

FICHE 2 : ORGANISATION DE COMPARAISONS
INTERLABORATOIRES

Sommaire

1. Objectif**2. Au niveau national****2.1. Comparaisons inter-réseaux de niveaux 2****2.2. Comparaisons inter-réseaux de niveau 2 et 3****3. Au niveau international****3.1. Intercomparaison Benzène, Toluène, O-Xylène (CCQM K10)****3.2. Intercomparaison CO (CCQM P23)****3.3. Intercomparaison avec le NPL**

3.3.1. Monoxyde d'azote

3.3.2. Dioxyde de soufre

3.4. Intercomparaison Ozone (Euromet 414)

1. Objectif

L'objectif de cette investigation est d'effectuer des essais interlaboratoires :

- Au niveau national
- Au niveau international

2. Au niveau national

2.1. Comparaisons inter- réseaux de niveaux 2

Des comparaisons interlaboratoires de trois niveaux 2 ont été réalisées entre mai 2000 et septembre 2000 sur des mélanges basse concentration de NO/NO_x et SO₂. Les réseaux concernés étaient AIRPARIF, ASPA et Air Pays de la Loire.

Des bouteilles individuelles de NO et de SO₂ ont été envoyées aux trois réseaux ainsi qu'une bouteille de circulation entre les 3 niveaux.

Les bouteilles sont titrées par le LNE avant expédition aux réseaux, puis elles sont à nouveau titrées au retour.

➤ Résultats SO₂

<u>Bouteille de circulation de SO₂/AIR n°580999</u>			
<u>Laboratoire</u>	<u>Date</u>	<u>Concentration SO₂ (10⁻⁹ mol/mol)</u>	<u>Incertitudes élargies (10⁻⁹ mol/mol)</u>
LNE(initiale)	11/05/2000	85	1.7
AIRPARIF	20/06/2000	81	3
APL	28/06/2000	75	-
ASPA	29/08/2000	71	3
LNE(retour)	20/09/2000	65	1.7

<u>Bouteilles individuelles de SO₂/AIR</u>					
<u>Laboratoire</u>	<u>Polluant</u>	<u>N° bouteille</u>	<u>Concentration initiale du LNE(10-9 mol/mol)</u>	<u>Concentration du laboratoire X (10-9 mol/mol)</u>	<u>Concentration initiale du LNE(10-9 mol/mol)</u>
AIRPARIF	SO ₂	580811	86.0 ± 1.7	85.0 ± 3.0	82.0 ± 1.7
APL		580830	89.0 ± 1.7	81	83.0 ± 1.7
ASPA		580813	94.0 ± 4.0	91.0 ± 1.7	89.0 ± 1.7

La comparaison en SO₂ montre une décroissance très importante de la concentration des bouteilles. De ce fait, il est difficile d'interpréter les résultats des différents laboratoires.

➤ Résultats NO

Bouteille de circulation de NO/N2 N° 9643					
<u>Laboratoire</u>	Date	Concentration NO (10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie (10 ⁻⁹ mol/mol)	Concentration NOx (10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie (10 ⁻⁹ mol/mol)
LNE(initiale)	12/05/2000	193	1.9	194	1.9
AIRPARIF	13/06/2000	193	4	194	4
APL	28/06/2000	193	-	193	-
ASPA	28/08/2000	193	-	193	-
LNE(retour)	25/09/2000	195	1.9	196	1.9

Bouteilles individuelles de NO/N2					
<u>Laboratoire</u>	Polluant	N° bouteille	Concentration initiale en NO/NOx LNE (10 ⁻⁹ mol/mol)	Concentration en NO/NOx labo X (10 ⁻⁹ mol/mol)	Concentration finale en NO/NOx LNE (10 ⁻⁹ mol/mol)
AIRPARIF	NO	A9739	194 /195 ± 1.9	195/197 ± 4	194 /195 ± 1.9
APL		A8094	195/196 ± 1.9	195/195	195/196 ± 1.9
ASPA		A9741	190/191 ± 1.9	190/191	190/192 ± 1.9

La comparaison interlaboratoire effectuée entre les différents laboratoires de niveaux 2 et le LNE, montre une très bonne concordance des résultats.

Les résultats des différents laboratoires se situent dans la plage d'incertitude de mesure.

Ces résultats permettent de valider une partie de la chaîne d'étalonnage nationale entre le niveau 1 et les niveaux 2.

2.2. Comparaisons inter réseaux de niveaux 2 et 3

Une comparaison interlaboratoire est en cours entre le niveau 1, les 5 niveaux 2 (AIRPARIF, ASPA, APL, EMD, ORAMIP) et certains niveaux 3 sur les polluants SO₂ et NO.

Une bouteille individuelle de NO et de SO₂ sera envoyée à chacun des participants ainsi qu'une bouteille de circulation entre les différents niveaux 2.

De plus, des bouteilles seront envoyées à certains niveaux 3 afin de valider les raccordements entre les niveaux 2 et les niveaux 3.

Les niveaux 3 concernés par cette intercomparaison ne sont pas encore définis.

14 bouteilles de NO et de SO₂ seront utilisées pour l'intercomparaison.

Les caisses de transport ont été réceptionnées, début août, ainsi que les différentes bouteilles de gaz. Les quatorze bouteilles seront analysées au préalable par le LNE en septembre 2001 puis expédiées aux cinq niveaux 2 en octobre 2001.

Dans un deuxième temps, quatre bouteilles seront envoyées à quelques niveaux 3.

3. Au niveau international

3.1. Intercomparaison Benzène, toluène, o-xylène CCQM K10

Le L.N.E. participe à une comparaison interlaboratoire regroupant un grand nombre de laboratoires nationaux.

Les laboratoires participant sont NIST(USA), NPL(GB), NMI(NL), UBA(Allemagne), NIIM(Russie), LNE(France), KRISS(Corée), NIMC(Japon).

Cette comparaison est pilotée par le NIST.

Les concentrations sont de l'ordre de $4 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour le Benzène et entre 4 et $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour le Toluène et l'ortho Xylène.

Les mélanges de référence utilisés pour cette intercomparaison sont des mélanges gravimétriques composés des trois constituants à titrer.

Les analyses ont été effectuées au mois de juillet 2001.

Les résultats des autres laboratoires ne sont pas connus à ce jour.

L'intercomparaison sera terminée au mois de septembre 2001.

3.2. Intercomparaison CO CCQM P23

Cette intercomparaison sur le monoxyde de carbone regroupe un nombre important de laboratoires nationaux (NMI, LNE, NIST, GUM, VNIMM, KRISS, NRLM, NMI VSL, IPQ, SMU, OFMET, CENAM).

Cette comparaison est pilotée par le NMI.

Chaque laboratoire fabrique selon ses procédures habituelles 9 mélanges indépendants entre eux de monoxyde de carbone dans une matrice d'azote à trois niveaux de concentration.

Les concentrations en monoxyde de carbone réalisées sont : $5 \cdot 10^{-2}$ mol/mol, $10 \cdot 10^{-6}$ mol/mol et $1000 \cdot 10^{-6}$ mol/mol.

Les mélanges fabriqués sont comparés entre eux afin de valider leurs fabrications.

Une bouteille de chaque concentration est envoyée au NMI pour être analysée.

Après analyse par le NMI, les bouteilles sont renvoyées aux différents laboratoires pour être titrées.

Les bouteilles de monoxyde de carbone du LNE ont été fabriquées, vérifiées puis envoyées au NMI en février 2001.

Nous sommes actuellement dans l'attente des résultats du NMI.

3.3. Intercomparaison avec le NPL

Une intercomparaison est actuellement en cours entre le NPL et le LNE. Cette intercomparaison est effectuée sur des bouteilles basse concentration de NO et SO₂. Cette comparaison est à l'instigation du LNE et du NPL et ne s'inscrit pas dans une CCQM.

3.3.1. Monoxyde d'azote

La comparaison sur le monoxyde d'azote est en cours mais non finalisée. Les bouteilles de monoxyde d'azote sont au NPL et devraient être analysées par le LNE en septembre 2001.

3.3.2. Dioxyde de soufre

La comparaison sur le dioxyde de soufre a été effectuée et finalisée en juillet 2001. Le NPL a titré les bouteilles de dioxyde de soufre avant expédition au LNE puis après les analyses réalisées par le LNE.

Les résultats d'analyse du NPL sont la moyenne des mesures effectuées avant et après les analyses du LNE.

Les résultats du LNE sont des moyennes de neuf mesures indépendantes entre elles.

SO ₂ /AIR			
N° BOUTEILLE	NPL(10 ⁻⁹ mol/mol)	LNE(10 ⁻⁹ mol/mol)	ECART %
121968	452.7 ± 4.8	452.3 ± 5.4	0.1
138949	447.6 ± 3.8	444.4 ± 3.9	0.7

Les écarts de mesure entre les deux laboratoires s'inscrivent dans la plage d'incertitude.

Les incertitudes des deux participants sont du même ordre de grandeur (1%).

Ces résultats permettent de valider les références nationales des deux laboratoires.

3.4. Intercomparaison Ozone Euromet 414

Afin de vérifier notre référence ozone, on a participé à l'intercomparaison européenne (EUROMET 414).

Dans le cadre de cette intercomparaison, une comparaison entre la référence française (NIST SRP- 24 – LNE) et la référence anglaise (NIST SRP-20-NPL) a été effectuée le 6/06/2000.

➤ Description des essais :

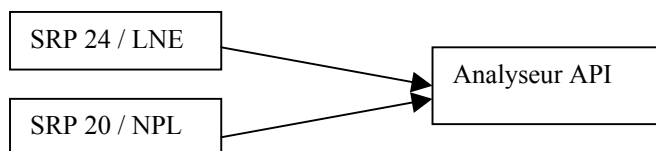
Le protocole a été établi par le NPL. En effet, le NPL est le laboratoire pilote sur ce sujet.

10 mesures successives par concentration sur un appareil ont été effectuées puis 10 autres mesures successives sur l'autre.

Le système utilisé pour comparer les deux NIST est un analyseur API.

Les valeurs de l'API ne sont pas utilisées car les NIST sont à la fois générateurs et analyseurs.

➤ Schéma



➤ Conclusion :

Les résultats obtenus sont inférieurs à 0,5% entre $50 \cdot 10^{-9}$ mol/mol à $500 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

➤ Workshop :

Une première réunion a eu lieu le 8 juin pour effectuer la synthèse des résultats. Ceux-ci seront publiés très prochainement