



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE ET D'ESSAIS

AU SEIN DU LCSQA

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

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

Novembre 2006

RESUME

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

Ces **chaînes nationales d'étalonnage** sont constituées de **3 niveaux** : le **LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** 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 LNE/LCSQA tous les 3 mois.**

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

Cette étude a donc pour objectif de faire le point sur les étalonnages réalisés au cours de l'année 2006 pour l'ensemble des composés :

- Û En rendant compte du nombre de raccordements effectués par le LNE **pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS et EMD), tous polluants confondus (NO, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2006** (cf. tableau ci-après).

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146
Raccordements BTX	38
Raccordements INERIS	12
Raccordements ORA (La Réunion)	0
Raccordements Madininais	16
Raccordements « Air zéro » (Airparif)	4
Somme totale des raccordements	216

- Û En réalisant une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2006 par le LNE lors des raccordements.
- Û En exposant les résultats obtenus lors de rotations trimestrielles d'un mélange gazeux contenant 6 COV toxiques à 20 nmol/mol entre le LNE et l'EMD, ces essais ayant pour objectif de vérifier la justesse et la stabilité dans le temps du mélange gazeux.
- Û En exposant les différentes étapes de l'étude de faisabilité sur l'automatisation des étalonnages, cette automatisation ayant pour objectif de s'affranchir de certains étapes des procédures actuellement mises en oeuvre pouvant être à l'origine de sources d'erreurs.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
2. OBJECTIFS.....	3
3. BILAN DES RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2006.....	3
3.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 _____	3
3.2. Raccordements BTX _____	4
3.3. Raccordements réalisés pour l'INERIS _____	6
3.4. Raccordements des réseaux de mesure des DOM-TOM_____	7
3.5. Autres raccordements : Raccordements « Air zéro » _____	10
3.6. Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2006 par le LNE _____	10
3.7. Synthèse de la réunion niveau 1/Niveaux 2 du 6 décembre 2006 _____	11
3.8. Etablissement du nouveau planning de raccordements niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2007 _____	11
4. SYNTHESE DES PROBLEMES RENCONTRES EN 2006.....	12
4.1. Problèmes rencontrés sur les analyseurs _____	12
4.2. Problèmes rencontrés au niveau des raccordements _____	16
4.3. Problèmes rencontrés au niveau de l'envoi des étalons de transfert 1-2 des niveaux 2 au LNE _____	17
4.4. Problèmes rencontrés au niveau des réexpéditions des étalons de transfert 1-2 par le LNE vers les niveaux 2 _____	18
4.5. Problèmes rencontrés au niveau de l'état des étalons de transfert 1-2 à la réception au LNE _____	18
4.6. Problèmes divers _____	18
5. SYNTHESE DES RESULTATS OBTENUS PAR LE LNE ET PAR L'EMD POUR UN MELANGE GAZEUX CONTENANT 6 COV TOXIQUES	19
5.1. Objectif de l'étude _____	19
5.2. Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 à environ 20 nmol/mol _____	19
5.3. Résultats obtenus par le LNE _____	21
5.4. Résultats obtenus par l'Ecole des Mines de Douai _____	23
5.5. Comparaison des résultats obtenus par l'Ecole des Mines de Douai et par le LNE _____	34
5.6. Conclusion _____	40
6. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES	41
7. ANNEXES.....	41
7.1. Annexe 1 : Programme de travail 2006 _____	42
7.2. Annexe 2 : Compte-rendu de la réunion niveau 1/niveaux 2 du 6 decembre 2006 _____	45
7.3. Annexe 3 : Cahier des charges et logigramme _____	67
7.4. Annexe 4 : Dossier de spécification du logiciel _____	71

1. INTRODUCTION

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

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

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

Cette **chaîne nationale d'étalonnage** est constituée de **3 niveaux** : le **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).

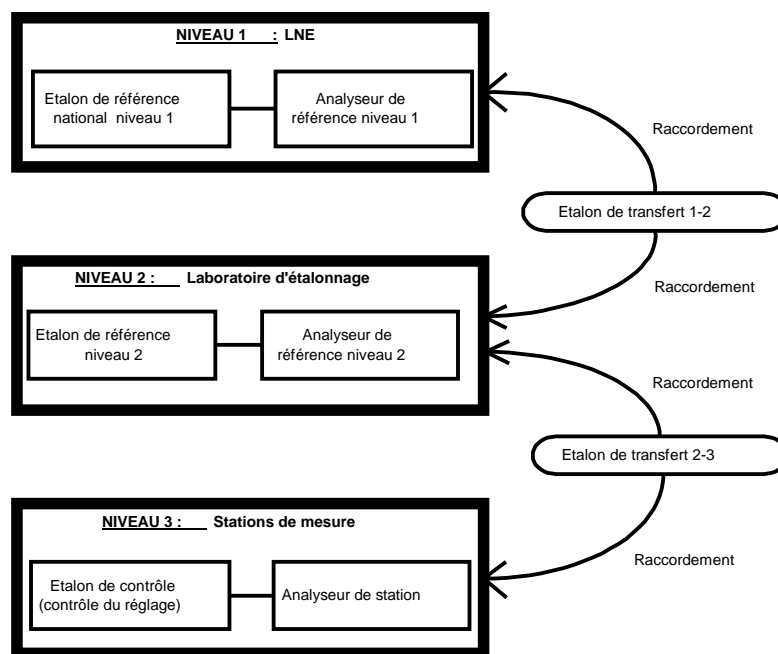


Figure 1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

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

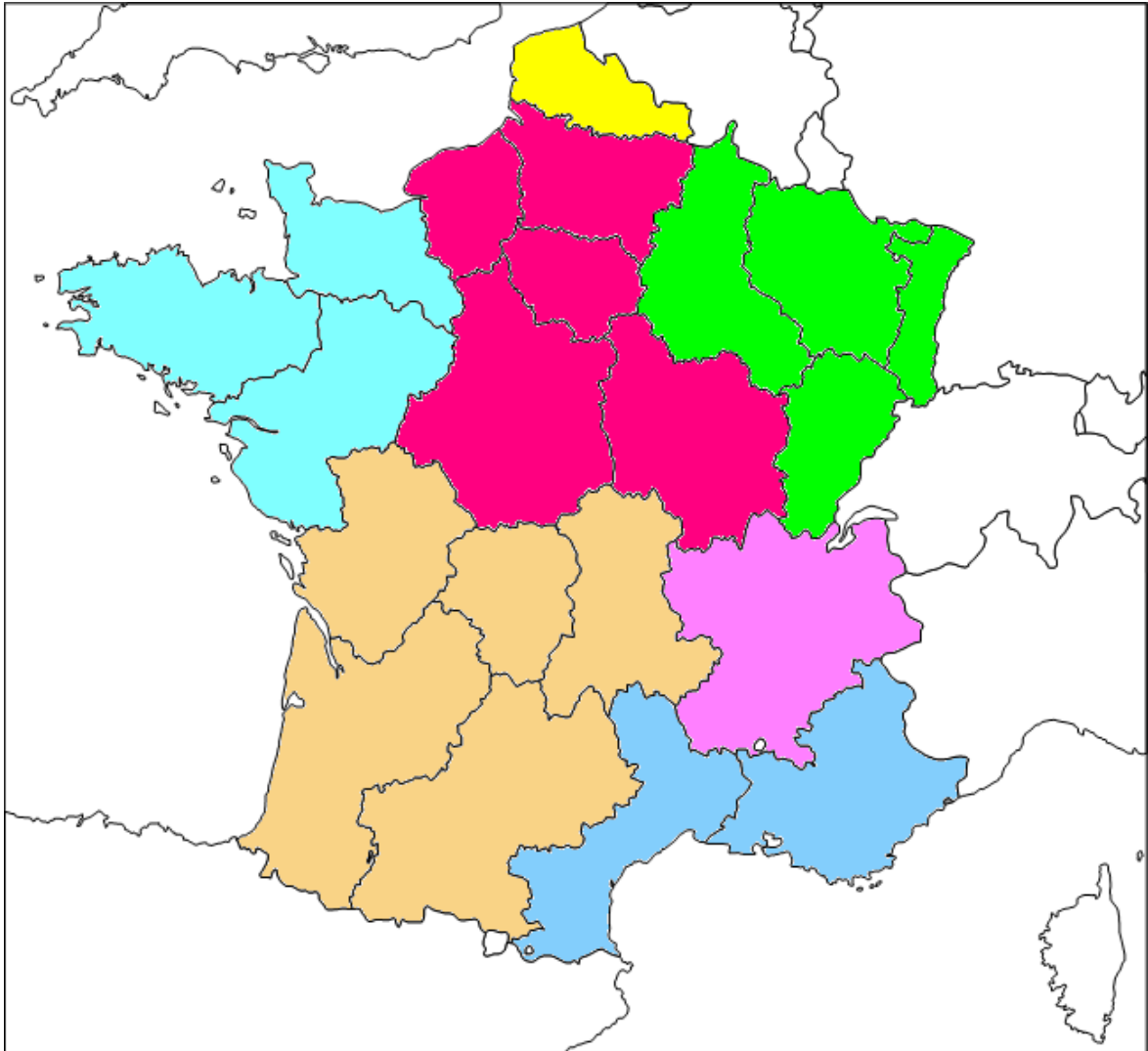


Figure 2 : Représentation des 7 zones géographiques mises en place pour couvrir l'ensemble du territoire français

Ces chaînes nationales d'étalonnage concernent le dioxyde de soufre (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 LNE/LCSQA tous les 3 mois.

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

2. OBJECTIFS

L'objectif de ce rapport est de faire le point sur l'ensemble des raccordements effectués par le LNE en 2006.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2006 est fourni en annexe 1.

3. BILAN DES RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2006

3.1. RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2

Seuls les raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour les polluants SO₂, NO/NO_x, O₃ et CO sont planifiés sur l'année, après accord des 7 laboratoires d'étalonnage (cf. figure 3).

JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
	5		13	18	22 ASPA	26			39	44	
		9 ASPA					31 AIRFOBEP	35 ASPA			48 ASPA
1 AIRPARIF			14 AIRPARIF			27 AIRPARIF		38 APL	40 AIRPARIF		48 APL
	6 AIRFOBEP	10 APL			24 APL		32			45 AIRFOBEP	
2 EMD			15 EMD	19 AIRFOBEP		28 EMD			41 EMD		
	7			20			33	37 COPARLY		46	50 COPARLY
		11 COPARLY			24 COPARLY						
3 ORAMIP						29 ORAMIP		38	42 ORAMIP		51
	8	12	16 ORAMIP		25					47	
				21				34			
	4		17			30			43		
								39			
	9 ASPA	13			26						
				22 ASPA			35 ASPA			48 ASPA	
	5					31			44		52

Figure 3 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2006

Le tableau 1 ci-après fait le bilan des matériels que le LNE a raccordés en 2006 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO₂, NO/NO_x 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 générateurs d'ozone
Laboratoire d'étalonnage d'APL	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage de COPARLY	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage de l'EMD	2 (à 400 et à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	2 (à 100 et à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	2 (à 9 et à 15 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1

Tableau 1 : Bilan des matériels des niveaux 2 étalonnés par le LNE en 2006

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

Comme ces matériels sont étalonnés tous les 3 mois, **146 étalonnages effectués par le LNE ont été recensés pour l'ensemble de ces matériels en 2006.**

3.2. RACCORDEMENTS BTX

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

Un courrier électronique a été envoyé à l'ensemble des AASQA en septembre 2006 pour rappeler cette procédure.

Le tableau 2 ci-après fait un bilan des réseaux s'adressant directement au LNE et du nombre de raccordements BTX effectués par le LNE pour l'ensemble des réseaux en 2006.

Nom du réseau de mesure	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
Oramip	Bouteille de BTX basse concentration	4
Atmo PC	Bouteille de BTX haute concentration + diluteur	3
AIR-APS	Bouteille de BTX basse concentration	4
Atmo NPC	Bouteille de BTX basse concentration	6
Aspa	Bouteille de BTX basse concentration	3
Espol	Bouteille de BTX basse concentration	2
Airparif	Bouteille de BTX basse concentration	3
Air LR	Bouteille de BTX basse concentration	2
Coparly	Bouteille de BTX basse concentration	2
Airfobep	Bouteille de BTX basse concentration	1
Atmo Picardie	Bouteille de BTX basse concentration	4
APL	Bouteille de BTX basse concentration	2
AIRAQ	Bouteille de BTX basse concentration	1
ASQUADRA	Bouteille de BTX basse concentration	1

Tableau 2 : Bilan des raccordements BTX effectués par le LNE en 2006 pour l'ensemble des réseaux de mesure

Le tableau 2 montre qu'en 2006, **14 réseaux de mesure se sont adressés au LNE pour le raccordement de leurs bouteilles ou matériels de BTX.**

De plus, ce tableau fait état d'un total de **38 raccordements BTX réalisés en 2006** par le LNE pour l'ensemble des réseaux de mesure.

3.4. RACCORDEMENTS DES RESEAUX DE MESURE DES DOM-TOM

3.4.1. Raccordement du réseau de mesure ORA (La Réunion)

3.4.1.1. Contexte

Dès 2003, **le réseau de mesure ORA (La Réunion)** s'est posé la question du raccordement des mesures de pollution atmosphérique qu'il réalisait et a décidé de s'équiper d'étalons de référence pour effectuer le raccordement de ses analyseurs de mesure : ces étalons de référence sont des **mélanges gazeux en bouteilles basse concentration de NO, de NO₂, de SO₂ et de CO**.

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

3.4.1.2. Raccordements effectués par le LNE en 2006

En 2006, le LNE n'a réalisé aucun raccordement pour le réseau de mesure ORA (La Réunion).

Ces raccordements qui consistent à étalonner des mélanges gazeux basse concentration en bouteille devraient pouvoir être effectués par le LNE au début de l'année 2007, comme indiqué par Christian Guadagno le 2 novembre 2006.

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

3.4.2. Raccordement du réseau de mesure Madininais

3.4.2.1. Contexte

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

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

- ü D'un diluteur de gaz portable LNI modèle 3012,
- ü De deux bouteilles de gaz haute concentration contenant du NO, du CO et du SO₂.

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

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

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

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

Matériels utilisés	Valeur de la consigne		
	NO	CO	SO ₂
Diluteur N° 2657/ Bouteille de gaz N°38786	338 nmol/mol (SPAN 6)	9393 nmol/mol (SPAN 7)	270 nmol/mol (SPAN 5)
Diluteur N° 2657/ Bouteille de gaz N°38786	507 nmol/mol (SPAN 9)	6737 nmol/mol (SPAN 5)	429 nmol/mol (SPAN 8)
Diluteur N° 2657/ Bouteille de gaz N°38923	224 nmol/mol (SPAN 4)	2656 nmol/mol (SPAN 2)	214 nmol/mol (SPAN 4)
Diluteur N° 2657/ Bouteille de gaz N°38923	112 nmol/mol (SPAN 2)	1314 nmol/mol (SPAN 1)	106 nmol/mol (SPAN 2)

Tableau 4 : Consignes auxquelles a été étalonné le diluteur de gaz N° 2657 du réseau de mesure Madinair en mai 2006

b) Etalonnage du second système portable LNI Modèle 3012

De même, en septembre 2006, le réseau de mesure Madinair a fait parvenir au LNE, les matériels suivants :

- ü Diluteur de gaz
 - Fabricant : LNI
 - Modèle : 3012
 - N° d'identification : 2219
- ü Bouteille de gaz N° 38928 (Air Liquide) contenant :
 - NO : $94,9 \pm 2,8$ $\mu\text{mol/mol}$
 - CO : 2549 ± 51 $\mu\text{mol/mol}$
 - SO₂ : $103,1 \pm 5,2$ $\mu\text{mol/mol}$

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

Matériels utilisés	Valeur de la consigne		
	NO	CO	SO ₂
Diluteur N° 2219/ Bouteille de gaz N°38928	206 nmol/mol (SPAN 4)	9378 nmol/mol (SPAN 7)	114 nmol/mol (SPAN 2)

Tableau 5 : Consignes auxquelles a été étalonné le diluteur de gaz N° 2219 du réseau de mesure Madinair en septembre 2006

Ces essais ont été effectués avant envoi de la bouteille de gaz N° 38928 chez Air Liquide pour qu'elle soit remplie de nouveau.

c) Etalonnage du générateur d'ozone 49CPS (TEI)

Le générateur d'ozone 49CPS a été étalonné en Février 2006 aux consignes habituelles (0, 50, 100, 150, 200, 300 et 400 nmol/mol)

3.4.2.3. Conclusion

En conclusion, pour 2006, le LNE a réalisé **16 raccordements pour le réseau de mesure Madininair**.

3.4.3. Conclusion des raccordements effectués pour le réseau de mesure Madininair

Les raccordements effectués pour le réseau de mesure Madininair restent expérimentaux et permettront de statuer sur la procédure et les équipements à mettre en œuvre pour pouvoir raccorder les réseaux de mesure des DOM-TOM en 2007.

3.5. AUTRES RACCORDEMENTS : RACCORDEMENTS « AIR ZERO »

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

En 2006, **4 raccordements « Air zéro »** (bouteille d'air synthétique) ont été réalisés pour **le laboratoire d'étalonnage d'Airparif**.

3.6. BILAN GLOBAL DU NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2006 PAR LE LNE

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146
Raccordements BTX	38
Raccordements INERIS	12
Raccordements ORA (La Réunion)	0
Raccordements Madininair	16
Raccordements « Air zéro » (Airparif)	4
Somme totale des raccordements	216

Tableau 6 : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LNE en 2006

Le tableau 6 montre que globalement le LNE a effectué **216 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS et EMD), tous polluants confondus (NO, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2006.**

3.7. SYNTHÈSE DE LA RÉUNION NIVEAU 1/NIVEAUX 2 DU 6 DÉCEMBRE 2006

Une réunion entre le LNE et les niveaux 2 a été organisée le 6 décembre 2006, dont l'ordre du jour est le suivant :

- Ü Fonctionnement de la chaîne d'étalonnage
 - Résultats d'étalonnage et problèmes rencontrés (Recoupement des étalons de transfert 1-2 NO à 200 nmol/mol et à 400 nmol/mol de l'EMD)
 - Incertitude sur les raccordements de CO
 - Etalonnages en BTX
 - Planning de raccordement pour 2007

- Ü Point sur les raccordements pilotes en NO₂
 - Raccordements au LNE
 - Utilisation en niveaux 2
 - Résultats des essais avec les niveaux 3
 - Raccordement de mélanges gazeux de NO₂ à 800 nmol/mol (Demande d'AIRPARIF)

- Ü Point sur les comparaisons interlaboratoires
 - Au niveau national (Comparaison ozone niveau 1 / niveaux 2 ; comparaison niveau 1 / niveaux 3 pour CO, SO₂ et NO)
 - Au niveau international (EUROMET et BIPM)

- Ü Point sur la mise en place d'étalons de référence pour 6 COV toxiques (Dichlorométhane, dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène)

- Ü Points divers

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

3.8. ÉTABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNÉE 2007

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2007 a été transmis aux 7 laboratoires d'étalonnage le 19 octobre 2006 par courrier électronique et par courrier, pour qu'ils puissent eux-mêmes définir un planning de raccordement des étalons de transfert 2 vers 3 des niveaux 3.

Une stabilité à 9 $\mu\text{mol/mol}$ moins bonne sur le nouvel analyseur 48iTL que sur l'ancien 48CTL a été constaté (Voir graphiques ci-dessous).

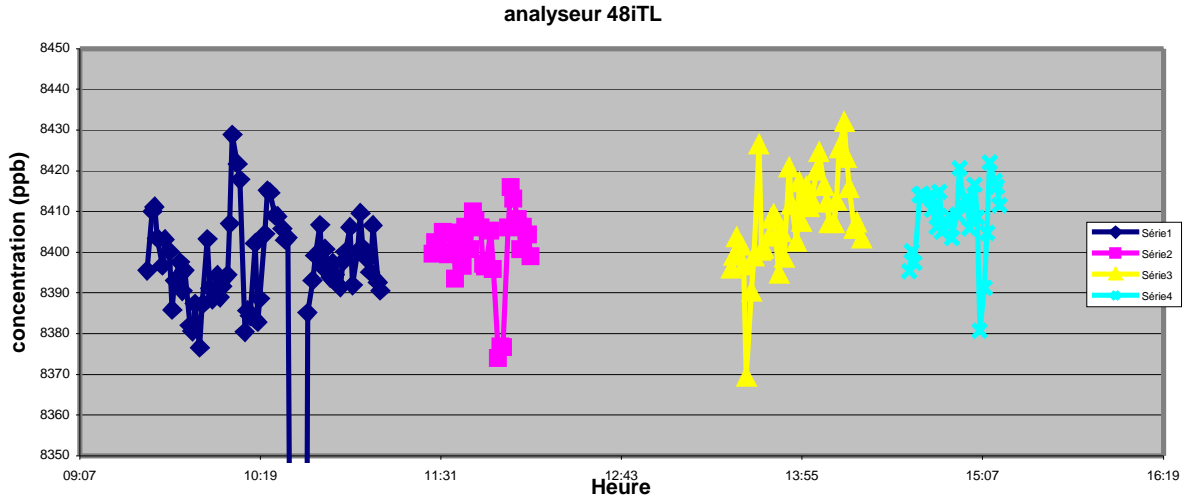


Figure 7 : Stabilité du nouvel analyseur 48iTL à 9 $\mu\text{mol/mol}$

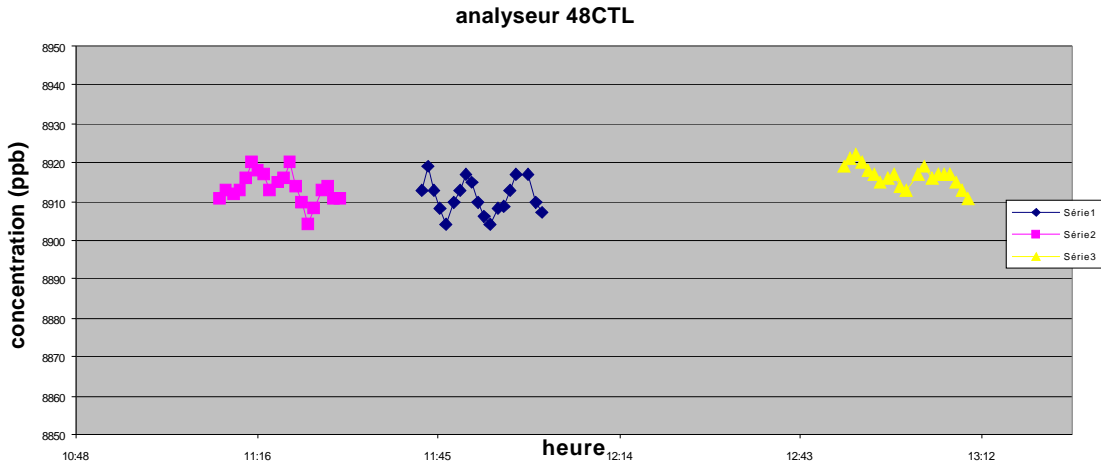


Figure 8 : Stabilité de l'analyseur 48CTL à 9 $\mu\text{mol/mol}$

Sur l'analyseur 48CTL, le "bruit de fond" est de 0,02 $\mu\text{mol/mol}$ à 9 $\mu\text{mol/mol}$, alors que sur l'analyseur 48iTL, des fluctuations parfois supérieures à 0,05 $\mu\text{mol/mol}$ ont été observées. Ces instabilités ne peuvent qu'augmenter la répétabilité des analyses et donc l'incertitude finale sur les étalonnages.

Selon le fournisseur, le bruit de fond de l'analyseur 48iTL correspond aux spécifications, alors que l'ancien analyseur 48CTL bénéficie d'un bruit de fond meilleur. Cela est possible dans la mesure où les performances peuvent être meilleures d'un analyseur à l'autre.

Le fournisseur a cependant proposé de retourner l'analyseur à l'usine.

L'analyseur a été testé et nettoyé à l'usine, mais, finalement, le détecteur a dû être changé.

Cet analyseur a de nouveau été réceptionné au LNE mi-novembre 2006.

Les premiers essais montrent une nette amélioration de la stabilité de l'analyseur 48iTL. En effet, le bruit de fond à 9 µmol/mol est maintenant de 0,02 µmol/mol soit équivalent à celui de l'ancien analyseur 48CTL.

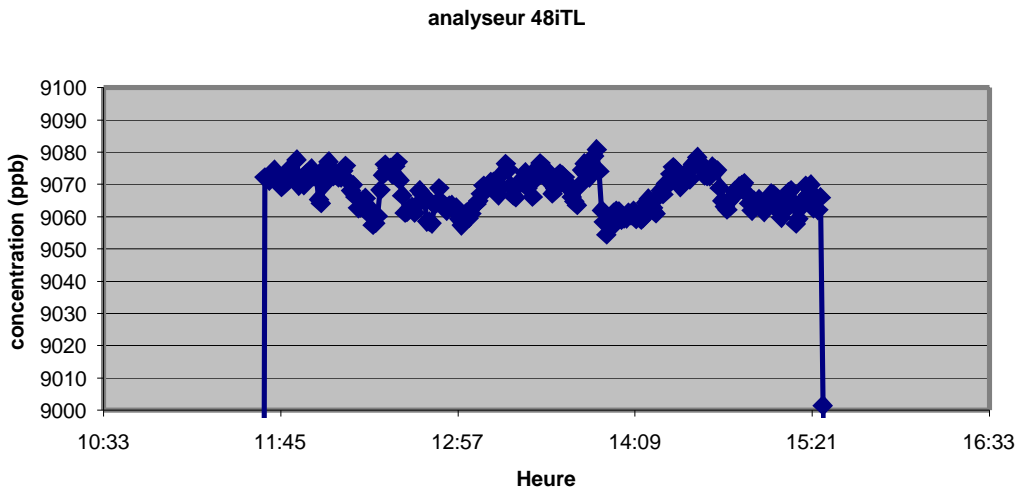


Figure 9 : Stabilité de l'analyseur 48iTL à 9 µmol/mol après changement du détecteur

En revanche, le nouvel analyseur 48iTL présente une dérive du zéro bien plus importante que celle de l'ancien analyseur 48CTL.

Cette dérive atteint environ 80 nmol/mol par 24 heures pour le 48iTL contre environ 20 nmol/mol pour l'ancien analyseur 48CTL. Cette dérive reste néanmoins inférieure aux spécifications données par le constructeur (100 nmol/mol par 24 heures).

Les performances du nouvel analyseur 48iTL restent moins bonnes que celles de l'ancien analyseur 48CTL en raison de cette dérive du zéro.

L'ancien analyseur 48CTL continue également d'être utilisé pour réaliser les étalonnages.

4.1.3. Analyseur spécifique de NO₂ (Luminol)

La pompe à gaz échantillon de l'analyseur spécifique de NO₂ (LMA-3D) étant en panne, une deuxième pompe a été commandée.

Cependant, le remplacement de la pompe défectueuse n'a rien changé, le problème provenant sans doute de la carte de contrôle de la pompe.

De ce fait, l'analyseur a été envoyé en réparation.

4.1.4. Balance à suspension électromagnétique Sartorius

En mai 2006, l'affichage d'un message d'erreur (err 110) non répertorié dans la documentation du fabricant Sartorius nous a obligé à suspendre l'utilisation de cette balance pour la pesée du tube à perméation NO₂ utilisé pour les étalonnages des mélanges gazeux de NO₂ dans l'air.

Le clavier et le module afficheur de la balance ont dû être remplacés.

Pendant la réparation, les étalonnages ont été effectués avec un tube à perméation « classique » pesé tous les mois.

4.1.5. Chromatographe en phase gazeuse Chrompack

En juin 2006, suite à un saut de la ligne de base, une forte augmentation du bruit de fond a été observée (multiplication par 8 environ).

Un nettoyage du détecteur a été effectué en augmentant la température de chauffage à 450 °C : ceci a permis de retrouver les performances initiales du chromatographe.

En septembre 2006, une diminution des temps de rétention habituels ainsi que l'apparition aléatoire de « pics parasites » avec décalage de la ligne de base ont été constatées. Il s'est avéré que le problème provenait de la vanne de réglage de l'excès à l'entrée de l'échantillon. En effet, un dysfonctionnement de cette vanne provoquait des suppressions au niveau du piège.

4.1.6. Diluteur 146 (TEI)

Après réception du nouveau diluteur TEI, un étalonnage des deux RDM a été effectué par le LNE.

Puis, ce diluteur a été testé avant de l'utiliser pour effectuer les étalonnages. Cependant, au moment de rentrer les données d'étalonnages dans le programme du diluteur, les lectures et consignes des débits étaient aberrantes, et ceci à chaque génération en changeant de données (ex : valeurs de dilution à 0 ml/min alors qu'en sortie, un débit d'environ 2l/min était mesuré).

Le diluteur a été renvoyé chez la société Megatec qui a constaté également le dysfonctionnement. Après plusieurs tests, ils ont pu identifier la panne, à savoir un problème au niveau de la carte électronique de calcul et d'affichage.

Après avoir réceptionné l'appareil réparé, de nouvelles dilutions ont été effectuées : les essais ont conduit à des résultats tout à fait satisfaisants.

Par conséquent, l'appareil a pu être utilisé pour réaliser des étalonnages de mélanges gazeux.

Toutefois, une précaution devra être prise lorsque cet appareil sera utilisé : en effet, il faudra attendre que les différents débits en sortie de génération soient stables, avant de rentrer les données d'étalonnage.

4.1.7. Régulateurs de débit massique

Trois régulateurs de débit massique haute performance équipés d'un nouveau type de capteurs (technologie CMOS) ont été commandés.

L'un des trois appareils étant en dehors de ses spécifications du point de vue de sa justesse, il a dû être retourné chez le fabricant qui recherche actuellement la cause du problème.

4.1.8. Molbox 1

L'une des électroniques de commande Molbox 1 associée aux débitmètres de précision (placés sur la balance à suspension électromagnétique Mettler) s'est avérée défectueuse lors d'une mise à jour de son soft (perte de données d'usine). Elle a dû être renvoyée chez le fabricant pour réparation et mise à jour.

4.2. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DES RACCORDEMENTS

4.2.1. Raccordement en NO/NOx de l'EMD

En janvier 2006, l'EMD a constaté une anomalie concernant son raccordement en NO/NOx.

En effet, l'EMD se raccorde au LNE à deux concentrations différentes en NO/NOx soit 200 et 400 nmol/mol et s'assure ensuite du recoupement des deux étalonnages effectués par le LNE.

Or, lorsque l'EMD effectue la manipulation suivante :

- ü Etalonnage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 1-2 à 400 nmol/mol,
- ü Lecture de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 à 200 nmol/mol sur l'analyseur de référence,

Il constate un écart de 3% entre la concentration lue sur leur analyseur de référence et la concentration mesurée par le LNE pour l'étalon de transfert 1-2 à 200 nmol/mol. De plus, l'EMD a continué de trouver un écart de 3% entre ses raccordements à 200 et à 400 nmol/mol, après vérification de la linéarité et du rendement de four de son analyseur de référence.

En juillet 2006, le LNE a effectué la même expérience que l'EMD pour s'assurer de la validité de ses étalonnages et a retrouvé les mêmes valeurs de concentrations pour les 2 étalons de transfert 1-2 qu'en janvier 2006. Par conséquent, le LNE n'a pas mis en évidence de biais systématique.

Par contre, au retour des étalons de transfert 1-2, l'EMD n'a pas confirmé les résultats du LNE et a de nouveau constaté un écart entre les raccordements à 200 nmol/mol et à 400 nmol/mol.

Toutefois, le LNE s'est à nouveau assuré de l'absence de fuite au niveau de son banc d'étalonnage (système de dilution molbloc/molbox, mélangeur, vanne trois voies...).

Lors du raccordement d'octobre 2006, le LNE a effectué à nouveau la même expérience que l'EMD pour s'assurer de la validité de ses étalonnages et a retrouvé les mêmes valeurs de concentrations pour les 2 étalons de transfert 1-2 qu'en juillet 2006.

Lors de la réunion Niveau 1 / Niveaux 2 de décembre 2006, l'EMD a formulé deux raisons pouvant expliquer cet écart :

- ü Une panne sur un des régulateurs de débit massique du diluteur 146C (TEI) utilisé par l'EMD a entraîné son changement en juin 2006.
- ü Un défaut de linéarité entre 0 et 400 nmol/mol a été constaté sur l'analyseur de NO/NOx (42C) de l'EMD qui n'a pas été complètement résolu à ce jour.

4.2.2. Raccordement en NO₂ d'AIRFOBEP

En Décembre 2005, AIRFOBEP a constaté un écart de 6% entre le résultat de l'étalonnage de son étalon de transfert 1-2 de NO₂ fourni par le LNE et la lecture faite sur son analyseur de référence après étalonnage de celui-ci au moyen de son étalon NO.

Un nouvel étalonnage des étalons de transfert 1-2 de NO et de NO₂ d'AIRFOBEP a donc été réalisé par le LNE afin de déterminer la cause de cet écart.

Les résultats sont donnés ci-après.

Date	Résultats NO/NO _x (bouteille n°13495)	Résultats NO ₂ (bouteille n° 15330)
09 décembre 2005	NO : 187,8 ± 1,8 nmol/mol NO _x : 187,8 ± 1,8 nmol/mol	168,6 ± 1,6 nmol/mol
18 janvier 2006	NO : 188,6 ± 1,9 nmol/mol NO _x : 188,7 ± 1,9 nmol/mol	160,7 ± 1,4 nmol/mol

Tableau 7 : Bilan des raccordements de décembre 2005 pour AIRFOBEP

Les résultats des étalonnages de l'étalon de transfert 1-2 de NO d'AIRFOBEP obtenus en décembre 2005 et en janvier 2006 ne sont pas significativement différents.

Toutefois, avec la nouvelle valeur de concentration de NO₂, l'écart constaté par AIRFOBEP passait de 6% à moins de 1%.

Le problème rencontré semblait provenir soit d'une chute brutale de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 de NO₂ d'AIRFOBEP, soit d'un problème survenu lors de l'étalonnage du LNE en décembre 2005.

Le 6 février 2006, un nouvel étalonnage de l'étalon de transfert 1-2 de NO₂ d'AIRFOBEP a conduit à une concentration de 158,5 ± 1,4 nmol/mol, ce qui confirmait la chute de sa concentration au cours du temps.

4.3. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DE L'ENVOI DES ETALONS DE TRANSFERT 1-2 DES NIVEAUX 2 AU LNE

Le jeudi 12 Janvier 2006, les étalons de transfert 1-2 d'ORAMIP ont été réceptionnés pour étalonnage la semaine suivante (semaine 3) comme prévu.

Suite à la demande d'ORAMIP, les étalons de transfert 1-2 ont dû être réexpédiés immédiatement chez ORAMIP, car ils souhaitaient disposer de leurs étalons de transfert 1-2 en semaine 3 en raison d'un audit COFRAC sur leur site.

ORAMIP a ensuite retourné une nouvelle fois ses étalons de transfert 1-2 au LNE pour étalonnage en semaine 4, soit un décalage d'une semaine par rapport au planning prévu.

La livraison des étalons de transfert 1-2 de l'ASPA au LNE n'a eu lieu que le mercredi de la semaine 9 pour un raccordement prévu cette même semaine.

Les étalonnages ont néanmoins pu être effectués rapidement et les étalons réexpédiés en milieu de la semaine suivante.

La livraison des étalons de transfert 1-2 du GIERSA au LNE n'a eu lieu que le mardi de la semaine 24 pour un raccordement prévu cette même semaine. Les étalonnages ont néanmoins pu être effectués rapidement et les étalons réexpédiés en milieu de la semaine suivante.

4.4. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DES REEXPEDITIONS DES ETALONS DE TRANSFERT 1-2 PAR LE LNE VERS LES NIVEAUX 2

En septembre 2006, les étalons de transfert 1-2 partis du LNE le mercredi 13 septembre 2006 n'ont été reçus que le mercredi 20 septembre 2006 par Air Pays de la Loire.

En septembre 2006, un générateur d'ozone a été expédié à l'ASPA. Trois jours plus tard, le générateur est revenu au LNE sans avoir été livré à l'ASPA. Une nouvelle expédition a dû être organisée pour la livraison du générateur à l'ASPA.

4.5. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DE L'ETAT DES ETALONS DE TRANSFERT 1-2 A LA RECEPTION AU LNE

4.5.1. EMD

En avril 2006, lors de la réception des étalons de transfert 1-2 d'EMD, il a été constaté plusieurs problèmes attestant d'un transport « mouvementé ».

Concernant le générateur d'ozone :

- ü une électrovanne était sortie de son logement ;
- ü un raccord d'un capillaire était complètement desserré et enlevé ;
- ü les cartes électroniques étaient sorties de leur emplacement.

Concernant l'étalon de transfert 1-2 de SO₂ dans l'air, le manodétendeur était bloqué, empêchant le gaz de circuler. Une mise sous pression à 200 bars a permis de le débloquent et de le faire fonctionner. Néanmoins, l'indicateur de pression restait sur zéro.

Malgré ces dysfonctionnements, le raccordement d'EMD a pu être réalisé en semaine 15 comme prévu.

4.5.2. AIRPARIF

En juillet 2006, le débit délivré par le générateur d'ozone d'AIRPARIF était insuffisant pour permettre son étalonnage au moyen du photomètre de référence (NIST). Le générateur d'ozone a dû être renvoyé à AIRPARIF pour être réparé, puis a été retourné au LNE et l'étalonnage a pu avoir lieu semaine 27 comme prévu.

4.6. PROBLEMES DIVERS

4.6.1. Erreur d'envoi d'un certificat

Le certificat G010206/122 a été envoyé par erreur à l'EMD au lieu du certificat G010206/132.

4.6.2. Prestations supplémentaires effectuées pour l'ASPA

En mars 2006, l'ASPA a demandé au LNE d'effectuer l'étalonnage d'un de ces générateurs d'ozone seulement 2 semaines après son raccordement, en raison du changement de la lampe UV.

L'ASPA a également demandé au LNE de changer les points d'étalonnages de ses deux générateurs d'ozone.

Désormais, les étalonnages pour l'ASPA sont faits aux points suivants : 0, 50, 70, 90, 100, 120, 130, 150, 180, 200, 225 et 240 nmol/mol (soit 12 points au lieu de 8).

4.6.3. Prestations différées pour le GIERSA

En raison du déménagement du niveau 2 du GIERSA, les raccordements prévus en semaine 50 au LNE ont dû être repoussés en semaine 51.

5. SYNTHÈSE DES RESULTATS OBTENUS PAR LE LNE ET PAR L'EMD POUR UN MELANGE GAZEUX CONTENANT 6 COV TOXIQUES

5.1. OBJECTIF DE L'ETUDE

L'objectif était :

- Û de faire préparer par le LNE un mélange gazeux de référence gravimétrique contenant 6 COV toxiques (Dichlorométhane, dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) à basse concentration (environ 20 nmol/mol),
- Û de faire analyser ce mélange gazeux par le LNE et par l'EMD tous les trimestres pendant 1 an,
- Û de comparer les concentrations analysées par le LNE et par l'EMD afin de disposer d'éléments complémentaires sur la justesse et la stabilité dans le temps de ce mélange gazeux.

5.2. PREPARATION DU MELANGE GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUE COV 0005 A ENVIRON 20 NMOL/MOL

En 2005, le LNE a préparé plusieurs mélanges gazeux contenant les 6 COV toxiques à environ 20 nmol/mol : cette fabrication implique la préparation d'un mélange liquide et de 2 mélanges gazeux intermédiaires.

Par conséquent, la fabrication du mélange gazeux COV 0005 a nécessité 4 étapes qui sont les suivantes :

- Û Préparation d'un mélange liquide COVliq 0001 contenant les 6 COV toxiques,
- Û Préparation d'un mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0001 à environ 30 µmol/mol à partir du mélange liquide COVliq 0001 et d'azote pur,

- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0001 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 à environ 1 µmol/mol,
- ü Dilution gravimétrique du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0002 avec de l'azote pur pour obtenir le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 à environ 20 nmol/mol.

Les différentes étapes de cette préparation ainsi que les concentrations et les incertitudes élargies associées sont reportées dans le tableau ci-après.

Date de préparation	Référence	Composé	Concentration gravimétrique	Incertitude élargie	Incertitude élargie relative
16/02/2005	COVliq 0001 Mélange liquide	Benzène	167813 µmol/mol	70 µmol/mol	0,04 %
		Styrène	166719 µmol/mol	64 µmol/mol	0,04 %
		Dichlorométhane	161339 µmol/mol	130 µmol/mol	0,08 %
		1,2-dichloroéthane	168330 µmol/mol	65 µmol/mol	0,04 %
		Trichloroéthylène	163326 µmol/mol	60 µmol/mol	0,04 %
		Tétrachloroéthylène	168286 µmol/mol	59 µmol/mol	0,04 %
17/02/2005	COV 0001 (Mélange gazeux intermédiaire)	Benzène	31,315 µmol/mol	0,037 µmol/mol	0,12 %
		Styrène	31,111 µmol/mol	0,037 µmol/mol	0,12 %
		Dichlorométhane	30,107 µmol/mol	0,051 µmol/mol	0,17 %
		1,2-dichloroéthane	31,411 µmol/mol	0,037 µmol/mol	0,12 %
		Trichloroéthylène	30,478 µmol/mol	0,035 µmol/mol	0,11 %
		Tétrachloroéthylène	31,403 µmol/mol	0,035 µmol/mol	0,11 %
21/02/2005	COV 0002 (Mélange gazeux intermédiaire)	Benzène	1,208 µmol/mol	0,012 µmol/mol	0,99 %
		Styrène	1,200 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,00 %
		Dichlorométhane	1,162 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,03 %
		1,2-dichloroéthane	1,212 µmol/mol	0,012 µmol/mol	0,99 %
		Trichloroéthylène	1,176 µmol/mol	0,012 µmol/mol	1,02 %
		Tétrachloroéthylène	1,212 µmol/mol	0,012 µmol/mol	0,99 %
15/09/2005	COV 0005	Benzène	23,57 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,74 %
		Styrène	23,42 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,75 %
		Dichlorométhane	22,66 nmol/mol	0,40 nmol/mol	1,77 %
		1,2-dichloroéthane	23,64 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,73 %
		Trichloroéthylène	22,94 nmol/mol	0,40 nmol/mol	1,74 %
		Tétrachloroéthylène	23,64 nmol/mol	0,41 nmol/mol	1,73 %

Tableau 8 : Préparation du mélange gazeux de référence gravimétrique de COV toxiques dans l'azote à environ 20 nmol/mol (COV 0005) (les concentrations sont données en nmol/mol)

Il a été ensuite effectué des rotations de ce mélange gazeux COV 0005 entre le LNE et l'EMD.

5.3. RESULTATS OBTENUS PAR LE LNE

Les concentrations gravimétriques et les incertitudes associées ont été transmises à l'EMD.

De plus, le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0005 a été analysé suivant le mode opératoire décrit dans le rapport LNE/LCSQA de Novembre 2006 "Maintenance et amélioration des étalons de référence" avant chaque envoi à l'EMD (cf. tableaux ci-après).

5.3.1. Analyses de novembre 2005

En novembre 2005, le LNE a titré le mélange gazeux COV 0005 en prenant comme étalon, un autre mélange gazeux de référence à environ 20 nmol/mol (COV 0006) préparé par gravimétrie par le LNE.

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

Date	Mélange gazeux COV 0005											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
15/11/05	22,82	0,42	24,47	0,46	23,69	0,42	23,21	0,41	23,78	0,57	25,36	0,61
17/11/05	22,71	0,43	24,36	0,46	23,58	0,44	23,09	0,42	23,57	0,45	25,60	0,61

Tableau 9 : Résultats des essais obtenus par le LNE en novembre 2005 sur le mélange gazeux COV 0005 (titrage par rapport au mélange gazeux COV 0006) (*) Concentrations et incertitudes élargies en nmol/mol

5.3.2. Analyses de mai 2006

En mai 2006, le LNE a titré le mélange gazeux COV 0005 en prenant comme étalon, le mélange gazeux de référence COV 0006 à environ 20 nmol/mol du LNE.

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

Date	Mélange gazeux COV 0005											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
31/05/06	22,80	0,41	24,78	0,44	23,65	0,42	23,23	0,41	23,48	0,43	27,00	0,54

Tableau 10 : Résultats des essais obtenus par le LNE en mai 2006 sur le mélange gazeux COV 0005 (titrage par rapport au mélange gazeux COV 0006) (*) Concentrations et incertitudes élargies en nmol/mol

5.3.3. Analyses de septembre 2006

Le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0006 étant en fin de vie, le LNE a préparé un nouveau mélange gazeux de référence par gravimétrie (COV 0007).

En septembre 2006, le LNE a titré le mélange gazeux COV 0005 en prenant comme étalon, ce nouveau mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0007 à environ 20 nmol/mol.

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

Date	Mélange gazeux COV 0005											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
11/09/06	23,11	0,40	23,46	0,42	24,01	0,41	23,55	0,41	23,84	0,41	21,22	0,45
12/09/06	22,73	0,38	23,20	0,39	23,60	0,40	23,14	0,39	23,46	0,39	21,20	0,40
13/09/06	22,58	0,38	22,93	0,38	23,46	0,39	23,00	0,38	23,30	0,38	20,92	0,37

Tableau 11 : Résultats obtenus par le LNE en mai 2006 sur le mélange gazeux COV 0005 (titrage par rapport au mélange gazeux COV 0007) (*) Concentrations et incertitudes élargies en nmol/mol

5.3.4. Analyses d'octobre 2006

En octobre 2006, le LNE a titré le mélange gazeux COV 0005 en prenant comme étalon:

- ü D'une part, le mélange gazeux de référence COV 0007 à environ 20 nmol/mol du LNE;
- ü D'autre part, un mélange gazeux de référence gravimétrique haute concentration à environ 1 µmol/mol (COV 0009) dilué en utilisant un diluteur 146 (TEI).

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-après.

Date	Mélange gazeux COV 0005											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
13/10/06	22,64	0,40	23,17	0,40	23,53	0,41	23,08	0,40	23,38	0,41	21,37	0,40
17/10/06	22,86	0,42	23,27	0,42	23,70	0,44	23,23	0,42	23,56	0,41	21,08	0,40
18/10/06	22,60	0,38	23,04	0,39	23,50	0,40	23,06	0,39	23,33	0,39	20,99	0,40

Tableau 12 : Résultats obtenus par le LNE en octobre 2006 sur le mélange gazeux COV 0005 (titrage par rapport au mélange gazeux COV 0007) (*) Concentrations et incertitudes élargies en nmol/mol

Date	Mélange gazeux COV 0005											
	Dichlorométhane		Dichloroéthane		Benzène		Trichloréthylène		Tétrachloréthylène		Styrène	
	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.	Conc. anal.	Inc. anal.
13/10/06	22,88	0,37	23,33	0,39	23,80	0,39	23,29	0,42	24,10	0,39	21,46	0,41
17/10/06	23,10	0,42	23,46	0,43	23,95	0,44	23,42	0,41	24,31	0,42	21,55	0,38
18/10/06	22,82	0,38	23,22	0,39	23,76	0,39	23,18	0,38	24,01	0,40	21,22	0,41

Tableau 13 : Résultats obtenus par le LNE en octobre 2006 sur le mélange gazeux COV 0005 (titrage par rapport au mélange gazeux COV 0009 dilué) (*) Concentrations et incertitudes élargies en nmol/mol

5.4. RESULTATS OBTENUS PAR L'ECOLE DES MINES DE DOUAI

La méthode d'étalonnage des analyseurs de COV mise en œuvre par l'EMD a été étudiée de manière relativement complète et les études menées ont été reportées dans plusieurs rapports LCSQA/EMD :

- ü Rapport n°2 EMD, convention ADEME n°2620050, nov. 1994.
- ü Rapport LCSQA/EMD 2002, Etude n°9 : Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV, Partie 3 : Méthode d'étalonnage des analyseurs de COV.

De plus, la comparaison de deux méthodes d'étalonnage a été menée au cours de l'année 2004 (Etude LCSQA/EMD 2004 – Mise au point de la mesure en continu de COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air).

Cette méthode consiste à calculer le coefficient permettant de convertir l'aire du pic chromatographique mesurée en concentration dans l'échantillon gazeux prélevé. Deux types de coefficients peuvent être calculés pour chaque composé : le coefficient de réponse théorique et le coefficient de réponse pratique.

Le premier est calculé à partir des coefficients de réponse d'un ou plusieurs composés dits « composé(s) de référence ».

Le deuxième est directement issu des analyses d'un mélange gazeux étalon dont la concentration est considérée comme juste.

5.4.1. Détermination des coefficients de réponse

5.4.1.1. Coefficients de réponse théoriques

La première partie du calcul de ces coefficients consiste à étalonner le FID associé à la mesure de COV légers (et du dichlorométhane) « FID 1 » de l'analyseur du laboratoire avec un étalon de référence en propane certifié COFRAC à $1,0118 \pm 0,0085 \mu\text{mol/mol}$.

Le FID associé à la mesure de COV lourds (et des autres COV visés dans le mélange gazeux étalon préparé par le LNE) « FID 2 » de l'analyseur du laboratoire est étalonné avec un étalon de référence en benzène certifié par le LNE à $5,298 \pm 0,041 \text{ nmol/mol}$.

Les coefficients de réponse pratiques du propane k_1 et du benzène k_2 sont alors calculés respectivement pour le FID1 et pour le FID2 de l'analyseur :

$$k_1 = \frac{A_1}{C_p} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{A_2}{C_b}$$

Avec : k_1 et k_2 les coefficients de réponse respectivement du propane sur le FID1 et du benzène sur le FID2 ;

C_p la concentration du propane dilué ;

C_b la concentration du benzène ;

A_1 et A_2 l'aire moyenne du pic respectivement du propane pour le FID1 et du benzène pour le FID2.

Pour l'ensemble des composés chlorés du mélange gazeux du LNE, les coefficients de réponse théoriques sont calculés à partir des valeurs de leur nombre effectif d'atomes de carbone (Tranchant, 1982).

Pour les molécules hydrocarbonées chlorées, le nombre d'atomes de carbone effectifs est égal au nombre de carbones présents dans ces molécules auquel il faut rajouter 0,05 pour chaque atome de chlore présent pour les atomes de carbone insaturés et soustraire 0,12 pour chaque atome de chlore présent pour les atomes de carbone saturés.

Le calcul du coefficient de réponse théorique du composé chloré i s'effectue de la façon suivante :

$$\ddot{U} \quad k_i = k_1 \times n_i \quad \text{pour les composés détectés sur le FID1;}$$

$$\ddot{U} \quad k_i = k_2 \times n_i \quad \text{pour les composés détectés sur le même FID 2.}$$

Avec : k_i le coefficient de réponse théorique du composé i ,
 n_i le nombre d'atomes de carbone effectifs du composé i ,
 k_1 et k_2 les coefficients de réponse respectivement du propane sur le FID1 et du benzène sur le FID2 déterminés précédemment.

Les nombres de carbone effectifs pour chacun des composés présents dans le mélange gazeux étalon sont présentés dans le tableau suivant.

Composé	Formule	Nombre d'atomes de carbone effectif
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	0,76
Dichloroéthane	C ₂ H ₄ Cl ₂	1,76
Benzène	C ₂ HCl ₂	6,0
Trichloroéthylène	C ₂ HCl ₃	2,05
Tétrachloroéthylène	C ₂ Cl ₄	2,1
Styrène	C ₆ H ₆ Cl	7,9

Tableau 14 : Nombre d'atomes de carbone effectifs pour l'ensemble des composés visés

5.4.1.2. Coefficients de réponse pratiques

Plusieurs bouteilles étalon à quelques $\mu\text{mol/mol}$ du type TO-14 disponibles commercialement auprès de plusieurs fournisseurs, généralement aux Etats-Unis, et contenant l'ensemble des composés présents dans le mélange gazeux étalon préparé par le LNE sont disponibles à l'EMD.

Ainsi, le coefficient de réponse pratique de chaque composé dans chacune des bouteilles peut être connu.

Compte tenu du fait que les mélanges gazeux étalon disponibles commercialement sont à des teneurs de l'ordre du $\mu\text{mol/mol}$, il est nécessaire que le mélange gazeux de chacune d'entre elles soit dilué jusqu'à environ 5 nmol/mol et injecté environ 5 fois consécutivement.

Il est intéressant de déterminer les coefficients de réponse pratiques pour les mélanges gazeux commerciaux, en tenant compte des teneurs nominales.

Le coefficient de réponse pratique est obtenu en divisant la moyenne des aires des pics chromatographiques de chaque composé par leur concentration dans le mélange gazeux injecté.

Une étude concernant les différents mélanges gazeux commercialement disponibles et permettant de les comparer a été menée en 2004 (Etude LCSQA/EMD 2004 – Mise au point de la mesure en continu de COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air).

5.4.2. Résultats des analyses effectuées

5.4.2.1. Analyses de février 2006

Afin d'évaluer la répétabilité de l'analyse pour le mélange gazeux du LNE, ce dernier a été analysé à 5 reprises. Selon que l'on utilise les coefficients de réponse théoriques ou pratiques par rapport à un étalon international, les résultats sont différents.

5.4.2.1.1. Utilisation des coefficients de réponse théoriques

Le tableau ci-dessous présente les résultats des 5 analyses réalisées sur le mélange gazeux du LNE à l'EMD en février 2006 en utilisant les coefficients de réponse théoriques.

	Date	Inj.1 (nmol/mol)	Inj.2 (nmol/mol)	Inj.3 (nmol/mol)	Inj.4 (nmol/mol)	Inj.5 (nmol/mol)	Moyenne Inj.2 à 5 (*) (nmol/mol)	CV Inj.2 à 5 (%)
Dichlorométhane	06/02/06	22,71	22,20	22,20	22,20	22,19	22,20	0,03
Dichloroéthane	06/02/06	24,29	23,85	24,17	26,29	26,27	25,14	5,28
Benzène	06/02/06	23,68	23,96	24,10	23,94	23,98	23,99	0,29
Trichloroéthylène	06/02/06	23,39	23,84	23,64	23,60	23,84	23,73	0,55
Tétrachloroéthylène	06/02/06	25,14	25,67	25,83	25,79	25,86	25,79	0,33
Styrène	06/02/06	16,23	18,40	18,87	18,92	19,03	18,94 ⁽¹⁾	1,47

Tableau 15 : Résultats obtenus par l'EMD en février 2006 sur le mélange gazeux COV 0005

(*) moyenne réalisée sans l'injection 1

⁽¹⁾ moyenne réalisée sans les injections 1 et 2

Des analyses ont été également conduites le 10/02/06 et ont conduit à des résultats très voisins.

5.4.2.1.2 Utilisation des coefficients de réponse pratiques

Les coefficients de réponse pratiques ont été déterminés à partir de 4 analyses successives de 2 mélanges gazeux étalon TO14 à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{mol/mol}$. Comme pour le mélange gazeux du LNE, la première injection a été

écartée lors de la détermination de la moyenne, du coefficient de variation et du coefficient de réponse.

a) Mélange gazeux étalon commercial TO14-1

La composition du « mélange gazeux étalon commercial TO14-1 » utilisé pour déterminer les coefficients de réponse pratiques est donnée dans le tableau suivant. A noter que les concentrations indiquées dans le tableau sont les concentrations indiquées sur le certificat d'analyse fourni par le fournisseur et que la précision analytique indiquée sur le même certificat est de $\pm 5\%$. Cette donnée sera à prendre en compte lorsque les concentrations évaluées à l'aide des coefficients de réponse pratiques et théoriques seront comparées.

	Concentration nominale ($\mu\text{mol/mol}$)	Concentration diluée (nmol/mol)	Con. Dil. Min (nmol/mol)	Con. Dil. Max (nmol/mol)
Dichlorométhane	1,04	22,57	21,44	23,70
Dichloroéthane	1,05	22,79	21,65	23,93
Benzène	1,05	22,79	21,65	23,93
Trichloroéthylène	1,05	22,79	21,65	23,93
Tétrachloroéthylène	1,05	22,79	21,65	23,93
Styrène	1,06	23,00	21,85	24,15

Tableau 16 : Concentrations du mélange gazeux étalon commercial TO14-1 (février 2006)

Les résultats des analyses qui ont conduit à l'établissement des coefficients de réponse pratiques sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Aire Moyenne Inj.2 à 5 (UA)	CV Inj.2 à 5 (%)	Kpratique (UA/nmol/mol)	Kpratique _{min} (UA/nmol/mol)	Kpratique _{max} (UA/nmol/mol)
Dichlorométhane	71019	1,20	3146,7	2996,8	3312,3
Dichloroéthane	200148	1,51	8783,6	8365,3	9245,9
Benzène	629823	0,87	27640,2	26324,0	29095,0
Trichloroéthylène	278273	3,04	12212,2	11630,7	12855,0
Tétrachloroéthylène	244216	2,21	10717,6	10207,2	11281,6
Styrène	708673	5,96	30807,2	29340,2	32428,6

Tableau 17 : Valeurs des coefficients de réponse pratiques déterminés à partir des concentrations du mélange gazeux étalon commercial TO14-1 (février 2006)

A partir des mêmes analyses du mélange gazeux étalon que celles qui ont conduit à l'établissement des résultats présentés précédemment (cf. Utilisation des coefficients de réponse théoriques), les concentrations ont été calculées non pas en utilisant les coefficients de réponse théoriques, mais en utilisant les coefficients de réponse pratiques établis précédemment.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

	Conc. Moyenne avec Kpratique Inj.2 à 4 (nmol/mol)	Conc. Moyenne avec Kpratique _{min} Inj.2 à 4 (nmol/mol)	Conc. Moyenne avec Kpratique _{max} Inj.2 à 4 (nmol/mol)
Dichlorométhane	22,57	23,70	21,45
Dichloroéthane	22,72	23,86	21,59
Benzène	23,65	24,83	22,47
Trichloroéthylène	18,09	18,99	17,18
Tétrachloroéthylène	22,94	24,09	21,80
Styrène	22,05	23,15	20,95

Tableau 18 : Résultats obtenus par l'EMD en février 2006 pour l'analyse du mélange gazeux COV 0005 en utilisant les coefficients de réponse pratiques (mélange gazeux étalon commercial TO14-1)

Il est à noter des écarts importants en termes de concentrations comparativement aux concentrations gravimétriques du LNE pour certains composés tels que le trichloroéthylène et dans une moindre mesure le styrène.

Il a donc été jugé utile de confirmer les teneurs établies à partir des coefficients de réponse pratiques avec un autre mélange commercial.

b) Mélange gazeux étalon commercial TO14-2

La composition du « mélange gazeux étalon commercial TO14-2 » utilisé pour déterminer les coefficients de réponse pratiques est donnée dans le tableau ci-après. Cependant, ce mélange gazeux ne contient que des COV halogénés et par conséquent, les coefficients de réponse du benzène et du styrène ne pourront pas être établis. A noter que les concentrations indiquées dans le tableau ci-après sont les concentrations indiquées sur le certificat d'analyse fourni par le fournisseur et que la précision analytique indiquée sur le même certificat est de $\pm 5\%$. Cette donnée sera à prendre en compte lorsque les concentrations évaluées à l'aide des coefficients de réponse pratiques et théoriques seront comparées.

	Concentration nominale ($\mu\text{mol/mol}$)	Concentration diluée (nmol/mol)	Con. Dil. Min (nmol/mol)	Con. Dil. Max (nmol/mol)
Dichlorométhane	1,02	22,58	21,45	23,71
Dichloroéthane	1,03	22,81	21,66	23,95
Trichloroéthylène	1,02	22,58	21,45	23,71
Tétrachloroéthylène	1,01	22,36	21,24	23,48

Tableau 19 : Concentrations du mélange gazeux étalon commercial TO14-2 (février 2006)

Les résultats des analyses qui ont conduit à l'établissement des coefficients de réponse pratiques sont rassemblés dans le tableau ci-après.

	Aire Moyenne Inj.2 à 5 (UA)	CV Inj.2 à 5 (%)	Kpratique (UA/nmol/mol)	Kpratique _{min} (UA/nmol/mol)	Kpratique _{max} (UA/nmol/mol)
Dichlorométhane	72080	1,7	3192	3040	3360
Dichloroéthane	199706	1,7	8757	8340	9218
Trichloroéthylène	269547	1,0	11935	11367	12564
Tétrachloroéthylène	241368	0,8	10794	10280	11362

Tableau 20 : Valeurs des coefficients de réponse pratiques déterminés à partir des concentrations du mélange gazeux étalon commercial TO14-2 (février 2006)

A partir des mêmes analyses du mélange gazeux étalon que celles qui ont conduit à l'établissement des résultats présentés précédemment (cf. Utilisation des coefficients de réponse théoriques), les concentrations ont été calculées non pas en utilisant les coefficients de réponse théoriques, mais en utilisant les coefficients de réponse pratiques établis à partir du mélange gazeux étalon commercial **TO14-2**.

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

	Conc. Moyenne avec Kpratique Inj.2 à 4 (nmol/mol)	Conc. Moyenne avec Kpratique _{min} Inj.2 à 4 (nmol/mol)	Conc. Moyenne avec Kpratique _{max} Inj.2 à 4 (nmol/mol)
Dichlorométhane	22,26	23,37	21,14
Dichloroéthane	22,79	23,93	21,65
Trichloroéthylène	18,51	19,43	17,59
Tétrachloroéthylène	22,78	23,92	21,64

Tableau 21 : Résultats obtenus par l'EMD en février 2006 pour l'analyse du mélange gazeux COV 0005 en utilisant les coefficients de réponse pratiques (mélange gazeux étalon commercial TO14-2)

Il est à noter des teneurs tout à fait cohérentes avec les concentrations établies précédemment à partir d'un étalonnage réalisé avec le mélange gazeux étalon commercial TO14-1.

5.4.2.1.3. Bilan des analyses réalisées en février 2006

Les concentrations gravimétriques ont été fournies par le LNE (notées Con. Gravi. dans le tableau ci-après) et sont affectées d'une incertitude de 0,40 µmol/mol pour le dichlorométhane et de 0,41 µmol/mol pour les autres composés. Il a donc été possible de calculer une concentration gravimétrique minimale (notée Conc. Gravi. Min) et une concentration gravimétrique maximale notée (Conc. Gravi. Max) à partir de la concentration gravimétrique et de l'incertitude associée.

Les résultats obtenus au mois de février 2006 sont résumés dans le tableau ci-après. Ils mettent en évidence une bonne cohérence des résultats obtenus en utilisant deux mélanges gazeux étalon commerciaux différents.

	Concentration gravimétrique LNE (nmol/mol)			Concentration évaluée EMD avec Coef. de réponse théoriques (nmol/mol)	Concentration évaluée EMD avec Coef. de réponse pratiques TO14-1 (nmol/mol)			Concentration évaluée EMD avec Coef. de réponse pratiques TO14-2 (nmol/mol)		
	Conc. Gravi.	Concentration Moyenne	Conc. Gravi. Max.	Concentration Moyenne	Conc.	Conc. Min.	Conc. Max	Conc.	Conc. Min.	Conc. Max
Dichlorométhane	22,66	22,26	23,06	22,20	22,57	23,70	21,45	22,26	23,37	21,14
Dichloroéthane	23,64	23,23	24,05	25,15	22,72	23,86	21,59	22,79	23,93	21,65
Benzène	23,57	23,16	23,98	23,99	23,65	24,83	22,47			
Trichloroéthylène	22,94	22,54	23,34	23,73	18,09	18,99	17,18	18,51	19,43	17,59
Tétrachloroéthylène	23,64	23,23	24,05	25,79	22,94	24,09	21,80	22,78	23,92	21,64
Styrène	23,42	23,01	23,83	18,94	22,05	23,15	20,95			

Tableau 22 : Bilan des analyses effectuées par l'EMD en février 2006 sur le mélange gazeux COV 0005

Par contre, il apparaît des écarts significatifs entre les concentrations gravimétriques délivrées par le LNE et les concentrations établies à partir des étalons commerciaux principalement pour le trichloroéthylène.

5.4.2.2. Analyses de juin 2006

De manière comparable à ce qui a été réalisé précédemment, le mélange gazeux du LNE a été analysé à 5 reprises. Selon que l'on utilise les coefficients de réponse théoriques ou pratiques par rapport à un étalon international, les résultats sont différents.

1) Utilisation des coefficients de réponse théoriques

Le tableau ci-dessous présente les résultats des 5 analyses réalisées sur le mélange gazeux étalon « LNE » à l'EMD en juin 2006 en utilisant les coefficients de réponse théoriques.

	Date	Inj.1 (nmol/mol)	Inj.2 (nmol/mol)	Inj.3 (nmol/mol)	Inj.4 (nmol/mol)	Inj.5 (nmol/mol)	Moyenne Inj.2 à 5 (*) (nmol/mol)	CV Inj.2 à 5 (%)
Dichlorométhane	06/2006	20,69	22,48	22,43	22,46	22,37	22,44	20,69
Dichloroéthane	06/2006	25,33	26,12	26,16	25,95	25,99	26,06	25,33
Benzène	06/2006	23,94	24,10	24,12	24,07	24,09	24,10	23,94
Trichloroéthylène	06/2006	23,80	23,87	24,00	23,94	23,95	23,94	23,80
Tétrachloroéthylène	06/2006	25,78	25,96	26,00	25,99	25,97	25,98	25,78
Styrène	06/2006	14,41	19,68	20,17	20,06	20,21	20,03	14,41

**Tableau 23 : Résultats obtenus par l'EMD en juin 2006 sur le mélange gazeux COV 0005 en utilisant les coefficients de réponse théoriques
(*) moyenne réalisée sans l'injection 1**

2) Utilisation des coefficients de réponse pratiques

Afin de confirmer les résultats obtenus en février 2006 avec deux mélanges gazeux étalon commerciaux différents, un troisième mélange gazeux étalon commercial référencé « mélange gazeux étalon commercial TO14-3 » a été utilisé pour déterminer les coefficients de réponse pratiques. La composition de ce mélange gazeux étalon est donnée dans le tableau ci-après. A noter que les concentrations indiquées dans le tableau ci-après sont les concentrations indiquées sur le certificat d'analyse fourni par le fournisseur et que la précision analytique indiquée sur le même certificat est de $\pm 5\%$. Cette donnée sera à prendre en compte lorsque les concentrations évaluées à l'aide des coefficients de réponse pratiques et théoriques seront comparées.

Les coefficients de réponse pratiques ont été déterminés à partir de 4 analyses successives d'un mélange gazeux étalon TO14 à des concentrations du $\mu\text{mol/mol}$. Comme pour le mélange gazeux du LNE, la première injection a été écartée lors de la détermination de la moyenne, du coefficient de variation et du coefficient de réponse.

La composition du mélange gazeux étalon utilisé pour déterminer les coefficients de réponse pratiques est donnée dans le tableau suivant. A noter que les concentrations indiquées dans le tableau ci-après sont les concentrations indiquées sur le certificat d'analyse fourni par le fournisseur et que la précision analytique indiquée sur le même certificat est de $\pm 5\%$. Cette donnée sera à prendre en compte lorsque les concentrations évaluées à l'aide des coefficients de réponse pratiques et théoriques seront comparées.

	Concentration nominale ($\mu\text{mol/mol}$)	Concentration diluée (nmol/mol)	Con. Dil. Min (nmol/mol)	Con. Dil. Max (nmol/mol)
Dichlorométhane	1,03	20,64	19,61	21,67
Dichloroéthane	1,04	20,84	19,80	21,88
Benzène	1,04	20,84	19,80,	21,88
Trichloroéthylène	1,04	20,84	19,80	21,88
Tétrachloroéthylène	1,04	20,84	19,80	21,88
Styrène	1,03	20,64	19,61	20,67

Tableau 24 : Concentration du mélange gazeux étalon commercial TO14-3 (juin 2006)

Les résultats des analyses qui ont conduit à l'établissement des coefficients de réponse pratiques sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	Aire Moyenne Inj.2 à 5 (UA)	CV Inj.2 à 5 (%)	Kpratique (UA/nmol/mol)	Kpratique _{min} (nmol/mol)	Kpratique _{max} (nmol/mol)
Dichlorométhane	64880	2,73	3143,4	2994,0	3308,5
Dichloroéthane	182400	0,51	8752,4	8336,4	9212,1
Benzène	561906	0,37	26962,8	25681,2	28379,1
Trichloroéthylène	202729	0,25	9727,9	9265,5	10238,9
Tétrachloroéthylène	218053	0,17	10463,2	9965,9	11012,8
Styrène	646398	0,82	31317,7	29829,2	32962,7

Tableau 25 : Valeurs des coefficients de réponse pratiques (juin 2006)

A partir des mêmes analyses du mélange gazeux étalon que celles qui ont conduit à l'établissement des résultats présentés précédemment (cf. Utilisation des coefficients de réponse théoriques), les concentrations ont été calculées non pas en utilisant les coefficients de réponse théoriques, mais en utilisant les coefficients de réponse pratiques établis précédemment.

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

	Conc. Moyenne avec Kpratique Inj.2 à 4 (nmol/mol)	Conc. Moyenne avec Kpratique _{min} Inj.2 à 4 (nmol/mol)	Conc. Moyenne avec Kpratique _{max} Inj.2 à 4 (nmol/mol)
Dichlorométhane	22,84	23,98	21,70
Dichloroéthane	23,79	24,98	22,60
Benzène	24,35	25,56	23,13
Trichloroéthylène	22,91	24,05	21,76
Tétrachloroéthylène	23,67	24,86	22,49
Styrène	22,94	24,08	21,79

Tableau 26 : Résultats obtenus par l'EMD en juin 2006 sur le mélange gazeux COV 0005 en utilisant les coefficients de réponse pratiques (mélange gazeux étalon commercial TO14-3)

3) Bilan des analyses réalisées en juin 2006

Les concentrations gravimétriques ont été fournies par le LNE (notées Con. Gravi. dans le tableau ci-après) et sont affectées d'une incertitude de 0,40 µmol/mol pour le dichlorométhane et de 0,41 µmol/mol pour les autres composés. Il a donc été possible de calculer une concentration gravimétrique minimale (notée Conc. Gravi. Min) et une concentration gravimétrique maximale notée (Conc. Gravi. Max) à partir de la concentration gravimétrique et de l'incertitude associée.

Les résultats obtenus au mois de juin 2006 sont résumés dans le tableau ci-après.

	Concentration gravimétrique LNE (nmol/mol)			Concentration évaluée EMD avec Coef. de réponse théoriques (nmol/mol)	Concentration évaluée EMD avec Coef. de réponse pratiques (nmol/mol)		
	Conc. Gravi.	Conc. Gravi. Min.	Conc. Gravi. Max.	Concentration Moyenne	Conc.	Conc. Min.	Conc.Max
Dichlorométhane	22,66	22,26	23,06	22,44	22,84	21,70	23,98
Dichloroéthane	23,64	23,23	24,05	26,06	23,79	22,60	24,98
Benzène	23,57	23,16	23,98	24,10	24,35	23,13	25,56
Trichloroéthylène	22,94	22,54	23,34	23,94	22,91	21,76	24,05
Tétrachloroéthylène	23,64	23,23	24,05	25,98	23,67	22,49	24,86
Styrène	23,42	23,01	23,83	20,03	22,94	21,79	24,08

Tableau 27 : Bilan des analyses effectuées par l'EMD en juin 2006 sur le mélange gazeux COV 0005

5.4.2.3. Analyses de septembre 2006

Pour les analyses de septembre 2006, seul le mélange gazeux du LNE a été analysé. De manière comparable à ce qui a été réalisé précédemment, le mélange gazeux du LNE a été analysé à 5 reprises. Mais, aucun mélange gazeux étalon international n'a été analysé, compte tenu du fait que les comparaisons avaient déjà été réalisées précédemment.

Le tableau ci-dessous présente les résultats des 5 analyses réalisées sur le mélange gazeux du LNE à l'EMD en septembre 2006 en utilisant les coefficients de réponse théoriques.

	Date	Inj.1 (nmol/mol)	Inj.2 (nmol/mol)	Inj.3 (nmol/mol)	Inj.4 (nmol/mol)	Inj.5 (nmol/mol)	Moyenne Inj.2 à 5 (*) (nmol/mol)	CV Inj.2 à 5 (%)
Dichlorométhane	09/2006	21,65	22,03	21,77	22,94	23,02	22,44	2,83
Dichloroéthane	09/2006	25,79	25,87	26,21	26,12	25,95	26,04	0,59
Benzène	09/2006	24,24	24,30	24,33	24,19	24,20	24,25	0,29
Trichloroéthylène	09/2006	24,07	23,96	24,16	24,07	24,11	24,08	0,37
Tétrachloroéthylène	09/2006	26,22	26,19	26,17	26,08	26,08	26,13	0,22
Styrène	09/2006	15,73	18,06	19,76	19,49	19,54	19,21	0,73

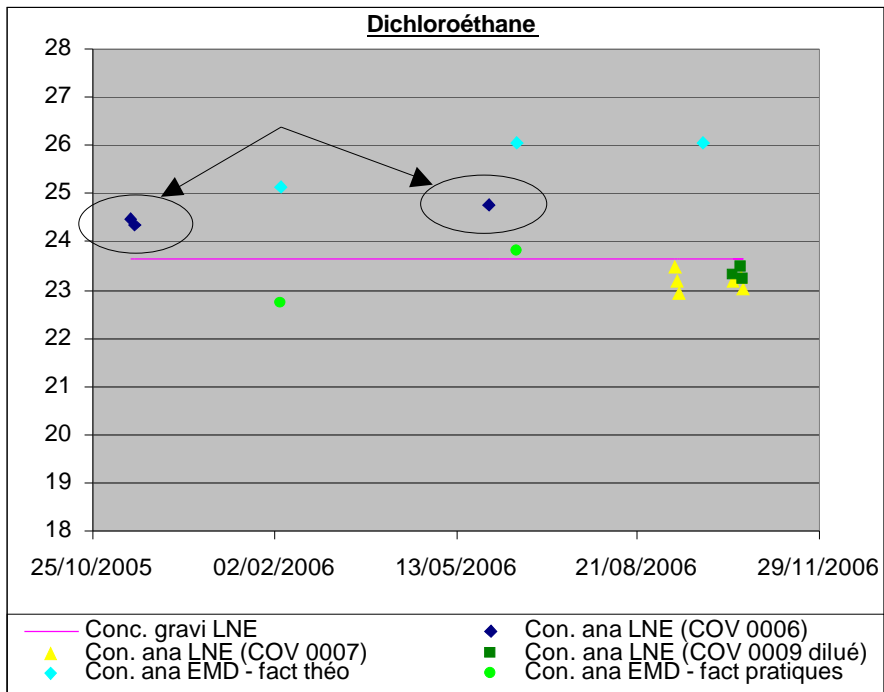
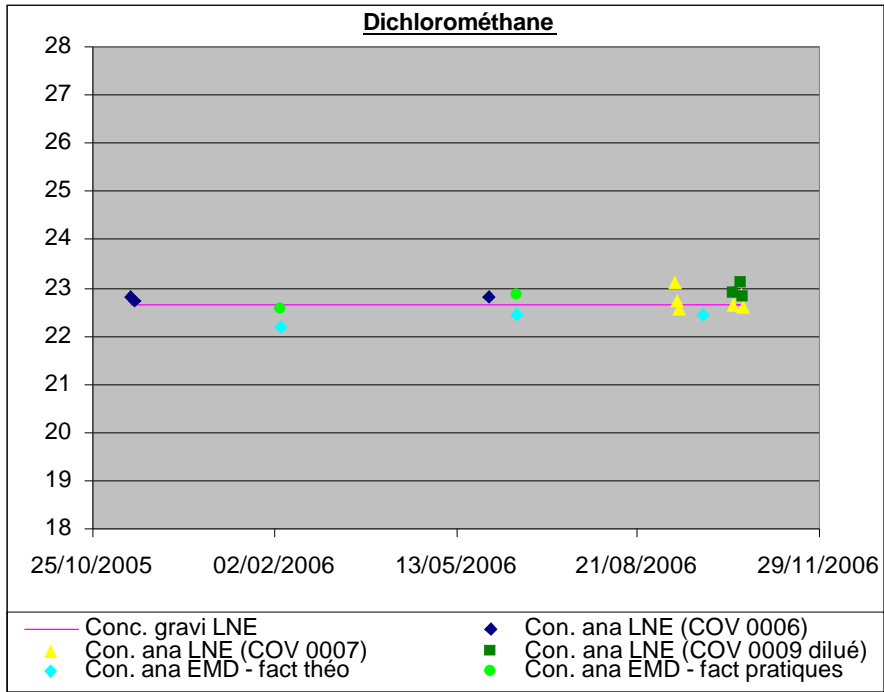
**Tableau 28 : Résultats obtenus par l'EMD en septembre 2006 sur le mélange gazeux COV 0005 en utilisant les coefficients de réponse théoriques
(*) moyenne réalisée sans l'injection 1**

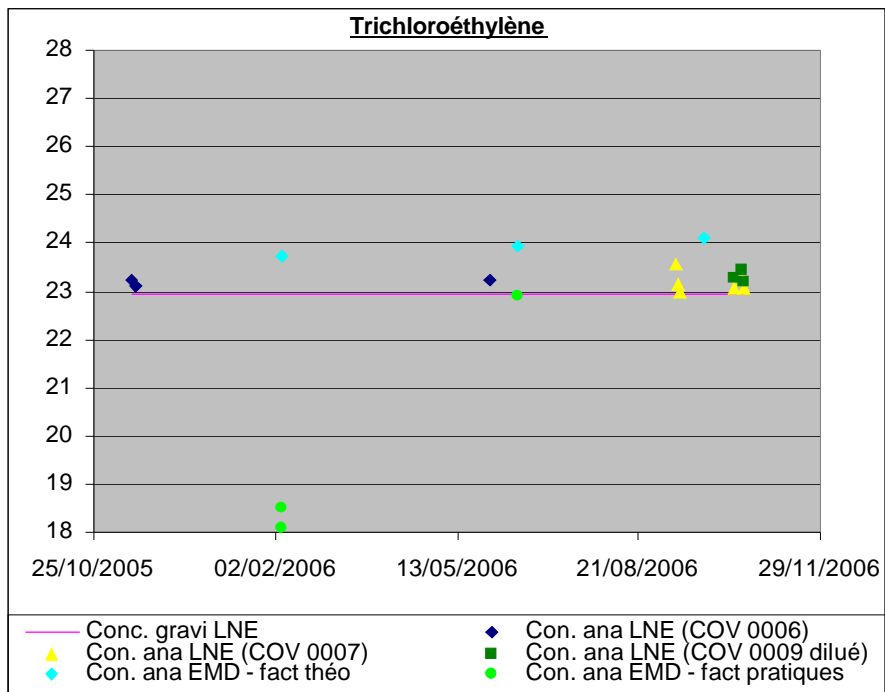
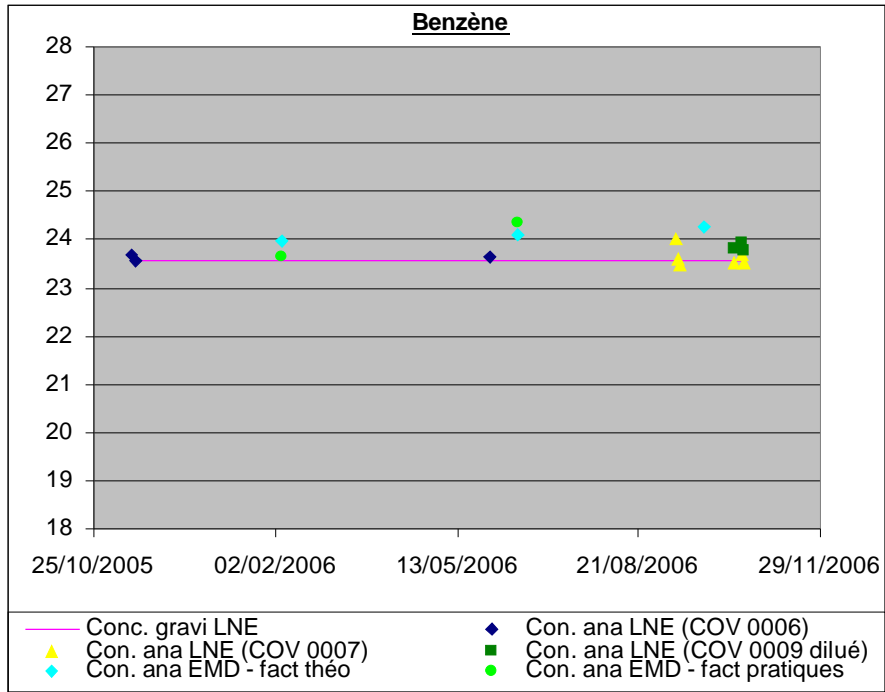
Il est à noter un problème de mise en oeuvre du mélange gazeux du LNE notamment pour le styrène : en effet, on observe une augmentation des concentrations en styrène d'une injection à l'autre. Ceci est certainement causé par le mano-détendeur.

5.5. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS PAR L'ECOLE DES MINES DE DOUAI ET PAR LE LNE

5.5.1. Représentation graphique des résultats

Les résultats obtenus par le LNE et par l'EMD sont représentés sur les graphiques ci-après.





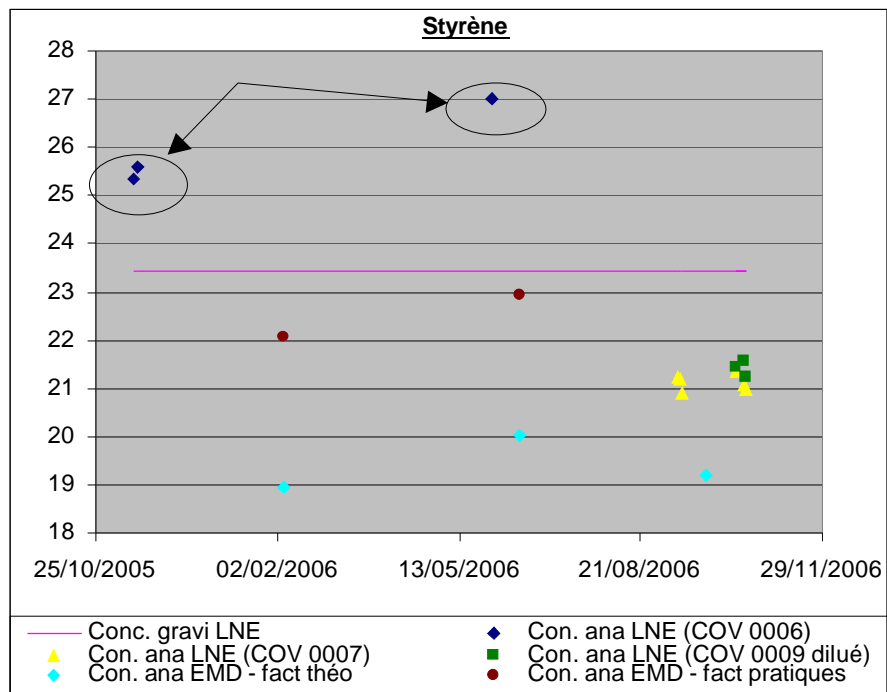
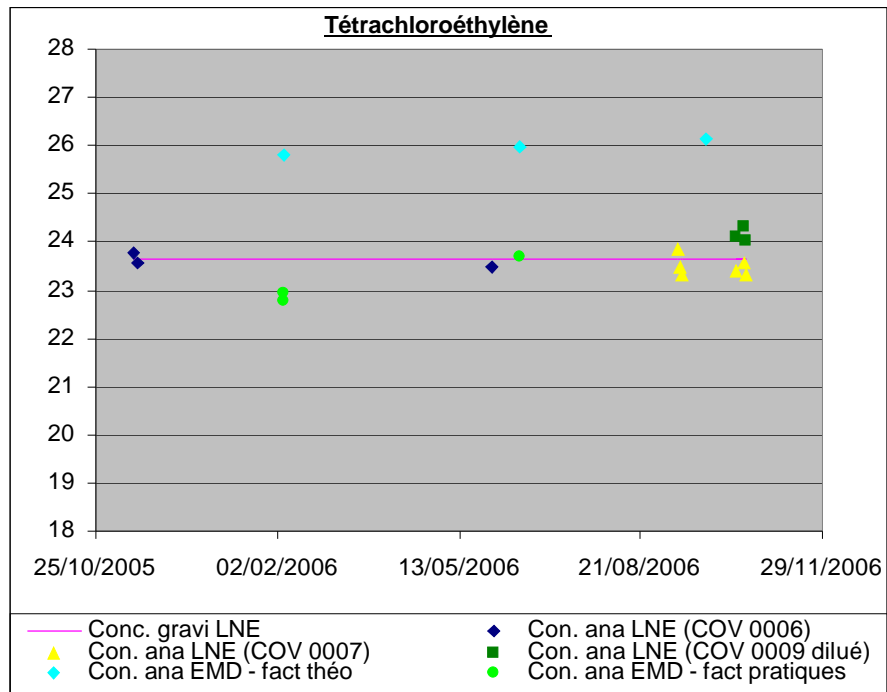


Figure 10 : Représentations graphiques des résultats obtenus par l'EMD et par le LNE

Les résultats du LNE de novembre 2005 et mai 2006 montrent que le fait de titrer le mélange gazeux COV 0005 par rapport à un autre mélange gazeux à basse concentration n'est pas une procédure fiable, surtout lorsque les composés ne sont pas stables au cours du temps, comme par exemple, pour le styrène et le dichloroéthane (cf. graphiques).

Ceci renforce les résultats de l'étude sur la stabilité des mélanges gazeux de COV toxiques à basse concentration exposée dans le rapport LNE/LCSQA de Novembre 2006 "Maintien et amélioration des étalons de référence", dont la conclusion est de réaliser l'étalonnage des mélanges gazeux de COV toxiques à basse concentration en diluant de façon dynamique un mélange gazeux à haute concentration, puisque sa stabilité dans le temps a été prouvée.

Toutefois, lorsque le mélange gazeux à basse concentration est relativement stable au cours du temps, ce qui est le cas du mélange gazeux COV 0007, les résultats montrent que l'étalonnage du mélange gazeux COV 0005 réalisé avec ce mélange gazeux à basse concentration (COV 0007) et celui effectué en diluant un mélange gazeux à haute concentration (COV 0009 à 1 $\mu\text{mol/mol}$) conduisent à des résultats non significativement différents, compte-tenu des incertitudes estimées.

Par ailleurs, les résultats mettent en évidence des écarts non significatifs entre les concentrations gravimétriques et les concentrations analysées par le LNE, sauf pour le styrène.

Les résultats obtenus par l'EMD en se basant sur les facteurs pratiques plutôt que sur les facteurs théoriques sont plus proches de ceux obtenus par le LNE, sauf pour le trichloroéthylène en février 2006 et pour le benzène en juin 2006.

5.5.2. Détermination des écarts relatifs

Vu les remarques énoncées ci-dessus, les écarts relatifs n'ont pu être calculés que pour la période septembre-octobre 2006 entre :

- ü les concentrations analytiques déterminées par le LNE en réalisant l'étalonnage avec le mélange gazeux à basse concentration (COV 0007) en septembre 2006 (moyenne des 3 concentrations obtenues les 11, 12 et 13/09/2006) et les concentrations analytiques déterminées par l'EMD de septembre 2006 en se basant sur les facteurs théoriques;
- ü les concentrations analytiques déterminées par le LNE en réalisant l'étalonnage avec le mélange gazeux à basse concentration (COV 0007) en octobre 2006 (moyenne des 3 concentrations obtenues les 13, 17 et 18/10/2006) et les concentrations analytiques déterminées par l'EMD de septembre 2006 en se basant sur les facteurs théoriques;
- ü les concentrations analytiques déterminées par le LNE en réalisant l'étalonnage avec le mélange gazeux à haute concentration (COV 0009) dilué de façon dynamique en octobre 2006 (moyenne des 3 concentrations obtenues les 13, 17 et 18/10/2006) et les concentrations analytiques déterminées par l'EMD de septembre 2006 en se basant sur les facteurs théoriques.

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

Ecarts relatifs entre les concentrations analytiques du LNE et de l'EMD (en %)			
	Etalonnage avec le mélange gazeux à basse concentration (COV 0007) en septembre 2006	Etalonnage avec le mélange gazeux à basse concentration (COV 0007) en octobre 2006	Etalonnage avec le mélange gazeux à haute concentration (COV 0009) dilué de façon dynamique en octobre 2006
Dichlorométhane	-1,6	-1,1	-2,2
Dichloroéthane	12,3	12,4	11,6
Benzène	2,4	2,9	1,7
Trichloréthylène	3,7	4,1	3,4
Tétrachloréthylène	11,0	11,6	8,2
Styrène	-9,0	-9,2	-10,3

Tableau 22 : Ecarts relatifs entre les concentrations analytiques du LNE et celles de l'EMD (facteurs théoriques)

Ces écarts relatifs ont été ensuite reportés sur le graphique ci-après.

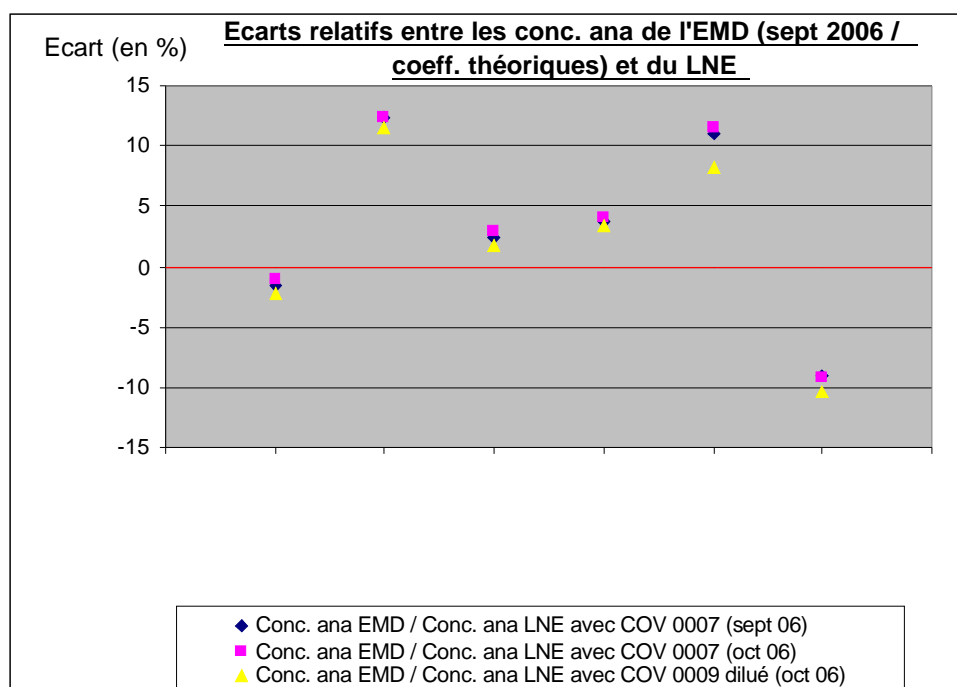


Figure 11 : Représentation graphique des écarts relatifs obtenus entre les concentrations analytiques de l'EMD (facteurs théoriques) et celles du LNE

En résumé, les résultats montrent :

- ü Qu'il n'y pas d'erreur systématique entre les concentrations analytiques déterminées par le LNE et celles déterminées par l'EMD, puisque les écarts relatifs sont répartis autour de zéro.
- ü Que les concentrations analytiques déterminées par le LNE et par l'EMD pour le dichlorométhane, le benzène et le trichloroéthylène ne sont pas significativement différentes.
- ü Que, par contre, pour les 3 autres COV (styrène, dichloroéthane et tétrachloroéthylène), les concentrations analytiques déterminées par le LNE et par l'EMD sont significativement différentes.

5.6. CONCLUSION

Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- ü L'étalonnage des mélanges gazeux de COV toxiques à basse concentration (environ 20 nmol/mol) doit être effectué par dilution d'un mélange gazeux à haute concentration (1µmol/mol).
- ü Concernant le mélange gazeux COV 0005, les concentrations analytiques déterminées par le LNE et par l'EMD pour le dichlorométhane, le benzène et le trichloroéthylène ne sont pas significativement différentes.

Par contre, pour les 3 autres COV, les concentrations analytiques déterminées par le LNE et par l'EMD sont significativement différentes.

Globalement, on observe des écarts compris entre 9 et 13 % pour le styrène, le dichloroéthane et le tétrachloroéthylène.

Par ailleurs, les résultats obtenus par l'EMD montrent que pour les COV toxiques chlorés, il convient de préférer les coefficients de réponse pratiques aux coefficients de réponse théoriques.

Ces résultats sont donc bien en adéquation avec les conclusions obtenues lors de l'étude LCSQA/EMD en 2004 "Mise au point de la mesure en continu de COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air".

En effet, les résultats obtenus lors de cette étude avaient montré que pour le dichlorométhane, le coefficient de réponse théorique était supérieur aux coefficients de réponse pratiques ; ceci avait pour conséquence une sous-évaluation des concentrations de ce composé lors de sa quantification en utilisant les coefficients de réponse théoriques. Ce point a donc été confirmé lors des différentes analyses conduites dans cette étude.

A l'opposé, pour les autres composés chlorés (dichlorométhane, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène), les coefficients de réponse théoriques étaient inférieurs aux coefficients de réponse pratiques ; ceci conduisait à une sous-évaluation des concentrations en ces composés lors de leurs quantifications en utilisant les coefficients de réponse théoriques. Ce point a également été confirmé lors des différentes analyses conduites dans cette étude pour ces trois composés.

6. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES

En 2006, il a été proposé de réaliser une étude de faisabilité sur l'automatisation des étalonnages, car certains éléments des procédures actuellement mises en oeuvre 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 : il a donc été étudié la possibilité d'automatiser l'édition de ces certificats d'étalonnage.

Cette étude a été effectuée en concertation avec des informaticiens du LNE et les principales étapes sont résumées ci-après :

- Û Rédaction d'un cahier des charges et d'un logigramme explicitant les différentes étapes de l'étalonnage des mélanges gazeux (J. Couette, C. Sutour de l'Unité Technique "Air/Gaz") (cf. Annexe 3),
- Û Soumission de ces éléments techniques aux informaticiens du LNE (C. Brivet, JC. Thomas de l'Unité Technique "Développement informatique"),
- Û Réunion le 18 septembre 2006 pour examiner de façon détaillée les éléments techniques et pour définir les moyens humains et techniques nécessaires à la réalisation de l'automatisation des étalonnages (J. Couette, C. Sutour, C. Brivet, JC. Thomas, T. Macé),
- Û Rédaction d'un plan de développement du logiciel (cf. Annexe 4).

7. ANNEXES

7.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2006

Assurance qualité

Programme permanent

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

1. OBJECTIF

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

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

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

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

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

2. TRAVAUX ANTERIEURS

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

Ces chaînes d'étalonnage ont été mises en place pour les polluants suivants : le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, l'ozone et le monoxyde de carbone. Depuis 1999, le LNE effectue les raccordements des étalons des laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) selon un planning défini.

En plus des chaînes nationales d'étalonnage décrites ci-dessus, le LNE est mandaté pour réaliser 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 MEDD 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.
L'annexe technique est téléchargeable sur le site du COFRAC.

3. TRAVAUX EN COURS

Le LNE a pour but de poursuivre :

- Û les raccordements 1→2 (de l'ordre de 150) prévus selon un planning défini entre le LNE et l'ensemble des niveaux 2,
- Û les raccordements (de l'ordre d'une dizaine) des étalons de transfert de l'INERIS,
- Û les raccordements de tous les mélanges gazeux de BTX utilisés par les AASQA, ce qui représente environ 40 raccordements,
- Û les raccordements « pilotes » des étalons des réseaux de mesure ORA (La Réunion) et Madinainair (Martinique).

De plus, le LNE développe en 2005 des étalons de référence pour certains COV toxiques (dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) et une méthode d'analyse des mélanges gazeux comprenant ces COV toxiques.

4. TRAVAUX PROPOSES POUR 2006

En 2006, le LNE propose de poursuivre :

- Û les raccordements 1→2 prévus selon un planning défini entre le LNE et l'ensemble des niveaux 2 (raccordement tous les 3 mois),
- Û les raccordements des étalons de transfert de l'INERIS,
- Û les raccordements de tous les mélanges gazeux de BTX utilisés par les AASQA.

De plus, le LNE propose de continuer :

- Û les raccordements « pilotes » des étalons des réseaux de mesure ORA (La Réunion), ce qui consiste à raccorder des mélanges basses concentrations de NO, CO et SO₂, ainsi qu'un générateur d'ozone au moins une fois par an,
- Û les raccordements « pilotes » des étalons des réseaux de mesure Madinainair (Martinique), ce qui consiste à raccorder deux fois par an deux diluteurs générant des mélanges gazeux de CO, NO et SO₂ ainsi qu'un générateur d'ozone.

De plus, le LNE propose d'effectuer :

- ü Des raccordements pour les mélanges gazeux de COV toxiques de l'EMD (dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène),
- ü Une étude de faisabilité sur l'automatisation des étalonnages dans le but de pouvoir à terme diminuer le temps d'étalonnage des mélanges gazeux des AASQA (Récupération automatique des données (débits...), pilotage à distance de certains éléments de la chaîne de mesure...).

5. COLLABORATION

- ü EMD, INERIS
- ü AASQA
- ü MEDD, ADEME

6. DUREE DES TRAVAUX

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

7. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

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

**7.2. ANNEXE 2 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION NIVEAU 1/NIVEAUX 2
DU 6 DECEMBRE 2006**



**COMPTE-RENDU DE LA REUNION NIVEAU 1 / NIVEAUX 2
DU 6 DECEMBRE 2006**

- Participants :** Mickaël Charuel (Air Pays de la Loire)
Antoine Tristram, Marc Garofalo (LIM-ASPA)
Stéphane Sauvage (EMD)
David Lore (GIERSA)
Frédéric Marty (AIRFOBEP)
Emmanuel Blet, Thomas Pallier (ORAMIP)
Christophe Debert, Laurent Gauvin (AIRPARIF)
Christophe Sutour, Jérôme Couette, Ana Surget, Christelle Stumpf, Tatiana Macé (LNE)
- Date :** Mercredi 6 décembre 2006
- Destinataires :** Rémy Stroebel (ADEME)
Nadia Herbelot, Marc Rico (MEDD)
Eric Chambon (Coordinateur LCSQA)
Yves Gillon, Mickaël Charuel (Air Pays de la Loire)
Guy Clauss, Stéphane Giraud, Antoine Tristram, Marc Garofalo (LIM-ASPA)
François Mathé, Stéphane Sauvage, Emmanuel Tison (EMD)
David Loré (GIERSA)
Hélène Marfaing, Laurent Gauvin, Christophe Debert (AIRPARIF)
Frédéric Marty (AIRFOBEP)
Emmanuel Blet, Thomas Pallier (ORAMIP)
Gilles Hervouët, Christophe Sutour, Ana Surget, Jérôme Couette, Christelle Stumpf, Tatiana Macé (LNE)
- Rédacteur :** Tatiana Macé

Ordre du jour :

- q Tour de table
- q Fonctionnement de la chaîne d'étalonnage
 - Résultats d'étalonnage et problèmes rencontrés (Recoupement des étalons de transfert 1-2 NO à 200 nmol/mol et à 400 nmol/mol de l'EMD)
 - Incertitude sur les raccordements de CO
 - Etalonnages en BTX
 - Planning de raccordement pour 2007
- q Point sur les raccordements pilotes en NO₂
 - Raccordements au LNE
 - Utilisation en niveaux 2
 - Résultats des essais avec les niveaux 3
 - Raccordement de mélanges gazeux de NO₂ à 800 nmol/mol (Demande d'AIRPARIF)
- q Point sur les comparaisons interlaboratoires :
 - Au niveau national (Comparaison ozone niveau 1 / niveaux 2 ; comparaison niveau 1 / niveaux 3 pour CO, SO₂ et NO)
 - Au niveau international (EUROMET et BIPM)
- q Point sur la mise en place d'étalons de référence pour 6 COV toxiques (Dichlorométhane, dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène)
- q Points divers

Relevé de décisions :

- q Tour de table

Le LNE indique que Christelle Stumpf est en cours d'habilitation pour l'étalonnage des mélanges gazeux.

Antoine Tristram (LIM-ASP) informe les participants qu'il quittera l'ASP prochainement et qu'il sera remplacé par Marc Garofalo dans ses fonctions.

- q Fonctionnement de la chaîne d'étalonnage

ü Résultats d'étalonnage et problèmes rencontrés

Il est rappelé que le LNE étalonne deux étalons de transfert 1-2 de NO/NO_x pour l'EMD : l'un à 200 nmol/mol et l'autre à 400 nmol/mol.

L'EMD indique que lorsqu'il étalonnait leur analyseur de NO/NO_x (TEI modèle 42C mis en service en Juillet 1999) avec l'étalon de transfert 1-2 à 400 nmol/mol et qu'il analysait ensuite l'étalon de transfert 1-2 à 200 nmol/mol, il trouvait un écart de 4 % entre la concentration analytique du

LNE et leur concentration analytique pour l'étalon de transfert 1-2 à 200 nmol/mol (sans recouvrement des incertitudes respectives).

Le LNE a refait des essais à la demande de l'EMD, mais n'a pas mis en évidence d'incohérence entre les deux étalons de transfert 1-2 à 200 et à 400 nmol/mol.

Ces étalons de transfert 1-2 ont également été analysés par le GIERSA qui a confirmé les résultats du LNE.

Après investigations, deux raisons ont été émises pour expliquer cet écart :

- Une panne sur un des régulateurs de débit massique du diluteur 146C (TEI) utilisé par l'EMD a entraîné son changement en juin 2006.
- Un défaut de linéarité entre 0 et 400 nmol/mol a été constaté sur l'analyseur de NO/NO_x (42C) de l'EMD qui n'a pas été complètement résolu à ce jour.

Toutefois, l'EMD indique que ce problème n'est pas bloquant en terme d'accréditation, car ils sont accrédités en points discrets (200 et 400 nmol/mol) et non pas sur une plage de mesure.

Le GIERSA signale avoir déjà rencontré ce problème sur des analyseurs 42C (TEI).

Par ailleurs, AIRPARIF indique que sur les analyseurs de NO/NO_x d'Environnement SA, les points qui présentent les plus importants écarts de linéarité sont justement les points à 200 et à 400 nmol/mol.

Air Pays de la Loire demande si le LNE serait en mesure de diminuer la durée des étalonnages : le LNE répond que les 2 semaines prévues pour les étalonnages ne peuvent pas être réduites, en raison notamment des temps de transport.

AIRFOBEP souhaite que les certificats d'étalonnage soient transmis sous format électronique pour limiter la quantité de documents écrits : le LNE indique qu'il se renseignera sur la faisabilité de cette demande.

De plus, AIRFOBEP indique vouloir établir une convention avec le LNE pour le raccordement de ses étalons courant 2007.

ü Incertitude sur les raccordements de CO

Le LNE explique qu'il souhaiterait augmenter la valeur de l'incertitude sur la concentration en CO : la valeur serait augmentée de 0,3 % (augmentation de 0,7 à 1 %) dans un souci d'homogénéisation des résultats d'étalonnage.

Un tour de table montre que les niveaux 2 sont défavorables à cette augmentation, car l'incertitude d'étalonnage a déjà un poids non négligeable dans leur estimation globale des incertitudes.

Par conséquent, le LNE maintiendra ses incertitudes à 0,7 %.

Ü Point sur les étalonnages en BTX

Le LNE explique que le nombre de mélanges gazeux de BTX étalonnés pour les AASQA en 2006 a diminué par rapport à celui de 2005.

Une enquête rapide réalisée auprès des AASQA montre que leurs besoins en étalonnage ont diminué, car plusieurs analyseurs automatiques ont dû être arrêtés pour cause de dysfonctionnements.

De plus, AIRPARIF souligne qu'ils ont arrêté d'étalonner des mélanges gazeux de BTX pour leurs niveaux 3 en raison de la diminution des étalonnages et les autres niveaux 2 indiquent qu'ils n'ont pas l'intention de raccorder leurs niveaux 3.

Par ailleurs, le LNE explique que le GT « Benzène » indiquera dans son futur guide de recommandations 3 valeurs de raccordements à savoir 5, 10 et 20 nmol/mol, car la seule valeur de 20 nmol/mol a été jugée trop élevée par rapport aux concentrations en benzène généralement mesurées par les AASQA dans l'air ambiant.

De plus, le LNE souligne qu'il a proposé de réaliser des intercomparaisons entre le LNE et les niveaux 3 dans son programme de travail LCSQA 2007, en faisant circuler des mélanges gazeux de BTX.

Au vu des discussions, cette intercomparaison ne sera pas maintenue dans le programme de travail LCSQA/LNE de 2007.

Ü Planning de raccordement pour 2007

Le LNE rappelle que le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2007 a été transmis aux 7 laboratoires d'étalonnage le 19 octobre 2006 par courrier électronique et par courrier.

Le planning ayant été accepté par l'ensemble des niveaux 2, il sera donc appliqué en 2007.

Toutefois, il sera rajouté au planning 2007, l'étalonnage du 2^{ème} générateur d'ozone (49CPS-TEI) du GIERSA et du LIM-ASPA, soit :

- Etalonnage du générateur d'ozone du LIM-ASPA les semaines 12, 24, 38 et 51,
- Etalonnage du générateur d'ozone de COPARLY les semaines 4, 16, 29 et 42.

Par ailleurs, Air Pays de la Loire indique qu'ils se sont équipés d'un nouveau générateur d'ozone (49iPS-TEI) pour remplacer leur ancien générateur d'ozone. Cependant, pour pouvoir mettre en service le nouveau générateur d'ozone et assurer une traçabilité des résultats, Air Pays de la Loire demande au LNE que les 2 générateurs d'ozone soient étalonnés lors des prochains raccordements.

Enfin, le LNE rappelle que toute demande non intégrée au planning 2007 entre le LNE et les niveaux 2 doit faire l'objet d'une demande écrite.

q Point sur les raccordements pilotes en NO₂

Le LNE regrette fortement le manque de retour d'informations sur les raccordements "pilotes" de NO₂, de la part des niveaux 2.

Dans ce contexte, le LNE demande si ces raccordements en NO₂ sont utiles aux niveaux 2 et s'ils souhaitent qu'ils soient reconduits en 2007.

AIRPARIF rappelle que les nouvelles normes européennes imposent des raccordements en NO et en NO₂ : par conséquent, dans le cadre de l'accréditation des niveaux 3, il est impératif de pouvoir justifier de raccordements en NO et en NO₂.

Après un tour de table, il est conclu que les raccordements en NO₂ sont utilisés par une majorité de niveaux 2 et par conséquent, qu'ils doivent être reconduits en 2007.

Les résultats obtenus dans le cadre de ces raccordements "pilotes" de NO₂ montrent que (cf. Annexe) :

- Il n'est pas possible de dégager des tendances de stabilité en fonction du fabricant ou du conditionnement.
En effet, les concentrations peuvent aussi bien avoir des dérives positives ou négatives, ce qui peut s'expliquer par des conditionnements et des traitements de bouteilles différents selon le fabricant, par des différences dans le mode de stockage chez le fabricant... ;
- Les concentrations étalonnées par le LNE et celles déterminées par les laboratoires d'étalonnage pour les étalons de transfert 1-2 de NO₂ ne sont généralement pas significativement différentes ;
- Les écarts entre les concentrations déterminées par les niveaux 2 et celles déterminées par les niveaux 3 sont compris entre 2 et 4 %.
Toutefois, au vu des valeurs des incertitudes élargies et des exigences des normes européennes en termes d'incertitude, on peut considérer que ces concentrations ne sont pas significativement différentes.

Suite à une demande d'AIRPARIF, des moyens techniques ont été mis en place au LNE pour pouvoir étalonner des mélanges gazeux de NO₂ à 800 nmol/mol : ces étalonnages pourront être effectués par le LNE au minimum dans 6 mois.

L'EMD indique qu'ils seraient intéressés par des raccordements en NO₂ à 400 nmol/mol, ce qui serait possible avec les moyens techniques mis en place par le LNE dans le cadre de la demande d'AIRPARIF.

De plus, le LNE indique que les certificats d'étalonnage pour le NO₂ porteront à nouveau le logo COFRAC à partir d'avril 2007.

Enfin, Air Pays de la Loire souligne qu'ils sont susceptibles de remplacer le mélange gazeux de NO₂ en bouteille par un système de titration en phase gazeuse (TPG), compte tenu des résultats obtenus avec les mélanges gazeux en bouteilles, jugés non satisfaisants (sous réserve de budget d'investissement suffisant).

q Point sur les comparaisons interlaboratoires

ü Au niveau international

Le LNE fait un point sur les différentes comparaisons européennes et internationales auxquelles il a participé en 2006 (cf. Annexe).

Toutefois, les résultats de ces comparaisons internationales ne sont pas encore connus : ils devraient être diffusés au début de l'année 2007.

Par ailleurs, il est évoqué la campagne d'intercomparaison organisée du 8 au 12 octobre 2007 à Essen et le souhait des niveaux 2 d'y être légitimement représentés, en remplacement ou en partenariat avec le LNE qui ne souhaite pas y participer pour les raisons suivantes : non directement impliqué dans la mesure de la qualité de l'air ambiant comme certains de ses homologues étrangers tels que le NPL, mise en œuvre de procédures techniques dans ce type d'intercomparaisons différentes de celles mises en œuvre au LNE, impossibilité de déplacer certains étalons de référence (système de perméation)...

Par contre, le LNE indique que cette demande formulée par les niveaux 2 sera rapportée en réunion « Aquila ».

ü Au niveau national pour les composés NO/NO_x, CO et SO₂

Le but des comparaisons menées entre le LNE et les niveaux 3 est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue dans les niveaux 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

De cette façon, on pourra s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x de l'ordre de 200 nmol/mol, de CO de l'ordre de 9 µmol/mol et de SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol sont titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3.

Les niveaux 3 déterminent ensuite la concentration de ces mélanges gazeux avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, puis les renvoient au LNE qui les titrent de nouveau.

Les résultats de ces comparaisons entre le LNE et les niveaux 3 présentés en annexe montrent que :

- Pour le polluant SO₂ :
 - Les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de ± 20 % avant réglage et de ± 12 % après réglage ;
 - Globalement, il y a une amélioration significative des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 ;
 - En éliminant certaines mesures, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 se situent dans un intervalle de ± 7 % avant et après réglage pour une concentration en SO₂ voisine de 100 nmol/mol.

- Pour le polluant NO/NOx :
 - Les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de - 9 à + 20 % avant réglage et de - 6 à + 21 % après réglage ;
 - Globalement, il y a une amélioration significative des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 ;
 - En éliminant certaines mesures, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 se situent dans un intervalle de ± 6 % avant et après réglage pour une concentration en NO/NOx voisine de 200 nmol/mol.
- Pour le polluant CO :
 - Les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de - 12 à + 18 % avant réglage et de - 4 à + 7 % après réglage ;
 - Globalement, il y a une amélioration significative des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 ;
 - En éliminant certaines mesures, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 se situent dans un intervalle de ± 6 % avant et après réglage pour une concentration en CO voisine de 9 µmol/mol.

ü Au niveau national pour le composé O₃

L'objectif est de faire circuler un générateur d'ozone portable dans les niveaux 2 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

De cette façon, on pourra s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

Pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

$$E_n = \frac{|\bar{C}_{LNE} - C_{niveau\ 2}|}{\sqrt{u^2(\bar{C}_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 2})}}$$

Où $u(\bar{C}_{LNE})$ est l'incertitude-type associée à la concentration moyenne de référence du LNE (\bar{C}_{LNE}) et $u(C_{niveau\ 2})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 2 considéré ($C_{niveau\ 2}$).

Si $E_n \leq 2$, l'écart est considéré comme non significatif.

A la suite de cette réunion, une erreur de calcul a été mise en évidence dans le tableau du transparent n° 18 (Contrôle qualité de la chaîne – Ozone (2)).

Cette erreur ayant été rectifiée dans le tableur excel, le tableau du transparent n° 18 devient :

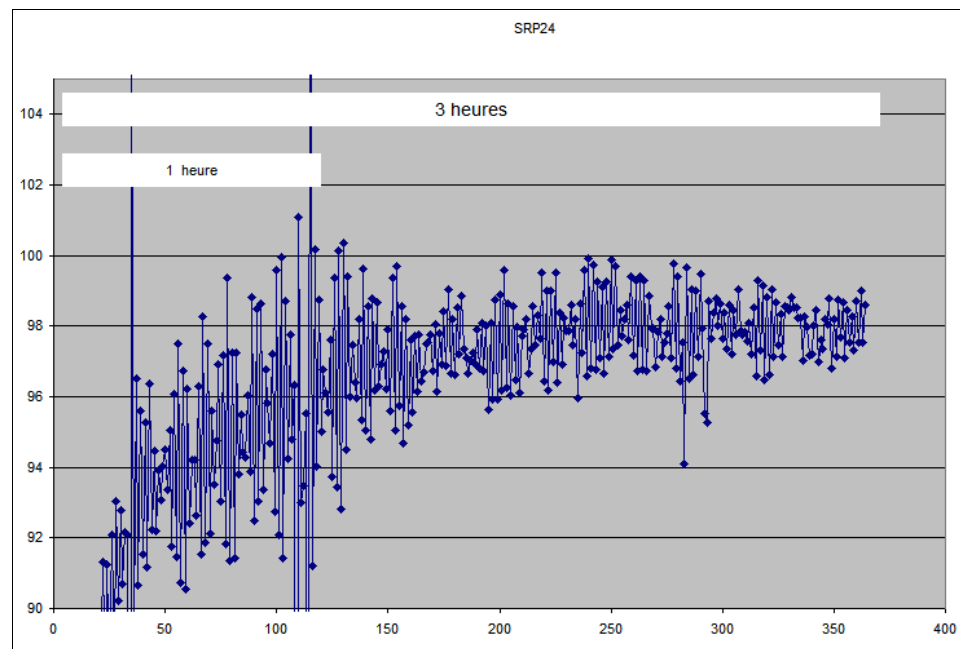
Nom du niveau 3	Consigne	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 2} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 2})}}$	Critère respecté ?
ASPA	100 nmol/mol	3,6	Non
	200 nmol/mol	2,4	Non
AIRPARIF	100 nmol/mol	1,0	Oui
	200 nmol/mol	0,8	Oui
AIRFOBEP	100 nmol/mol	3,0	Non
	200 nmol/mol	2,1	Non
GIERSA	100 nmol/mol	3,9	Non
	200 nmol/mol	2,5	Non
ORAMIP	100 nmol/mol	1,3	Oui
	200 nmol/mol	0,9	Oui
APL	100 nmol/mol	1,0	Oui
	200 nmol/mol	0,7	Oui
EMD	100 nmol/mol	2,3	Non
	200 nmol/mol	0,3	Oui

En conclusion, les résultats montrent que :

- Le générateur délivre des concentrations en ozone reproductibles dans le temps (sur 8 mois) ;
- Globalement, les concentrations en ozone mesurées par les niveaux 2 sont inférieures à celles mesurées par le LNE. Toutefois, après discussion, il apparaît que le LNE et les niveaux 2 mesurent les concentrations délivrées par le générateur d'ozone portable à des temps différents après la mise en chauffe de l'appareil : en effet, le LNE mesure la concentration en ozone après plusieurs heures de fonctionnement du générateur d'ozone portable et après passivation du système à 400 nmol/mol d'ozone afin d'obtenir une valeur stable dans le temps, alors que les niveaux 2 mesurent la concentration générée environ ½ heure à 1 heure après la mise en chauffe de l'appareil selon leurs procédures techniques internes afin d'être proches des conditions d'utilisation des niveaux 3 ;
- A 100 nmol/mol, les résultats obtenus par le LNE et par 3 niveaux 2 (AIRPARIF, ORAMIP et Air Pays de la Loire) ne sont pas significativement différents, au vu des incertitudes. Par contre, les résultats obtenus par le LNE et ceux obtenus par l'ASPA, le GIERSA, l'EMD et AIRFOBEP sont significativement différents, au vu des incertitudes.

- A 200 nmol/mol, les résultats obtenus par le LNE et par 4 niveaux 2 (AIRPARIF, ORAMIP, Air Pays de la Loire et l'EMD) ne sont pas significativement différents, au vu des incertitudes.
Par contre, les résultats obtenus par le LNE et ceux obtenus par l'ASPA, le GIERSA et AIRFOBEP sont significativement différents, au vu des incertitudes.

La concentration délivrée par le générateur d'ozone portable après sa mise en chauffe a été mesurée avec le photomètre NIST sur un laps de temps relativement long (cf. graphe ci-après).



Le graphe ci-dessus montre que la concentration augmente en fonction du temps et ne devient stable qu'au bout de 3 heures après sa mise en chauffe : les résultats augmentent d'environ 91 nmol/mol à 98 nmol/mol, ce qui représente une augmentation de l'ordre de 7 %.

Par conséquent, compte tenu de ce qui est dit ci-dessus (point 2 de la conclusion), et des essais complémentaires menés par le LNE (cf. graphe ci-dessus), il est mis en évidence le fait que l'intercomparaison n'a pas été réalisée dans les mêmes conditions par le LNE et les niveaux 2, ce qui conduit au mesurage d'un mesurande différent pouvant expliquer les écarts constatés.

De ce fait, les résultats obtenus ne sont pas exploitables et l'intercomparaison n'est donc pas valable : le test de conformité et les conclusions deviennent alors caducs.

Au vu de ces résultats, il est conclu de prévoir de refaire une comparaison entre le LNE et les niveaux 2.

Le LNE et les niveaux 2 réfléchiront à un nouveau protocole.

q Point sur la mise en place d'étalons de référence pour 6 COV toxiques (Dichlorométhane, dichloroéthane, benzène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène)

Le LNE informe les niveaux 2 que des étalons de référence ont été développés pour 6 COV toxiques, à savoir le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène.

Par conséquent, le LNE peut maintenant titrer des mélanges gazeux contenant ces composés à des concentrations de l'ordre de celles des BTX.

Le LIM-ASPA et le GIERSA se déclarent intéressés, tandis que les autres niveaux 2 se renseigneront sur l'intérêt de raccordement de ces composés dans leur structure respective.

q Points divers

Les niveaux 2 indiquent être intéressés par la mise en place d'étalons de référence pour des composés tels que le propane (de l'ordre de 25 nmol/mol), le triméthylbenzène, l'ammoniac et le H₂S.

Les niveaux 2 sont donc invités à faire le point sur leurs besoins en interne en termes de raccordement et de les indiquer au LNE, afin que ce dernier puisse prendre en compte ces demandes dans les prochains programmes de travail du LCSQA.

Le LIM-ASPA revient sur les effets de matrice Air/N₂ en ce qui concerne les étalonnages NO.

Le LNE indique qu'il ne souhaite pas indiquer une valeur « extrapolée » de la concentration de NO en matrice « air » dans les certificats d'étalonnage.

Le LIM-ASPA souhaite connaître la position du MEDD concernant les concentrations d'étalonnage (cf. CR de la réunion Niveau 1/Niveaux 2 du 6 octobre 2005) : le LNE indique que comme les concentrations d'étalonnage indiquées dans les nouvelles normes européennes sont des concentrations recommandées, le MEDD ne prendra pas position.

Le LIM-ASPA demande si d'autres niveaux 2 ont reçu des demandes d'étalonnage "multipoints" : les autres niveaux 2 répondent par la négative.

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

ANNEXE

**Réunion
Niveau 1/Niveaux 2**



6 décembre 2006

Réunion Niveau 1 / Niveaux 2 **06 décembre 2006**

Planning 2007

JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
1	5	9 ASPA	13	18	22	26	31 AIRFOBEP	35 ASPA	40 AIRA-PRIF	44	46 ASPA
			14 AIRA-PRIF			27 AIRA-PRIF		32	36 APL	45 AIRFOBEP	49 APL
	6 AIRFOBEP	10 APL		19	23 APL						
2 AIRA-PRIF			15	19 AIRFOBEP						41 EMD	
	7	11 COPARLY		20	24 COPARLY			33	37 COPARLY	46	50 COPARLY
											51
3 EMD			16 EMD		25	29 EMD		38	42 ORAMP		
	8	12						34		43	
				21 ASPA							52
4 ORAMP			17 ORAMP		26	30 ORAMP		39			
	9 ASPA			22						44	48 ASPA
			18			31 AIRFOBEP	35 ASPA				
											1
jours de fermeture du LNE											



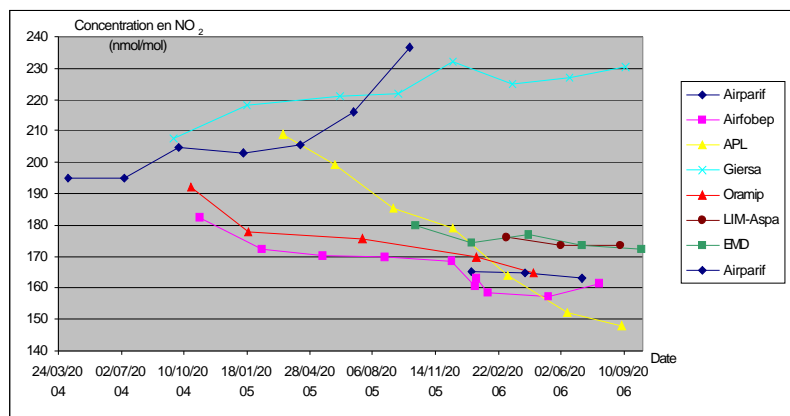
6 décembre 2006

Réunion Niveau 1 / Niveaux 2

3

Chaîne pilote pour le polluant NO₂

Résultats des étalonnages NO₂ réalisés par le LNE



Chaîne pilote pour le polluant NO₂

Chaîne « pilote » NO₂ – LIM/ASPA

Laboratoire d'étalonnage	Résultats d'étalonnage du LNE			Résultats des laboratoires d'étalonnage			
	Date	Conc. (nmol/mol)	Inc. élargie (nmol/mol)	Date	Lecture de la conc. brute (nmol/mol)	Lecture de la conc. corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)
LIM-ASPA (N° 77619)	06/03/2006	176,2	1,3	15/03/2006	179,0	179,0	100
	01/06/2006	173,8	1,5	13/06/2006	175,5	175,5	100
	05/09/2006	173,6	1,5	14/09/2006	175,0	175,0	100

Chaîne « pilote » NO₂ – EMD

Laboratoire d'étalonnage	Résultats d'étalonnage du LNE			Résultats des laboratoires d'étalonnage			
	Date	Conc. (nmol/mol)	Inc. élargie (nmol/mol)	Date	Lecture de la conc. brute (nmol/mol)	Lecture de la conc. corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)
EMD (N° 6745)	13/10/2005	179,8		24/11/2005	178,5	178,5	100
	10/01/2006	174,4	1,4	12/01/2006	173,0	173,0	100
	12/04/2006	177,1	1,3	20/04/2006	172,8	172,8	100
	06/07/2006	173,8	2,0	06/07/2006	172,6	172,6	100

Chaîne « pilote » NO₂ – APL

Laboratoire d'étalonnage	Résultats d'étalonnage du LNE			Résultats des laboratoires d'étalonnage			
	Date	Conc. (nmol/mol)	Inc. élargie (nmol/mol)	Date	Lecture de la conc. brute (nmol/mol)	Lecture de la conc. corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)
APL (N° 2735733)	17/03/2005	208,7	1,3	18/04/2005	200,5	202,2	99,2
	08/06/2005	199,2	1,5	23/06/2005	194,5	197,8	98,3
	08/09/2005	185,5	1,6	23/09/2005	181,5	183,5	98,9
	12/12/2005	179,2	1,4	21/12/2005	170,0	171,9	98,91
	08/03/2006	163,8	1,3	20/03/2006	162,0	163,8	98,91
	08/06/2006	152,2	1,9	23/06/2006	151,5	153,2	98,91
	06/09/2006	148,1	1,4	27/09/2006	149,5	151,1	98,91

Chaîne « pilote » NO₂ – AIRFOBEP

Laboratoire d'étalonnage	Résultats d'étalonnage du LNE			Résultats des laboratoires d'étalonnage			
	Date	Conc. (nmol/mol)	Inc. élargie (nmol/mol)	Date	Lecture de la conc. brute (nmol/mol)	Lecture de la conc. corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)
AIRFOBEP (N° 15330)	05/11/2004	182,6	1,5	01/12/2004	178,0	-	100
	-	-	-	01/02/2005	170,0	-	100
	10/02/2005	172,3	1,5	22/04/2005	170,0	170,9	99,5
	19/05/2005	170,3	1,3	24/05/2005	170,0	170,9	99,5
	-	-	-	05/08/2005	168,5	169,3	99,5
	25/08/2005	169,9	1,3	13/09/2005	168,4	169,2	99,5
	09/12/2005	168,6	1,6	26/12/2005	158,0	158,8	99,5
	16/01/2006	160,7	1,4	-	-	-	-
	06/02/2006	158,5	1,4	28/02/2006	157,3	158,1	99,5
	12/05/2006	157,2	1,4	23/05/2006	159,3	159,3	100
	02/08/2006	161,4	1,6	17/08/2006	160,1	160,1	100

Résultats obtenus en niveaux 3

Date	Résultats d'étalonnage du LNE		Résultats des laboratoires d'étalonnage			Résultats des stations de mesure		
	Conc. (nmol/mol)	U (nmol/mol)	Lecture brute (nmol/mol)	Lecture corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)	Lecture brute (nmol/mol)	Lecture corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)
06/09/06	148,1	1,4	-	-	-	-	-	-
27/09/06	-	-	149,5	151,1	98,91	-	-	-
05/10/06	-	-	-	-	-	154,5	154,5	100
05/09/06	173,6	1,5	-	-	-	-	-	-
14/09/06	-	-	175,0	175,0	100	-	-	-
12/10/06	-	-	-	-	-	172,0	174,0	98,7

Comparaisons internationales



6 décembre 2006

Réunion Niveau 1 / Niveaux 2

12

Comparaisons internationales (1)

- § Participation à la comparaison internationale CCQM-K52 portant sur CO₂ dans l'air organisée par le NMI (Hollande)
 - ⇒ Etalonnage d'un mélange gazeux de CO₂ dans l'air à environ 360 µmol/mol, fourni par le NMI (août-septembre 2006)

- § Participation à la comparaison internationale CCQM-K53 portant sur O₂ dans l'azote organisée par le KRISS (Corée)
 - ⇒ Préparation d'un mélange gazeux d'O₂ dans l'air à environ 100 µmol/mol par la méthode gravimétrique
 - ⇒ Etalonnage de l'ensemble des mélanges gazeux par le KRISS (juin-juillet 2006)



6 décembre 2006

Réunion Niveau 1 / Niveaux 2

13

Comparaisons internationales (2)

- § Participation à la comparaison internationale CCQM -P73 portant sur le NO dans l'azote organisée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM)
 - ⇒ Préparation de deux mélanges gazeux de NO dans l'azote à environ 40 et 60 $\mu\text{mol/mol}$ par la méthode gravimétrique
 - ⇒ Etalonnage de l'ensemble des mélanges gazeux par le BIPM (avril à juillet 2006)
- § Participation à la comparaison internationale CCQM -P87 portant sur des mélanges gazeux type « gaz naturel » organisée par le NPL (Royaume-Uni).
 - ⇒ Envoi de deux mélanges gazeux type « gaz naturel » (méthane, éthane, butane...) dans l'azote préparés par la méthode gravimétrique environ un an auparavant
 - ⇒ Etalonnage de l'ensemble des mélanges gazeux par le NPL

Comparaisons internationales (3)

- § Pilotage d'une comparaison européenne portant sur l'analyse d'impuretés dans l'azote (Euromet Project 867).
 - ⇒ Préparation des mélanges gazeux de référence gravimétriques contenant du CO, du CO₂, du CH₄ et de l'O₂ (400 $\mu\text{mol/mol}$) dans l'azote
 - ⇒ Etalonnage de mélanges gazeux Air Liquide avec les mélanges gazeux de référence gravimétriques
 - ⇒ Envoi de l'un de ces mélanges gazeux au NPL (Royaume -Uni), puis au NMI (Hollande)
- § Résultats de ces comparaisons internationales au début de l'année 2007

Contrôle qualité de la chaîne

Ozone

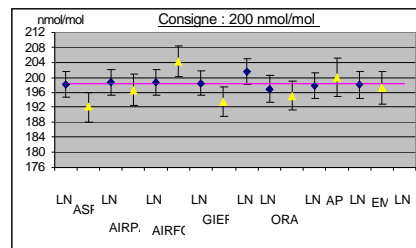
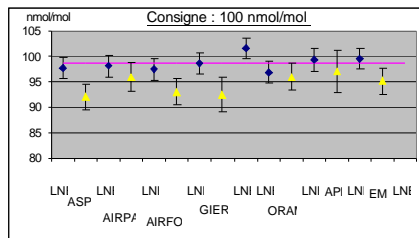


6 décembre 2006

Réunion Niveau 1 / Niveaux 2

16

Contrôle qualité de la chaîne – Ozone (1)



6 décembre 2006

Réunion Niveau 1 / Niveaux 2

17

Contrôle qualité de la chaîne – Ozone (2)

Nom du niveau 3	Consigne	$\frac{C_{LNE} - C_{niveau\ 2}}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 2})}}$	Critère respecté ?
ASPA	100 nmol/mol	2,2	Non
	200 nmol/mol	0,9	Oui
AIRPARIF	100 nmol/mol	0,6	Oui
	200 nmol/mol	0,3	Oui
AIRFOBEP	100 nmol/mol	1,8	Oui
	200 nmol/mol	0,8	Oui
GIERSA	100 nmol/mol	2,0	Oui
	200 nmol/mol	1,0	Oui
ORAMIP	100 nmol/mol	0,8	Oui
	200 nmol/mol	0,3	Oui
APL	100 nmol/mol	0,5	Oui
	200 nmol/mol	0,2	Oui
EMD	100 nmol/mol	1,5	Oui
	200 nmol/mol	0,1	Oui

Contrôle qualité de la chaîne

Comparaison 1/3

Comparaison 1/3 – SO₂(1)

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
		Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesur es
Avant réglage	1 ^{ère} campagne	- 4 à + 7 %	- 3 à + 2 %
	2 ^{ème} campagne	- 7 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	3 ^{ème} campagne	- 5 à + 11 %	- 4 à + 3 %
	4 ^{ème} campagne	- 7 à + 5 %	- 7 à + 5 %
	5 ^{ème} campagne	- 11 à + 16 %	- 11 à + 12 %
	6 ^{ème} campagne	- 15 à + 3 %	- 6 à + 3 %
	7 ^{ème} campagne	- 2 à + 16 %	- 2 à + 6 %
	8 ^{ème} campagne	- 8 à + 20 %	- 8 à + 6 %
	9 ^{ème} campagne	- 11 à + 1 %	- 8 à + 1 %
	10 ^{ème} campagne	- 20 à + 9 %	- 2 à + 6 %
	11 ^{ème} campagne		
Après réglage	1 ^{ère} campagne	- 4 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	2 ^{ème} campagne	- 8 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	3 ^{ème} campagne	- 8 à + 10 %	- 5 à + 3 %
	4 ^{ème} campagne	- 9 à + 6 %	- 4 à + 1 %
	5 ^{ème} campagne	- 6 à + 16 %	- 6 à + 7 %
	6 ^{ème} campagne	- 11 à + 3 %	- 7 à + 3 %
	7 ^{ème} campagne	- 3 à + 11 %	- 3 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 5 à + 12 %	- 5 à + 6 %
	9 ^{ème} campagne	- 7 à + 2 %	- 3 à + 2 %
	10 ^{ème} campagne	- 49 (*) à + 5 %	- 4 à + 5 %
	11 ^{ème} campagne		

Comparaison 1/3 – SO₂(2)

- § Ecart s relatifs entre les concentrations d'é t é r m i n é e s par le LNE et celles d'é t é r m i n é e s par les niveaux 3 globalement de $\pm 20\%$ avant réglage et de $\pm 12\%$ après réglage pour SO₂
- § Amélioration significative des écarts relatifs en réglant l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3
- § En éliminant certaines mesures, écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 dans un intervalle de $\pm 7\%$ avant et après réglage
 - ⇒ Pour une concentration en SO₂ voisine de 100 nmol/mol

Comparaison 1/3 – NO/NOx (1)

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
		Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
		NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	1 ^{ère} campagne	- 7 à + 3 %	- 5 à + 4 %	-	-
	2 ^{ème} campagne	- 5 à + 1 %	- 4 à + 2 %	- 3 à + 1 %	- 3 à + 2 %
	3 ^{ème} campagne	- 6 à + 2 %	- 6 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 3 à + 2 %
	4 ^{ème} campagne	- 9 à + 6 %	- 8 à + 6 %	- 4 à + 6 %	- 5 à + 6 %
	5 ^{ème} campagne	- 21 à + 5 %	- 22 à + 6 %	- 21 à + 5 %	- 22 à + 6 %
	6 ^{ème} campagne	- 4 à + 20 %	- 6 à + 19 %	- 4 à + 6 %	- 6 à + 5 %
	7 ^{ème} campagne	- 6 à + 20 %	- 7 à + 20 %	- 3 à + 3 %	- 7 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 6 à + 5 %	- 9 à + 5 %	- 6 à + 5 %	- 6 à + 5 %
	9 ^{ème} campagne	- 4 à + 9 %	- 5 à + 9 %	- 4 à + 1 %	- 5 à + 3 %
	10 ^{ème} campagne	- 41 (*) à + 5 %	- 44 (*) à + 9 %	- 3 à + 5 %	- 2 à + 5 %
	11 ^{ème} campagne				
Après réglage	1 ^{ère} campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 3 %	-	-
	2 ^{ème} campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %
	3 ^{ème} campagne	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %
	4 ^{ème} campagne	- 6 à + 3 %	- 6 à + 2 %	- 6 à + 3 %	- 6 à + 2 %
	5 ^{ème} campagne	- 2 à + 7 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %
	6 ^{ème} campagne	- 3 à + 3 %	- 3 à + 2 %	- 3 à + 3 %	- 3 à + 2 %
	7 ^{ème} campagne	- 3 à + 20 %	- 3 à + 21 %	- 3 à + 6 %	- 3 à + 6 %
	8 ^{ème} campagne	- 4 à + 3 %	- 4 à + 7 %	- 4 à + 3 %	- 4 à + 4 %
	9 ^{ème} campagne	- 4 à + 12 %	- 4 à + 12 %	- 4 à + 3 %	- 4 à + 3 %
	10 ^{ème} campagne	- 39 (*) à + 3 %	- 43 (*) à + 3 %	- 1 à + 3 %	- 1 à + 3 %
	11 ^{ème} campagne				

Comparaison 1/3 – NO/NOx (2)

- § Ecarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 globalement de - 9 et + 20 % avant réglage et entre - 6 et + 21 % après réglage
- § Amélioration significative des écarts relatifs en réglant l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3
- § En éliminant certaines mesures, écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 dans un intervalle de ± 6 % avant et après réglage

⇒ Pour une concentration en NO/NOx voisine de 200 nmol/mol

Comparaison 1/3 – CO (1)

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
		Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	1 ^{ère} campagne	-	-
	2 ^{ème} campagne	-	-
	3 ^{ème} campagne	-	-
	4 ^{ème} campagne	- 6 à + 9 %	- 6 à + 2 %
	5 ^{ème} campagne	- 5 à + 6 %	- 5 à + 6 %
	6 ^{ème} campagne	- 3 à + 1 %	- 3 à + 1 %
	7 ^{ème} campagne	- 7 à + 18 %	- 3 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 12 à + 4 %	- 1 à + 4 %
	9 ^{ème} campagne	- 3 à + 7 %	- 3 à + 3 %
	10 ^{ème} campagne	- 12 à + 66 % (*)	- 3 à + 3 %
	11 ^{ème} campagne		
Après réglage	1 ^{ère} campagne	-	-
	2 ^{ème} campagne	-	-
	3 ^{ème} campagne	-	-
	4 ^{ème} campagne	- 3 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	5 ^{ème} campagne	- 3 à + 7 %	- 3 à + 4 %
	6 ^{ème} campagne	- 4 à + 1 %	- 4 à + 1 %
	7 ^{ème} campagne	- 3 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 4 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	9 ^{ème} campagne	- 3 à + 1 %	- 3 à + 1 %
	10 ^{ème} campagne	- 3 à + 1 %	- 3 à + 1 %
	11 ^{ème} campagne		

Comparaison 1/3 – CO (2)

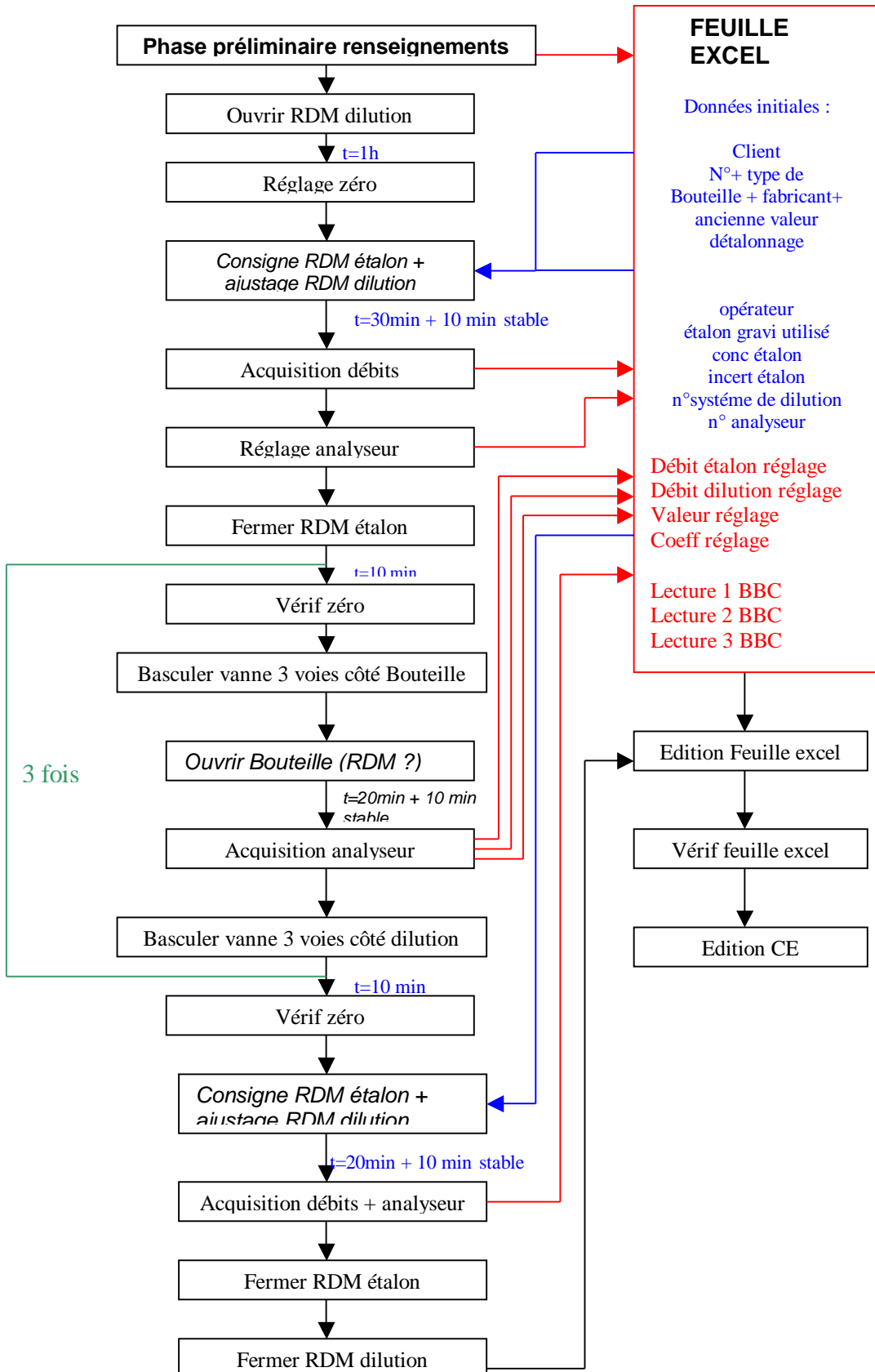
- § Ecarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 globalement de - 12 et + 18 % avant réglage et entre - 4 et + 7 % après réglage
- § Amélioration significative des écarts relatifs en réglant l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3
- § En éliminant certaines mesures, écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 dans un intervalle de ± 6 % avant réglage et de ± 4 % après réglage

⇒ Pour une concentration en CO voisine de 10 $\mu\text{mol/mol}$

7.3. ANNEXE 3 : CAHIER DES CHARGES ET LOGIGRAMME

Dans un premier temps, il a été décidé de réaliser l'étude de faisabilité sur un exemple d'étalonnage de mélanges gazeux, c'est à dire sur les mélanges gazeux de CO des niveaux 2.

Un logigramme définissant les différentes étapes de l'étalonnage des mélanges gazeux de CO a été réalisé (cf. figure ci-après).



Les différentes étapes définies sur le logigramme sont décrites dans les paragraphes ci-après.

1. PHASE PRELIMINAIRE

- Û Renseigner données échantillon : N° bout, fabricant, type, concentration fabricant, concentration attendue (valeur d'un précédent étalonnage),
- Û Renseigner données étalon : n°étalon gravi, concentration, incertitude (base de données), n°étalon débit, n° analyseur,
- Û Envoi des données (étalon + bouteille à titrer + opérateur...) vers une feuille excel.

2. REALISATION DU ZERO

- Û Vanne trois voies du côté dilution,
- Û Consigne RDM voie dilution régulation de la consigne / molbloc - lecture débit sur molbloc 2slm,
- Û Envoi des données (étalon + bouteille à titrer + opérateur...) vers la feuille excel.

3. ETALONNAGE DE L'ANALYSEUR

- Û Calcul des débits voie dilution et étalon pour générer une concentration supérieure à 0,5 µmol/mol de la valeur attendue en fonction des données,
- Û Ouverture des vannes des RDM et ajustage du débit en fonction de la valeur lue sur chaque molbloc (basculement de voie A à B ?),
- Û S'assurer que la valeur de l'analyseur est proche de la valeur attendue,
- Û Laisser 30 min puis critère stabilité 10 min si critère ok,
- Û Tarer la voie A molbloc (critère sur valeur de la tare/valeur précédente ?),
- Û Changement de voie,
- Û Attendre 30 s,
- Û Tarer la voie B (critère sur valeur de la tare/valeur précédente ?),
- Û Attendre 30 s,
- Û Acquisition du débit de la voie B pendant 10 s et [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Û Changement de voie,
- Û Attendre 30 s,
- Û Acquisition du débit de la voie A pendant 10 s et [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Û Calcul de la concentration étalon et [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Û Si critère ok (valeur >0,5 nmol/mol à valeur attendue),
- Û Réglage du coefficient de l'analyseur et [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Û Si critères après réglage (valeur lue analyseur = valeur étalon + critère sur la variation du coeff) ok,
- Û Fermer le RDM de la voie étalon,
- Û Laisser 10 min,
- Û Si critère lecture du zéro ok.

4. ANALYSE DU MELANGE GAZEUX "INCONNU"

- Ü Basculer la vanne trois voies du côté de la bouteille,
- Ü Ouvrir le débit de la bouteille régulation pour excès (RDM),
- Ü Laisser 15 min puis suivi de la stabilité pendant 10 min sur l'affichage de l'analyseur,
- Ü Si critère OK stable 10 min, [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Ü Basculer la vanne trois voies du côté dilution,
- Ü Laisser 10 min,
- Ü Si critère lecture du zéro, ok, basculer la vanne trois voies du côté de la bouteille,

- Ü Laisser 15 min, puis suivi de la stabilité pendant 10 min sur l'analyseur,
- Ü Si critère OK stable 10 min, [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Ü Basculer la vanne trois voies du côté de la dilution,
- Ü Laisser pendant 10 min,
- Ü Si critère lecture du zéro ok, basculer la vanne trois voies du côté de la bouteille,

- Ü Laisser 15 min, puis suivi de la stabilité pendant 10 min sur l'analyseur,
- Ü Si critère OK stable 10 min, [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Ü Basculer la vanne trois voies du côté de la dilution,
- Ü Laisser 10 min,
- Ü Si critère lecture du zéro ok,
- Ü Détermination de la concentration moyenne + écart-type lecture 1 2 3 si critère écart-type OK.

5. ETAPE DE VERIFICATION

- Ü Calcul des débits pour les voies "dilution" et "étalon" pour générer une concentration proche de la concentration moyenne,
- Ü Ouverture des vannes des RDM et ajustage du débit en fonction de la valeur lue sur chaque molbloc (basculement de la voie A vers la voie B ?),
- Ü Laisser 20 min puis critère de stabilité sur 10 min si critère ok,
- Ü Tarer la voie A molbloc (critère sur valeur de la tare/valeur précédente ?),
- Ü Changement de voie,
- Ü Attendre 30 s,
- Ü Tarer la voie B (critère sur valeur de la tare/valeur précédente ?),
- Ü Attendre 30 s,
- Ü Acquisition du débit sur la voie B pendant 10 s et [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Ü Changement de voie,
- Ü Attendre 30 s,
- Ü Acquisition du débit de la voie A pendant 10 s et [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Ü Calcul de la concentration étalon générée et [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Ü Lecture de la valeur sur l'affichage de l'analyseur et [envoi des données débit vers la feuille excel](#),
- Ü Fermer le RDM de la voie étalon,
- Ü Fermer le RDM de la voie dilution.

6. TRAITEMENT DONNEES

- Ü Edition d'une feuille excel de façon automatique,
- Ü Edition d'un certificat d'étalonnage de façon automatique.

7. MATERIEL A ACQUERIR :

- Ü Electrovanne 3 voies : à définir
- Ü 1 RDM supplémentaire : à définir
- Ü PC : à définir

7.4. ANNEXE 4 : DOSSIER DE SPECIFICATION DU LOGICIEL

DOSSIER DE SPECIFICATION LOGICIEL

BANC D'ETALONNAGE DE MELANGE DE GAZ

HISTORIQUE DU DOCUMENT

Version	Date	Auteur	Description
1.0	18/10/2006	Christophe BRIVET	Création du document

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	74
2. OBJECTIF DU LOGICIEL	74
3. ANALYSE DE L'ENVIRONNEMENT.....	74
3.1. Architecture Matériel	74
3.2. Architecture Applicative	75
4. ANALYSE DU LOGICIEL.....	76
4.1. Décomposition	76
4.2. Contrainte sur le logiciel	76
5. DESCRIPTION DES INTERFACES HOMME-MACHINE.....	76
6. MENU GENERAL	77
6.1. Interface graphique	77
6.2. Description	77
7. MENU DECLARATION.....	78
7.1. Interface graphique	78
7.2. Description	78
8. MENU ETALONNAGE	79
8.1. Interface graphique	79
8.2. Description	79
9. MENU EDITION DES CE	81
9.1. Interface graphique	81
9.2. Description	81
10. EXEMPLE DE FICHER EXCEL	82

1. INTRODUCTION

Le présent document contient le Dossier de Spécification Logiciel de l'application «Etalonnage de mélange de gaz ».

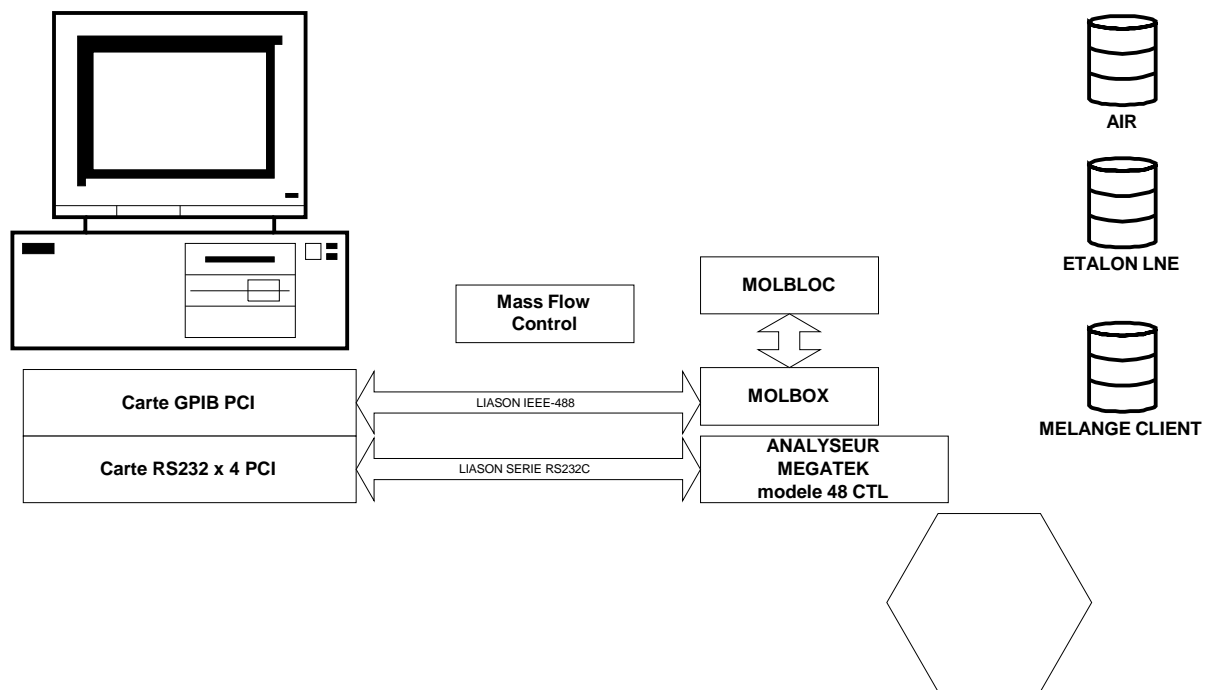
Ce logiciel est développé par l'Unité Informatique Industrielle de la Direction des Ressources Techniques et Informatiques.

2. OBJECTIF DU LOGICIEL

Le but du système est de réaliser en Automatique ou en semi-Automatique l'étalonnage de mélange de gaz.

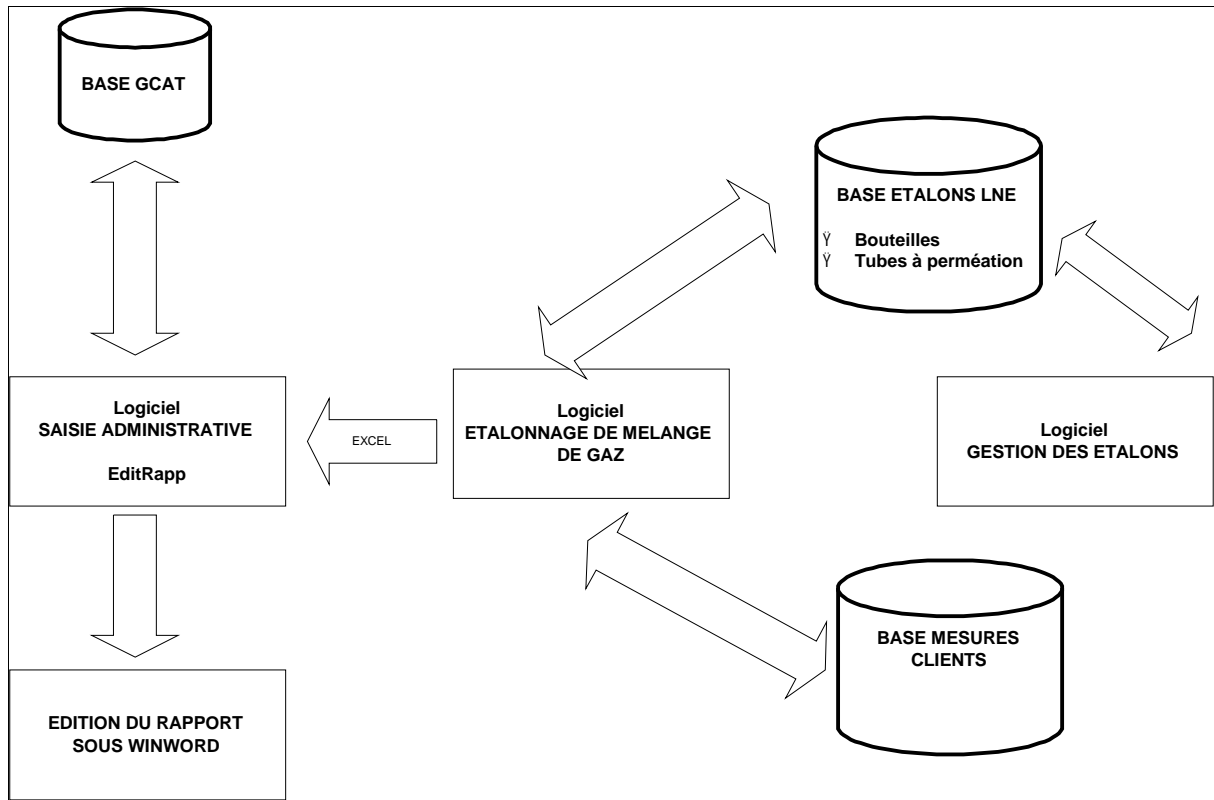
3. ANALYSE DE L'ENVIRONNEMENT

3.1. ARCHITECTURE MATERIEL



Equipement	Rôle
Ensemble PC + Ecran + Clavier + Souris sous Windows XP standard	Exécution des Logiciels : <ul style="list-style-type: none"> - Etalonnage de mélange de gaz - Gestion des étalons - EditRapp
Carte GPIB PCI National Instrument	Interface entre le PC et les MOLBOX
Carte RS232 PCI MOXA	Interface entre le PC et l'Analyseur MEGATEK

3.2. ARCHITECTURE APPLICATIVE



Élément Logiciel	Rôle
Base Etalon LNE	Contient les Etalons LNE
Base Mesures Client	Contient les Résultats des étalonnages
Base GCAT	Contient les Informations Administratives des Clients
Logiciel Etalonnage de mélange de gaz	Permet de réaliser la prestation
Logiciel Gestion des Etalons	Permet de gérer les étalons LNE
Logiciel EditRapp	Permet de fusionner : <ul style="list-style-type: none"> - Les mesures effectuées avec le Logiciel Etalonnage de mélange de gaz. - Les Informations Administratives des Clients de la Base GCAT <p>Pour générer le CERTIFICAT D'ETALONNAGE.</p>

4. ANALYSE DU LOGICIEL

4.1. DECOMPOSITION

Les rôles des fonctions principales du logiciel sont décrits dans le tableau suivant :

Fonction principale	
Menu principale	Permet d'accéder aux fonctionnalisées du logiciel
Déclaration	Permet de déclarer les renseignements nécessaires à la réalisation de l'essai
Etalonnage	Permet de réaliser l'étalonnage
Edition des CE	Permet de générer le fichier EXCEL qui contient les renseignements de l'essai ainsi que les résultats de l'étalonnage qui sont utilisé par l'application EDITRAPP pour générer le CE.
Quitter	Permet de mettre fin à l'application

4.2. CONTRAINTE SUR LE LOGICIEL

Le logiciel est développé en VISUAL BASIC de MICROSOFT pour respecter le standard de développement du Laboratoire National de métrologie et d'Essais.

5. DESCRIPTION DES INTERFACES HOMME-MACHINE

CONVENTIONS



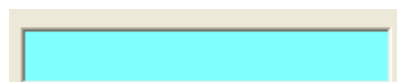
: BOUTON -> Permet de lancer une autre IHM



CHAMPS DE SAISIE -> Permet de saisir des informations alphanumériques.



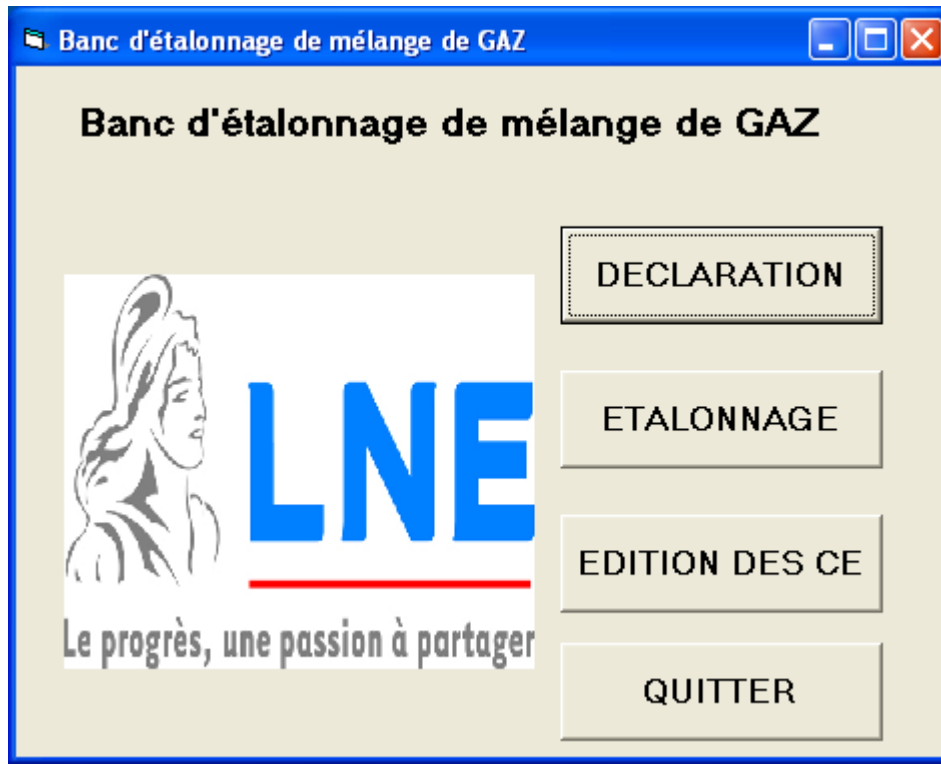
: LISTE DEROULANTE -> Permet de choisir un élément dans une liste déroulante.



: AFFICHAGE D'INFORMATION -> Permet d'afficher des informations alphanumériques mais ne permet pas de les modifier.

6. MENU GENERAL

6.1. INTERFACE GRAPHIQUE



6.2. DESCRIPTION

Nom	Type d'élément	Fonction
Déclaration	Bouton	Ouvre la fenêtre de Déclaration
Etalonnage	Bouton	Ouvre la fenêtre d'étalonnage
Edition des CE	Bouton	Ouvre la fenêtre d'Edition des CE
Quitter	Bouton	Met fin à l'application

7. MENU DECLARATION

7.1. INTERFACE GRAPHIQUE

The screenshot shows a software window titled "DECLARATION" with a blue title bar. The window is divided into four main sections:

- Administratif:** Contains text boxes for "N° d'affaire", "N° de document", "Date", and a dropdown menu for "Opérateur".
- Matériel:** Contains dropdown menus for "Analyseur", "Molbox", and "Molbloc".
- Mélange CLIENT:** Contains a text box for "Référence" with a search button "...", and text boxes for "Composé", "Matrice", "Concentration", "Incertitude", "Type de bouteille", and "Fabricant". The "Concentration" and "Incertitude" fields have "ppm" units indicated to their right.
- Mélange Etalon LNE:** Contains dropdown menus for "Type" and "Référence", a cyan-colored text box for "Etat", a cyan-colored text box for "Constructeur", a cyan-colored text box for "N° de bouteille", and cyan-colored text boxes for "Concentration" and "Incertitude". The "Concentration" and "Incertitude" fields have "ppm" units indicated to their right.

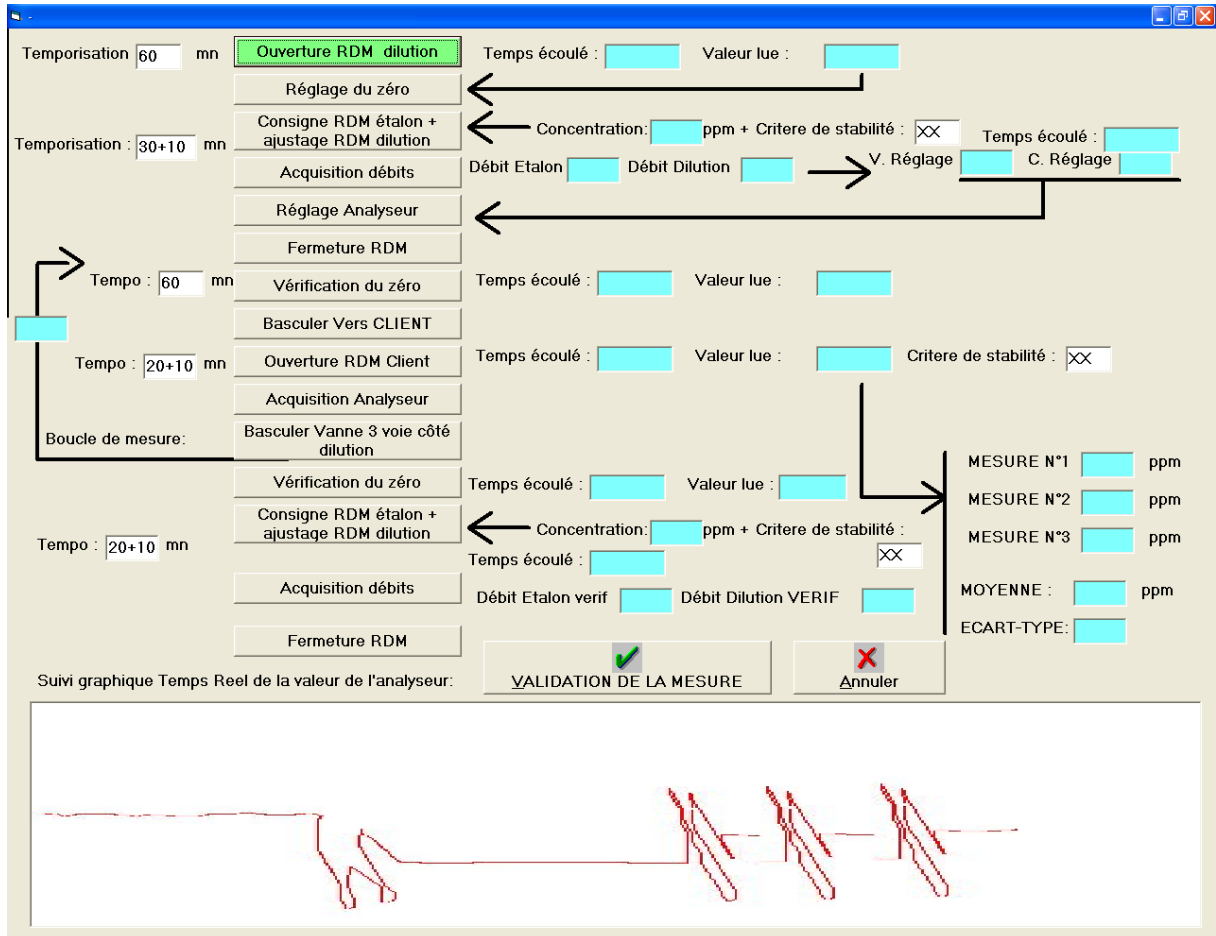
At the bottom of the window, there are two buttons: "Ok" (with a green checkmark icon) and "Annuler" (with a red X icon).

7.2. DESCRIPTION

Nom	Type d'élément	Fonction
Admin./ N° affaire	Saisie Texte	
Admin./ N° doc	Saisie Texte	
Admin./ Date	Date automatique modifiable	
Admin./ Opérateur	Liste des Opérateurs	
Client/Référence	Saisie Texte	
Client/...	Bouton	Recherche dans la base CLIENT de l'antériorité
Client/ autres champs	Saisie Texte	Saisie ou Affichage des infos de la base CLIENT
Matériel/ tous les champs	Listes de matériel	
Etalon/Type	Liste	Choix Tube à perméation ou bouteille
Etalon/Référence	Liste	Choix dans la liste des étalons LNE
Etalon/ tous les champs	Affichage	Affiche les valeurs de la base étalons LNE
OK	Bouton	Enregistre et Quitte la fenêtre
ANNULER	Bouton	Quitte sans enregistrer

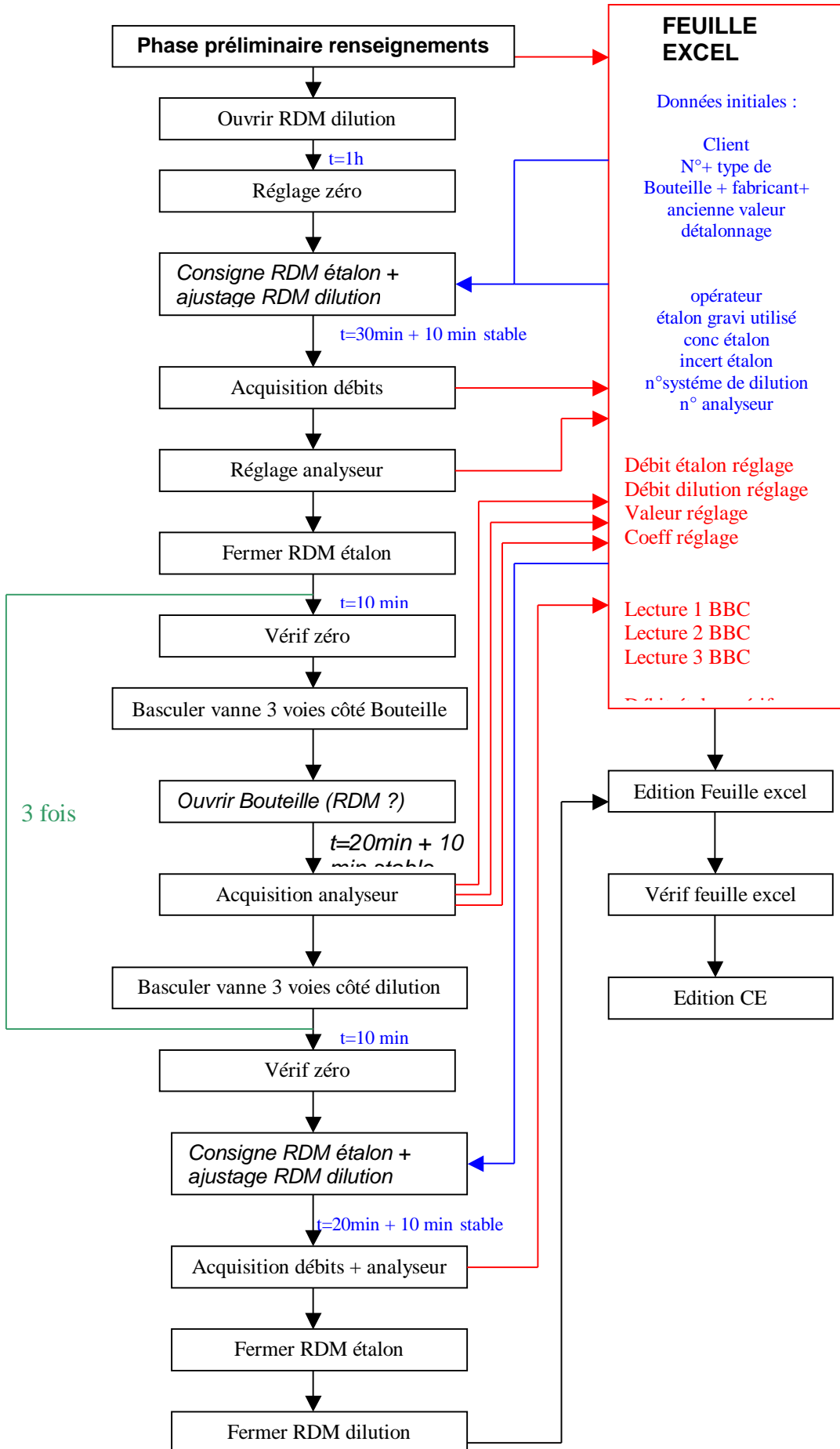
8. MENU ETALONNAGE

8.1. INTERFACE GRAPHIQUE



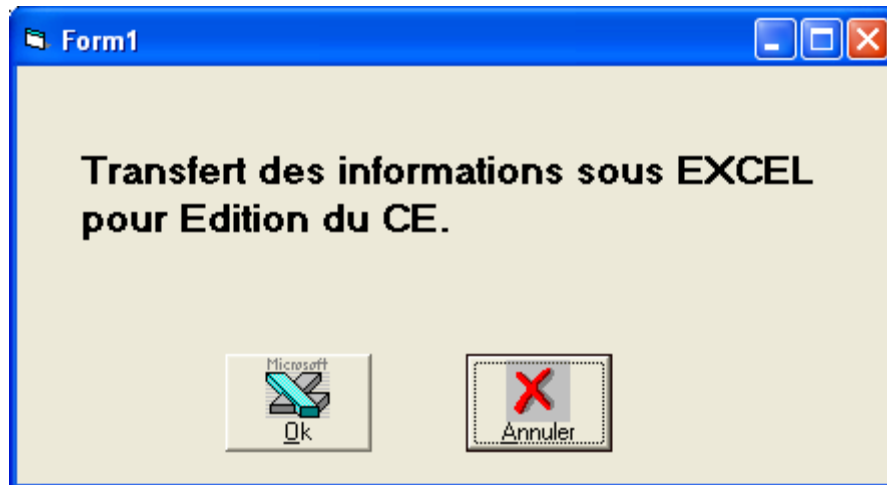
8.2. DESCRIPTION

Le Séquencement des acquisitions suit le logigramme ci-dessous



9. MENU EDITION DES CE

9.1. INTERFACE GRAPHIQUE



9.2. DESCRIPTION

Nom	Type d'élément	Fonction
OK	Bouton	Transfert des informations sous EXCEL pour Edition du CE. et Quitte la fenêtre
ANNULER	Bouton	Quitte sans enregistrer

10. EXEMPLE DE FICHER EXCEL

371 A 0519-7-01 rev D - Conc CO_48C.xls

impli

Étalonnage d'un mélange gazeux de CO/AIR

Client	comparaison niv 3
Date	18/09/2006
Opérateur	J.Couette
Analyseur	ANA 0049(48C)
Molbox	MOL 0010
Molbloc	DEB 0023 DEB 0024
Pression initiale (bars)	83
Pression finale (bars)	80

Mélange gazeux à titrer	
Composé	CO
Matrice	AIR
Concentration	8.45 ppm
Incertitude	0.17 ppm
Fabricant	Air Liquide
N°	1248
Type Bouteille	B20

Mélange gazeux gravimétrique de référence CO/N2		Mélange gazeux étalon généré par dilution dynamique			
Composé	CO		Débit CO/N2 ml/min	Débit AIR ml/min	Concentration ppm
Matrice	N2		40.75	2000.61	8.94
Concentration (ppm)	447.78		0.1019	5.0015	0.0313
Incertitude (k=2) (ppm)	0.48	u			
N°Split	CO/ N2 0019				

Réglage (ppm)	8.94
Coef de réglage	1.096

Mesures (ppm)	
1	8.44
2	8.45
3	8.44

Moyenne	8.443
Ecartype	0.00591

Valeur de réglage conforme	
----------------------------	--

VERIFICATION DE L'ETALONNAGE

Mélange gazeux étalon généré par dilution				Lecture (ppm)
	CO/N2 ml/min	AIR ml/min	Concentration ppm	
	38.57	2006.39	8.4456	8.45
u	0.0964	5.0160	0.0296	

Résultat de l'étalonnage du mélange gazeux CO/AIR N°1248		
Vérification conforme		
Concentration	8.443	ppm
Incertitude (k=2)	0.062	ppm

Commentaires :



LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE ET D'ESSAIS

AU SEIN DU LCSQA

**Mise en place d'une chaîne expérimentale de
vérification pour le polluant NO₂**

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

Novembre 2006

RESUME

Le dioxyde (NO_2) d'azote fait partie des polluants réglementés dans le cadre de la pollution de l'air.

Par le passé, plusieurs initiatives avaient été prises pour mettre en place une chaîne d'étalonnage NO_2 notamment en faisant circuler des bouteilles de gaz de NO_2 dans l'air. Mais, du fait du problème lié à l'instabilité des mélanges gazeux, les essais n'avaient pas pu aboutir.

Cependant, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées pour le polluant NO_2 entre les réseaux de mesure français et leurs homologues étrangers dans les dernières années.

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

Pour cette raison, il a été décidé que le LNE réaliserait de nouveau des raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de NO_2 utilisés ensuite par les laboratoires d'étalonnage.

Dans un premier temps, ces raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de NO_2 ont été effectués pour 2 laboratoires d'étalonnage à savoir ceux d'AIRPARIF et de l'EMD.

Toutefois, comme les raccordements sont effectués tous les 3 mois, le nombre de résultats était insuffisant pour pouvoir tirer des conclusions de ces raccordements.

De ce fait, au début de l'année 2005, le LNE a étendu la chaîne pilote NO_2 aux 5 autres laboratoires d'étalonnage pour disposer d'un plus grand nombre de résultats d'étalonnage en 2005 et 2006.

L'objectif de cette étude est donc de faire le point sur les raccordements NO_2 réalisés par le LNE et par les 7 laboratoires d'étalonnage.

Les résultats montrent que :

- ü Il n'est pas possible de dégager des tendances de stabilité en fonction du fabricant ou du conditionnement.
En effet, les concentrations peuvent aussi bien avoir des dérives positives ou négatives, ce qui peut s'expliquer par des conditionnements et des traitements de bouteilles différents selon le fabricant, par des différences dans le mode de stockage chez le fabricant... ;
- ü Les concentrations étalonnées par le LNE et celles déterminées par les laboratoires d'étalonnage pour les étalons de transfert 1-2 de NO_2 ne sont généralement pas significativement différentes.
- ü Il y a des écarts entre les concentrations déterminées par les niveaux 2 et celles déterminées par les niveaux 3 (2 à 4 %).
Toutefois, au vu des valeurs des incertitudes élargies et des exigences des normes européennes en termes d'incertitude, on peut considérer que ces concentrations ne sont pas significativement différentes.

Ces résultats seront présentés lors de la réunion Niveau 1 / Niveaux 2 du 6 décembre 2006, afin de prendre des décisions concernant :

- ü D'une part, la poursuite des étalonnages de mélanges gazeux de NO_2 par le LNE pour les niveaux 2 ;
- ü D'autre part, l'utilisation de ces mélanges gazeux de NO_2 par les niveaux 2.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	1
2. OBJECTIF	1
3. EXPERIMENTATION MENEES AVEC LES LABORATOIRES D'ETALONNAGE ...	1
3.1. Description du mode opératoire _____	1
3.2. Réception du nouvel analyseur _____	2
3.3. Mélanges gazeux utilisés par les laboratoires d'étalonnage _____	3
3.4. Résultats obtenus par le LNE _____	3
3.5. Résultats obtenus par les laboratoires d'étalonnage _____	5
3.6. Conclusion _____	7
4. EXPERIMENTATION MENEES AVEC LES STATIONS DE MESURE.....	7
4.1. Description du mode opératoire _____	7
4.2. Résultats obtenus par les stations de mesure _____	8
4.3. Conclusion _____	8
5. PERSPECTIVES.....	9
6. ANNEXES.....	9
6.1. Annexe 1 : Programme de travail 2006 _____	10
6.2. Annexe 2 : Protocole NO ₂ _____	12

1. CONTEXTE

Le dioxyde (NO₂) d'azote fait partie des polluants réglementés dans le cadre de la pollution de l'air.

Par le passé, plusieurs initiatives avaient été prises pour mettre en place une chaîne d'étalonnage NO₂ notamment en faisant circuler des bouteilles de gaz de NO₂ dans l'air. Mais, du fait du problème lié à l'instabilité des mélanges gazeux, les essais n'avaient pas pu aboutir.

Cependant, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées pour le polluant NO₂ entre les réseaux de mesure français et leurs homologues étrangers dans les dernières années.

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

Pour cette raison, il a été décidé que le LNE réaliserait de nouveau des raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de NO₂ utilisés ensuite par les laboratoires d'étalonnage.

Dans un premier temps, ces raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de NO₂ ont été effectués pour 2 laboratoires d'étalonnage à savoir ceux d'AIRPARIF et de l'EMD.

Toutefois, comme les raccordements sont effectués tous les 3 mois, le nombre de résultats était insuffisant pour pouvoir tirer des conclusions de ces raccordements.

De ce fait, au début de l'année 2005, le LNE a étendu la chaîne pilote NO₂ aux 5 autres laboratoires d'étalonnage pour disposer d'un plus grand nombre de résultats d'étalonnage en 2005 et 2006.

2. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est de faire le point sur les raccordements NO₂ réalisés par le LNE et par les 7 laboratoires d'étalonnage.

NB : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2006 est fourni en annexe 1.

3. EXPERIMENTATION MENEES AVEC LES LABORATOIRES D'ETALONNAGE

3.1. DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE

En juin 2005, un protocole de mise en œuvre des mélanges gazeux de NO₂ par les laboratoires d'étalonnage a été défini en concertation entre le LNE et les 7 laboratoires d'étalonnage.

Les différentes phases de cette procédure sont les suivantes :

Û Au LNE

- Etalonnage des étalons de transfert 1-2 de NO/NO_x et de NO₂ par le LNE tous les 3 mois,
- Envoi des étalons de transfert 1-2 de NO/NO_x et de NO₂ aux laboratoires d'étalonnage.

Û Au laboratoire d'étalonnage

- Etalonnage de l'analyseur de référence du laboratoire d'étalonnage sur les 2 voies NO et NO_x avec l'étalon de transfert 1-2 en NO et en NO_x,
- Injection et étalonnage de l'étalon de référence du laboratoire d'étalonnage en NO et NO_x,
- Injection de l'étalon de transfert 1-2 de NO₂ et lecture de sa concentration.

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

- Û Résultat brut de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 de NO₂ (Rendement du four = 1),
- Û Résultat corrigé de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 de NO₂ (Rendement du four différent de 1 s'il a lieu),
- Û Valeur du rendement du four de conversion et informations sur sa détermination.

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

3.2. RECEPTION DU NOUVEL ANALYSEUR

Un nouvel analyseur de gaz de marque UNISEARCH ASSOCIATES modèle LMA-3D a été acheté début 2006 pour pouvoir disposer de 2 analyseurs spécifiques de NO₂.

Ce nouvel appareil a été réceptionné le 13 juillet 2006.

Lors de sa mise en service le 3 août 2006, il a été impossible de l'allumer, même en chargeant la batterie : ceci provenait d'un fusible manquant (non mentionné dans la notice).

Après introduction du fusible, l'analyseur a pu être allumé.

Cependant, cet appareil s'est avéré défectueux dès la mise en service.

- Û Affichage des différentes données (concentration, température et pression) qui fluctuaient par saut important avec blocage sur des valeurs fausses;
- Û Sorties des données analogiques fausses (affichage différent du tracé);
- Û Affichage instantané par flash de test, d'alarme et autre message non identifiable;
- Û Modifications intempestives des paramètres choisis (échelle, temps d'intégration, temps de "zéro").

Différents essais ont été effectués pour tenter de faire fonctionner correctement l'analyseur, mais sont restés infructueux.

Par conséquent, l'appareil a été renvoyé chez le fabricant le 27 septembre 2006.

De nouveaux essais seront réalisés à son retour, après réparation.

3.3. MELANGES GAZEUX UTILISES PAR LES LABORATOIRES D'ETALONNAGE

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

Ce tableau montre que pour réaliser ces essais pilotes :

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

Laboratoire d'étalonnage	N° de la bouteille	Fabricant	Type
APL	2735733	Linde	B10 (*)
LIM-ASPA	77619	Air Liquide	B11 (*)
AIRPARIF	77612	Air Liquide	B11
	27448	Air Liquide	B11
AIRFOBEP	15330	Air Liquide	B20
EMD	6745	Air Liquide	B11
GIERSA	11830	Air Liquide	B20 (*)
ORAMIP	15345	Air Liquide	B11

Tableau 1 : Mélanges gazeux des laboratoires d'étalonnage (NO₂ dans l'air)

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

3.4. RESULTATS OBTENUS PAR LE LNE

Les étalons de transfert 1-2 de NO₂ dans l'air des laboratoires d'étalonnage ont été raccordés tous les 3 mois par le LNE.

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

AIRPARIF				AIRFOBEP		APL	
N° 27448		N° 77612		N° 15330		N° 2735733	
Date	Conc. NO ₂ (en nmol/mol)	Date	Conc. NO ₂ (en nmol/mol)	Date	Conc. NO ₂ (en nmol/mol)	Date	Conc. NO ₂ (en nmol/mol)
08/04/2004	195,0	10/01/2006	165,2	05/11/2004	182,6	17/03/2005	208,7
07/07/2004	195,0	06/04/2006	164,8	10/02/2005	172,3	08/06/2005	199,2
01/10/2004	204,5	06/07/2006	163,1	19/05/2005	170,3	08/09/2005	185,5
13/01/2005	202,9			25/08/2005	169,9	12/12/2005	179,2
13/04/2005	205,4			09/12/2005	168,6	08/03/2006	163,8
06/07/2005	216,1			16/01/2006	160,7	12/06/2006	152,2
03/10/2005	236,6			06/02/2006	158,5	06/09/2006	148,1
				12/05/2006	157,2		
				02/08/2006	161,4		
				07/11/2006	162,4		

GIERSA		EMD		ORAMIP		LIM-ASPA	
N° 11830		N° 6745		N° 15345		N° 77619	
Date	Conc. NO ₂ (en nmol/mol)	Date	Conc. NO ₂ (en nmol/mol)	Date	Conc. NO ₂ (en nmol/mol)	Date	Conc. NO ₂ (en nmol/mol)
23/09/2004	207,5	13/10/2005	179,8	22/10/2004	192,3	06/03/2006	176,2
19/01/2005	218,3	10/01/2006	174,4	20/01/2005	177,8	01/06/2006	173,8
16/06/2005	221,3	12/04/2006	177,1	21/07/2005	175,7	05/09/2006	173,6
16/09/2005	221,9	06/07/2006	173,8	19/01/2006	169,8		
12/12/2005	232,0	09/10/2006	172,5	20/04/2006	164,7		
17/03/2006	225,0						
15/06/2006	227,0						
13/09/2006	230,5						

Tableau 2 : Résultats d'étalonnage obtenus pour les étalons de transfert 1-2 de NO₂

Les évolutions des étalons de transfert 1-2 de NO₂ raccordés tous les 3 mois par le LNE sont représentées sur la figure ci-après.

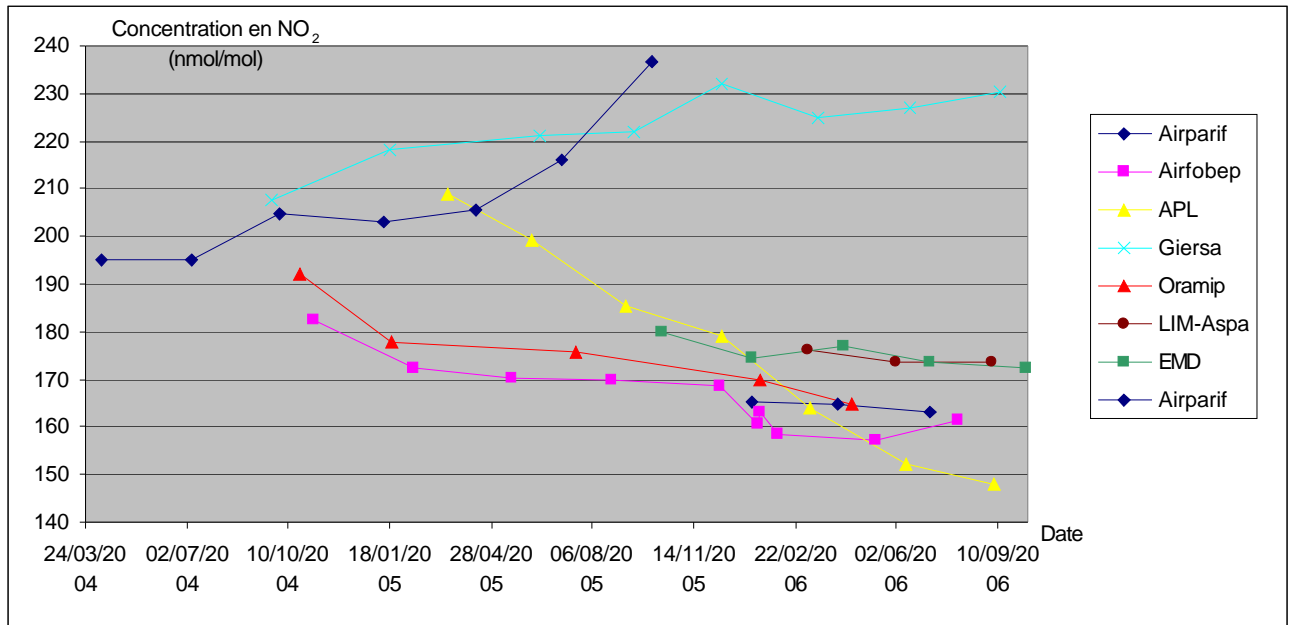


Figure 1 : Evolution des concentrations des étalons de transfert 1-2 de NO₂ au cours du temps

Les résultats montrent que :

- ü La concentration du mélange gazeux de NO₂ d'APL (Linde) diminue de façon importante au cours du temps, alors que celle du mélange gazeux de NO₂ d'AIRPARIF (Air Liquide) a plutôt tendance à augmenter fortement au cours du temps ;
- ü Les concentrations des mélanges gazeux de NO₂ d'ORAMIP et d'AIRFOBEP (Air Liquide) diminuent au cours du temps de façon moins importante que précédemment, alors que les concentrations des autres mélanges gazeux de NO₂ auraient plutôt tendance à être stables au cours du temps.

Par conséquent, il n'est pas possible de dégager des tendances de stabilité en fonction du fabricant ou du conditionnement.

En effet, les concentrations peuvent aussi bien avoir des dérives positives ou négatives, ce qui peut s'expliquer par des conditionnements et des traitements de bouteilles différents selon le fabricant, par des différences dans le mode de stockage chez le fabricant...

3.5. RESULTATS OBTENUS PAR LES LABORATOIRES D'ETALONNAGE

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

- ü La lecture de la concentration brute obtenue par le laboratoire d'étalonnage pour l'étalon de transfert 1-2 de NO₂ (en prenant un rendement du four égal à 1) après réglage de l'analyseur de NO/NO_x sur les voies NO et NO_x avec l'étalon de transfert 1-2 de NO/NO_x,

- ü La lecture de la concentration corrigée obtenue par le laboratoire d'étalonnage pour l'étalon de transfert 1-2 de NO₂ (en prenant la valeur réelle du rendement du four) après réglage de l'analyseur de NO/NO_x sur les voies NO et NO_x avec l'étalon de transfert 1-2 de NO/NO_x,
- ü La valeur du rendement du four de conversion.

Laboratoire d'étalonnage	Résultats d'étalonnage du LNE			Résultats des laboratoires d'étalonnage			
	Date	Conc. (nmol/mol)	Inc. élargie (nmol/mol)	Date	Lecture de la conc. brute (nmol/mol)	Lecture de la conc. corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)
LIM-ASPA (N° 77619)	06/03/2006	176,2	1,3	15/03/2006	179,0	179,0	100
	01/06/2006	173,8	1,5	13/06/2006	175,5	175,5	100
	05/09/2006	173,6	1,5	14/09/2006	175,0	175,0	100
EMD (N° 6745)	13/10/2005	179,8		24/11/2005	178,5	178,5	100
	10/01/2006	174,4	1,4	12/01/2006	173,0	173,0	100
	12/04/2006	177,1	1,3	20/04/2006	172,8	172,8	100
	06/07/2006	173,8	2,0	06/07/2006	172,6	172,6	100
APL (N° 2735733)	17/03/2005	208,7	1,3	18/04/2005	200,5	202,2	99,2
	08/06/2005	199,2	1,5	23/06/2005	194,5	197,8	98,3
	08/09/2005	185,5	1,6	23/09/2005	181,5	183,5	98,9
	12/12/2005	179,2	1,4	21/12/2005	170,0	171,9	98,91
	08/03/2006	163,8	1,3	20/03/2006	162,0	163,8	98,91
	08/06/2006	152,2	1,9	23/06/2006	151,5	153,2	98,91
	06/09/2006	148,1	1,4	27/09/2006	149,5	151,1	98,91
AIRFOBEP (N° 15330)	05/11/2004	182,6	1,5	01/12/2004	178,0	-	100
	-	-	-	01/02/2005	170,0	-	100
	10/02/2005	172,3	1,5	22/04/2005	170,0	170,9	99,5
	19/05/2005	170,3	1,3	24/05/2005	170,0	170,9	99,5
	-	-	-	05/08/2005	168,5	169,3	99,5
	25/08/2005	169,9	1,3	13/09/2005	168,4	169,2	99,5
	09/12/2005	168,6	1,6	26/12/2005	158,0	158,8	99,5
	16/01/2006	160,7	1,4	-	-	-	-
	06/02/2006	158,5	1,4	28/02/2006	157,3	158,1	99,5
	12/05/2006	157,2	1,4	23/05/2006	159,3	159,3	100
	02/08/2006	161,4	1,6	17/08/2006	160,1	160,1	100

Tableau 3 : Résultats obtenus par les laboratoires d'étalonnage

Laboratoire d'étalonnage	Résultats d'étalonnage du LNE			Résultats des laboratoires d'étalonnage			
	Date	Conc. (nmol/mol)	Inc. élargie (nmol/mol)	Date	Lecture de la conc. brute (nmol/mol)	Lecture de la conc. corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)
GIERSA (N° 11830)	-	-	-	06/09/2004	212,0	214,8	0,987
	23/09/2004	207,5	1,3	21/12/2004	217,0	219,9	0,987
	-	-	-	27/12/2004	216,0	218,8	0,987
	19/01/2005	218,3	1,3	25/03/2005	217,0	219,9	0,987
	16/06/2005	221,3	1,3	04/07/2005	220,0	222,9	0,987
	16/09/2005	221,9	1,3	26/09/2005	222,0	227,7	0,975
	12/12/2005	232,0	1,4	26/12/2005	224,0	229,7	0,975
	17/03/2006	225,0	1,7	29/03/2006	223,0	229,4	0,972
	15/06/2006	227,0	3,1	27/06/2006	225,0	231,5	0,972
	13/09/2006	230,5	2,3	26/09/2006	227,0	233,3	0,973

Globalement, comme en 2005, les résultats montrent que les concentrations en NO₂ étalonnées par le LNE et celles déterminées par les laboratoires d'étalonnage pour les étalons de transfert 1-2 de NO₂ ne sont pas significativement différentes.

3.6. CONCLUSION

Les résultats montrent que :

- Û Il n'est pas possible de dégager des tendances de stabilité en fonction du fabricant ou du conditionnement.
En effet, les concentrations peuvent aussi bien avoir des dérives positives ou négatives, ce qui peut s'expliquer par des conditionnements et des traitements de bouteilles différents selon le fabricant, par des différences dans le mode de stockage chez le fabricant... ;
- Û Les concentrations étalonnées par le LNE et celles déterminées par les laboratoires d'étalonnage pour les étalons de transfert 1-2 de NO₂ ne sont généralement pas significativement différentes.

4. EXPERIMENTATION MENEES AVEC LES STATIONS DE MESURE

4.1. DESCRIPTION DU MODE OPERATOIRE

En mars 2006, un protocole de mise en œuvre des mélanges gazeux de NO₂ par les stations de mesure (Niveaux 3) a été défini en concertation entre le LNE et les 7 laboratoires d'étalonnage.

Niveaux 2 : Laboratoires de métrologie inter-régionaux

- ü Détermination de la concentration de mélanges gazeux de NO₂,
- ü Envoi de ces mélanges gazeux de NO₂ aux niveaux 3.

Niveaux 3 : Stations de mesure

- ü Injection du mélange gazeux de NO₂ dans l'analyseur d'une station de mesure après son étalonnage par le niveau 2,
- ü Détermination de la réponse de l'analyseur de station selon la procédure de mesure du niveau 3.

Les concentrations déterminées par les niveaux 2 et 3 sont ensuite comparées. La procédure détaillée est fournie en annexe 2.

4.2. RESULTATS OBTENUS PAR LES STATIONS DE MESURE

Réseau	Date	Résultats d'étalonnage du LNE		Résultats des laboratoires d'étalonnage			Résultats des stations de mesure		
		Conc. (nmol/mol)	U (nmol/mol)	Lecture brute (nmol/mol)	Lecture corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)	Lecture brute (nmol/mol)	Lecture corrigée du rendement du four (nmol/mol)	Valeur du rendement du four (%)
APL	06/09/06	148,1	1,4	-	-	-	-	-	-
	27/09/06	-	-	149,5	151,1	98,91	-	-	-
	05/10/06	-	-	-	-	-	154,5	154,5	100
ASPA	05/09/06	173,6	1,5	-	-	-	-	-	-
	14/09/06	-	-	175,0	175,0	100	-	-	-
	12/10/06	-	-	-	-	-	172,0	174,0	98,7

Tableau 4 : Résultats obtenus par les stations de mesure

4.3. CONCLUSION

Les résultats montrent de faibles écarts entre les concentrations déterminées par les niveaux 2 et celles déterminées par les niveaux 3 (2 à 4 %).

De plus, au vu des valeurs des incertitudes élargies et des exigences des normes européennes en termes d'incertitude, on peut considérer que ces concentrations ne sont pas significativement différentes.

5. PERSPECTIVES

Ces résultats seront présentés lors de la réunion Niveau 1 / Niveaux 2 du 6 décembre 2006, afin de prendre des décisions concernant :

- ü D'une part, la poursuite des étalonnages de mélanges gazeux de NO₂ par le LNE pour les niveaux 2 ;
- ü D'autre part, l'utilisation de ces mélanges gazeux de NO₂ par les niveaux 2.

6. ANNEXES

6.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2006

Assurance qualité Programme pluriannuel

POURSUITE DES RACCORDEMENTS DES ETALONS NO₂ DES LABORATOIRES D'ETALONNAGE (NIVEAUX 2)

1. OBJECTIF

Le dioxyde (NO₂) d'azote fait partie des polluants réglementés dans le cadre de la pollution de l'air.

Par le passé, plusieurs initiatives avaient été prises pour mettre en place une chaîne d'étalonnage NO₂ notamment en faisant circuler des bouteilles de gaz de NO₂ dans l'air. Mais, du fait du problème lié à l'instabilité des mélanges gazeux, les essais n'avaient pas pu aboutir.

Cependant, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées pour le polluant NO₂ entre les réseaux de mesure français et leurs homologues étrangers dans les dernières années.

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

Pour cette raison, il a été décidé que le LNE réaliserait des raccordements « pilotes » d'étalons NO₂ pour 2 laboratoires d'étalonnage à savoir ceux d'AIRPARIF et de l'EMD.

Toutefois, comme les raccordements sont effectués tous les 3 mois et comme, en 2004, le LNE n'a pu titrer que des bouteilles de NO₂ du laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF, le nombre de résultats était insuffisant pour pouvoir tirer des conclusions de ces raccordements.

De ce fait, au début de l'année 2005, le LNE a étendu les raccordements « pilotes » d'étalons NO₂ aux 5 autres laboratoires d'étalonnage pour disposer d'un plus grand nombre de résultats d'étalonnage.

L'objectif final est de déterminer la faisabilité de la mise en place d'une chaîne de raccordement pour le polluant NO₂, à partir des résultats obtenus en 2005 et en 2006.

2. TRAVAUX EN COURS

Le LNE effectue les raccordements des mélanges gazeux de NO₂ pour les 7 laboratoires d'étalonnage.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2006

Pour 2006, le LNE propose de poursuivre les raccordements des mélanges gazeux de NO₂ des laboratoires d'étalonnage afin de disposer d'un nombre suffisant de résultats fin 2006 pour pouvoir conclure sur la faisabilité de la mise en place d'une chaîne de raccordement pour le polluant NO₂.

4. COLLABORATION

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

5. DUREE DES TRAVAUX

Ceci s'inscrit dans une activité de raccordement des AASQA.

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

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

6.2. ANNEXE 2 : PROTOCOLE NO₂



Protocole

Essais en aveugle en station pour le composé NO₂

Niveau 1 : LNE

- Û Etalonnage des mélanges gazeux de NO₂ en bouteille des niveaux 2 par le LNE (étalon de transfert 1-2),
- Û Envoi des étalons de transfert 1-2 accompagnés de leurs concentrations et de leurs incertitudes ($C_{NO_2} \pm U_{NO_2}$) aux niveaux 2.

Niveaux 2 : Laboratoires de métrologie inter-régionaux

- Û Etalonnage de l'analyseur de référence du niveau 2 en NO et en NO_x avec l'étalon de référence NO/NO_x du niveau 2,
- Û Détermination du rendement du four de conversion de l'analyseur de référence NO/NO_x du niveau 2 par titration en phase gazeuse (TPG),
- Û Injection de l'étalon de transfert 1-2 de NO₂ dans l'analyseur de référence NO/NO_x du niveau 2 et détermination de la réponse L_{NO_2} de l'analyseur de référence : comparaison de C_{NO_2} et L_{NO_2} en tenant compte des incertitudes de mesure.
Si C_{NO_2} et L_{NO_2} ne sont pas significativement différentes au vu des incertitudes, faire l'étape 4.
Sinon, rechercher les causes de l'anomalie.
- Û Injection des mélanges gazeux de NO₂ des niveaux 3 (étalons de transfert 2-3) dans l'analyseur de référence NO/NO_x du niveau 2 et détermination de la réponse L'_{NO_2} de l'analyseur de référence,
- Û Envoi des étalons de transfert 2-3 de NO₂ aux niveaux 3.

Niveaux 3 : Stations de mesure

- Û Injection de l'étalon de transfert 2-3 de NO₂ de chaque niveau 3 dans l'analyseur d'une station de mesure dans les 15 jours après son étalonnage par le niveau 2,
- Û Détermination de la réponse L''_{NO_2} de l'analyseur de station pour l'étalon de transfert 2-3 selon la procédure de mesure du niveau 3.

PS : Déterminer la concentration d'un étalon de transfert 2-3 de NO₂ dans une station de mesure pour chaque niveau 3.

Les résultats à retourner au LNE sont les suivants :

Û Par le niveau 2 :

- Résultat brut de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 de NO₂
(Rendement du four = 1)
- Résultat corrigé de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 de NO₂
(Rendement du four différent de 1 s'il a lieu)
- Valeur du rendement du four de conversion

Û Par le niveau 3 :

- Résultat brut de la concentration de l'étalon de transfert 2-3 de NO₂
(Rendement du four = 1)
- Résultat corrigé de la concentration de l'étalon de transfert 2-3 de NO₂
(Rendement du four différent de 1 s'il a lieu)
- Valeur du rendement du four de conversion