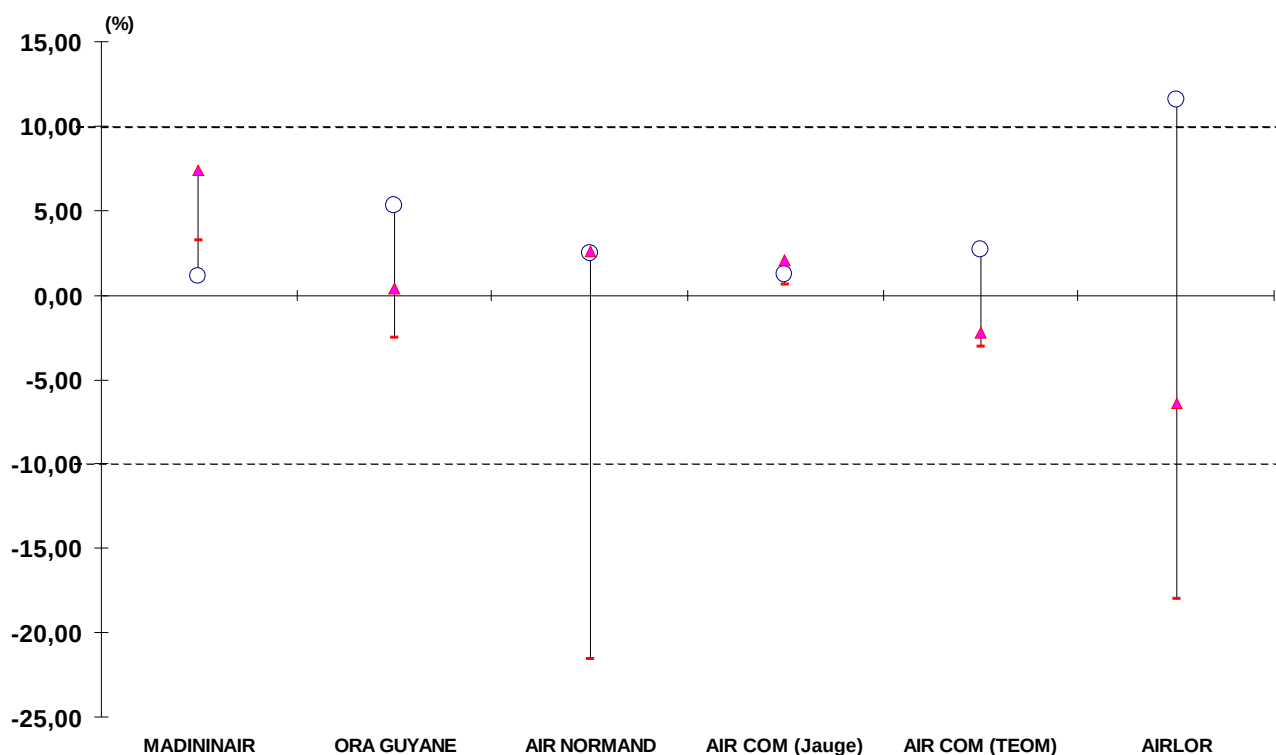


Figure 17 : Evolution de l'écart moyen et des extréma constatés en AASQA (vérification du débit de prélèvement du TEOM)

Ces résultats concernent les différents analyseurs automatiques de particules en suspension contrôlés sur site, que ce soit le TEOM classique 50°C, la jauge radiométrique MP101M, le TEOM-FDMS ou le 1405F. Rappelons que le débit doit être fixé à 16,67 L.min⁻¹ pour respecter le seuil de coupure de la tête de prélèvement et que le contrôle de ce paramètre n'est pas aisé selon la configuration de la station, en particulier pour le TEOM-FDMS et le 1405F. La moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 1,1 et 11,5% (soit une moyenne $\pm$ écart-type de $4,1 \pm 4\%$), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est comprise entre -18 % et +7,4 %.

6.3.2 Vérification de la constante d'étalonnage de microbalance

Les résultats obtenus en 2010 sont satisfaisants : la moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0,34 et 1,22 % (soit une moyenne $\pm$ écart-type de $0,89 \pm 0,32\%$), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre + 3,26 et 0,04 %. 56 appareils (dont 11 FDMS) de 6 AASQA ont été contrôlés (soit environ 11 % du parc de microbalances actuellement en station de mesure fixe).

Le tableau 15 et la figure 18 résument les résultats obtenus.

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
ORA GUYANE	2 (dont 1 FDMS)	0,34	0,19	0,47	0,20
ATMO POITOU-CHARENTES	6 (dont 3 FDMS)	0,90	0,31	1,48	0,68
MADININAIR	8 (dont 2 FDMS)	0,74	0,40	1,37	0,07
AIR NORMAND	19 (dont 2 FDMS)	1,06	0,79	3,26	0,04
AIR COM	7	1,22	0,56	1,79	0,25
AIRLOR	14 (dont 3 FDMS)	1,09	0,61	2,14	0,07

Tableau 15 : Résultats (au 10/11/10) des mises à disposition aux AASQA de cales étalon TEOM (contrôle de la constante d'étalonnage)

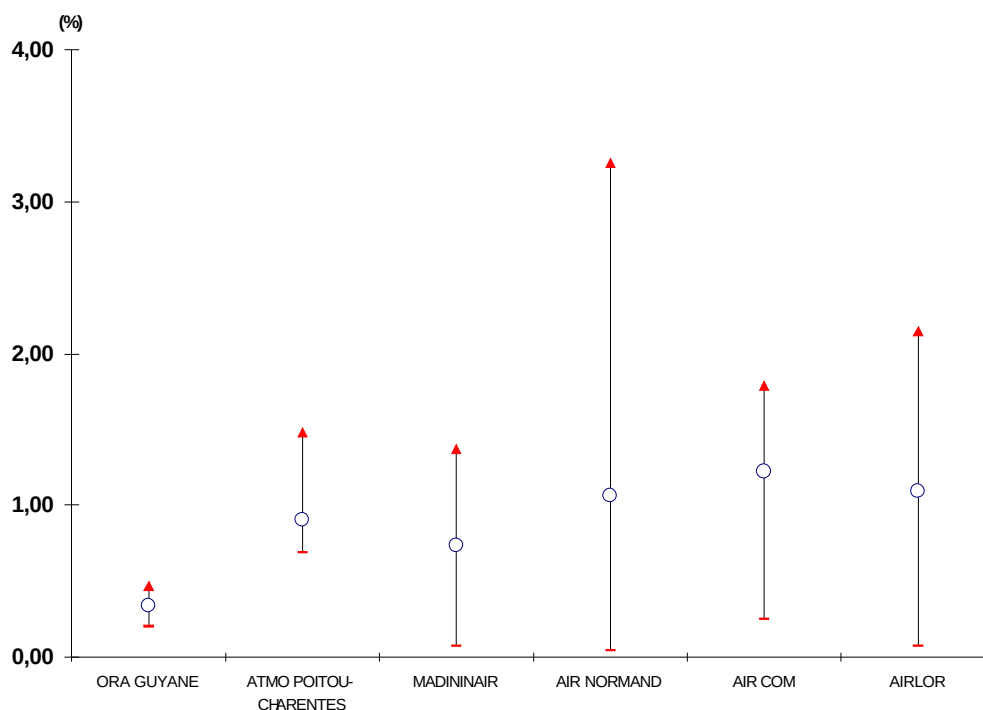


Figure 18 : Evolution de la moyenne de la valeur absolue de l'écart et des extréma constatés en AASQA (vérification de la constante d'étalonnage de microbalance)

6.3.3 Vérification de la linéarité de microbalance

L'objectif de ce contrôle est de vérifier la caractéristique de linéarité sur site et sur une plage de masse correspondant à une masse accumulée de particules sur un filtre de collecte de microbalance de 10 mg. Pour vérifier cette caractéristique, dans le cas du TEOM classique, la microbalance est configurée dans un mode de fonctionnement spécifique, permettant de changer l'appareil en une balance classique. Dans ce cas, il est possible de lire directement la masse d'un filtre vierge et de la comparer à la masse affichée sur le certificat d'étalonnage du filtre fourni. Pour le FDMS, aucune modification n'est apportée, la valeur des fréquences relevées permet de recalculer la masse de la cale et de la comparer avec la valeur certifiée. Pour des raisons pratiques, le nombre de points de vérification de la linéarité a été fixé à 4 (3 points d'échelle et le zéro).

Un calcul de régression linéaire est ensuite effectué et les paramètres de la droite de régression sont comparés à des spécifications. Ces spécifications ont été arbitrairement fixées à partir des résultats obtenus par le LCSQA-EMD lors de la mise au point en laboratoire de la procédure de vérification de la linéarité et sur la base de spécifications utilisées dans la norme EN 12341 (1999). Ces spécifications sont rappelées dans le tableau 16.

Critères statistiques LCSQA-EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]	
Coefficient de régression	$R^2 = 0,98$
Ordonnée à l'origine de la droite de régression	$- 500^{(*)} \leq \text{Ordonnée à l'origine} \leq + 50$
Pente de la droite de régression	$0,98 = \text{pente} = 1,02$

Tableau 16 : Spécifications sur les paramètres statistiques issus du contrôle de linéarité sur site de TEOM & TEOM-FDMS

(*) : La valeur de 500 µg correspond à environ 0,5% de la moyenne des masses des 3 filtres étalon constituant le kit de vérification de linéarité fourni à l'AASQA.

Les résultats montrent l'excellent comportement de la microbalance, que ce soit en configuration classique qu'avec le module FDMS : le coefficient de régression R^2 varie de 0,9997 à 1, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression varient respectivement de 0,978 à 1,007 et de - 150 à - 4.

Dans tous les cas, les spécifications sur la linéarité fixées par le LCSQA-EMD ont été respectées. 6 AASQA ont contrôlé sur site 52 appareils (dont 6 FDMS) sur ce paramètre (soit environ 11 % du parc de microbalances actuellement en station de mesure). Les figures 19 à 25 présentent les résultats obtenus.

Suite du rapport page suivante

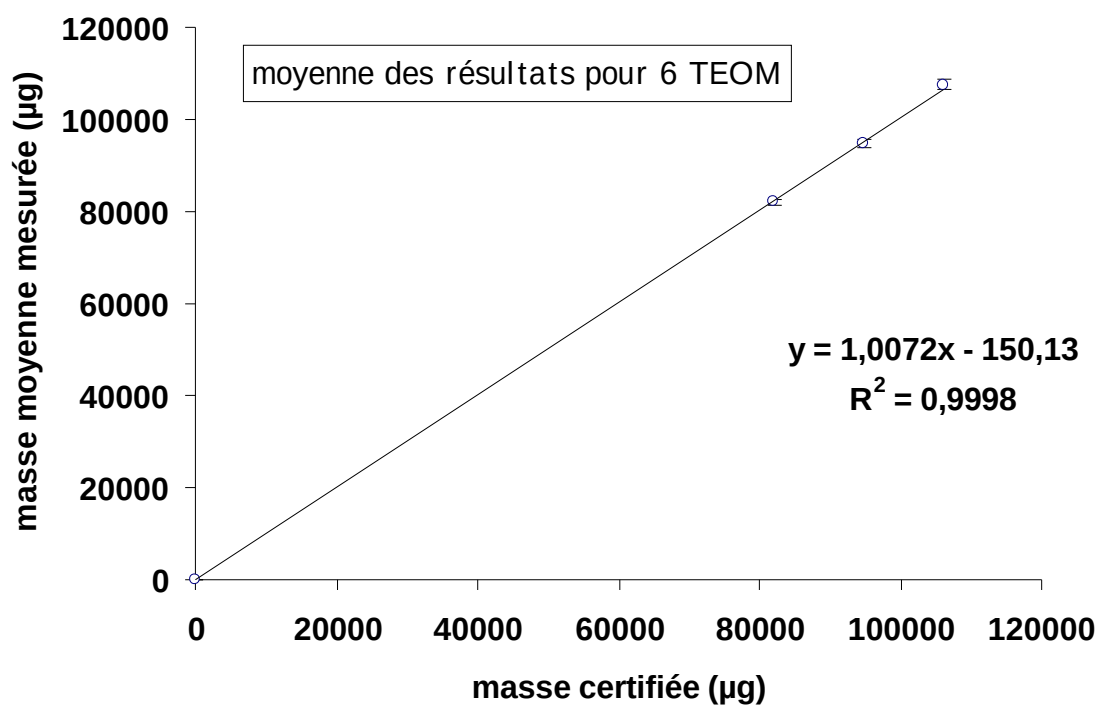


Figure 19 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de MADININAIR

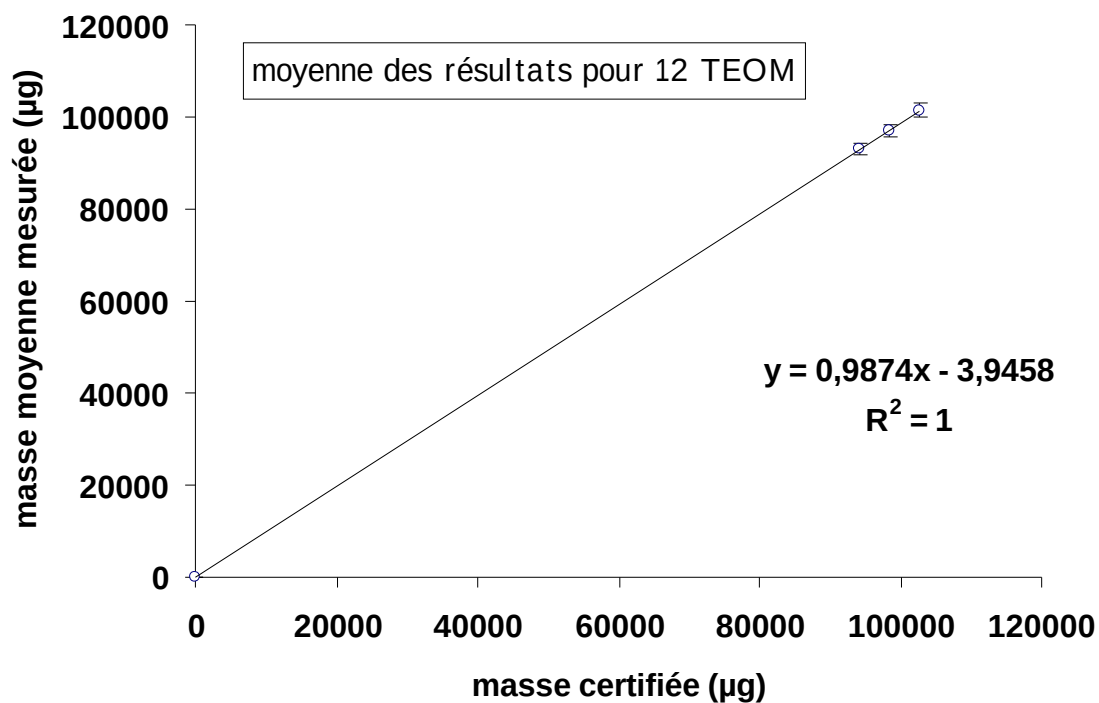


Figure 20 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'AIR NORMAND (1)

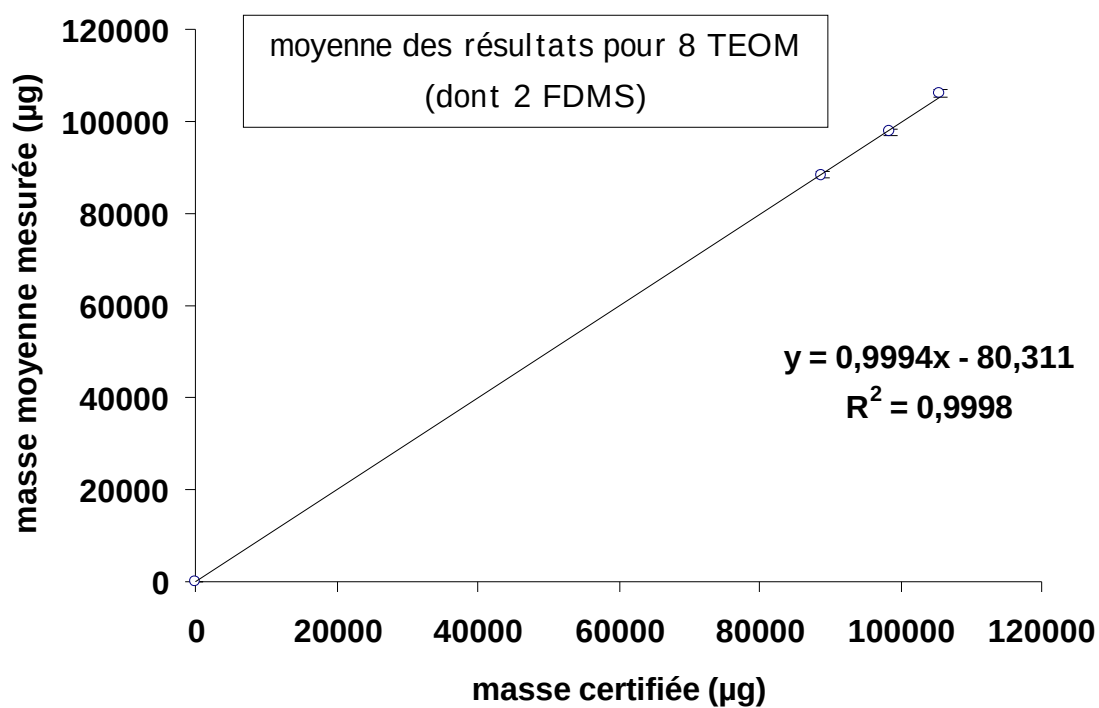


Figure 21 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'AIR NORMAND (2)

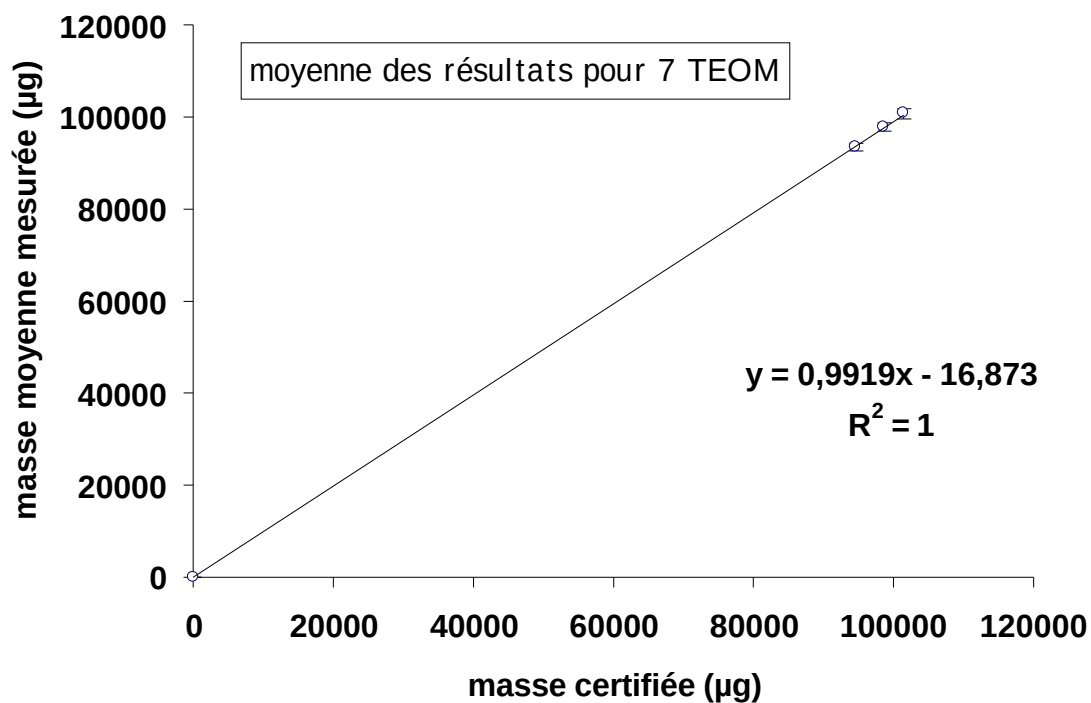


Figure 22 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'AIR COM

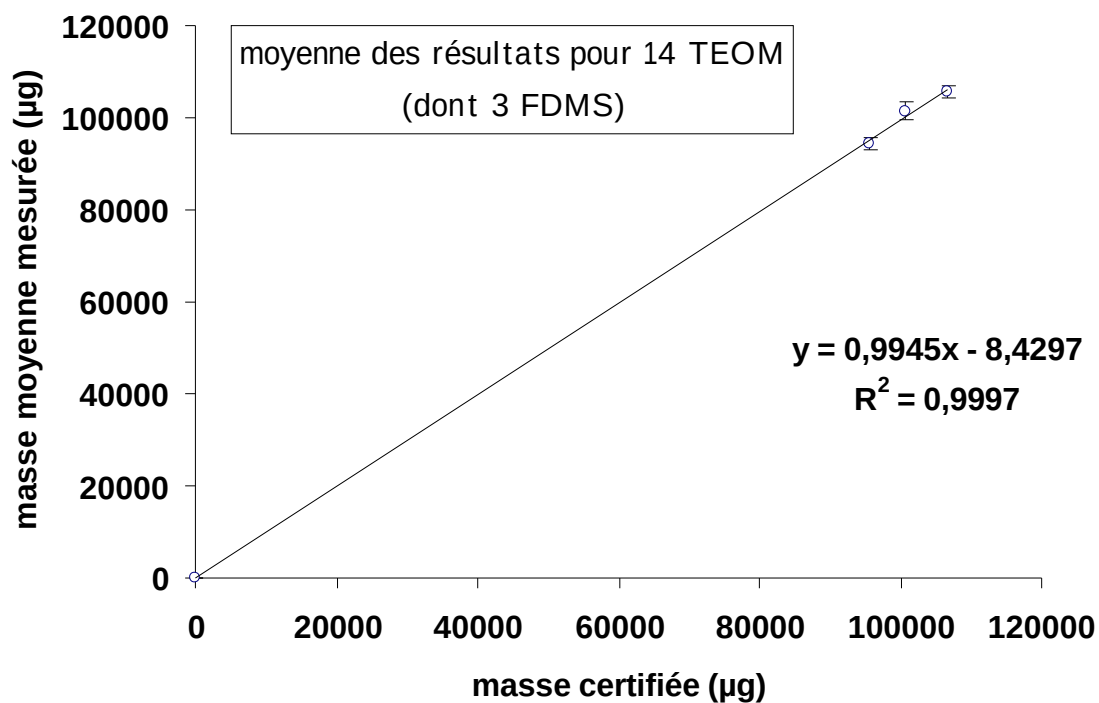


Figure 23 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'AIRLOR

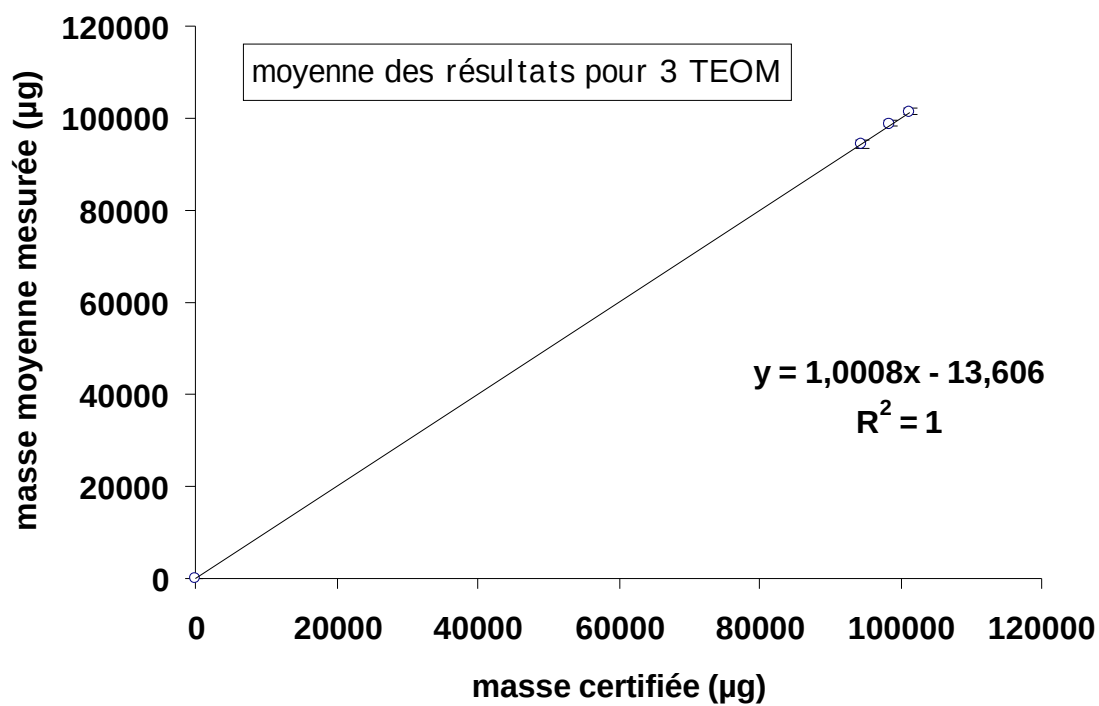


Figure 24 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'ATMO Poitou-Charentes

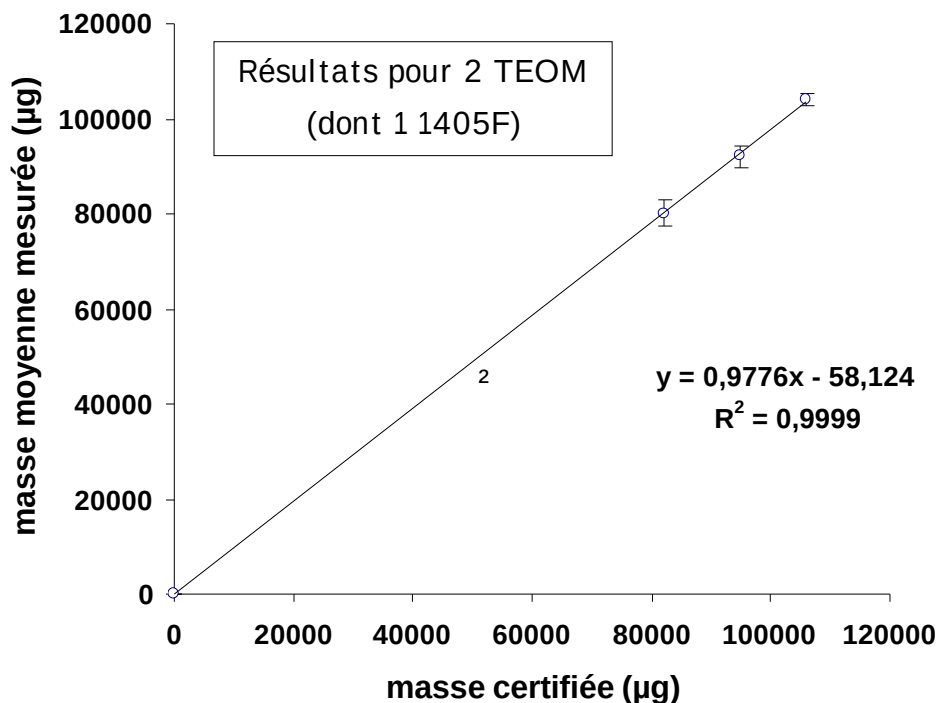


Figure 25 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'ORA Guyane

6.3.4 Contrôle de cales étalon pour jauges radiométriques MP101M

En 2010, ATMO Franche Comté a demandé au LCSQA-EMD de vérifier ses cales étalons utilisées sur ses jauges radiométriques MP101M de marque Environnement SA. Ces cales étalon consistent en une feuille en polymère (de type Mylar) montée sur un support adapté, permettant d'avoir un point de calage et de contrôle exprimé en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pour les cales étalon de MP101M, la valeur usuelle est de l'ordre de $800 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$. La surface de lecture du compteur Geiger-Müller étant connue (de l'ordre de 2 cm^2), la connaissance du débit et du temps de prélèvement permet l'expression des résultats en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans les conditions souhaitées. Il convient de noter que le point de calage des jauges correspond à une concentration de l'ordre de $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un prélèvement journalier.

Le mode opératoire est basé sur la détermination de la masse surfacique de la cale à l'aide de la jauge radiométrique du LCSQA-EMD (marque Environnement SA, modèle MP101M, n° de série 1185), étalonnée au préalable à l'aide d'une cale de référence (annoncée à $821 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) et vérifiée après utilisation avec une autre cale de référence (annoncée à $868 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$).

L'incertitude sur le résultat a été estimée en tenant compte des principales composantes d'incertitude (cale étalon de référence, caractéristiques métrologiques de l'instrument de mesure...).

Suite du rapport page suivante

1 cale étalon a été contrôlée. Le tableau 17 résume les résultats obtenus.

Date du contrôle	Valeur annoncée pour la cale ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	Résultat du contrôle ($\mu\text{g.cm}^{-2}$)	Ecart par rapport à la valeur annoncée	Ecart par rapport à la précédente évaluation (18/09/09)
22/10/10	805	801	- 4 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ (-0,5 %)	- 15 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ (-1,8 %)

Tableau 17 : Résultat de la vérification de la cale étalon d'ATMO Franche-Comté

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

6.3.5 Vérification de la linéarité de jauges radiométriques MP101M

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

Un calcul de régression linéaire est ensuite effectué et les paramètres de la droite de régression sont comparés à des spécifications. Ces spécifications ont été arbitrairement fixées à partir des résultats obtenus par le LCSQA-EMD lors de la mise au point en laboratoire de la procédure de vérification de la linéarité et sur la base de spécifications utilisées dans la norme EN 12341 (1999). Ces spécifications sont rappelées dans le tableau 18.

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

Tableau 18 : Spécifications sur les paramètres statistiques issus du contrôle de linéarité sur site de jauge MP101M

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

Les résultats montrent l'excellent comportement de la jauge: sur les 6 appareils vérifiés, le coefficient de régression R^2 varie de 0,9992 à 1, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression varient respectivement de 0,971 à 1,035 et de - 5,3 à + 12,2.

Dans tous les cas, les spécifications sur la linéarité fixées par le LCSQA-EMD ont été respectées. 2 AASQA ont contrôlé sur site 6 appareils sur ce paramètre (soit environ 9 % du parc de jauges actuellement en station de mesure). Les figures 26 et 27 présentent les résultats obtenus.

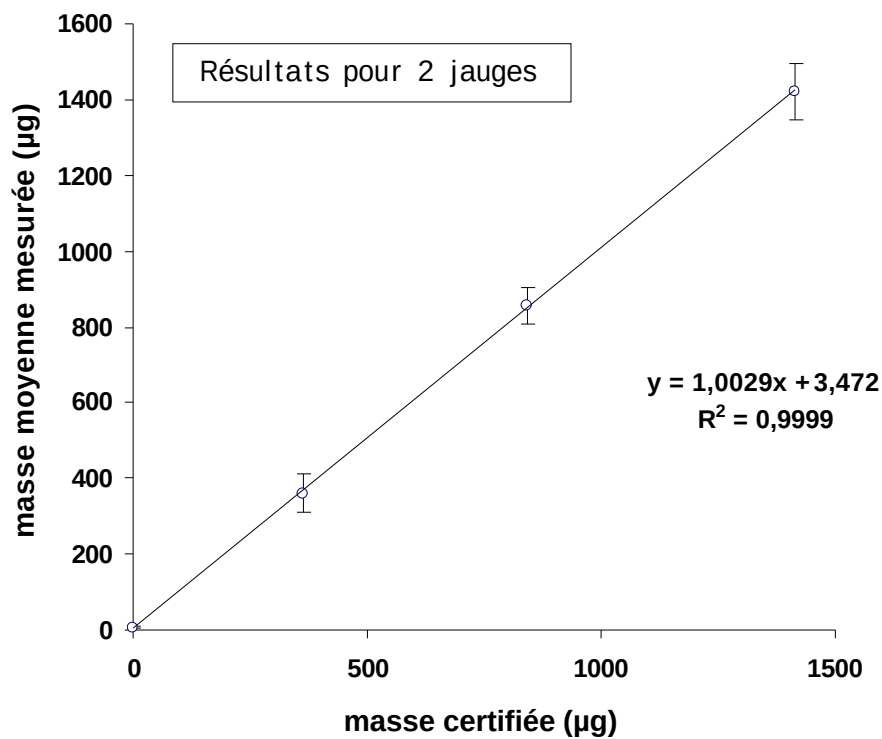


Figure 26 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'ATMO Poitou Charentes

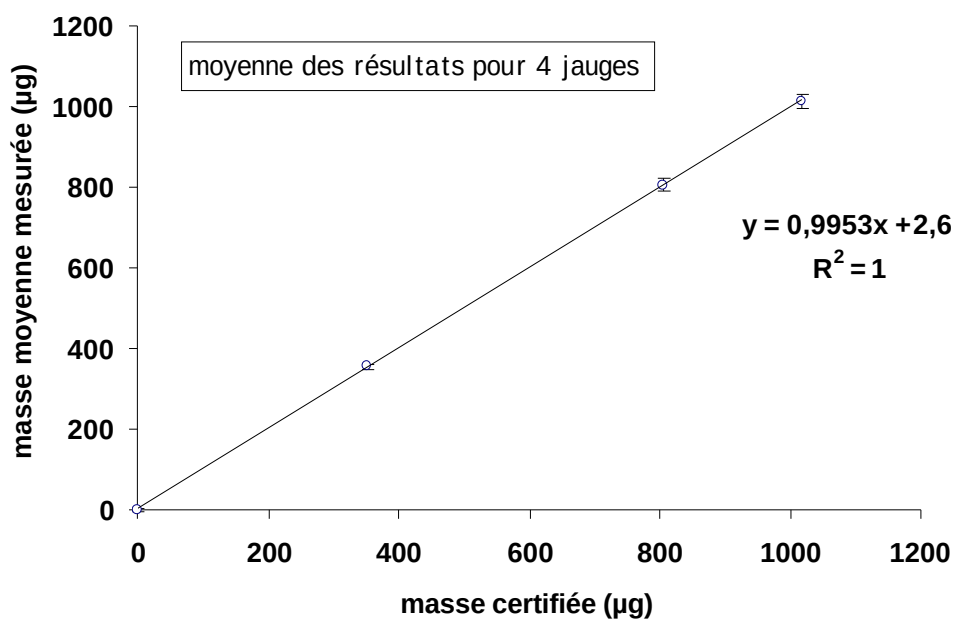


Figure 27 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils d'AIR COM

6.3.6 Bilan de la chaîne d'étalonnage pour les particules

Lors des Journées Techniques des AASQA à Orléans (du 12 au 14 octobre), dans le cadre de l'atelier sur la thématique « Chaîne nationale d'étalonnage : bilan & perspectives », un bilan de la « chaîne de contrôle de la mesure des particules » mise en place par le LCSQA-EMD a été effectuée. L'objectif de l'atelier était de faire un bilan du fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage (pour tous les polluants) et d'envisager des améliorations le cas échéant.

S'agissant des particules, la présentation a consisté en la description de la chaîne (objectifs, moyens mis en œuvre) ainsi que d'un bilan global depuis 2001, tant sur la mesure du débit que de la vérification de paramètres de fonctionnement. Les figures 28 et 29 ainsi que le tableau 19 illustrent le bon fonctionnement global de la mise à disposition des moyens de contrôle sur site des analyseurs automatiques de particules en suspension.

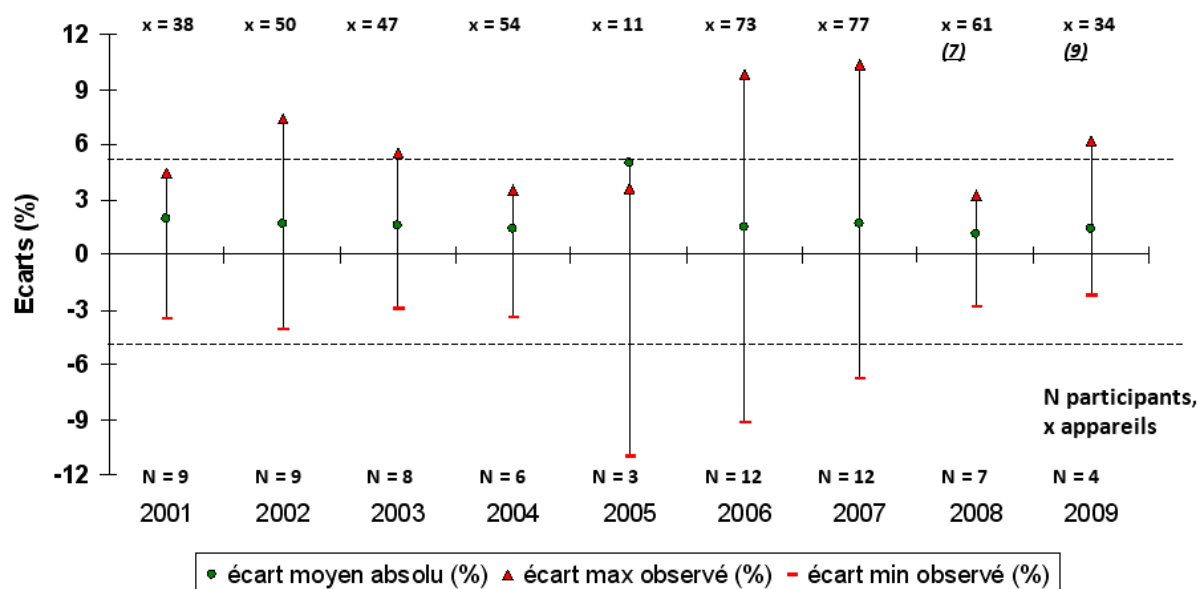


Figure 28 : Bilan de fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs automatiques des particules (contrôle du débit de prélèvement de la microbalance)

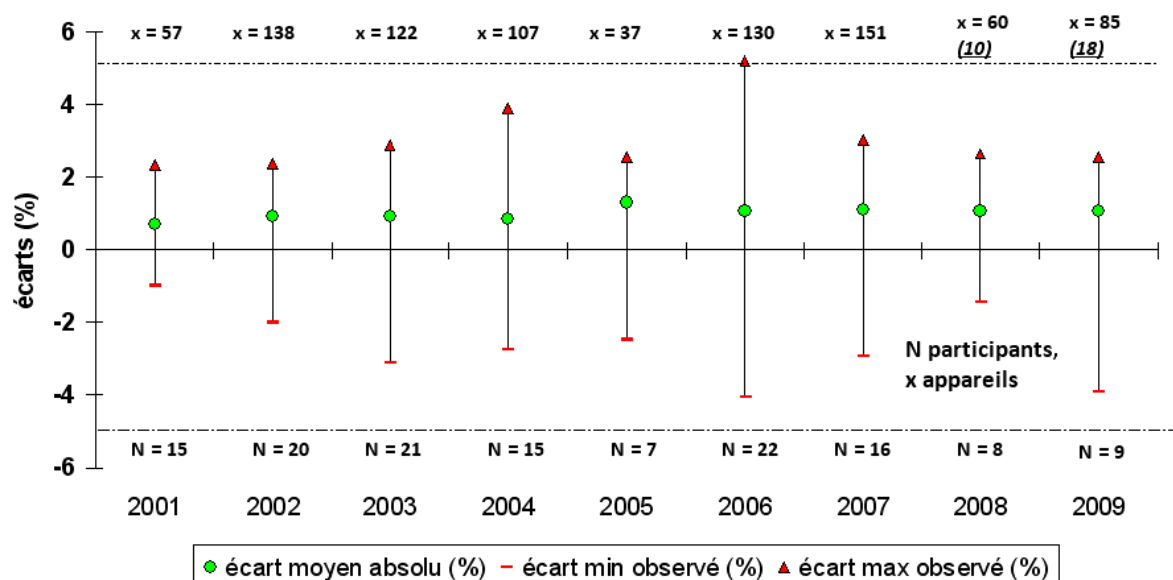


Figure 29 : Bilan de fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs automatiques des particules (contrôle du réglage de la microbalance)

Année	Nbre de participants	Nbre d'appareils	Domaine de variation de pente	Domaine de variation d'OàO	Domaine de variation de R ²
2004	5	48	0,97 à 1,03	-208 à +91	de 0,99 à 1
2005	4	9	0,98 à 1,01	-200 à +125	de 0,99 à 1
2006	13	90	0,986 à 1,011	-400 à +2	de 0,999 à 1
2007	14	80	0,985 à 1,016	-344 à -2	de 0,9995 à 1
2008	9	72 (dont 6 FDMS)	0,985 à 1,009	-180 à +10	de 0,9997 à 1
2009	9	37 (dont 6 FDMS)	0,979 à 1,007	-173 à +30	de 0,9998 à 1

Tableau 19 : Bilan de fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs automatiques de particules (contrôle de linéarité de microbalance)

La satisfaction des utilisateurs sur le terrain a été constatée. Une suggestion d'amélioration a consisté en la mise à disposition permanente des moyens de contrôle à demeure en AASQA (avec retour au LCSQA-EMD pour réévaluation avant utilisation).

6.4. CONCLUSION

En conclusion, la mise à disposition des cales étalon pour vérification du bon réglage des microbalances TEOM sur site met en évidence l'étalonnage correct de l'ensemble des appareils contrôlés ainsi que le bon ajustage du débit de prélèvement.

La « chaîne de contrôle » mise en place par le LCSQA-EMD est pour l'instant satisfaisante. Les résultats obtenus attestent de la maîtrise des moyens de mesure de particules de type microbalance utilisés sur le terrain. La « structure » simple de cet outil de vérification est transposable dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage à 3 niveaux pour les polluants atmosphériques SO₂, NO/NO_x, CO et O₃ :

- ü Utilisation d'un outil de référence au laboratoire de niveau 2 (balance de référence raccordée à la référence nationale (niveau 1) par l'intermédiaire d'un laboratoire accrédité, selon une périodicité appropriée d'une année par exemple);
- ü Transfert au niveau 3 (en station) via un dispositif portable (cale étalon ou autre), selon une périodicité appropriée (entre 6 et 12 mois par exemple);
- ü Contrôle des débits de prélèvement avec des outils appropriés selon une périodicité appropriée. Compte tenu de l'importance de ce paramètre, cette périodicité devrait être dans un premier temps de 3 mois puis pourra être étendue entre 6 et 12 mois par exemple). Il est à noter que le raccordement de ces outils à la référence nationale en débitmétrie sera alors nécessaire, selon le principe actuel (raccordement direct entre les niveaux 1 et 3).

Cette procédure ne prétend pas être la solution en matière de chaîne d'étalonnage. Son application a pour objectif de mettre en évidence un appareil douteux parmi un ensemble d'analyseurs. Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, elle peut être considérée comme un moyen de contrôle transversal de la qualité de cette chaîne et est une source de données pour l'estimation de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil. L'extension aux jauges radiométriques permet désormais de couvrir l'ensemble des moyens de mesure utilisés par les AASQA dans le cadre de leur mission de surveillance réglementaire.

7. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010

ETUDE N° 1/2 : MAINTIEN ET AMELIORATION DES CHAINES NATIONALES D'ETALONNAGE

*Responsable de l'étude : LNE
en collaboration avec : EMD*

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 et d'équipements d'analyse en fonctionnement dans les AASQA. Il convenait donc de prendre des dispositions afin que ceux-ci soient adéquatement maintenus et étalonnés.

Dans ce but, concernant les polluants gazeux, un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été mis en place dès 1997 afin d'assurer un raccordement fiable et pérenne des concentrations mesurées par les AASQA aux étalons de référence gérés par le LNE dans le cadre de ses missions au sein du LCSQA.

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

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

S'agissant des particules, dans la mesure où il n'existe pas d'étalon primaire, une mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site a été mise en place à partir de 1999. Cette mise à disposition constitue la seule preuve de traçabilité de ces mesures non normalisées à la référence massique nationale et est une source d'informations pour le calcul d'incertitude des mesures.

Contexte et travaux antérieurs

Concernant les polluants gazeux, 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.

Dans ce cadre, le LCSQA - LNE effectue les raccordements des étalons CO, NO/NO_x, SO₂, O₃ et NO₂ des 7 laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) tous les 3 mois selon un planning défini.

En plus des chaînes nationales d'étalonnage décrites ci-dessus, le LCSQA - LNE réalise le raccordement direct des étalons BTX utilisés par les AASQA, car vu le nombre de bouteilles de BTX utilisées dans les AASQA qui reste relativement faible, il a été décidé en concertation avec le MEEDDM et l'ADEME qu'il n'était pas nécessaire de créer une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux.

Le LNE est accrédité pour l'ensemble de ces prestations en tant que Laboratoire National de Métrologie depuis janvier 2001.

Pour les particules, la mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée depuis 1999 par le LCSQA - EMD. Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalons pour les microbalances à variation de fréquence permettant aux AASQA de vérifier l'étalonnage de leurs appareils et leur linéarité directement en station de mesure.

Une procédure de contrôle de la conformité des débits de prélèvement accompagne également les dispositifs, permettant ainsi de vérifier le respect des consignes de prélèvement. A ce jour, pour l'année 2009, 10 mises à disposition de moyens de contrôle ont été assurées.

Travaux proposés pour 2010

En 2010, le LCSQA propose de poursuivre ses activités de raccordement :

- Raccordements 1→2 (de l'ordre de 180) prévus selon un planning défini entre le LNE et l'ensemble des niveaux 2 pour les composés SO₂, NO/NO_x, CO, O₃ et NO₂ (Ø action LCSQA - LNE),
- Raccordements (de l'ordre d'une trentaine) des étalons de transfert de l'INERIS (Ø action LCSQA - LNE),
- Raccordements de tous les mélanges gazeux de BTX utilisés par les AASQA, ce qui représente environ 40 raccordements (Ø action LCSQA - LNE),
- Raccordements des étalons du réseau de mesure ORA (La Réunion), ce qui consiste à raccorder des mélanges basses concentrations de NO/NO_x, CO et SO₂, ainsi qu'un générateur d'ozone au moins une fois par an (Ø action LCSQA - LNE),
- Raccordements des étalons du réseau de mesure Madinain (Martinique), ce qui consiste à raccorder deux fois par an deux diluteurs générant des mélanges gazeux de CO, NO/NO_x et SO₂ ainsi qu'un générateur d'ozone (Ø action LCSQA - LNE),
- Raccordements "pilotes" des mélanges gazeux de COV toxiques (dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) utilisés par les AASQA pour étalonner leurs analyseurs (Ø action LCSQA - LNE),
- Mise à disposition de moyens de contrôle des mesures pour les analyseurs de particules en suspension dans l'air ambiant (microbalances TEOM classiques et TEOM-FDMS, jauges radiométriques) pour les AASQA demandeuses. Ces moyens consistent en des cales étalon de masse connue permettant aux réseaux de vérifier l'étalonnage correct de leurs appareils ainsi que leur linéarité directement en station de mesure. Une procédure de contrôle de la conformité des débits de prélèvement accompagne également les dispositifs, permettant de vérifier le respect des consignes de prélèvement. Cette mise à disposition constitue pour les appareils la seule preuve de traçabilité de ces mesures non normalisées à un étalon national. (Ø action LCSQA - EMD).

Une étude de faisabilité sur l'automatisation des étalonnages a été réalisée en 2006, car certains éléments des procédures mises en œuvre nous semblaient pouvoir être à l'origine d'erreurs. Par exemple, les certificats d'étalonnage sont remplis en recopiant les résultats d'un fichier Excel, ce qui peut induire des erreurs de recopie.

Par conséquent, un logiciel d'automatisation des étalonnages a été développé par le LCSQA - LNE en 2007 pour les composés NO/NO_x et CO, afin de limiter les sources d'erreurs lors de la récupération et du transfert des données et afin d'améliorer la qualité du rendu des données d'étalonnage. Grâce à ce logiciel, une grande partie des essais a été automatisée, les résultats bruts sont automatiquement stockés dans un fichier Excel et les données traitées sont ensuite insérées automatiquement dans les fonds de certificats d'étalonnage.

En 2009, le LCSQA - LNE a poursuivi l'automatisation des étalonnages pour le composé SO₂.

En 2010, le LNE propose de terminer l'automatisation des étalonnages pour le composé SO₂ (avec notamment la réalisation complète du logiciel d'automatisation) et de préparer celle pour NO₂, qui pourrait avoir lieu en 2011).

Les étalonnages des mélanges gazeux de BTX des AASQA sont actuellement effectués par chromatographie en phase gazeuse avec détection FID. Les chromatographes utilisés par le LNE ont de bonnes performances métrologiques, mais des temps d'analyse relativement longs (de l'ordre de la ½ heure).

Grâce à la veille technologique et à la participation à des congrès, le LNE a identifié un chromatographe nouvelle génération (CompactGC de la société interscience) qui a de bonnes performances métrologiques en terme de répétabilité, reproductibilité, linéarité.., de faibles limites de détection (de l'ordre de 0,03 nmol/mol) et des temps de réponse très faibles (quelques minutes) : par conséquent, cet appareil aurait les performances requises pour réaliser les étalonnages des mélanges gazeux de BTX des AASQA.

Le LNE propose donc de s'équiper de ce chromatographe dès 2010 et de développer la méthode d'étalonnage des BTX sur cet appareil afin de réduire les temps d'analyse.

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude	Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage	
Personne responsable de l'étude	Christophe Sutour (gaz) – François Mathé (particules)	
Travaux	Pérennes	
Durée des travaux pluriannuels	-	
Collaboration AASQA	Ensemble des AASQA	
Heures d'ingénieur	LNE : 400	EMD : 200
Heures de technicien	LNE : 2700	EMD : 300
Document de sortie attendu	Rapports d'étude et certificats d'étalonnage	
Lien avec le tableau de suivi CPT	-	
Lien avec un groupe de travail LCSQA	GT « Incertitudes »	
Matériel à acquérir pour l'étude	Chromatographe (CompactGC – Interscience) Petit matériel (Tubes à perméation...)	