



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage

NOVEMBRE 2008

*Jérôme Couette, Jean-Pierre Kosinski,
Christelle Stumpf, Ana Surget,
Thomas Venault, Julien Grenouillet,
Christophe Sutour, Tatiana Macé (LNE)
François Mathé, Benoît Herbin (EMD)*



LNE

Le progrès, une passion à partager



Ecole d'Ingénieurs
Centre de Recherche

**Mines
de Douai**

LILLE EUROREGION



PREAMBULE

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

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

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

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

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

Convention : 0001189

**Jérôme Couette, Ana Surget,
Christelle Stumpf, Thomas Venault,
Julien Grenouillet,
Christophe Sutour, Tatiana Macé
Novembre 2008**

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

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

Convention : 0001190

François MATHE
Avec la collaboration technique de Benoît HERBIN
Novembre 2008

RESUME

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

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

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

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

De plus, le LCSQA-LNE est également mandaté pour réaliser le raccordement direct des étalons BTX utilisés par les 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 MEDAD et l'ADEME qu'il n'était pas nécessaire de créer une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux.

Cette étude a donc pour objectifs :

- ü De faire le point sur les étalonnages effectués par le LCSQA-LNE **pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INNERIS et LCSQA-EMD), tous polluants confondus (NO/NO_x, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2008** (cf. tableau ci-après).

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	180
Raccordements BTX	37
Raccordements LCSQA-INNERIS	18
Raccordements ORA (La Réunion)	6
Raccordements Madininais	13
Raccordements « Air zéro » (Airparif)	4
Somme totale des raccordements	258

- ü De faire une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2008 par le LCSQA-LNE lors des raccordements.
- ü D'exposer les différentes phases de l'automatisation des étalonnages, cette automatisation ayant pour objectif de s'affranchir de certaines étapes des procédures actuellement mises en oeuvre pouvant être à l'origine de sources d'erreurs.
- ü D'évaluer la dérive dans le temps des concentrations de benzène, toluène et o-xylène des mélanges gazeux en bouteille.

Les résultats montrent que le risque de dérive de la concentration de benzène dans le temps est très faible, que ce risque existe pour le toluène, mais peu de mélanges gazeux étalonnés ont vu leurs concentrations réellement dérivées et qu'en revanche, une dérive de la concentration en o-xylène dans le temps peut être plus fréquemment observée.

D'une manière générale, il ne faut pas utiliser les mélanges gazeux de BTX en bouteille lorsque la pression est inférieure à 20 bars en raison de possibles désorptions des BTX des parois des bouteilles, pouvant induire une modification de la concentration du mélange gazeux.

Il est néanmoins nécessaire d'accumuler d'autres résultats d'étalonnage de mélanges gazeux de BTX en bouteille afin d'affiner ces conclusions, notamment concernant la stabilité en toluène.

- Ü De finaliser l'étude sur le développement de mélanges gazeux de référence gravimétriques et des méthodes d'étalonnage associées pour certains COV toxiques, afin de pouvoir assurer la traçabilité des mesures de COV toxiques effectuées par les AASQA.

Ceci s'est traduit par la rédaction de procédures de fabrication et d'étalonnage des mélanges gazeux de COV.

Des étalonnages de mélanges gazeux du commerce pourront donc être proposés aux AASQA dès le début de l'année 2009 pour les 6 COV suivants, à savoir : le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène.

- Ü De faire le bilan sur les mises à disposition de moyens de contrôle d'étalonnage d'appareils effectués par le LCSQA-EMD dans le cas des particules. En effet, étant donné que la chaîne d'étalonnage nationale ne concerne que les polluants atmosphériques gazeux (SO_2 , NO, NO_2 , CO et O_3), une mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée dans l'attente de l'intégration des polluants PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ dans la chaîne. Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalon pour les microbalances à variation de fréquence permettant aux AASQA de vérifier l'étalonnage, la linéarité et le débit de prélèvement de leurs appareils directement en station de mesure. Pour l'année 2008, 16 mises à disposition ont été effectuées.

Les essais montrent un comportement correct de l'ensemble des appareils contrôlés. Concernant le contrôle de la constante d'étalonnage de la microbalance, la moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0,58 et 1,39% (soit une moyenne \pm écart-type de $1,07 \pm 0,29\%$). L'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre -1,46 et 2,64 % pour 62 appareils contrôlés dont 10 FDMS (soit environ 14% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Le respect de la consigne pour le débit de prélèvement est également constaté (moyenne de valeur absolue d'écart de $1,12 \pm 0,57\%$ pour 61 appareils vérifiés dont 7 FDMS (soit environ 14 % du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Le contrôle de la linéarité montre l'excellent comportement de la microbalance sur ce paramètre : le coefficient de régression moyen R^2 varie de 0,9997 à 1, la pente et l'ordonnée à l'origine moyennes de la droite de régression varient respectivement de 0,985 à 1,009 et de - 180 à +10, sachant que 72 appareils (dont 6 FDMS) ont été contrôlés sur ce paramètre (soit environ 16% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Le comportement de la « chaîne de contrôle » mise en place par le LCSQA-EMD peut être qualifié de satisfaisant. Son principe peut donc inspirer la future chaîne d'étalonnage pour les polluants PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ par microbalance TEOM et les résultats obtenus (sur les paramètres débit de prélèvement, étalonnage et linéarité) sont utilisables dans le cadre d'une estimation de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	3
2. OBJECTIFS.....	5
3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2008.....	6
3.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 _____	6
3.2. Raccordements BTX _____	7
3.3. Raccordements réalisés pour LCSQA-INERIS _____	9
3.4. Raccordements des réseaux de mesure des DOM-TOM _____	10
3.5. Autres raccordements : Raccordements « Air zéro » _____	14
3.6. Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2008 par le LCSQA-LNE _____	14
3.7. Etablissement du nouveau planning de raccordements niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2009 _____	15
4. SYNTHESE DES PROBLEMES RENCONTRES EN 2008.....	16
4.1. Problèmes rencontrés sur les matériels du LCSQA-LNE _____	16
4.2. Problèmes rencontrés au niveau des étalons de référence du LCSQA-LNE _____	18
4.3. Livraison non conforme de gaz _____	18
4.4. Problèmes rencontrés au niveau du transport des étalons de transfert 1? 2 _____	18
4.5. Problèmes rencontrés au niveau des raccordements _____	19
5. EVALUATION DE LA DERIVE DANS LE TEMPS DES CONCENTRATIONS DE BENZENE, TOLUENE ET O-XYLENE DES MELANGES GAZEUX EN BOUTEILLE.....	20
5.1. Objectif _____	20
5.2. Stabilité en benzène _____	20
5.3. Stabilité en toluène _____	22
5.4. Stabilité en o-xylène _____	24
5.5. Conclusion _____	25
6. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES	25
6.1. Rappel des travaux réalisés en 2007 _____	25
6.2. Travaux effectués en 2008 _____	25

7. ETALONNAGE DES MELANGES GAZEUX DE COV TOXIQUES	26
8. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EFFECTUES EN 2008	26
8.1. Introduction _____	26
8.2. Moyens mis en oeuvre _____	27
8.3. Résultats _____	28
8.4. Conclusion _____	37
9. ANNEXES.....	39
9.1. Annexe 1 : Programme de travail 2008 _____	39
9.2. Annexe 2 : Compte-rendu de la réunion niveau 1/réseaux de mesure des DOM du 16 octobre 2008 _____	43
9.3. Annexe 3 : Automatisation des étalonnages _____	70
9.4. Annexe 4 : Tableaux de résultats de contrôle de linéarité de microbalances à variation de fréquence TEOM Marque Thermo Fisher Type 1400 AB et 8500 (FDMS) _____	75

1. INTRODUCTION

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

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

- ∅ 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 **LCSQA-LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3 (cf. figure ci-après).

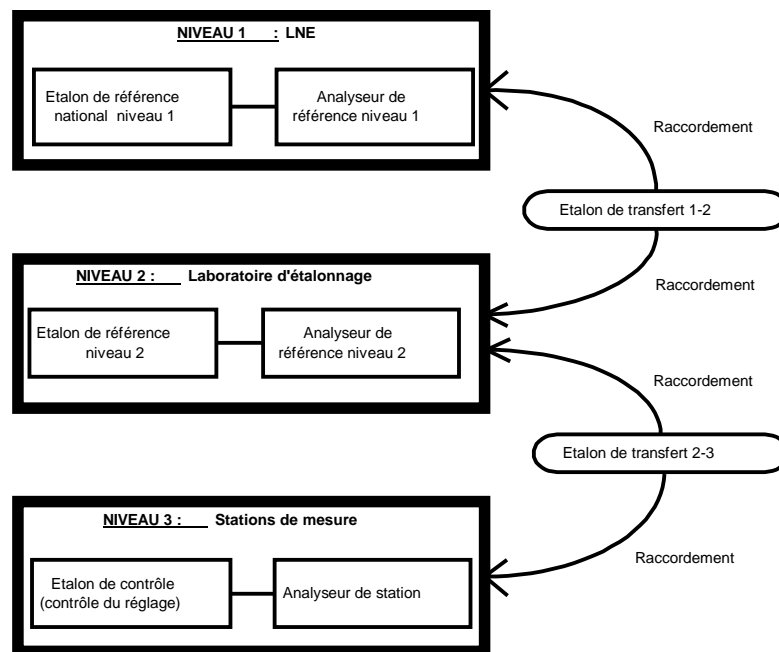


Figure 1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

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

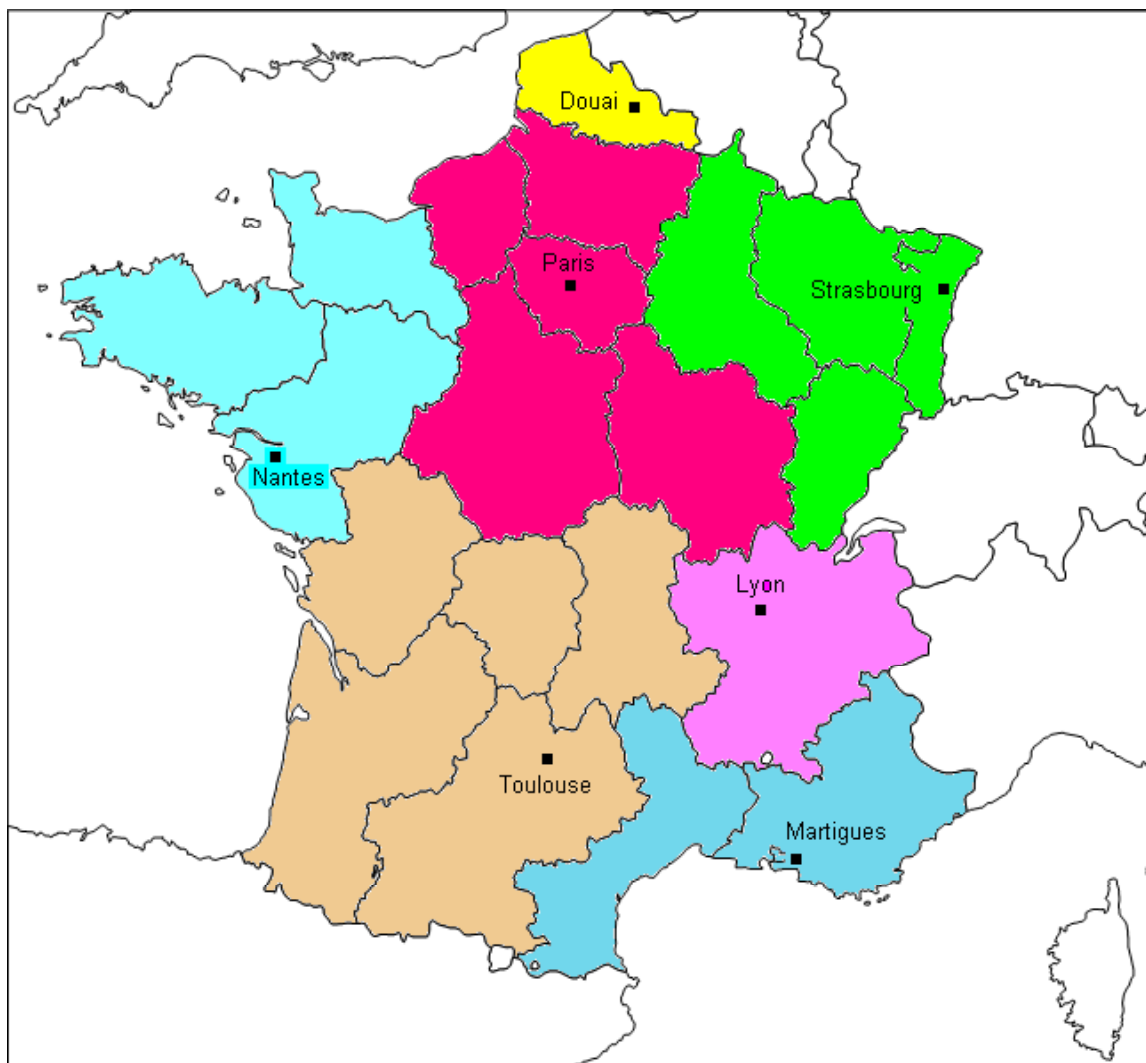


Figure 2 : Représentation des 7 zones géographiques mises en place pour couvrir l'ensemble du territoire français

Ces chaînes nationales d'étalonnage concernent le dioxyde de soufre (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 (Niveau 2) sont raccordés par le LCSQA-LNE tous les 3 mois.

De plus, des raccordements sont également effectués pour d'autres polluants (BTX, NO₂, air zéro) et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA-INERIS, LCSQA-EMD, AASQA).

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

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

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

2. OBJECTIFS

Les objectifs de ce rapport sont :

- Û De faire le point sur les raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants gazeux confondus (NO/NO_x, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2008 ;
- Û De faire le point sur les mises à disposition aux AASQA de cales étalon effectués par le LCSQA-EMD en 2008 ;
- Û De réaliser une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2008 par le LCSQA-LNE lors des raccordements ;
- Û D'exposer les différentes phases de l'automatisation des étalonnages, cette automatisation ayant pour objectif de s'affranchir de certaines étapes des procédures actuellement mises en oeuvre pouvant être à l'origine de sources d'erreurs.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2008 est fourni en annexe 1.

3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2008

3.1. RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2

Seuls les raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour les polluants gazeux SO₂, NO/NO_x, NO₂, 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
1					Ascension +FT							
2				14			27			40		
3	1								36 ASPA			49 ASPA
4						23 ASPA						
5			10 ASPA					32			45 AIRFOBEP	
6		6 AIRFOBEP			19 AIRFOBEP 08-mai							
7										41 AIRPARIE		
8							28 AIRPARIE		37 APL		11-nov	50 APL
9	2 AIRPARIE			15 AIRPARIE								
10					Lundi pentecôte	24 APL		33				
11		7	11 APL				14-juil				46	
12					20			15 Aout		42 EMD		
13												
14												
15												
16	3 EMD			16 EMD			29 EMD		38 COPARLY		47	51 COPARLY
17												
18						25 COPARLY		34				
19		8	12 COPARLY		21							
20												
21												
22												
23			Pâques							43 ORAMIP		52
24	4 ORAMIP			17 ORAMIP			30 ORAMIP		39			
25						26						Noel
26											48	
27		9	13		22			35				
28												
29	5			18					40	44		53
30												
31							31 AIRFOBEP					


 jours de fermeture du LNE

Figure 3 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2008

Le tableau 1 ci-après fait le bilan des matériels que le LCSQA-LNE a raccordés en 2008 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO₂, NO/NO_x, NO₂ et O₃.

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

Tableau 1 : Bilan des matériels des niveaux 2 étalonnés par le LCSQA-LNE en 2008

Ce tableau fait état d'un total de 43 matériels à étalonner pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2).

Comme ces matériels sont étalonnés tous les 3 mois, **180 étalonnages effectués par le LCSQA-LNE ont été recensés pour l'ensemble de ces matériels en 2008.**

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 MEDAD : les concentrations des bouteilles neuves achetées par les réseaux de mesure sont systématiquement déterminées par le LCSQA-LNE (ces bouteilles peuvent ensuite être titrées à nouveau à la demande des réseaux de mesure : ceci est relativement rare, car les bouteilles sont rapidement utilisées par les réseaux pour étalonner les chromatographes en stations).

Le tableau 2 ci-après fait un bilan des réseaux s'adressant directement au LCSQA-LNE et du nombre de raccordements BTX effectués par le LCSQA-LNE pour l'ensemble des réseaux en 2008.

Nom du réseau de mesure	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
ORAMIP	Bouteille de BTX basse concentration	5
ATMO PC	Bouteille de BTX basse concentration	1
AIR COM	Bouteille de BTX basse concentration	2
ASPA	Bouteille de BTX	4
LIMAIR	Bouteille de BTX basse concentration	1
AIRPARIF	Bouteille de BTX basse concentration	4
AIR LR	Bouteille de BTX basse concentration	1
COPARLY	Bouteille de BTX basse concentration	5
AIRFOBEP	Bouteille de BTX basse concentration	1
ATMO PICARDIE	Bouteille de BTX basse concentration	8
AIRLOR	Bouteille de BTX basse concentration	1
ATMO Lorraine Nord	Bouteille de BTX basse concentration	2
LCSQA-INERIS	Bouteille de BTX	1
LCSQA-EMD	Bouteille de BTX	1

Tableau 2 : Bilan des raccordements BTX effectués par le LCSQA-LNE en 2008 pour l'ensemble des réseaux de mesure

Le tableau 2 montre qu'en 2008 :

- Ü 12 réseaux de mesure ainsi que le LCSQA-INERIS et le LCSQA-EMD se sont adressés au LCSQA-LNE pour le raccordement de leurs bouteilles de BTX ;
- Ü **37 étalonnages BTX ont été réalisés en 2008 par le LCSQA-LNE** pour l'ensemble des réseaux de mesure et l'EMD.

3.3. RACCORDEMENTS REALISES POUR LCSQA-INERIS

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

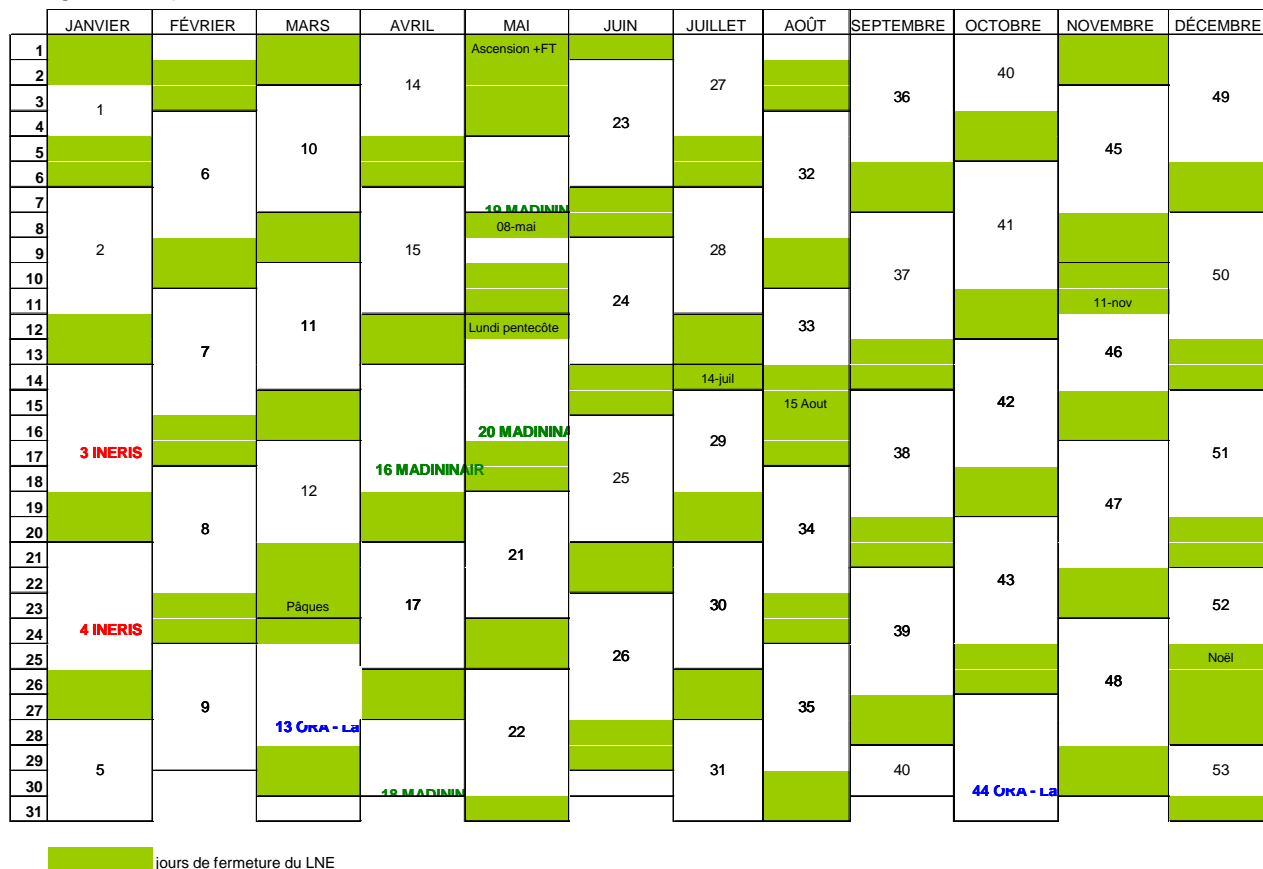


Figure 4 : Planning des raccordements effectués en 2008 pour le LCSQA-INERIS

Le tableau 3 fait état des raccordements effectués pour le LCSQA-INERIS en 2008.

Matériel testé	Concentration	Nombre de raccordements effectués
Bouteille de NO	100 nmol/mol	1
Bouteille de NO	200 nmol/mol	5
Bouteille de NO	800 nmol/mol	3
Bouteille de SO ₂	100 nmol/mol	3
Bouteille de SO ₂	200 nmol/mol	1
Bouteille de CO	9 µmol/mol	3
Bouteille de CO	15 µmol/mol	1
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400 nmol/mol	1

Tableau 3 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour le LCSQA-INERIS en 2008

Le tableau 3 montre que le LCSQA-LNE a réalisé **18 raccordements pour le LCSQA-INERIS en 2008**.

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 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 LCSQA-LNE effectue un raccordement direct des étalons de ce réseau chaque année**.

3.4.1.2. Raccordements effectués par le LCSQA-LNE en 2008

Le LCSQA-LNE a raccordé 3 mélanges gazeux basse concentration en bouteille de NO (200 nmol/mol), CO (9 µmol/mol) et SO₂ (100 nmol/mol) en mars et en octobre 2008.

Le planning des raccordements effectués pour ORA (La Réunion) est représenté sur la figure 4.

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 chacune du NO, du CO et du SO₂.

Chaque système portable est étalonné chaque année par le LCSQA-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 LCSQA-LNE.

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

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

3.4.2.2. Raccordements effectués par le LCSQA-LNE en 2008

Le planning des raccordements effectués pour Madinair est représenté sur la figure 4.

Le tableau 4 fait état des raccordements effectués pour le réseau de mesure Madinair en 2008.

Matériel testé	Composé	Nombre de raccordements effectués
Diluteur 2219	NO	4 (entre 100 et 500 nmol/mol)
	SO ₂	4 (entre 100 et 300 nmol/mol)
	CO	4 (entre 1 et 10 µmol/mol)
Diluteur 2657	NO	0 (entre 100 et 500 nmol/mol)
	SO ₂	0 (entre 100 et 300 nmol/mol)
	CO	0 (entre 1 et 10 µmol/mol)
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400 nmol/mol	1

Tableau 4 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour Madinair en 2008

3.4.2.3. Conclusion

En conclusion, pour 2008, le LCSQA-LNE a réalisé **13 raccordements pour le réseau de mesure Madinair**.

3.4.3. Conclusion des raccordements effectués pour les réseaux de mesure des DOM

Une réunion a été organisée le vendredi 2 février 2008 avec les réseaux de mesure des DOM.

L'objectif de la réunion était de faire le point sur les raccordements "pilotes" des DOM et de proposer une structure pour les chaînes d'étalonnage à mettre en œuvre dans les DOM, en s'appuyant sur les retours d'expérience des chaînes d'étalonnage en métropole et des raccordements "pilotes" des DOM.

Cette réunion est résumée ci-après et le compte-rendu est donné en annexe 2.

Le LNE a tout d'abord présenté l'organisation des chaînes d'étalonnage en métropole, puis a fait un point sur les raccordements "pilotes" actuellement effectués pour MADINAIR et pour ORA-La Réunion et enfin, a commenté les résultats des exercices d'intercomparaison réalisés dans les DOM qui montrent :

- ü une nette amélioration des résultats pour GWADAIR et pour ORA-La Réunion,
- ü des résultats légèrement moins bons pour MADINAIR qui indique que le réglage des analyseurs lors de la comparaison a été effectué avec des mélanges gazeux étalonnés 9 mois auparavant, ce qui peut expliquer les écarts observés, vu que la concentration des mélanges gazeux est susceptible d'avoir évolué au cours de ces 9 mois,
- ü des résultats qui ne sont pas exploitables pour l'Observatoire Régional de l'Air de Guyane qui n'a pas appliqué le protocole indiqué par le LNE.

Le réseau de mesure MADININAIR a fait une présentation et a montré la structure de la chaîne d'étalonnage retenue dans la zone des Caraïbes : celle-ci est représentée sur le schéma ci-après.

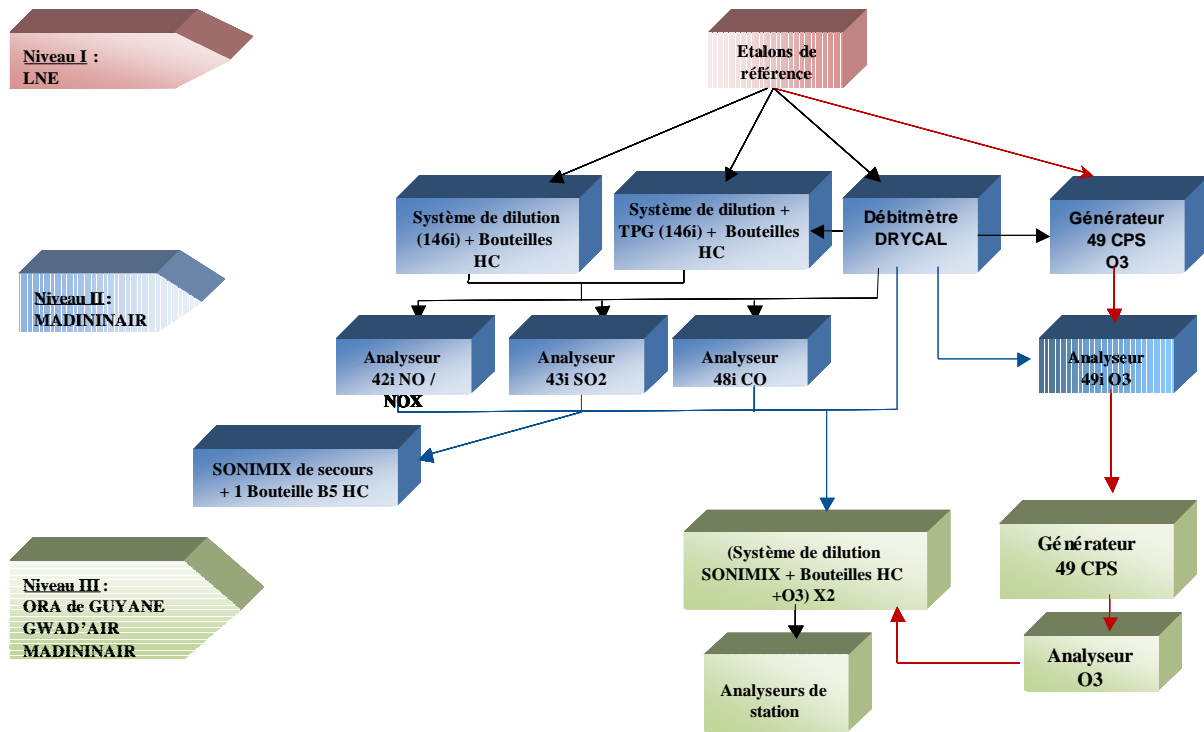


Figure 5 : Structure retenue pour la chaîne d'étalonnage dans la zone des Caraïbes

Les diluteurs de MADININAIR sont raccordés tous les ans en débit et en concentration par le LNE et sont renvoyés tous les 2 ans chez le fabricant LNI pour une maintenance générale.

GWADAIR dispose actuellement de 5 couples "Diluteur + Bouteille haute concentration de CO et NO" placés dans chacune de leurs 5 stations de mesure à la Martinique.

Il est décidé que 3 de ces 5 couples seraient utilisés pour les raccordements, les 2 autres restant en réserve.

Chaque année, 2 de ces 3 couples seront étalonnés par MADININAIR, tandis que le troisième sera envoyé chez le fabricant LNI pour une maintenance générale.

De plus, il est convenu que les analyseurs seront contrôlés périodiquement avec des mélanges gazeux basse concentration soit placés à demeure dans les stations de mesure, soit ramenés du poste central.

L'Observatoire Régional de l'Air de Guyane dispose également de couples "Diluteur + Bouteille haute concentration de CO et NO" qui seront raccordés par MADININAIR.

Il a été également estimé le temps nécessaire pour l'étalonnage des systèmes de dilution de GWADAIR et de l'Observatoire Régional de l'Air de Guyane par MADININAIR.

Dans le cas de GWADAIR, seuls le NO et le SO₂ sont mesurés.

Si 4 points d'étalonnage sont effectués pour chaque gaz et pour les 2 couples "Diluteur + Bouteille haute concentration de SO₂ et NO" comme décidé ci-dessus, MADININAIR estime à 4 semaines, l'étalonnage des 2 couples chaque année.

Dans le cas de l'Observatoire Régional de l'Air de Guyane, des mesures de NO, SO₂ et CO sont effectuées.

Si comme précédemment, 4 points d'étalonnage sont effectués pour chaque gaz et pour les 2 couples "Diluteur + Bouteille haute concentration de SO₂, CO et NO" comme décidé ci-dessus, MADININAIR estime à 6 semaines, l'étalonnage des 2 couples chaque année.

De plus, 2 jours d'étalonnage sont estimés pour chaque générateur d'ozone.

Le réseau de mesure ORA-La Réunion a également fait une présentation et a montré la structure de la chaîne d'étalonnage retenue à l'île de la Réunion : celle-ci est représentée sur le schéma ci-après.

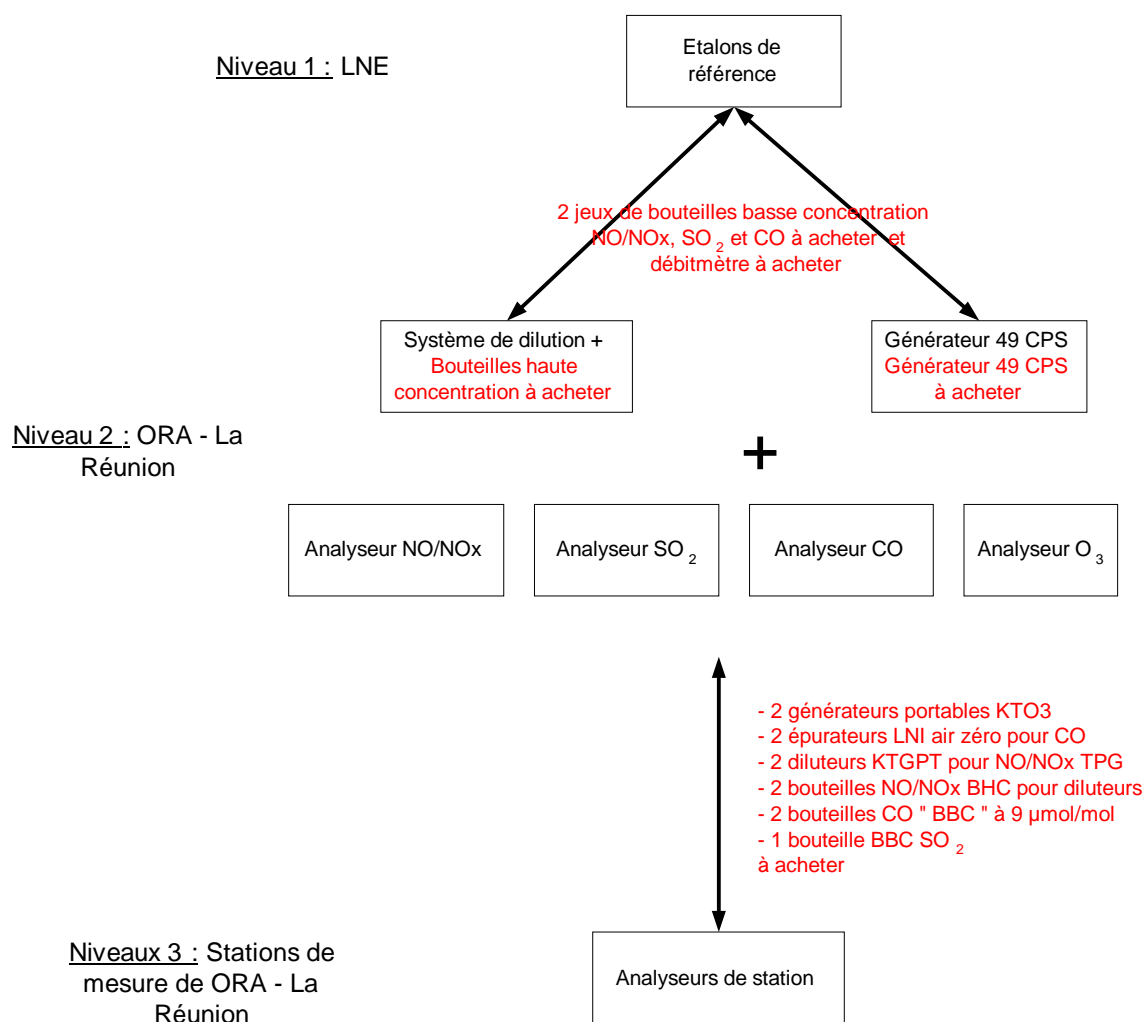


Figure 6 : Structure retenue pour la chaîne d'étalonnage à l'île de la Réunion

L'expérience montre que les concentrations des mélanges gazeux basse concentration en bouteille sont susceptibles d'évoluer au cours du temps. Par conséquent, la fréquence actuelle d'étalonnage de 1 an ne semble pas suffisante.

Il est donc décidé que les mélanges gazeux basse concentration seront étalonnés tous les 3 mois par le LNE comme pour les chaînes d'étalonnage mises en place en métropole : 2 jeux de bouteilles de CO, SO₂, NO et air zéro circuleront en alternance.

De plus, le générateur d'ozone d'ORA-La Réunion sera étalonné tous les ans par le LNE.

ORA-La Réunion a indiqué qu'ils avaient été contactés pour effectuer le raccordement de stations de mesure appartenant :

- ü Au réseau de mesure de la Nouvelle Calédonie (SCALAIR),
- ü A l'Université de l'île de la Réunion,
- ü A l'île Maurice.

En conclusion, le LNE a informé les participants que le LCSQA a proposé dans le cadre de son programme 2009 d'organiser une visite technique approfondie de représentants des AASQA des DOM en métropole, pour répondre à leurs principales préoccupations opérationnelles. Un programme précis sera mis au point en accord avec chacun, à partir d'un bilan des sujets d'intérêt et des difficultés spécifiquement rencontrées auxquelles le LCSQA peut répondre, sur l'ensemble de la chaîne de mesure.

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 2008, **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 2008 PAR LE LCSQA-LNE

	Nombre		
	2006	2007	2008
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	146	180	180
Raccordements BTX	38	42	37
Raccordements LCSQA-INERIS	12	21	18
Raccordements ORA (La Réunion)	0	8	6
Raccordements Madinair	16	24	13
Raccordements « Air zéro » (Airparif)	4	4	4
Somme totale des raccordements	216	279	258

Tableau 5 : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LCSQA-LNE en 2008

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

Le tableau 5 montre que globalement le LCSQA-LNE a effectué **260 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants confondus (NO/NOx, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2008.**

3.7. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2009

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2008 a été transmis aux 7 laboratoires d'étalonnage en novembre 2008 par courrier électronique et par courrier.

Le planning ci-dessous ayant été accepté par l'ensemble des niveaux 2, il sera donc appliqué en 2009.

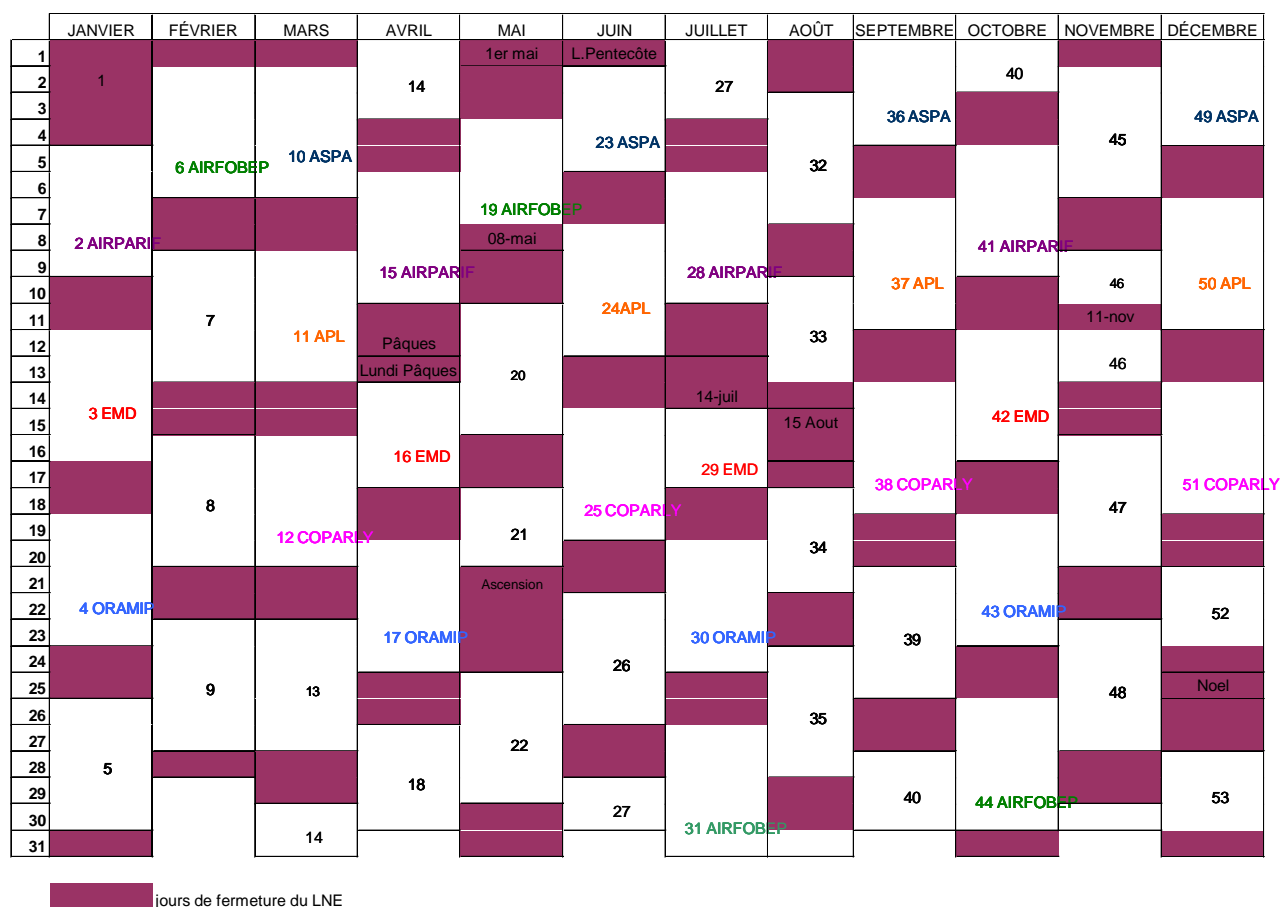


Figure 7 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2009

Ce planning indique la périodicité des raccordements des étalons de transfert 1-2 qui seront effectués pour l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage en 2009. Il ne tient pas compte du raccordement des étalons du LCSQA-INERIS, du raccordement des niveaux 2 et 3 concernant les BTX et des raccordements divers (Air zéro, BTX...).

4. SYNTHÈSE DES PROBLÈMES RENCONTRES EN 2008

4.1. PROBLÈMES RENCONTRES SUR LES MATÉRIELS DU LCSQA-LNE

4.1.1. Dysfonctionnements des balances à suspension électromagnétique

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

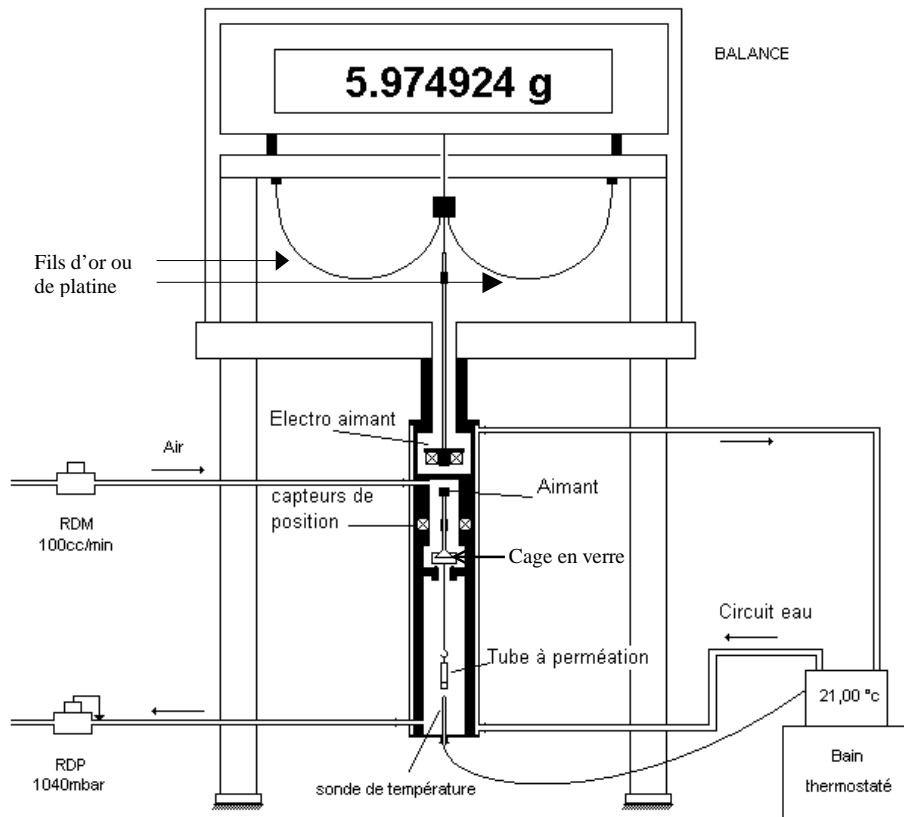


Figure 8 : Schéma descriptif d'une balance à suspension électromagnétique

4.1.1.1. Problèmes survenus avec la balance METTLER

En mars 2008, il est devenu impossible de faire le zéro de la balance, la position de l'aimant n'étant pas correcte. Après discussion avec le fournisseur, les tensions en sortie de balance et au niveau du boîtier de commande sont contrôlées. Certaines tensions mesurées mettent en évidence que le dysfonctionnement provient d'un des fils de platine qui est dessoudé. Ce fil a été changé début avril 2008 et la balance a de nouveau fonctionné correctement.

Le 10 avril 2008, une fuite sur le gaz de balayage est constatée à l'entrée de la cage en verre où est positionné le tube à perméation. Le tube n'était pas correctement balayé, un temps de stabilisation est nécessaire avant de pouvoir réutiliser ce tube.

En mai 2008, lors d'une coupure de courant, le relais avec les onduleurs ne s'est pas effectué correctement, entraînant un dysfonctionnement de la régulation du débit et de la

pression du gaz de balayage. Un temps de stabilisation est à nouveau nécessaire avant la réutilisation de ces tubes à perméation.

En mai 2008, lors d'un changement de tube à perméation, la cage en verre où est suspendu le tube s'est cassée. De nouvelles cages ont été commandées. Le fabricant a fait parvenir 3 types de cage différents en juin 2008. Des essais ont permis de choisir la cage la plus adaptée à la balance. La balance a pu être remise en service après cette intervention.

En juillet 2008, des problèmes de pesées sont survenus se traduisant par des instabilités et un étalonnage interne de la balance impossible. La balance a été ouverte afin de repositionner les masses internes. Suite à cette intervention, la balance a fonctionné à nouveau normalement.

4.1.1.2. Problèmes survenus avec la balance SARTORIUS

En mai 2008, les pesées du tube ne peuvent pas être réalisées, car la masse indiquée par la balance décroît continuellement rendant la stabilisation impossible. Lors d'une tentative de réglage de la hauteur de l'aimant, un fil d'or se casse. Un nouveau fil est installé en juin 2008 et la balance s'est remise à fonctionner normalement.

4.1.1.3. Utilisation de tubes à perméation pesés tous les mois

Lorsque les balances à suspension n'étaient pas en état de fonctionnement, les étalonnages des gazeux de NO₂ dans l'air des AASQA ont été réalisés au moyen de tubes à perméation dont les débits sont déterminés tous les mois.

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

En mai 2008, un problème est survenu sur l'analyseur 42C (ANA 0048) utilisé pour l'étalonnage des mélanges gazeux de NO dans l'azote.

Le pas de vis de la vis de serrage de la membrane de la pompe de l'analyseur a été détruit, ce qui rendait impossible l'installation d'une nouvelle membrane.

Une nouvelle pompe a été commandée et installée sur l'analyseur trois semaines plus tard.

Les étalonnages des mélanges gazeux de NO dans l'azote ont été réalisés au moyen d'un autre l'analyseur (ANA 0073) pendant cette période.

4.1.3. Dysfonctionnements de la balance utilisée pour la pesée mensuelle des tubes à perméation

En juillet 2008, il a été impossible de réaliser les pesées mensuelles des tubes à perméation sur la balance BAL 007 (résolution 10 µg).

En effet, le retour à zéro était parfois décalé de 300 µg. Les étalons internes de balance ont été repositionnés. La balance semblait fonctionner normalement, mais lors des pesées d'août 2008, le même phénomène s'est reproduit. La balance a été renvoyée en réparation chez le fabricant. Elle ne nous a toujours pas été retournée à ce jour.

Depuis cet été, les pesées des tubes sont réalisées sur la balance BAL027 de résolution 1µg normalement dédiée aux pesées de filtres contenant des particules. Cette balance étant plus performante que la balance BAL 007 utilisée habituellement, il n'y a eu aucune conséquence sur la détermination des taux de perméation des tubes utilisés pour les étalonnages des mélanges gazeux.

4.2. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DES ETALONS DE REFERENCE DU LCSQA-LNE

Pour chaque étalonnage de mélanges gazeux de BTX, le facteur de réponse (rapport surface du pic chromatographique/concentration étalon) du chromatographe utilisé est calculé et doit être compris dans une fourchette de 3% par rapport au facteur de réponse moyen.

Lors de l'étalonnage du mélange gazeux n°111489 de BTX dans l'azote du réseau de mesure AIR LR, le facteur de réponse du benzène s'est écarté de plus de 5% du facteur moyen. De plus, la concentration de benzène s'éloignait de la concentration déterminée lors de l'étalonnage précédent. En effet, le résultat de l'étalonnage était de 4,47 nmol/mol alors qu'en novembre 2007, la concentration de benzène était de $4,293 \pm 0,037$ nmol/mol. L'étalonnage a donc été invalidé et la raison de ce dysfonctionnement a été recherchée.

En fait, il s'est avéré que l'étalon de benzène utilisé (Ben/N2 0020) était un nouvel étalon. Malgré de nombreuses purges effectuées, la purge du mano-détendeur s'est révélée insuffisante, le débit du mélange gazeux étant très faible (environ 10 ml/min). Un nouvel étalonnage a été effectué avec un ancien étalon de benzène Ben/N2 0018. Le facteur de réponse était correct cette fois et le résultat de l'étalonnage pour le benzène de $4,308 \pm 0,042$ nmol/mol cohérent avec l'étalonnage de novembre 2007.

Le mano-détendeur de l'étalon Ben/N2 0020 a été purgé à nouveau de manière très rigoureuse et remis en service ensuite.

Plus aucun problème de facteur de réponse n'a été rencontré depuis ce dysfonctionnement.

4.3. LIVRAISON NON CONFORME DE GAZ

L'air utilisé par le LCSQA-LNE pour les étalonnages est de type POL N57 : il est fourni par le fabricant AIR LIQUIDE et contient $20,9 \pm 0,2$ % d'oxygène dans l'azote. Il est conditionné dans des bouteilles de gaz de 50L de couleur orange avec une ogive vert vif. Cet air est ensuite distribué dans le laboratoire par une centrale de distribution.

En septembre 2008, le service logistique du LNE a livré des bouteilles contenant un mélange gazeux de 5% de méthane dans l'argon dans des bouteilles identiques à celle de l'air N57. Lorsque ces bouteilles ont été installées sur la centrale de distribution, de nombreux problèmes sont survenus (Extinction des détecteurs FID, débit erronés....). La source du problème a vite été identifiée grâce à une petite étiquette qui mentionnait la nature du gaz et les bouteilles non-conformes ont été enlevées de la centrale de distribution. Il a été ensuite nécessaire de purger tout le circuit de distribution d'air pendant plusieurs jours.

4.4. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DU TRANSPORT DES ETALONS DE TRANSFERT 1? 2

4.4.1. Etalon de transfert 1? 2 d'AIRFOBEP

En mai 2008, les étalons de transfert 1? 2 d'AIRFOBEP ont été réexpédiés le 20 Mai 2008, mais ils ne sont arrivés que le 27 Mai 2008 à AIRFOBEP.

Le délai d'utilisation après étalonnage étant limité, AIRFOBEP a utilisé ces étalons de transfert 1? 2 après dépassement du délai qu'il s'est imposé.

Le LCSQA-LNE a donc réétalonné les étalons de transfert 1? 2 de CO dans l'air et de SO₂ dans l'air en juin 2008. Les résultats d'étalonnage montrent qu'aucune dérive inhabituelle n'a été constatée.

4.4.2. Comparaisons avec les AASQA

Lors des comparaisons niveau 1/niveaux 3, le LCSQA-LNE envoie trois mélanges préalablement étalonnés aux AASQA participants. Les AASQA déterminent alors la concentration de ces mélanges gazeux, les réexpédient au LCSQA-LNE qui les étalonne à nouveau.

En mai 2008, trois bouteilles sont envoyées à ATMO PACA.

Trois semaines plus tard, le LCSQA-LNE réceptionne ces bouteilles pensant qu'ATMO PACA avait pu réaliser la comparaison. C'est en demandant leurs résultats à ATMO PACA que le LCSQA-LNE s'est aperçu que ces bouteilles n'avaient jamais été livrées en raison du changement d'adresse de cette AASQA. Le transporteur n'avait pas averti le LCSQA-LNE et ATMO PACA n'avait pas notifié son changement d'adresse malgré la demande du LCSQA-LNE effectuée en début d'année.

Néanmoins, une nouvelle comparaison avec cette AASQA a pu être effectuée sans problème en août 2008.

4.5. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DES RACCORDEMENTS

4.5.1. Raccordement en NO₂ d'AIRPARIF en janvier 2008

En janvier 2008, AIRPARIF a demandé au LCSQA-LNE d'étalonner à nouveau le mélange gazeux en bouteille de NO₂ dans l'air n°6738 étalonné deux semaines auparavant.

Date	Concentration en NO ₂ déterminée par le LCSQA-LNE (nmol/mol)
09/01/2008	186,0 ± 1,6
29/01/2008	185,6 ± 1,6

Tableau 6 : Résultats des étalonnages de l'étalon de transfert 1? 2 de NO₂ d'AIRPARIF en janvier 2008 (Bouteille n°6738)

Les 2 essais effectués montrent que les résultats des deux étalonnages sont cohérents entre eux.

4.5.2. Raccordement en NO d'APL en juin 2008

En juin 2008, lors de l'étalonnage du mélange gazeux en bouteille de NO dans l'azote d'Air Pays de la Loire, le LCSQA-LNE a constaté une diminution inhabituelle de 6 nmol/mol de la concentration.

Cette diminution a été confirmée par les essais d'Air Pays de la Loire.

5. EVALUATION DE LA DERIVE DANS LE TEMPS DES CONCENTRATIONS DE BENZENE, TOLUENE ET O-XYLENE DES MELANGES GAZEUX EN BOUTEILLE

5.1. OBJECTIF

Depuis 2005, le LCSQA-LNE détermine les concentrations en benzène, toluène et o-xylène des mélanges gazeux en bouteille utilisés par les niveaux 2 et les niveaux 3.

L'objectif est d'exploiter les données d'étalonnage des mélanges gazeux de BTX obtenues au cours des dernières années pour mettre en évidence d'éventuelles dérives des concentrations.

Globalement, le LCSQA-LNE détermine la concentration des bouteilles neuves achetées par les AASQA, car ces bouteilles sont ensuite utilisées rapidement et ne reviennent donc pas au LCSQA-LNE.

Cependant, à la demande des AASQA, certaines bouteilles sont titrées plusieurs fois et permettent ainsi de tirer des enseignements concernant la stabilité dans le temps des étalons de BTX utilisés.

Le tableau ci-dessous présente le nombre de bouteilles pour lesquelles 2, 3, 4 ou plus d'étalonnages ont pu être effectués pour chaque polluant.

	Pour le benzène	Pour le toluène	Pour l'o-xylène
4 étalonnages ou plus	4	4	4
3 étalonnages	2	2	2
2 étalonnages	17	17	11

Tableau 7 : Bilan du nombre de bouteilles pour lesquelles 2, 3, 4 ou plus d'étalonnages ont pu être effectués pour chaque polluant

Par ailleurs, un mélange gazeux de BTX en bouteille du LCSQA-LNE a été étalonné 15 fois depuis sa mise en service.

A partir de l'ensemble de ces données, un bilan de la stabilité des mélanges gazeux de BTX en bouteille a pu être dressé.

5.2. STABILITE EN BENZENE

La plupart des étalonnages en benzène sont effectués pour des concentrations nominales de 10 nmol/mol et 20 nmol/mol.

Les graphiques ci-après représentent les résultats d'étalonnage obtenus pour le benzène à 10 et 20 nmol/mol.

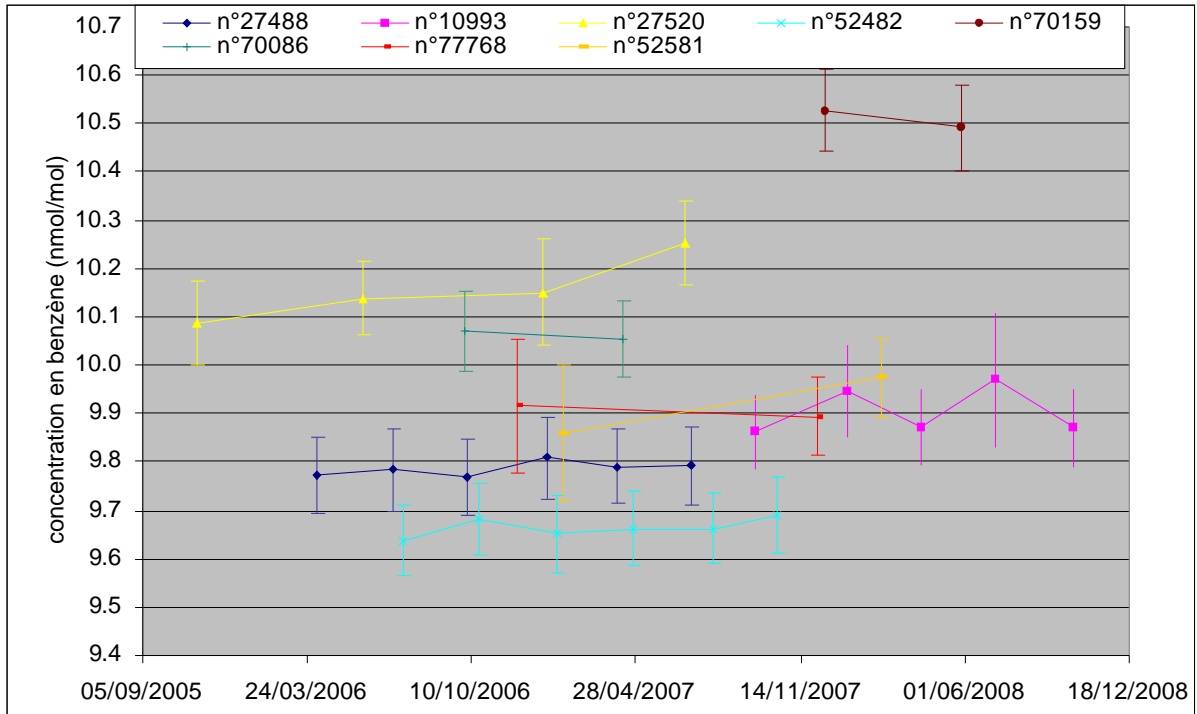


Figure 9 : Evolution des concentrations de benzène dans les mélanges gazeux de BTX en bouteille à la concentration nominale de 10 nmol/mol

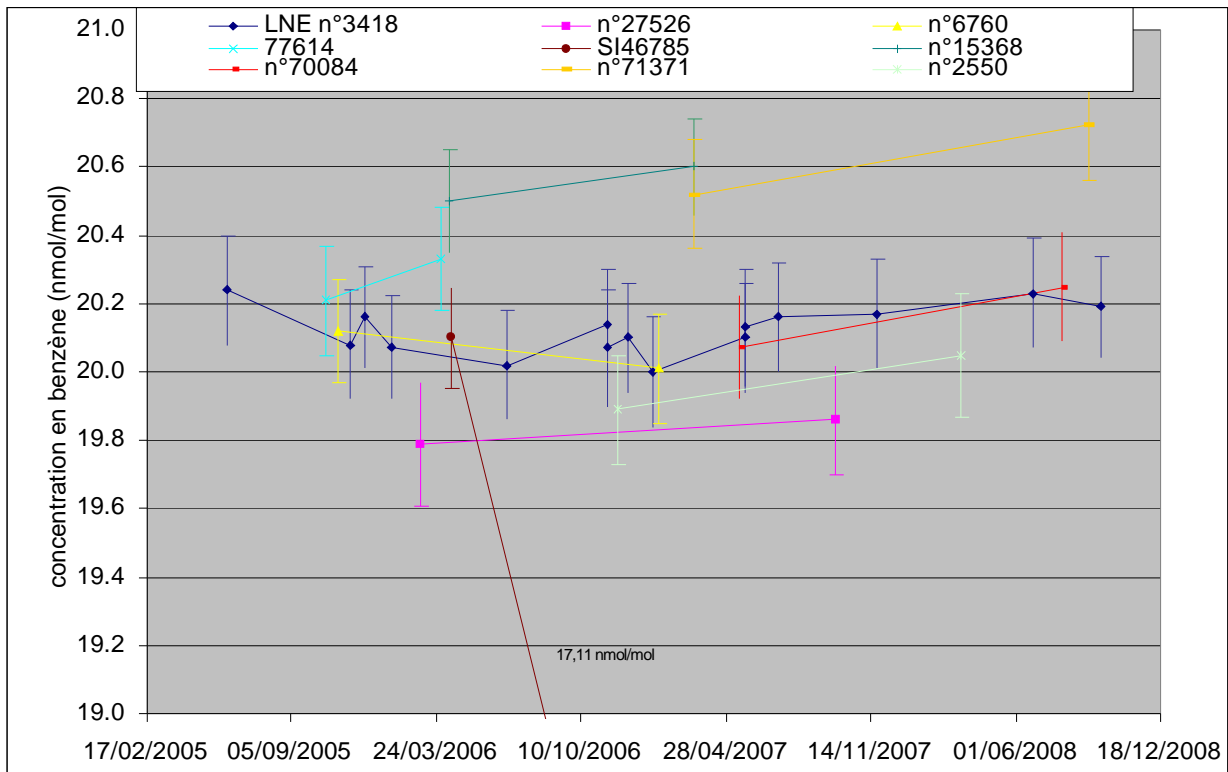


Figure 10 : Evolution des concentrations de benzène dans les mélanges gazeux de BTX en bouteille à la concentration nominale de 20 nmol/mol

L'ensemble des résultats d'étalonnages montre une très bonne stabilité de la concentration du benzène au cours du temps. En trois ans, seul un mélange a présenté une dérive très importante (de 20,1 à 17,1 nmol/mol en un an).

De plus, il n'est pas possible d'établir de corrélation entre la stabilité des mélanges gazeux et leur concentration. En effet, des mélanges gazeux plus ou moins concentrés que ceux représentés sur les graphiques ci-dessus ont également une très bonne stabilité.

Il faut cependant remarquer qu'en fin de vie lorsque la pression est inférieure à 20 bars, la concentration a tendance à augmenter. Ce phénomène est peut-être dû à une désorption du benzène des parois de la bouteille.

5.3. STABILITE EN TOLUENE

Les étalonnages en toluène sont effectués pour des concentrations nominales comprises entre 1 à 100 nmol/mol.

Les concentrations nominales les plus fréquemment rencontrées dans le cas des AASQA pour le toluène sont de 10 nmol/mol, 20 nmol/mol et 60 nmol/mol.

Les graphiques ci-après représentent les résultats d'étalonnage obtenus pour le toluène à 10, 20 et 60 nmol/mol.

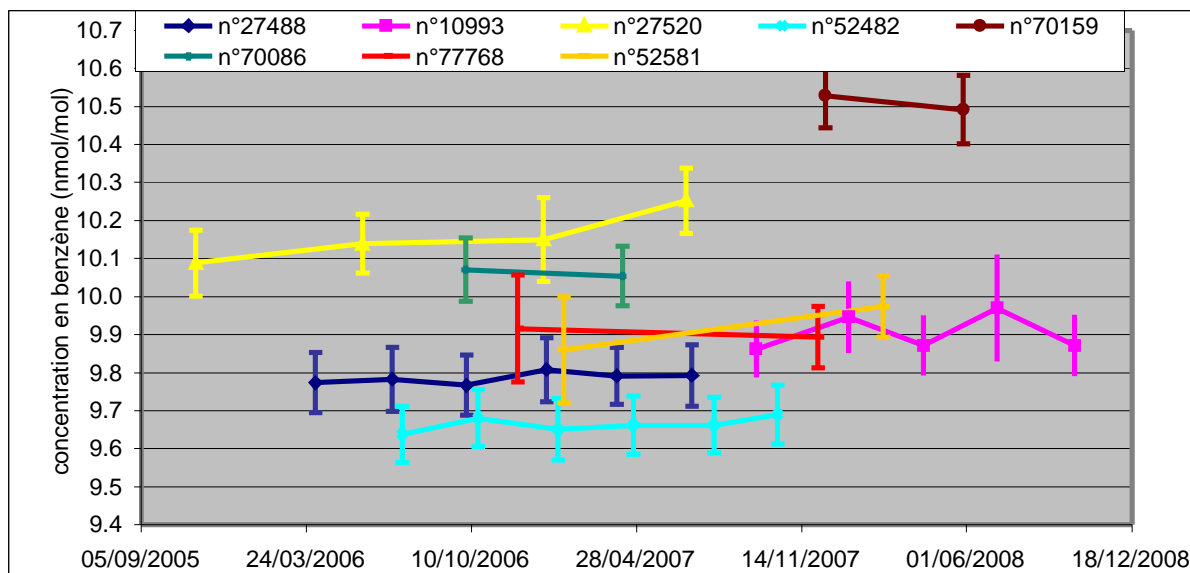


Figure 11 : Evolution des concentrations de toluène dans les mélanges gazeux de BTX en bouteille à la concentration nominale de 10 nmol/mol

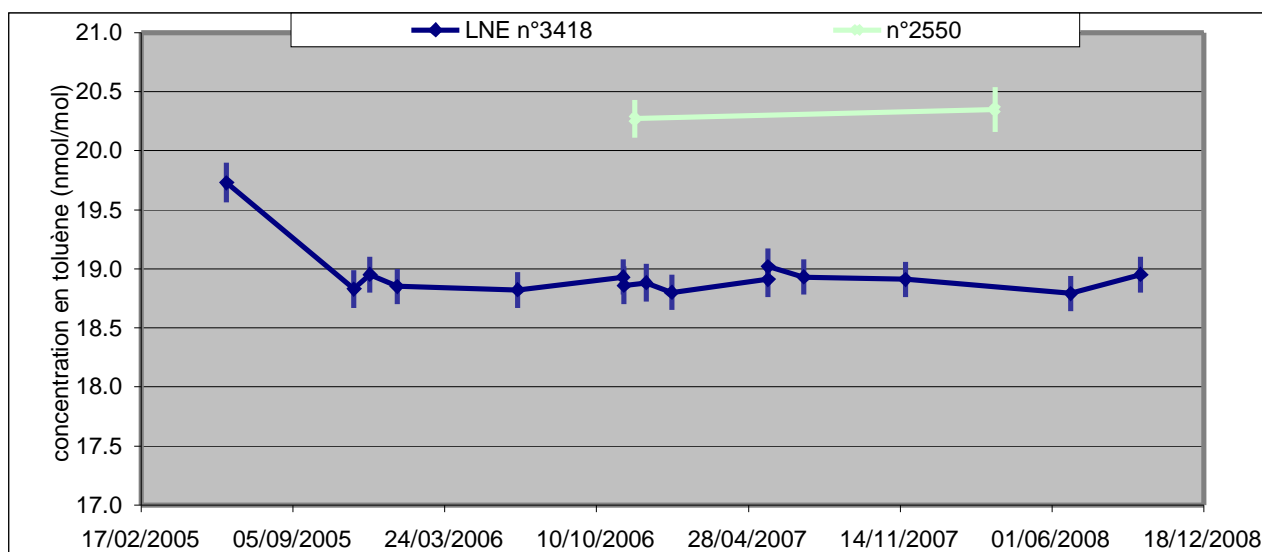


Figure 12 : Evolution des concentrations de toluène dans les mélanges gazeux de BTX en bouteille à la concentration nominale de 20 nmol/mol

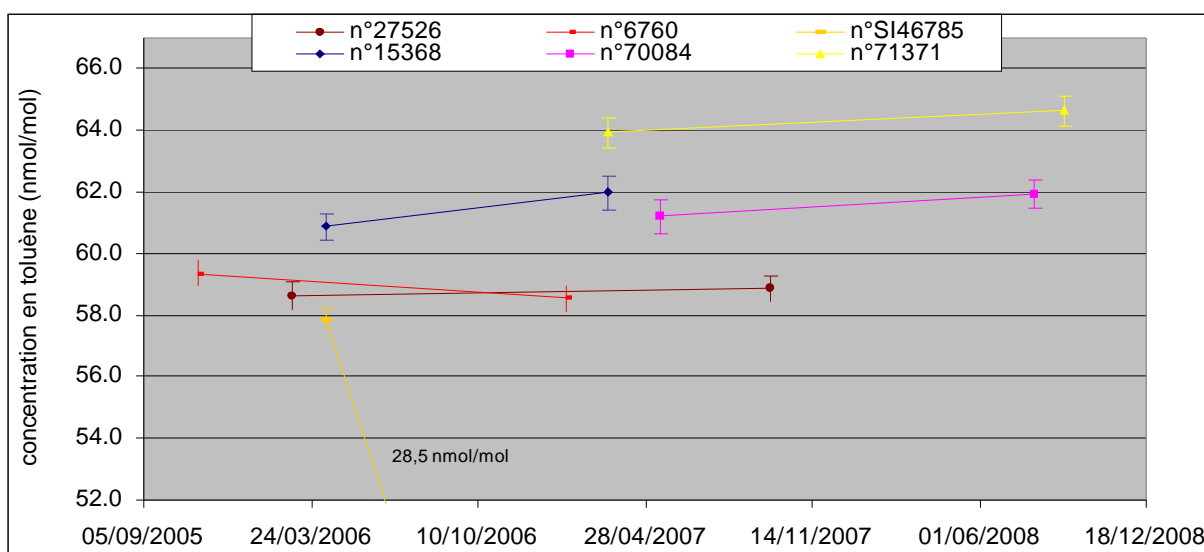


Figure 13 : Evolution des concentrations de toluène dans les mélanges gazeux de BTX en bouteille à la concentration nominale de 60 nmol/mol

L'ensemble des résultats d'étalonnages montre une bonne stabilité du toluène au cours du temps. En trois ans, seul un mélange a présenté une dérive très importante (de 57,8 à 28,5 nmol/mol en un an).

Néanmoins, contrairement au benzène, de légères dérives ont été constatées sur certains mélanges gazeux.

Mais, il est difficile de conclure s'il s'agit de véritables dérives du mélange gazeux ou si ces phénomènes sont dus à la purge du mano-détendeur équipant la bouteille.

On retrouve également le même phénomène que pour le benzène, c'est à dire qu'en fin de vie lorsque la pression est inférieure à 20 bars, la concentration a tendance à augmenter. Ce phénomène est probablement dû là-encore à une désorption du toluène des parois de la bouteille.

5.4. STABILITE EN O-XYLENE

Les étalonnages en o-xylène sont effectués pour des concentrations nominales comprises entre 1 et 100 nmol/mol.

Les concentrations nominales les plus fréquemment rencontrées dans le cas des AASQA pour l'o-xylène sont 10 nmol/mol et 20 nmol/mol.

Les graphiques ci-après représentent les résultats d'étalonnage obtenus pour l'o-xylène à 10 et 20 nmol/mol.

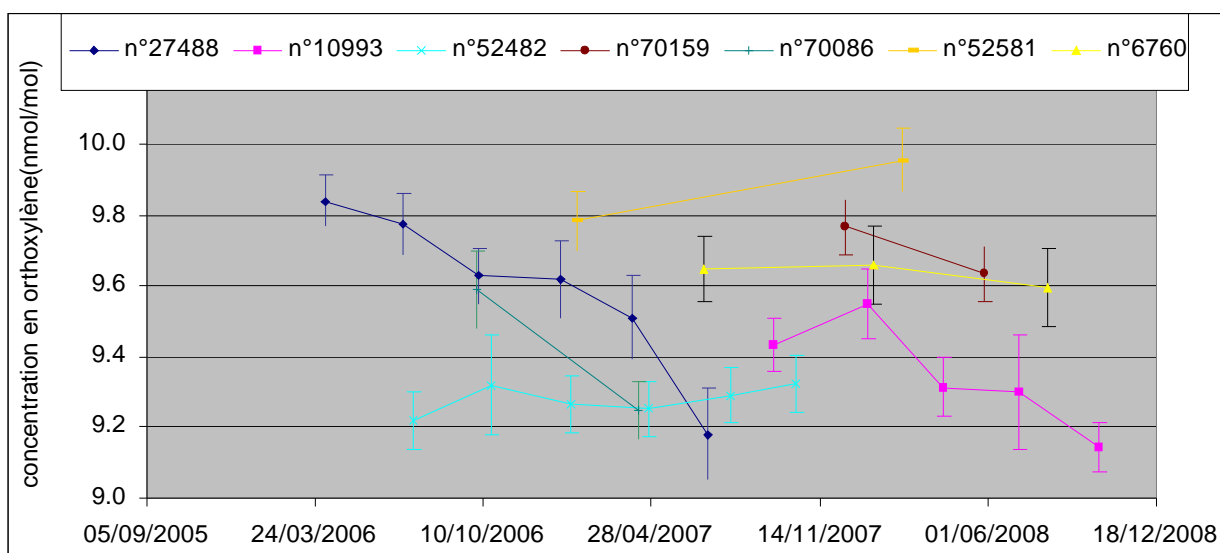


Figure 14 : Evolution des concentrations d'o-xylène dans les mélanges gazeux de BTX en bouteille à la concentration nominale de 10 nmol/mol

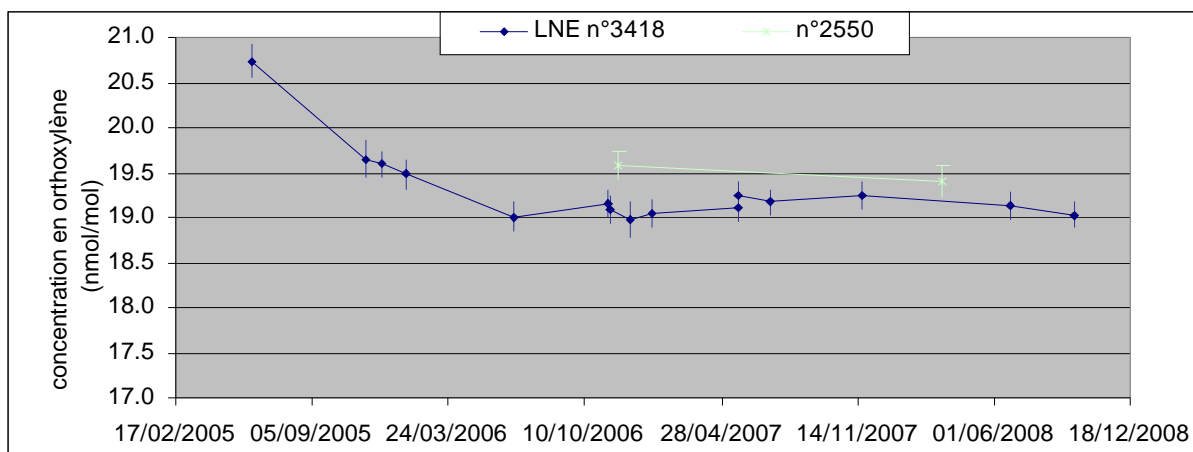


Figure 15 : Evolution des concentrations d'o-xylène dans les mélanges gazeux de BTX en bouteille à la concentration nominale de 20 nmol/mol

Les résultats d'étalonnage montrent une tendance à la décroissance des concentrations d'o-xylène au cours du temps pour certains mélanges gazeux. D'autres mélanges présentent en revanche une bonne stabilité.

On peut cependant conclure que le risque de dérive est plus important pour l'o-xylène que pour le toluène et le benzène.

5.5. CONCLUSION

Les étalonnages de mélanges gazeux de BTX en bouteille effectués depuis 2005 montrent que :

- Ü Le risque de dérive de la concentration de benzène dans le temps est très faible,
- Ü Que pour le toluène, le risque de dérive de la concentration existe, mais peu de mélanges gazeux étalonnés ont vu leurs concentrations réellement dérivées,
- Ü En revanche, une dérive de la concentration en o-xylène dans le temps peut être plus fréquemment observée.

D'une manière générale, il ne faut pas utiliser les mélanges gazeux de BTX en bouteille lorsque la pression est inférieure à 20 bars en raison de possibles désorptions des BTX des parois des bouteilles, pouvant induire une modification de la concentration du mélange gazeux.

Il est néanmoins nécessaire d'accumuler d'autres résultats d'étalonnage de mélanges gazeux de BTX en bouteille afin d'affiner ces conclusions, notamment concernant la stabilité en toluène.

6. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES

6.1. RAPPEL DES TRAVAUX REALISES EN 2007

Un logiciel d'automatisation des étalonnages a été développé par le LCSQA - LNE en 2007 pour les composés NO/NOx et CO, afin de limiter les sources d'erreurs lors de la récupération et du transfert des données et afin d'améliorer la qualité du rendu des données d'étalonnage.

Le déroulement d'un étalonnage en automatique s'effectue de la façon suivante :

- Le logiciel Editrapp ouvre le fonds excel et permet d'accéder à l'historique du mélange gazeux à étalonner et de récupérer des données utiles pour l'étalonnage,
- Le logiciel d'étalonnage permet la réalisation de l'étalonnage en automatique, remplit le fond Excel et l'enregistre,
- Le logiciel Editrapp récupère les données et édite le certificat d'étalonnage.

6.2. TRAVAUX EFFECTUES EN 2008

En 2008, le LCSQA - LNE a poursuivi l'automatisation des étalonnages en définissant un cahier des charges pour l'étalonnage des mélanges gazeux de SO₂ qui est fourni en annexe 3.

Ce cahier des charges sera examiné au début de l'année 2008 avec les informaticiens du LNE qui développeront ensuite le logiciel au cours de l'année 2008.

7. ETALONNAGE DES MELANGES GAZEUX DE COV TOXIQUES

Différentes études menées dans le domaine de la qualité de l'air montrent que certains composés organiques volatils (COV) présentent des risques pour la santé et que d'autres en se dégradant peuvent perturber les équilibres chimiques et être précurseurs de polluants tels que l'ozone.

De ce fait, les AASQA se voient régulièrement confier des mesures de COV toxiques, par des organismes tels que les collectivités locales...

Afin de pouvoir assurer la traçabilité des mesures de COV toxiques effectuées par les AASQA, le LCSQA -LNE a développé des étalons de référence pour 6 COV, à savoir pour le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène.

Ces étalons de référence sont des mélanges gazeux de référence préparés par le LCSQA-LNE par la méthode gravimétrique.

Les études menées depuis 2005 ont montré que les concentrations de ces mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ restaient stables dans le temps et qu'elles étaient justes par rapport à des mélanges gazeux du NPL.

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques à environ 1 $\mu\text{mol/mol}$ pourront donc être utilisés comme étalons de référence pour titrer des mélanges gazeux du commerce basse concentration (quelques nmol/mol).

En 2008, les procédures de fabrication et d'étalonnage des mélanges gazeux de COV ont été formalisées au travers de procédures qualité et de tableurs excel.

Des étalonnages de mélanges gazeux du commerce pourront donc être proposés aux AASQA dès le début de l'année 2009 pour les 6 COV nommés ci-dessus, à savoir : le dichlorométhane, le dichloroéthane, le benzène, le trichloroéthylène, le tétrachloroéthylène et le styrène.

8. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EFFECTUES EN 2008

8.1. INTRODUCTION

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

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

Pour mémoire, fin 2008, le parc de microbalances TEOM se répartissait de la manière suivante :

- ü 502 TEOM (dont 48 en PM_{2,5}).
- ü 66 TEOM-FDMS PM₁₀ (dont 5 en PM_{2,5}).

454 appareils sont en station de mesure fixe.

8.2. MOYENS MIS EN OEUVRE

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

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

La chaîne d'intercomparaison est décrite dans le tableau 8.

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

Tableau 8 : Chaîne d'intercomparaison pour le contrôle de la microbalance R&P TEOM

Une procédure spécifique d'utilisation de la cale étalon pour le contrôle de l'étalonnage, de contrôle des débits de la microbalance ou de la vérification de la linéarité de l'appareil est fournie avec le matériel de mise en œuvre aux réseaux de surveillance.

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

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

Le principe général de la comparaison est le suivant :

1. Détermination de la masse m_0 de la cale étalon pour TEOM au laboratoire de l'EMD.
2. Transmission de la cale étalon à l'AASQA avec communication de la masse m_0 correspondante.
3. Utilisation par l'AASQA sur ses appareils (détermination de la constante de réglage K_0).

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

8.3. RESULTATS

Suite aux courriers de proposition de mise à disposition des cales étalon transmis aux AASQA à la fin de l'année 2007 et en cours d'année 2008, les AASQA désirant recevoir une cale étalon ou un ensemble de vérification de linéarité précisent leurs souhaits quant à la date de mise à disposition du matériel.

Le planning de mise à disposition en figure 16 représente l'ensemble des mises à disposition effectuées pour l'année 2008.

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

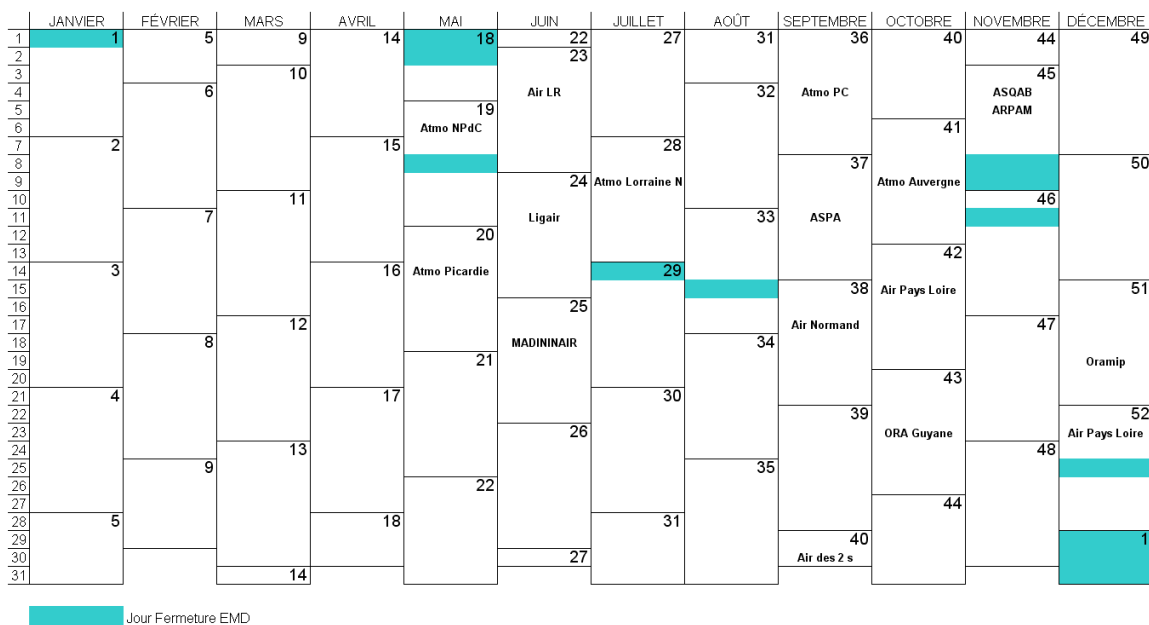


Figure 16 : Planning des mises à disposition de cales étalon pour 2008

8.3.1 Vérification du débit de prélèvement

S'agissant du contrôle des débits de la microbalance, le tableau 9 résume les résultats obtenus. La vérification du débit peut se faire de plusieurs façons mais peut présenter des difficultés techniques (mesure en tête de ligne nécessitant un accès sur toit de station parfois délicat, mesure en façade arrière de microbalance nécessitant un démontage parfois peu aisé en station à espace réduit, contrôle de chaque voie du FDMS). Pour l'année 2008, 6 AASQA ont effectivement contrôlé le débit des microbalances selon l'une des 2 procédures conseillées par le LCSQA-EMD.

Le tableau 9 et la figure 17 résument les résultats obtenus à ce jour (impliquant 6 AASQA pour un total de 61 appareils (dont 7 FDMS), soit 13,4 % du parc de microbalances actuellement en station de mesure fixe).

Tableau 9 : Résultats (au 30/12/08) des contrôles du débit principal des microbalances TEOM

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
MADININAIR	8 (dont 2 FDMS)	1,30	0,87	3,18	0,18
AIR Languedoc Roussillon	2	0,33	0,09	-0,24	-0,42
ATMO Picardie	16 (dont 1 FDMS)	1,40	1,01	3,24	-2,34
AIR NORMAND (Rouen)	11 (dont 2 FDMS)	1,72	0,68	1,98	-2,82
AIR NORMAND (Le Havre)	9 (dont 1 FDMS)	1,31	0,60	1,98	-2,22
ASPA	13 (dont 1 FDMS)	1,51	0,78	2,88	0,06
ORA Guyane	2	0,30	0,42	0,32	-0,28

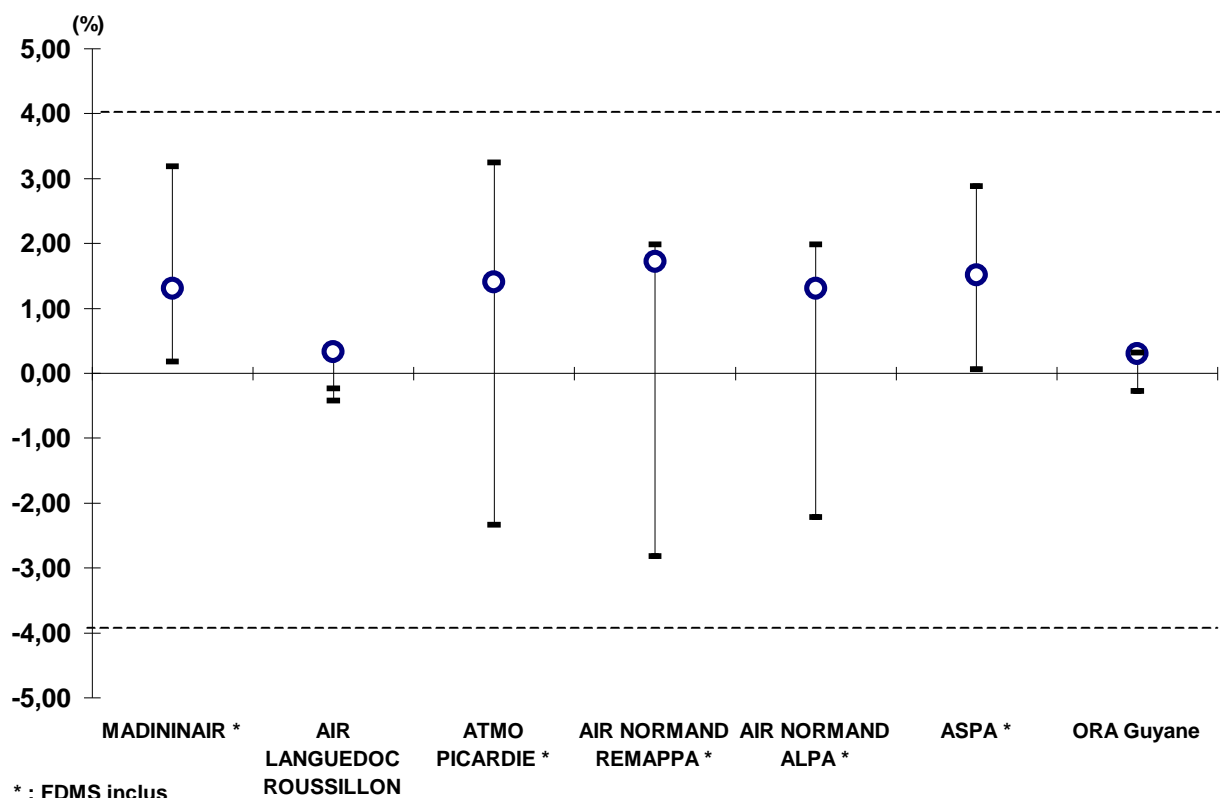


Figure 17 : Evolution de l'écart moyen et des extréma constatés en AASQA (vérification du débit de prélèvement du TEOM)

Ces résultats montrent le respect du réglage du débit sur les analyseurs contrôlés sur site, que ce soit un TEOM classique ou un FDMS. Rappelons que le débit doit être fixé à $16,67 \text{ L.min}^{-1}$ pour assurer la coupure à $10 \mu\text{m}$ par la tête de prélèvement et que le contrôle de ce paramètre n'est pas aisé selon la configuration de la station. La moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0,3 et 1,72% (soit une moyenne \pm écart-type de $1,12 \pm 0,57\%$), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est comprise entre $\pm 4\%$.

8.3.2 Vérification de la constante d'étalonnage de microbalance

Les résultats obtenus en 2008 sont satisfaisants : la moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0,58 et 1,39% (soit une moyenne \pm écart-type de $1,07 \pm 0,29\%$), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre + 2,64 et -1,46%. 62 appareils (dont 10 FDMS) de 7 AASQA ont été contrôlés (soit environ 14 % du parc de microbalances actuellement en station de mesure fixe).

Le tableau 10 et la figure 18 résument les résultats obtenus.

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
MADININAIR	8 (dont 2 FDMS)	0,58	0,41	0,89	-1,41
ATMO POITOU-CHARENTES	3 (FDMS)	1,31	0,04	-1,27	-1,37
AIR PAYS DE LA LOIRE	5	1,01	0,47	1,50	-0,19
ATMO LORRAINE NORD	9 (dont 1 FDMS)	1,39	0,82	2,64	-1,46
AIR LANGUEDOC ROUSSILLON	2	0,70	0,06	0,64	-0,76
AIR NORMAND Rouen	11 (dont 2 FDMS)	1,16	0,68	2,44	-1,15
AIR NORMAND Le Havre	9 (dont 1 FDMS)	1,18	0,66	1,92	0,04
ASPA	13 (dont 1 FDMS)	1,39	0,49	2,45	-1,36

Tableau 10 : Résultats (au 30/12/08) des mises à disposition aux AASQA de cales étalon TEOM (contrôle de la constante d'étalonnage)

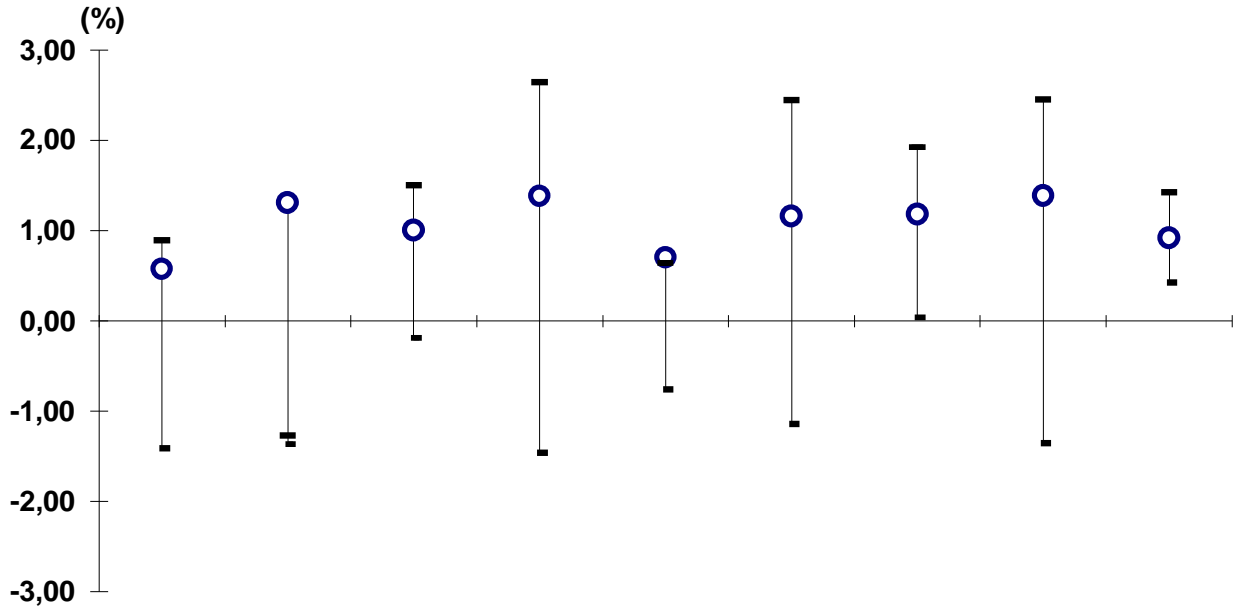


Figure 18 : Evolution de la moyenne de la valeur absolue de l'écart et des extréma constatés en AASQA (vérification de la constante d'étalonnage de microbalance)

8.3.3 Vérification de la linéarité de microbalance

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

Un calcul de régression linéaire est ensuite effectué et les paramètres de la droite de régression sont comparés à des spécifications. Ces spécifications ont été arbitrairement fixées à partir des résultats obtenus par le LCSQA-EMD lors de la mise au point en laboratoire de la procédure de vérification de la linéarité et sur la base de spécifications utilisées dans la norme EN 12341 (1999). Ces spécifications sont rappelées dans le tableau 11.

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

Tableau 11 : Spécifications sur les paramètres statistiques issus du contrôle de linéarité sur site de TEOM

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

Les résultats montrent l'excellent comportement de la microbalance, que ce soit en configuration classique qu'avec le module FDMS : le coefficient de régression R² varie de 0,9997 à 1, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression varient respectivement de 0,985 à 1,009 et de - 180 à + 10. Dans tous les cas, les spécifications sur la linéarité fixées par le LCSQA-EMD ont été respectées. 9 AASQA ont contrôlé sur site 72 appareils (dont 6 FDMS) sur ce paramètre (soit environ 16 % du parc d'analyseurs actuellement en station de mesure).

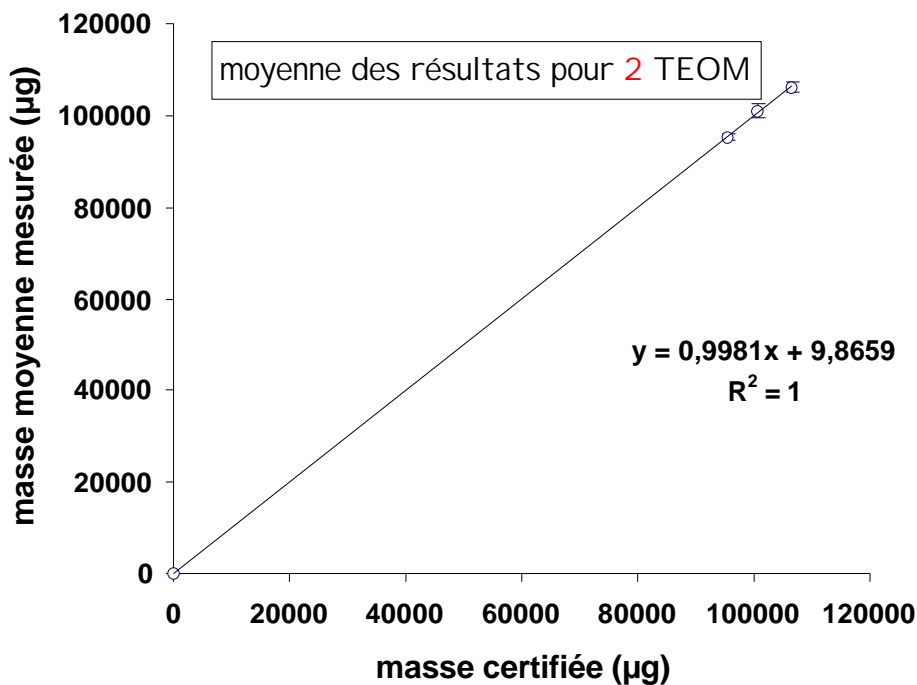


Figure 19 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ORA Guyane

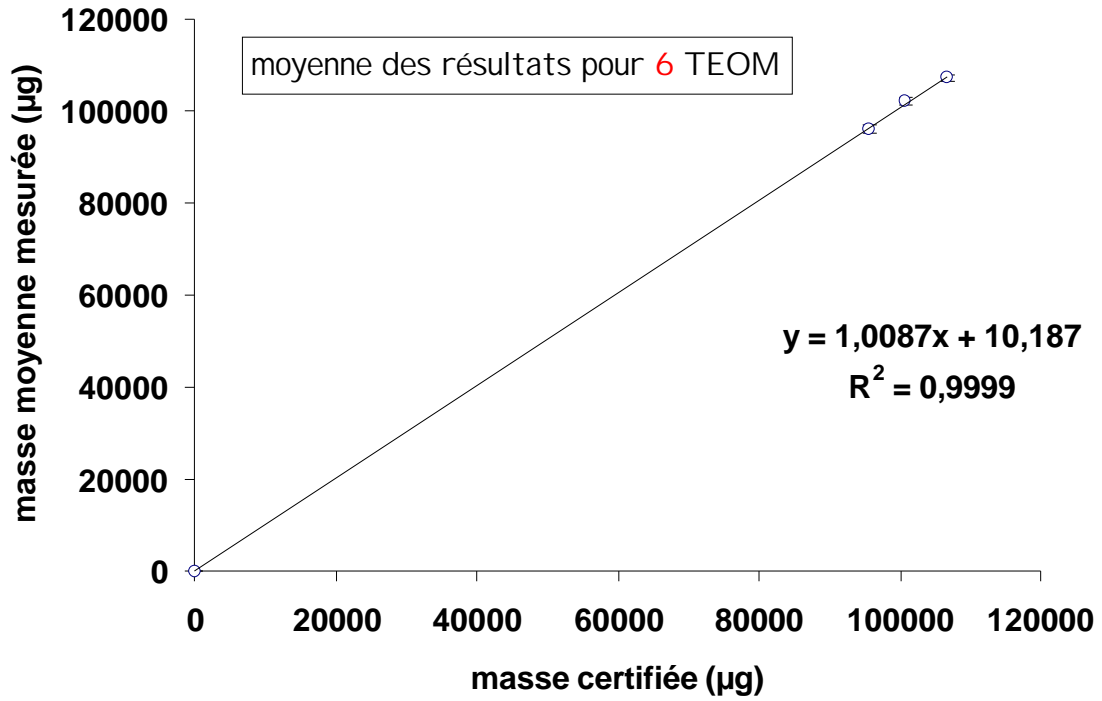


Figure 20 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA MADININAIR

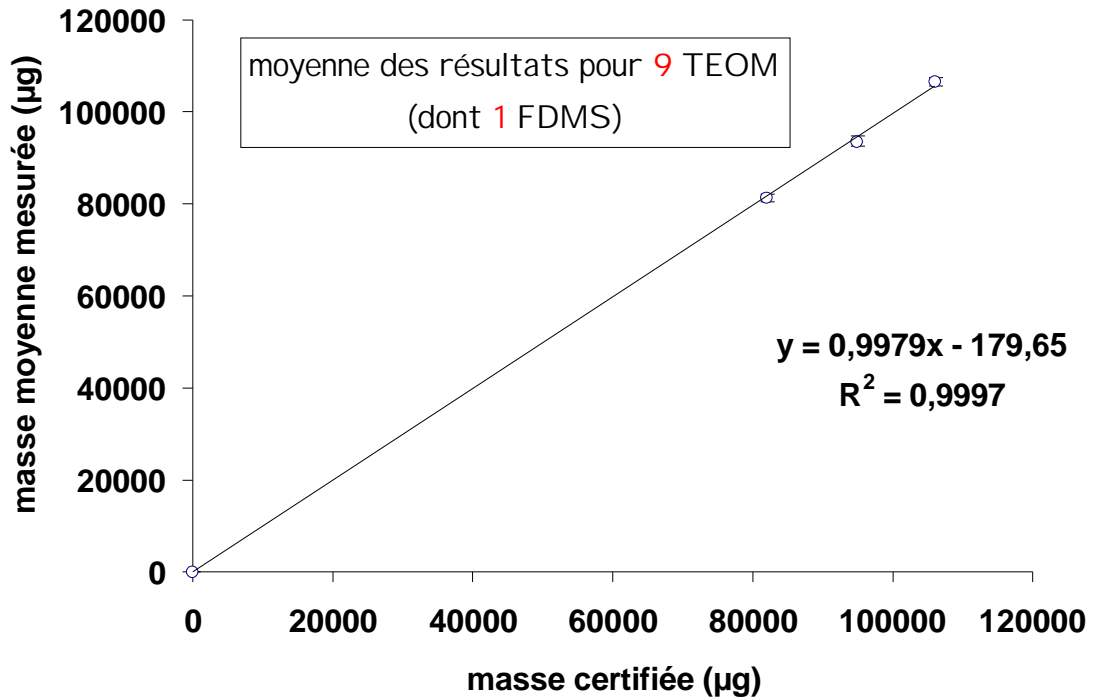


Figure 21 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ATMO Lorraine Nord

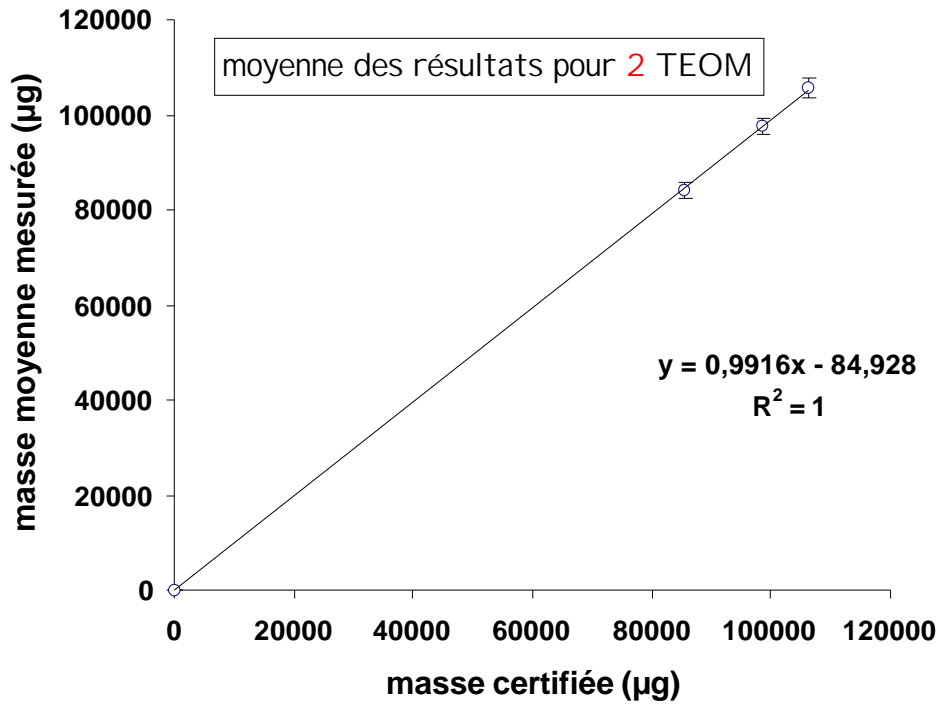


Figure 22 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Air Languedoc-Roussillon

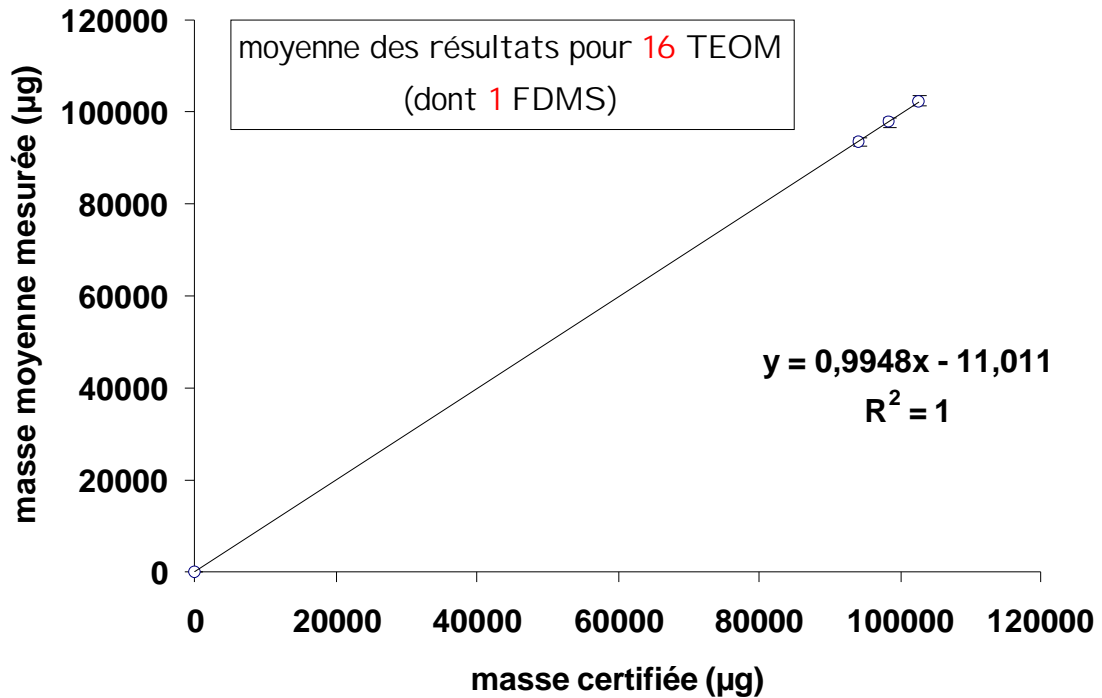


Figure 23 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Atmo Picardie

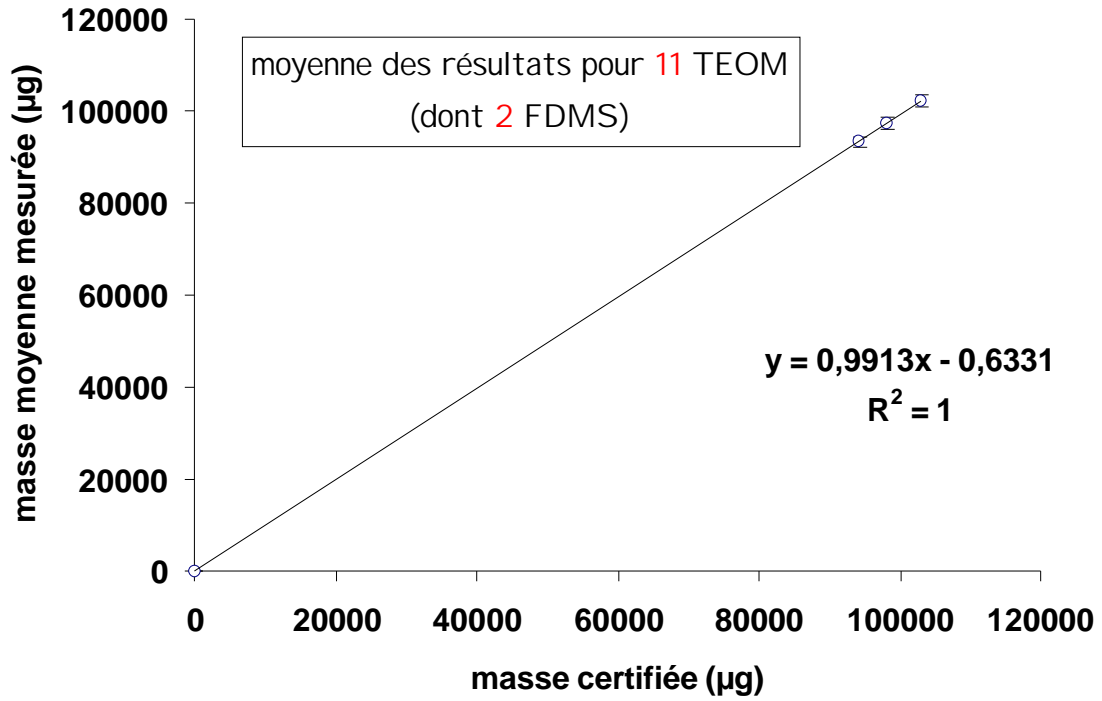


Figure 24 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Air Normand (Rouen)

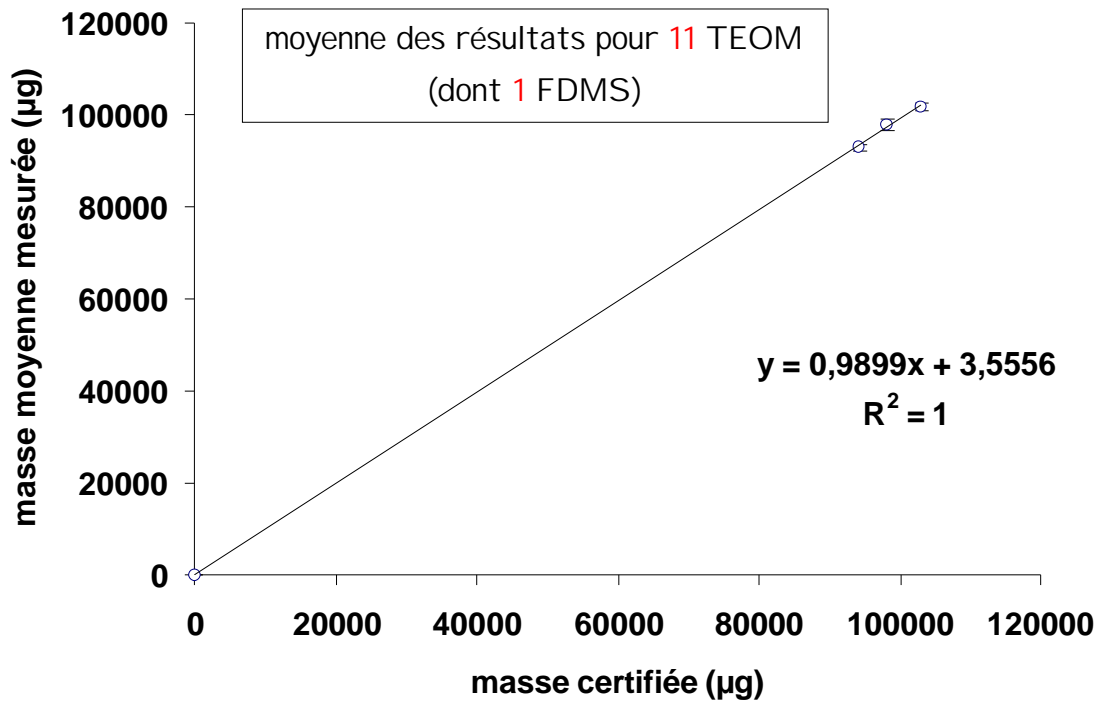


Figure 25 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Air Normand (Le Havre)

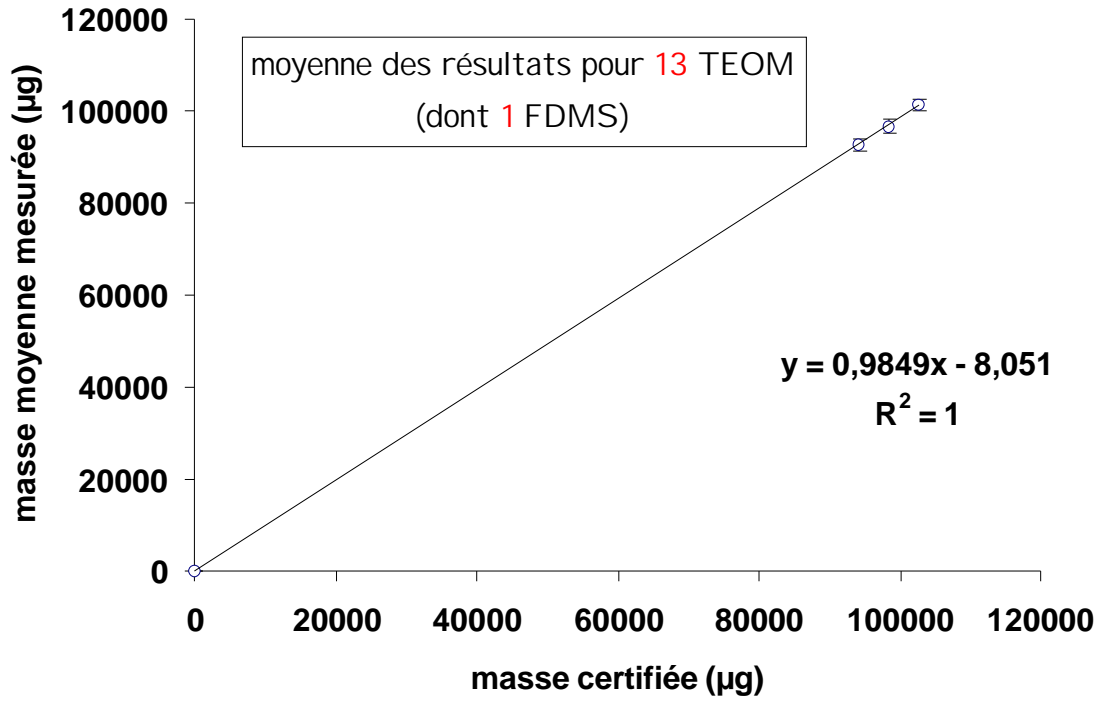


Figure 26: Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ASPA

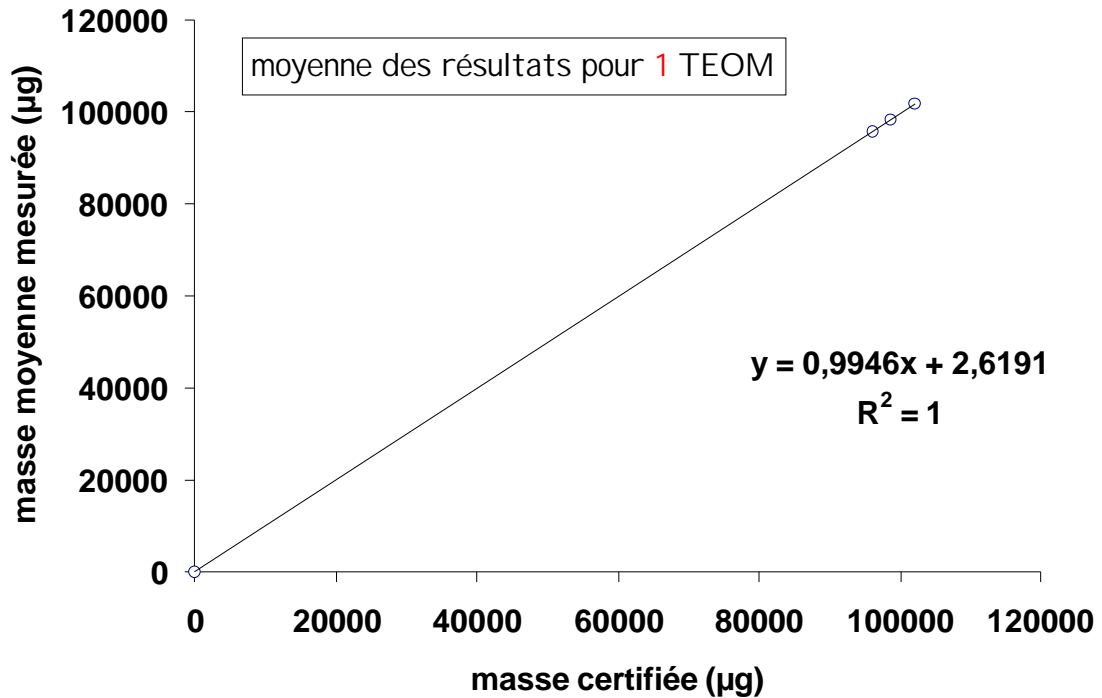


Figure 27 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ASQAB

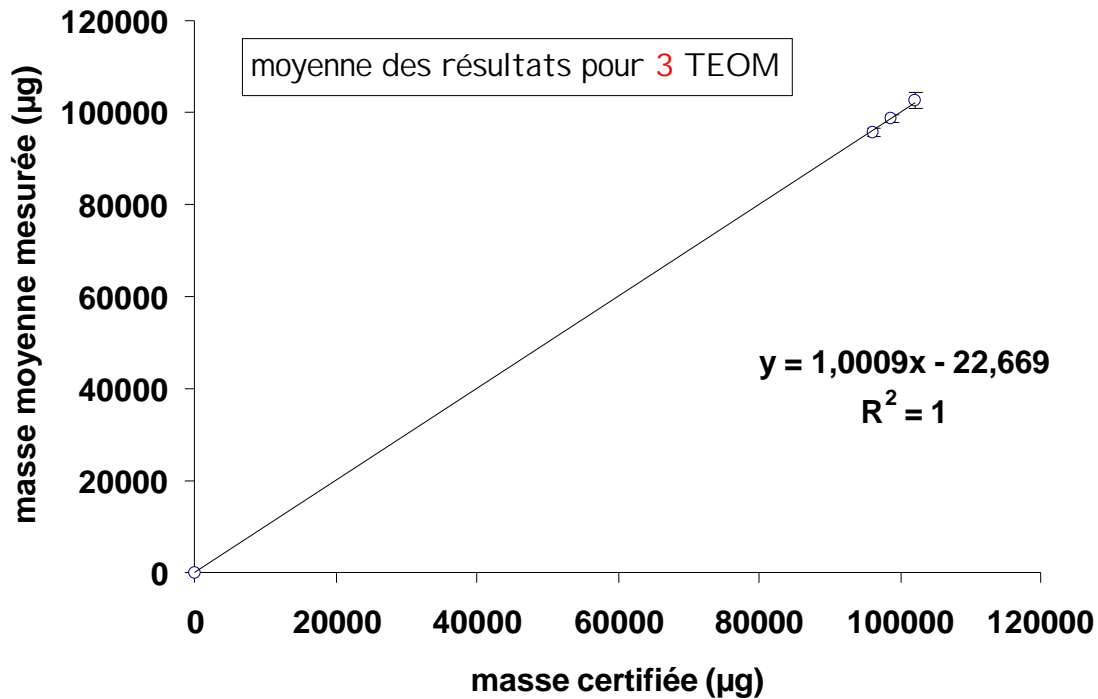


Figure 28 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ARPAM

8.4. CONCLUSION

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

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

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

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

9. ANNEXES

9.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2008

Métrologie - Assurance qualité

Programme permanent

MAINTIEN ET AMELIORATION DES CHAINES NATIONALES D'ETALONNAGE

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

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 et d'équipements d'analyse en fonctionnement dans les AASQA.

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

Dans ce but, concernant les polluants gazeux, un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été 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 :

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

S'agissant des particules, dans la mesure où il n'existe pas d'étalon primaire, une mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site a été mise en place à partir de 1999. Cette mise à disposition constitue la seule preuve de traçabilité de ces mesures non normalisées à la référence massique nationale par l'intermédiaire d'un laboratoire accrédité.

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

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

Ces chaînes d'étalonnage ont été mises en place pour CO, NO/NO_x, SO₂ et O₃, et depuis 1999, le LCSQA - LNE effectue les raccordements des étalons CO, NO/NO_x, SO₂ et O₃ des laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) tous les 3 mois selon un planning défini. De plus, depuis 2005-2006, à ces étalonnages s'ajoute le raccordement des étalons de NO₂ des niveaux 2, également avec une fréquence trimestrielle.

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

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

Pour les particules, la mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée depuis 1999 par le LCSQA - EMD. Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalons pour les microbalances à variation de fréquence permettant aux réseaux de vérifier l'étalonnage de leurs appareils et leur linéarité directement en station de mesure. Une procédure de contrôle de la conformité des débits de prélèvement accompagne également les dispositifs, permettant ainsi de vérifier le respect des consignes de prélèvement. A ce jour pour l'année 2007, 17 mises à disposition de moyens de contrôle ont été assurées.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2008

En 2008, le LCSQA propose de poursuivre :

- ü les raccordements 1→2 (de l'ordre de 180) prévus selon un planning défini entre le LNE et l'ensemble des niveaux 2 pour les composés SO₂, NO/NO_x, CO, O₃ et NO₂ (Ø action LCSQA - LNE),
- ü les raccordements (de l'ordre d'une vingtaine) des étalons de transfert de l'INERIS (Ø action LCSQA - LNE),
- ü les raccordements de tous les mélanges gazeux de BTX utilisés par les AASQA, ce qui représente environ 40 raccordements (Ø action LCSQA - LNE),
- ü les raccordements « pilotes » des étalons du réseau 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 (Ø action LCSQA - LNE),
- ü les raccordements « pilotes » des étalons du réseau de mesure Madininais (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 (Ø action LCSQA - LNE),
- ü la mise à disposition de moyens de contrôle des mesures pour les analyseurs de particules en suspension dans l'air ambiant. Outre la continuation de la mise à disposition de moyens de contrôle des mesures pour les analyseurs de particules en suspension dans l'air ambiant (microbalances TEOM, jauges radiométriques), il est proposé d'intégrer la microbalance de dernière génération TEOM-FDMS dans le circuit de mise à disposition de moyen de contrôle,

- ü En effet, en tant qu'appareil ayant démontré son équivalence, le TEOM-FDMS est maintenant de plus en plus utilisé en AASQA et nécessite donc au même titre que la microbalance TEOM classique un contrôle de conformité de ses réglages. Cependant, son fonctionnement plus complexe nécessite un protocole adapté par rapport au protocole existant (Ø action LCSQA - EMD).

Concernant les raccordements « pilotes » des réseaux de mesure des DOM, les différentes actions menées en 2007 pour définir des protocoles de raccordement pour le DOM n'ont pas permis de les finaliser, pour des raisons organisationnelles (manque de consensus pour la création d'un pôle d'étalonnage dans la zone des Antilles) et pour des raisons techniques (manque de matériels). En conséquence, le LCSQA - LNE propose de poursuivre ces actions en 2008 afin de pouvoir terminer et mettre en œuvre les protocoles de raccordement dans les DOM.

De plus, il a été constaté des dérives de la concentration des mélanges gazeux de BTX en bouteille au cours du temps. De ce fait, le LCSQA - LNE propose d'exploiter les données d'étalonnage des mélanges gazeux de BTX obtenues au cours des dernières années pour mettre en évidence d'éventuelles dérives des concentrations avant de lancer une étude plus approfondie en 2009.

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

Par conséquent, un logiciel d'automatisation des étalonnages a été développé par le LCSQA - LNE en 2007 pour les composés NO/NOx et CO, afin de limiter les sources d'erreurs lors de la récupération et du transfert des données et afin d'améliorer la qualité du rendu des données d'étalonnage.

Grâce à ce logiciel, une grande partie des essais a pu être automatisée ; puis, les résultats bruts sont automatiquement stockés dans un fichier Excel ; les données traitées sont ensuite insérées automatiquement dans les fonds de certificats d'étalonnage.

En 2008, le LCSQA - LNE propose de poursuivre l'automatisation des étalonnages en définissant un cahier des charges pour le composé SO₂.

Par ailleurs, le LCSQA - LNE propose de réaliser des raccordements « pilotes » de mélanges gazeux de COV toxiques (dichlorométhane, 1,2-dichloroéthane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène et styrène) utilisés par certaines AASQA à définir pour étalonner leurs analyseurs dans le cadre de missions d'intérêt général pour la mesure de l'air ambiant et non à usage de prestations effectuées sur le marché concurrentiel.

4. COLLABORATION

- Ø EMD, INERIS
- Ø AASQA
- Ø MEDAD, ADEME

5. DUREE DES TRAVAUX

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

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Ø Christophe Sutour (coordinateur), François Mathé (Particules)
- Ø Ana Surget, Jérôme Couette, Jean-Pierre Kosinski, Christelle Stumpf, Tatiana Macé (LCSQA-LNE)
- Ø Benoît Herbin (LCSQA-EMD)

**9.2. ANNEXE 2 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION NIVEAU 1/RESEaux DE MESURE DES DOM
DU 16 OCTOBRE 2008**



**COMPTE-RENDU DE LA REUNION DU 16/10/2008
AVEC LES AASQA DES DOM**

Participants :

B. Sieja, E. Duriez (ORA-La Réunion)
C. Rippon, J.M. Merlo (GWADAIR)
R. Pansa (Observatoire Régional de l'Air de Guyane)
S. Gandar, O. Noteuil, C. Boullanger (MADININAIR)
C. Sutour, T. Macé (LNE)

Date :

Mercredi 16 octobre 2008

Destinataires :

B. Sieja, E. Duriez (ORA-La Réunion)
C. Rippon, J.M. Merlo (GWADAIR)
K. Panechou-Pulcherie, R. Pansa (Observatoire Régional de l'Air de Guyane)
S. Gandar, O. Noteuil, C. Boullanger (MADININAIR)
J. Couette, A. Surget, T. Venault, J. Grenouillé, C. Sutour, T. Macé,
S. Vaslin-Reimann (LNE)
E. Chappaz, M. Rico (MEEDDAT)
R. Stroebel, C. Phillips (ADEME)
E. Chambon (LCSQA)

Rédacteur :

T. Macé

Objectif de la réunion :

L'objectif de la réunion est :

- ü de faire le point sur les raccordements "pilotes" des DOM,
- ü de proposer une structure pour les chaînes d'étalonnage à mettre en œuvre dans les DOM, en s'appuyant sur les retours d'expérience des chaînes d'étalonnage en métropole et des raccordements "pilotes" des DOM.

Ordre du jour :

La réunion est structurée de la façon suivante :

- ü Rappel de l'organisation des chaînes d'étalonnage en métropole (LNE)
- ü Point sur les raccordements dans les DOM (LNE)
- ü Point sur les résultats d'intercomparaison (LNE)
- ü Point sur les aspects pratiques de la chaîne "pilote" de MADININAIR et sur l'organisation du niveau 2 dans les Caraïbes (MADININAIR)
- ü Point sur les aspects pratiques de la chaîne "pilote" de ORA-La Réunion (ORA-La Réunion)
- ü Discussion et conclusions

Compte-rendu :

q Présentation du LNE

Le LNE a tout d'abord présenté l'organisation des chaînes d'étalonnage en métropole.

Il est rappelé qu'en métropole, les chaînes nationales d'étalonnage sont constituées de 3 niveaux : le LCSQA-LNE en tant que Niveau 1, des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7) en tant que Niveau 2 et les stations de mesures en tant que Niveau 3.

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

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

Puis, le LNE a fait un point sur les raccordements "pilotes" actuellement effectués pour MADININAIR et pour ORA-La Réunion.

Les étalons mis en œuvre par le réseau de mesure ORA-La Réunion pour régler leurs analyseurs de station sont des mélanges gazeux basse concentration de NO, de SO₂ et de CO en bouteille directement étalonnés par le LNE une fois par an.

Par contre, les mesures d'ozone effectuées par les analyseurs ne sont pas raccordées à l'étalon de référence du LNE.

Quant au réseau de mesure MADININAIR, le raccordement des analyseurs en station est effectué par le biais 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 (Air Liquide).

Ces 2 systèmes sont étalonnés en alternance tous les 6 mois par le LNE (4 points par gaz à chaque raccordement).

De plus, le générateur d'ozone (49CPS – TEI) qui est utilisé pour régler les analyseurs d'ozone en station est raccordé tous les ans par le LNE.

Enfin, il a été fait une synthèse des résultats des exercices d'intercomparaison (Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage) réalisés dans les DOM.

Pratiquement, le LNE fait circuler des mélanges gazeux de SO₂ (100 nmol/mol), de NO (200 nmol/mol) et de CO (9 µmol/mol) de concentration inconnue dans les AASQA.

Le mode opératoire est le suivant :

- ü Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux par le LNE (étalonnage aller) ;
- ü Dans les AASQA : Détermination de la concentration du mélange gazeux par l'AASQA avant et après réglage de l'analyseur de station avec un étalon de transfert ;
- ü Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux par le LNE (étalonnage retour).

Les concentrations déterminées par les AASQA sont ensuite comparées aux concentrations déterminées par le LNE.

Globalement, les résultats montrent :

- ü une nette amélioration des résultats pour GWADAIR et pour ORA-La Réunion entre les deux intercomparaisons déjà réalisées,
- ü des résultats légèrement moins bons entre les deux intercomparaisons déjà réalisées par MADININAIR qui indique que le réglage des analyseurs lors de la comparaison a été effectué avec des mélanges gazeux étalonnés 9 mois auparavant, ce qui peut expliquer les écarts observés, vu que la concentration des mélanges gazeux est susceptible d'avoir évoluée au cours de ces 9 mois, ce qui conforte la nécessité de la mise en place des raccordements des étalons des DOM aux étalons de référence du LNE,
- ü des résultats qui ne sont pas exploitables pour l'Observatoire Régional de l'Air de Guyane qui n'a pas appliqué le protocole indiqué par le LNE.

La présentation du LNE est fournie en annexe 1.

q Présentation de MADININAIR

La présentation faite par MADININAIR est donnée en annexe 2.

Les diluteurs de MADININAIR sont raccordés tous les ans en débit et en concentration par le LNE. De plus, MADININAIR indique que les diluteurs SONIMIX sont renvoyés tous les 2 ans chez le fabricant LNI pour une maintenance générale.

Deux variantes de chaînes d'étalonnage sont présentées par MADININAIR, la différence reposant sur les raccordements 2 vers 3 pour l'ozone.

Après discussion, il est décidé de retenir la solution II pour la chaîne d'étalonnage dans la zone des Caraïbes : celle-ci est représentée sur le schéma ci-après.

GWADAIR dispose actuellement de 5 couples "Diluteur + Bouteille haute concentration de SO₂ et NO" placés dans chacune de leurs 5 stations de mesure à la Guadeloupe.

Il est décidé que 3 de ces 5 couples seraient utilisés pour les raccordements, les 2 autres restant en réserve.

Chaque année, 2 de ces 3 couples seront étalonnés par MADININAIR, tandis que le troisième sera envoyé chez le fabricant LNI pour une maintenance générale. Ce couple servira d'étalon de réserve et permettra de pallier aux éventuels retards de maintenance de la société LNI.

De plus, il est convenu que les analyseurs seront contrôlés périodiquement avec des mélanges gazeux basse concentration (les 2 bouteilles haute concentration actuellement en la possession de GWAD'AIR seront utilisées dans ce but) soit placés à demeure dans les stations de mesure, soit ramenés du poste central : GWADAIR étudie les 2 possibilités. Le générateur d'ozone sera vérifié une fois par an à Madinair.

L'Observatoire Régional de l'Air de Guyane dispose également d'un couple "Diluteur + Bouteille haute concentration de CO, NO et SO₂" qui sera raccordé par MADININAIR (Convention de prêt d'un couple à GWADAIR prévu par l'ORA de Guyane).

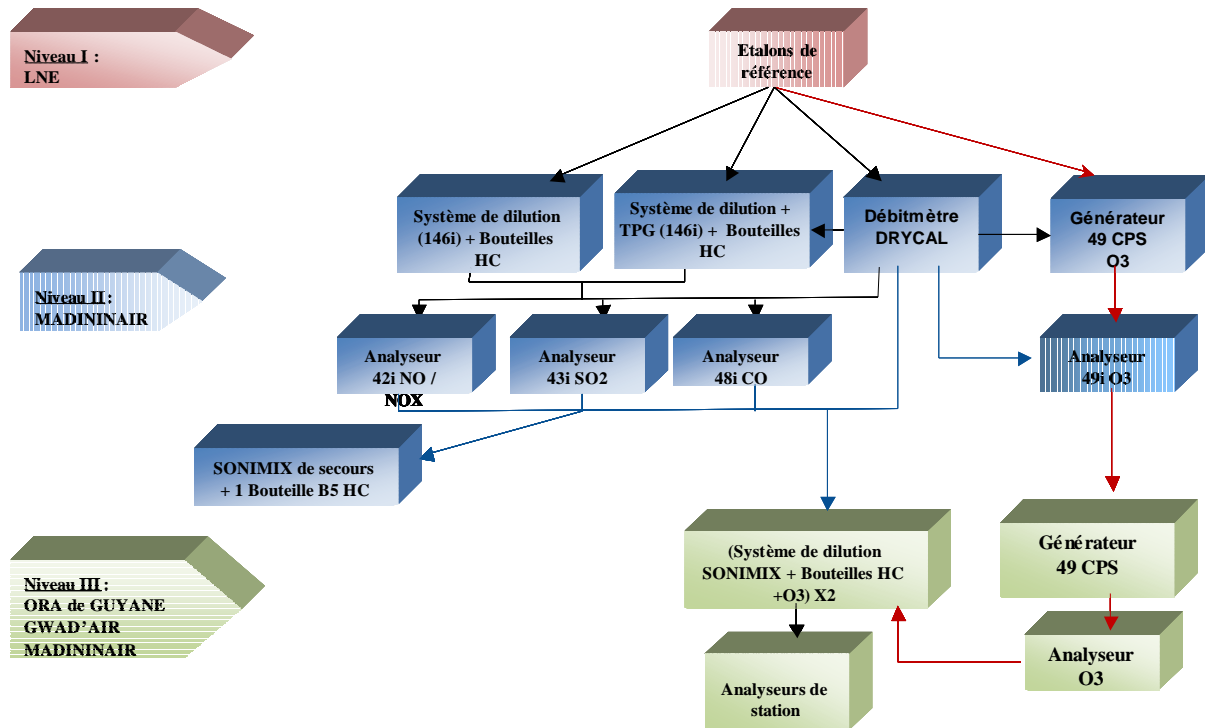


Figure n°1 : Structure retenue pour la chaîne d'étalonnage dans la zone des Caraïbes

Il est estimé le temps nécessaire pour l'étalonnage des systèmes de dilution de GWADAIR et de l'Observatoire Régional de l'Air de Guyane par MADININAIR.

Dans le cas de GWADAIR, seuls le NO et le SO₂ sont mesurés.

Si 4 points d'étalonnage sont effectués pour chaque gaz et pour les 2 couples "Diluteur + Bouteille haute concentration de SO₂ et NO" comme décidé ci-dessus, MADININAIR estime à 4 semaines, l'étalonnage des 2 couples chaque année.

Dans le cas de l'Observatoire Régional de l'Air de Guyane, des mesures de NO, SO₂ et CO sont effectuées.

Si comme précédemment, 4 points d'étalonnage sont effectués pour chaque gaz et pour les 2 couples "Diluteur + Bouteille haute concentration de SO₂, CO et NO" comme décidé ci-dessus, MADININAIR estime à 6 semaines, l'étalonnage des 2 couples chaque année.

De plus, 2 jours d'étalonnage sont estimés pour chaque générateur d'ozone.

q Présentation d'ORA-La Réunion

La présentation faite par ORA-La Réunion est fournie en annexe 3.

La structure de la chaîne d'étalonnage retenue pour ORA-La Réunion est représentée sur la figure ci-après.

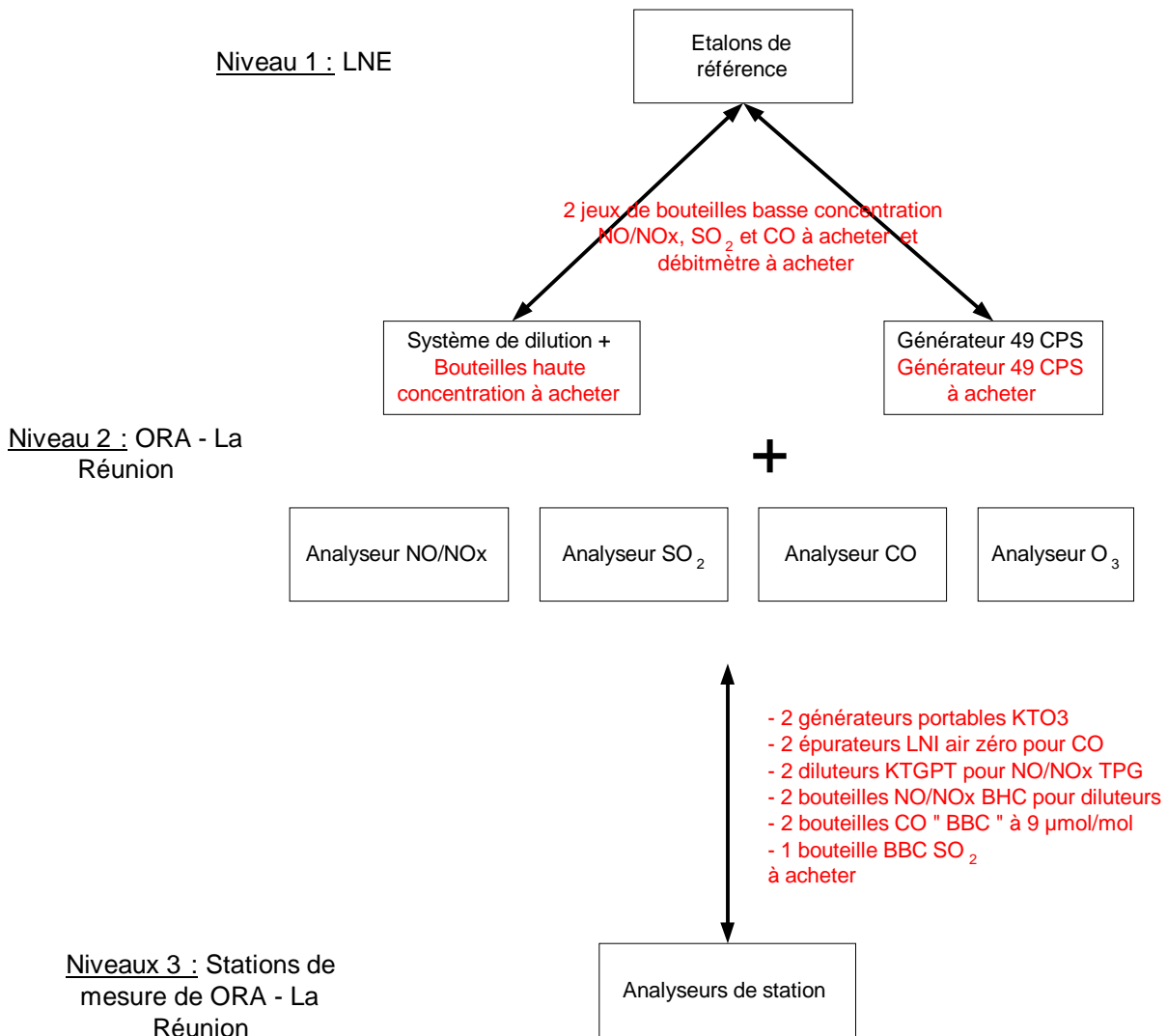


Figure n°2 : Structure retenue pour la chaîne d'étalonnage à l'île de la Réunion

L'expérience montre que les concentrations des mélanges gazeux basse concentration en bouteille sont susceptibles d'évoluer au cours du temps. Par conséquent, la fréquence actuelle d'étalonnage de 1 an ne semble pas suffisante.

Il est donc décidé que les mélanges gazeux basse concentration seront étalonnés tous les 3 mois par le LNE comme pour les chaînes d'étalonnage mises en place en métropole : 2 jeux de bouteilles de CO, SO₂, NO et air zéro circuleront en alternance.

De plus, le générateur d'ozone d'ORA-La Réunion sera étalonné tous les ans par le LNE.

ORA-La Réunion indique qu'ils ont été contactés pour effectuer le raccordement de stations de mesure appartenant :

- ü Au réseau de mesure de la Nouvelle Calédonie (SCALAIR),
- ü A l'Université de l'île de la Réunion,
- ü A l'île Maurice.

Ces raccordements permettraient à terme de mettre en place une véritable chaîne d'étalonnage dans l'Océan Indien.

q Problème posé par le transport des bouteilles de gaz

MADININAIR s'adresse au représentant d'Air Liquide à La Martinique pour envoyer les bouteilles au LNE.

Cette prestation d'un montant de 5500€ comprend :

- ü l'aller/retour de 2 mélanges gazeux en bouteille de la Martinique au LNE
- ü le remplissage des bouteilles lorsqu'elles sont vides (500€).

ORA-La Réunion s'adresse au service logistique du LNE (Société Legendre) et paye la somme de 800€ pour l'aller/retour de l'île de la Réunion au LNE de 4 bouteilles de gaz. Un écart économique très significatif est donc noté entre ces 2 modes de transport.

B. Frilet de la Société Legendre a été invité lors de la présente réunion pour évoquer le problème du transport des bouteilles. Après discussion, B. Frilet indique qu'il peut prendre en charge l'expédition des bouteilles de gaz entre le LNE et MADININAIR, ce qui permettrait de diminuer considérablement les coûts de transport payés par MADININAIR. Il est donc convenu que S. Gandar reprendrait contact avec B. Frilet pour organiser concrètement les futurs transports de bouteilles entre le LNE et la Martinique.

Concernant le remplissage des bouteilles, le LNE propose de commander des mélanges gazeux haute concentration contenant SO₂, CO et NO en B50 et de transférer le mélange gazeux dans des bouteilles de gaz B20, pour s'affranchir du remplissage des gaz par Air Liquide.

Tous les réseaux DOM sont intéressés par l'achat de bouteilles par le LNE. Les réseaux rembourseront les frais d'achat. Ainsi le transfert des bouteilles se ferait en « exportation temporaire » ce qui diminuerait considérablement les frais de douane.

Le LNE étudiera la faisabilité de cette opération en termes d'achat de bouteilles B50...

q Points divers

Les points divers abordés au cours de la présente réunion sont résumés ci-après :

- ü Dans l'attente de la mise en place de la chaîne d'étalonnage, GWADAIR demande s'il est possible que le LNE étalonne son générateur d'ozone.
Le LNE répond par l'affirmative : GWADAIR enverra donc son générateur d'ozone dans les prochains jours au LNE.
- ü ORA de Guyane est en attente d'informations sur les possibilités de contrôle de son diluteur et de son générateur d'ozone par MADININAIR.
- ü ORA-La Réunion souhaite que lui soit envoyé le deuxième lot de bouteilles après réception des manodétendeurs expédiés par ORA : les mélanges gazeux seront étalonnés par le LNE puis envoyés à ORA-La Réunion.
- ü Le LNE informe les participants que le LCSQA a proposé dans le cadre de son programme 2009 d'organiser une visite technique approfondie de représentants des AASQA des DOM en métropole, pour répondre à leurs principales préoccupations opérationnelles. Un programme précis sera mis au point en accord avec chacun, à partir d'un bilan des sujets d'intérêt et des difficultés spécifiquement rencontrées auxquelles le LCSQA peut répondre, sur l'ensemble de la chaîne de mesure.


Conclusion :

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

ANNEXE 1 : Présentation du LNE

16 10 08

**Traçabilité des mesures
de qualité de l'air dans les DOM**


 LNE

Programme de la journée

16 10 08

9h30-15h30 : Programme de la journée

- Rappel de l'organisation des chaînes d'étalonnage en métropole
- Point sur les raccordements dans les DOM
- Aspects pratiques de la chaîne "pilote" de MADININAIR, organisation du niveau 2 dans les Caraïbes
- Aspects pratiques de la chaîne "pilote" de ORA - La Réunion
- Discussion et conclusions
- Visite des laboratoires

 LNE 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM

16 10 08

**Organisation
des chaînes d'étalonnage
en métropole**

 LNE 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 3

Chaînes d'étalonnage en métropole (1)

Mesures de Qualité de l'Air AASQA

LNE 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 4

Chaînes d'étalonnage en métropole (2)

Justesse des mesures ?

Mesures de Qualité de l'Air AASQA

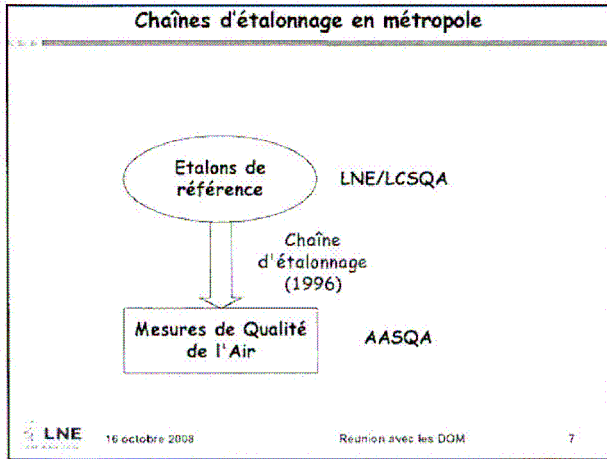
LNE 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 5

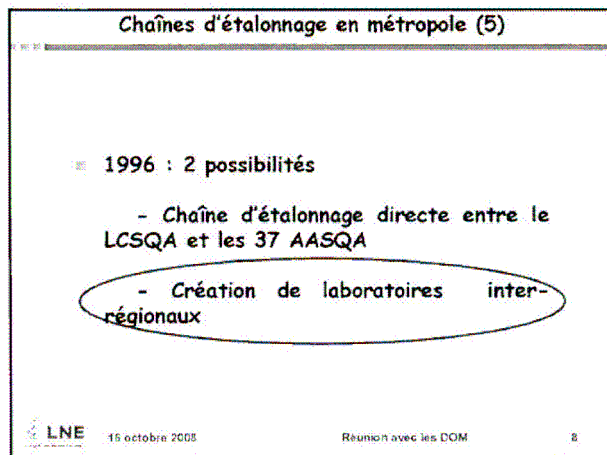
Chaînes d'étalonnage en métropole (3)

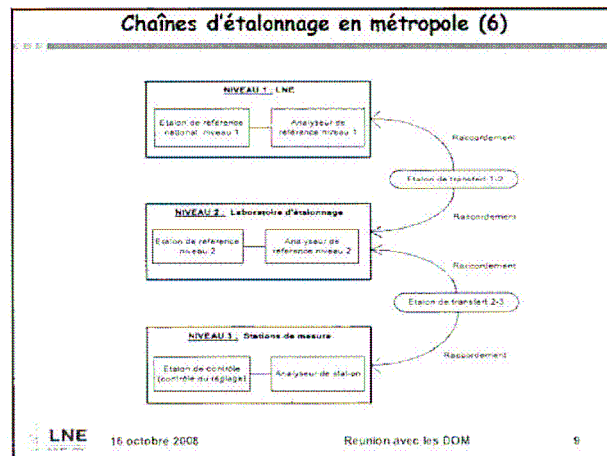
Etalons de référence LNE/LCSQA

Mesures de Qualité de l'Air AASQA

LNE 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 6

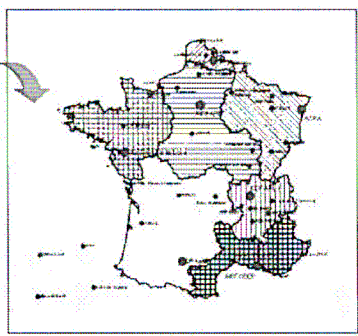






Chaînes d'étalonnage en métropole (7)

■ Tout le territoire est couvert : 7 zones géographiques

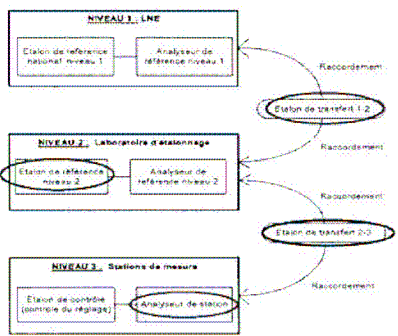


LNE 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 10

Chaînes d'étalonnage en métropole (8)

■ Etalonnages tous les 3 mois

■ Pour SO_2 , NO/NO_x , CO , O_3 et BTX



LNE 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 11


Chaînes d'étalonnage « pilotes » dans les DOM

LNE 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 12

Chaînes « pilotes » dans les DOM (1)

■ **ORA :**


- ✓ Raccordement de bouteilles basse concentration de NO, SO₂, CO et air zéro (Air Liquide)
- ✓ Etalonnage 1 fois par an
- ✓ Pas de raccordement en ozone
- ✓ Mise en place des raccordements en 2003

 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 13

Chaînes « pilotes » dans les DOM (2)


■ **MADININAIR :**

- ✓ Raccordement de 2 systèmes portables composés chacun :
 - D'un diluteur de gaz portable LNI modèle 3012,
 - De deux bouteilles de gaz haute concentration contenant du NO, du CO et du SO₂ (Air Liquide)
- ✓ Etalonnage tous les 6 mois des 2 systèmes en alternance (avant et après remplissage)
- ✓ Etalonnage tous les ans d'un générateur d'ozone (49CPS - TEI)
- ✓ Mise en place des raccordements en 2005

 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 14

**Résultats des exercices
d'intercomparaison**

**(Contrôle qualité de la chaîne
d'étalonnage)**


 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 15

Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage (1)

■ **Fonctionnement des chaînes pilotes ⇒ Participation aux exercices d'intercomparaison**

■ **SO₂ :**


- ✓ **ORA - La Réunion :**
 - **Avant 2007 :** Avant réglage : 10 à 16 %
Après réglage : 7 à 10 %
 - **2007 :** Avant réglage : 1 à 6 %
Après réglage : 1 %
- ✓ **Madininair :**
 - **Avant 2007 :** Avant réglage : 6 à 15 %
Après réglage : 1 à 2 %
 - **2007 :** Avant réglage : 2 à 5 %
Après réglage : 6 à 9 %

 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 16

Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage (2)

■ **SO₂ (suite) :**


- ✓ **Gwadair :**
 - **Avant 2007 :** Avant réglage : 15 à 20 %
Après réglage : 25 à 48 %
 - **2008 :** Avant réglage : 9 à 12 %
Après réglage : 1 à 4 %
- ✓ **ORA - Guyane :**
 - **2007 :** Avant réglage : 5 à 180 %
Après réglage : 100 %

 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 17

Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage (3)

■ **NO/NO_x :**


- ✓ **ORA - La Réunion :**
 - **Avant 2007 :** Avant réglage : 15 à 20 %
Après réglage : 16 à 19 %
 - **2007 :** Avant réglage : 5 à 14 %
Après réglage : 1 à 2 %
- ✓ **Madininair :**
 - **Avant 2007 :** Avant réglage : 1 à 5 %
Après réglage : 2 %
 - **2007 :** Avant réglage : 0 à 9 %
Après réglage : 0 à 3 %

 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 18

Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage (4)

☐ **NO/NOx (suite) :**


- ✓ **Gwadaïr :**
 - Avant 2007 : Avant réglage : 2 à 3 %
Après réglage : 40 %
 - 2008 : Avant réglage : 2 à 16 %
Après réglage : 3 à 11 %
- ✓ **ORA - Guyane :**
 - 2007 : Avant réglage : 18 à 160 %
Après réglage : 97 à 161 %

 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 19

Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage (5)

☐ **CO :**


- ✓ **ORA - La Réunion :**
 - Avant 2007 : Avant réglage : 6 à 18 %
Après réglage : 1 %
 - 2007 : Avant réglage : 0 à 3 %
Après réglage : 1 à 3 %
- ✓ **Madininaïr :**
 - Avant 2007 : Avant réglage : 4 %
Après réglage : 0 %
 - 2007 : Avant réglage : 2 %
Après réglage : 5 %
- ✓ **ORA - Guyane :**
 - 2007 : Avant réglage : 24 %
Après réglage : 96 %

 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 20

Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage (6)

☐ **Conclusions des exercices d'intercomparaison**

- ✓ Résultats très dispersés et parfois très éloignés de la valeur de référence
- ✓ Utilité de mettre en place des raccordements dans les DOM


 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 21

**Formalisation
des raccordements**

 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 22


Formalisation des raccordements (1)

- 2 choix proposés lors de la réunion du 2 février 2007
 - ✓ Raccordement direct des 4 réseaux dans les DOM
 - ✓ Mise en place de niveaux 2 pour les DOM
 - Niveau 2 : ORA La Réunion
 - Niveaux 3 : Stations de mesure d'ORA La Réunion
 - Niveau 2 : Madininair
 - Niveaux 3 : Stations de mesure de Madininair
 - Niveaux 3 : Stations de mesure d'ORA Guyane
 - Niveaux 3 : Stations de mesure de Gwadaïr

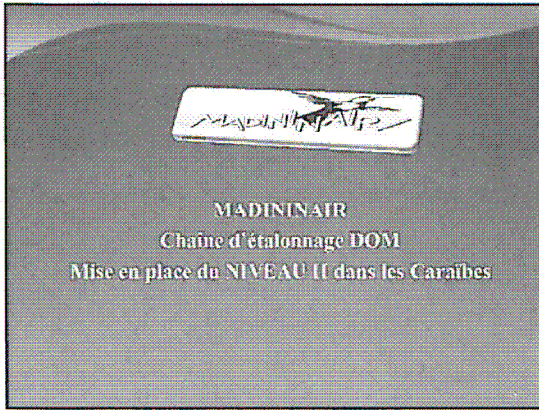
 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 23

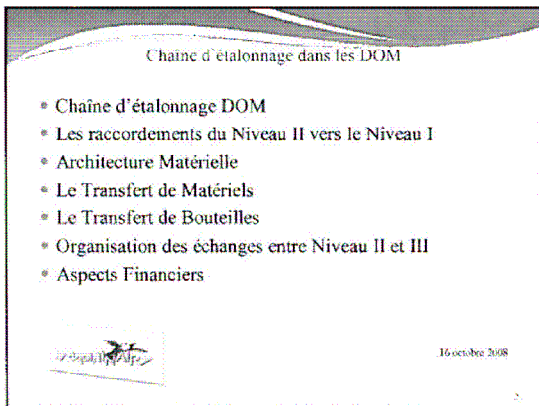
Formalisation des raccordements (2)

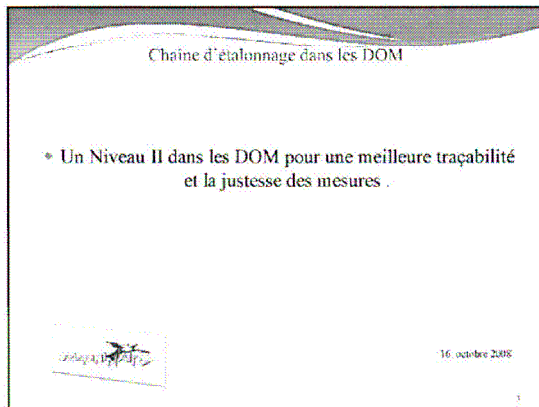
- Evolution en termes de :
 - ✓ Matériel
 - Système de dilution / Bouteilles basse concentrations
 - ⇒ Avantage du système de dilution : bouteilles haute concentration plus stables dans le temps, possibilité de faire du multi-points pour vérifier les performances des analyseurs
 - Générateur d'ozone (49CPS-TEI) ?
 - Autres matériels à acheter (Niveaux 2 et 3) ?
 - ✓ Fréquence des étalonnages
 - ✓ Procédures techniques à mettre en oeuvre
 - ✓ Personnel (Niveaux 2)

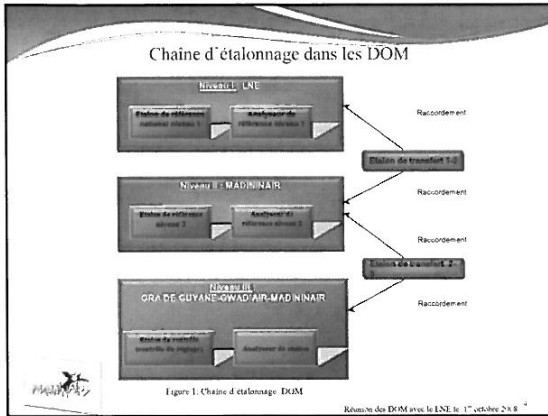
 16 octobre 2008 Réunion avec les DOM 24

ANNEXE 2 : Présentation de MADININAIR









Chaîne d'étalonnage dans les DOM

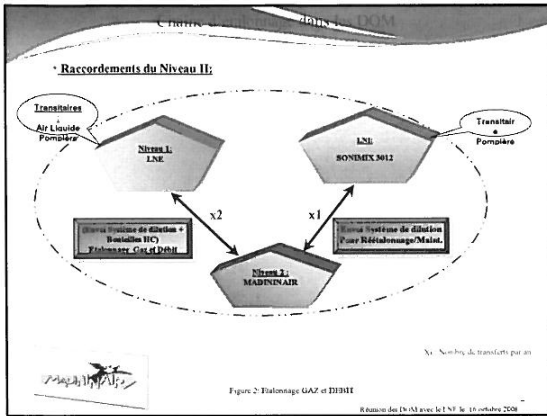
- La chaîne mise en place a nécessité certaines recommandations:
 - Mise en place d'une chaîne pilote pour la validation du futur Niveau II
 - Choix d'une architecture matérielle pour assurer les services du Niveau II
 - Étude du domaine du Génie civil pour l'implantation physique du laboratoire Niveau II.
 - Gestion des transferts de matériels.
 - Gestion administrative du Niveau II.

16 octobre 2008

Chaîne d'étalonnage dans les DOM

- **Raccordements du niveau II :**
 - Raccordement de MADININAIR au LNE pour un étalonnage en débit et en gaz.
 - Raccordement de MADININAIR au LNI pour une maintenance globale et des tests analytiques certifiés sur le diluteur.

16 octobre 2008

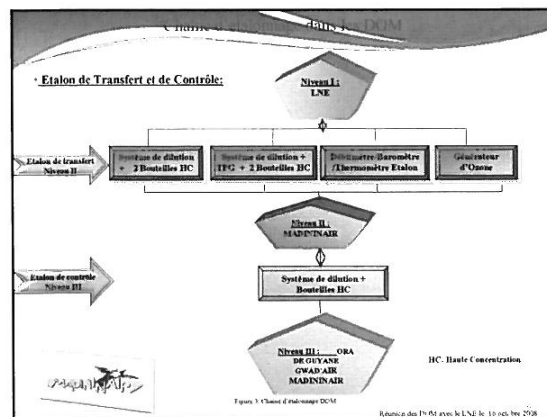


Chaîne d'étalonnage dans les DOM

Architecture matérielle

- Un choix évolutif des appareils de référence du Niveau II.
- Un choix évolutif des Etalons de transferts et de contrôles des Niveaux II et III
- Deux solutions possibles pour le raccordement des niveaux III.
- Ces solutions dépendent :
 - Des appareils déjà acquis par les niveaux III
 - De leur choix respectif.

16 octobre 2008




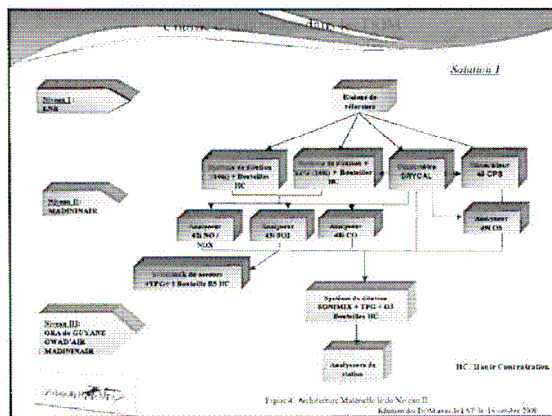
Chaîne d'étalonnage dans les DOM

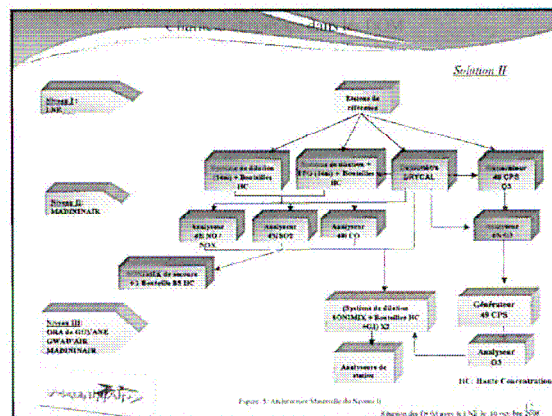
Architecture matérielle

- Les deux solutions possibles pour le raccordement des niveaux III,

16 octobre 2008





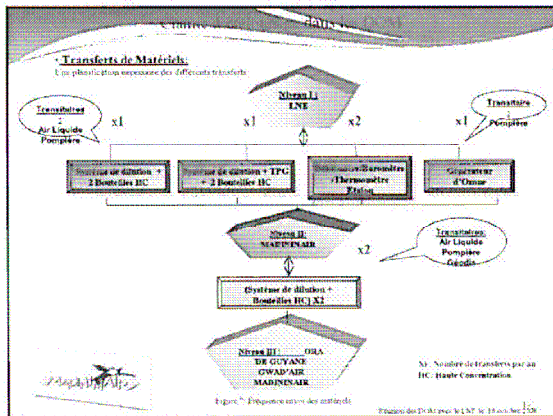


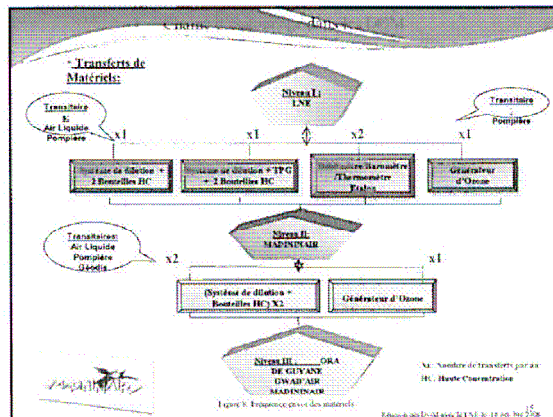
Chaîne d'étalonnage dans les DOM

Transferts de Matériels:

- Une gestion et une planification nécessaires des différents transferts.
- Une Coordination assurée aux différentes étapes du processus « Chaîne d'étalonnage ».
- Une fréquence de transferts assurant une gestion des coûts et une qualité métrologique acceptable.

16 octobre 2018






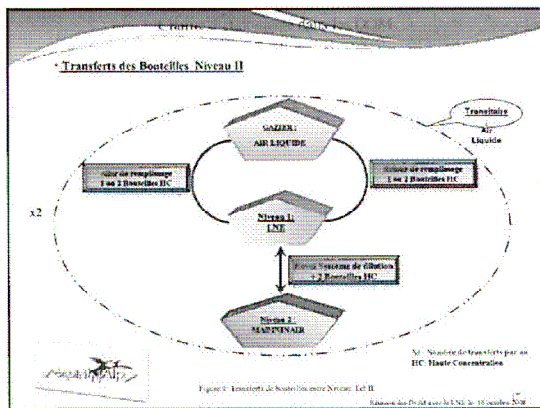
Chaîne d'étalonnage dans les DOM

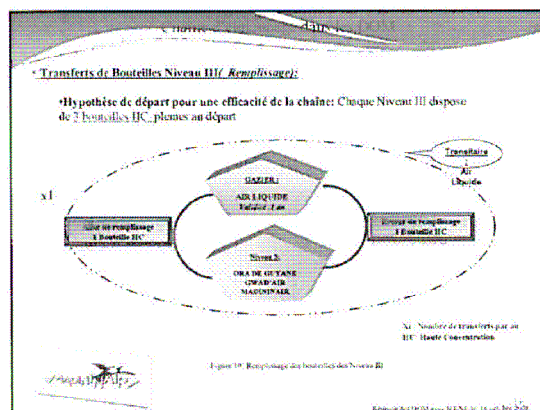
• Transfert des bouteilles:

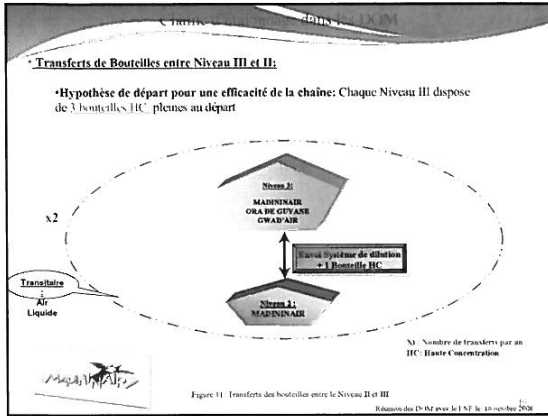
- Deux types de transferts sont à distinguer:
 - Transfert de bouteilles entre les Niveaux pour leurs raccordements respectifs.
 - Transfert de bouteilles pour le remplissage.

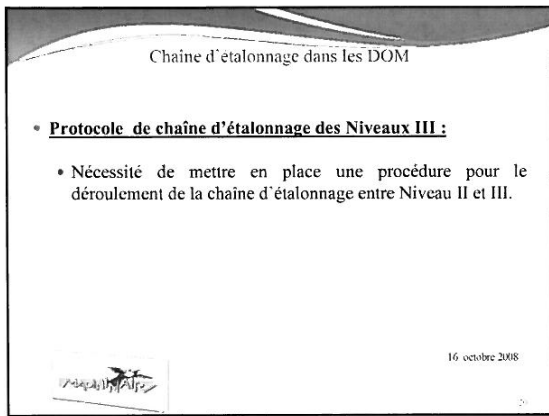
16 octobre 2008

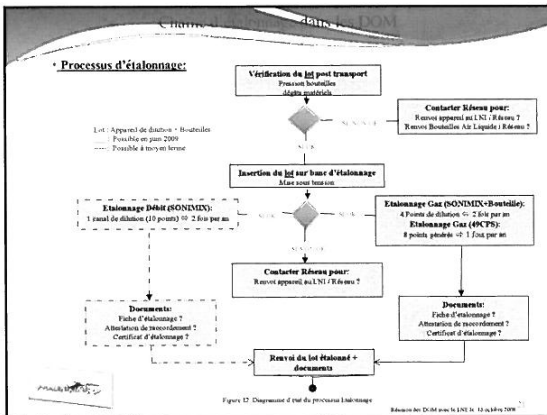












Estimation des Coûts entre le LNE et NIVEAU II:

Travaux Mét. estimés	n° travaux de budgetage	Unité	1 Prix par un	2 Prix par m	Sous- Total 1 (€)	Sous- Total 2 (€)
Travaux de BORNAGE en LNE	ACTIV. ACTIV.	11 m ² 70	Nm	0m	2322	2322
(1) Travaux de 2 Bornages 8.7 m LNE	ACTIV. ACTIV.	2.2	1012	0m	2228	
(2) Travaux de 2 Bornages 8.7 m LNE	ACTIV. ACTIV.	1.2	607	Nm	0m	1700
Travaux de 4 Bornages en LNE	ACTIV. ACTIV.	0	4000	Nm	0m	
Travaux de 4 Bornages en LNE	ACTIV. ACTIV.	1.28	0m	10m	1215	1215
TOTAL (€)					1574	1574

Tableau 1. Estimation des coûts de Niveau II

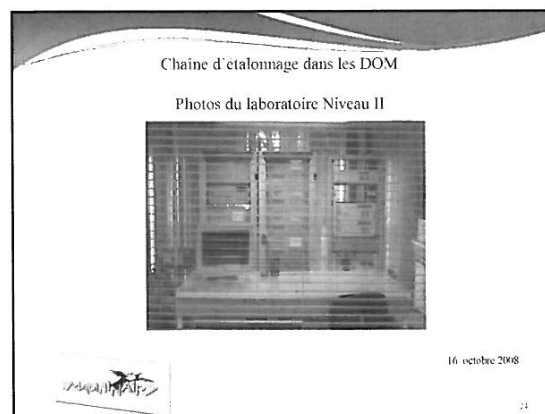
Fourni par les DOM avec le LNE le 16 octobre 2008

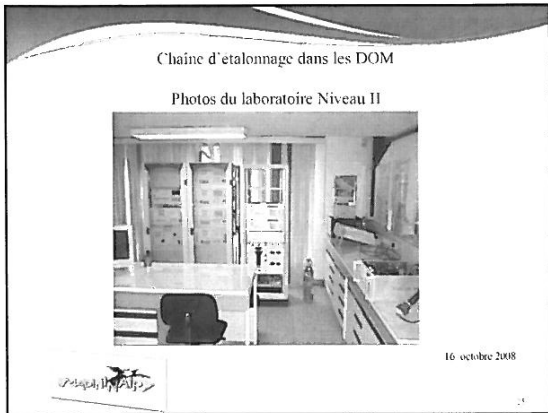
Estimation des Coûts des Niveaux III:

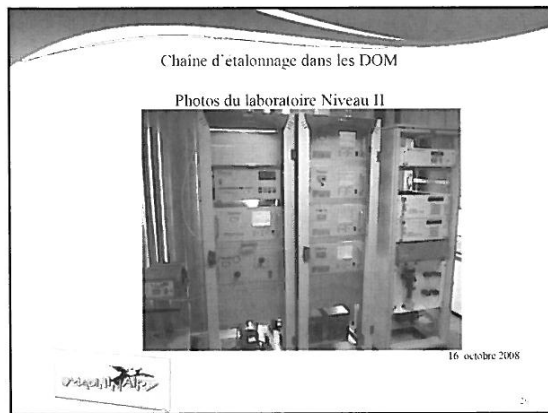
	Quantité	n° par un	1 NIVEAU 1 Unité. Activ.	2 NIVEAU 2 Unité. Activ.	3 NIVEAU 3 Unité. Activ.	TOTAL des 3 Niveaux (€)
Travaux de BORNAGE en LNE	1	1	Nm	0m	0m	
Travaux de BORNAGE en Niveau II	1	1	10m	70m	222	
Travaux de Bornages en au Pas de la Ligne	1	1	607	0m	0m	
Travaux de Bornages en LNE	1	2	10m	0m	0m	
Travaux de BORNAGE en LNE	1	1	1720	15m	1720	
Travaux en LNE	1	1	2070	2070	2070	
Sous Total Bornage (€)			1770	2070	1720	4520
Sous Total Bornage (€)			1007	14128	2130	2991

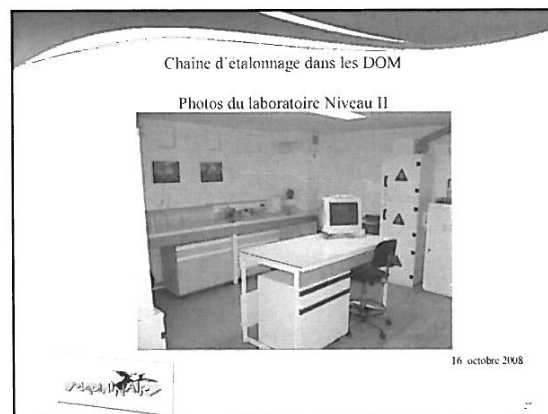
Tableau 2. Estimation des coûts de Niveau III

Fourni par les DOM avec le LNE le 16 octobre 2008

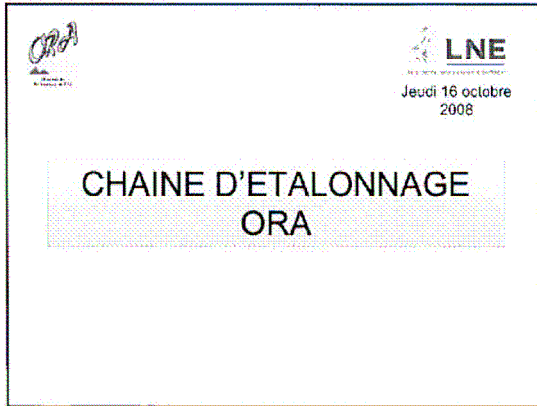


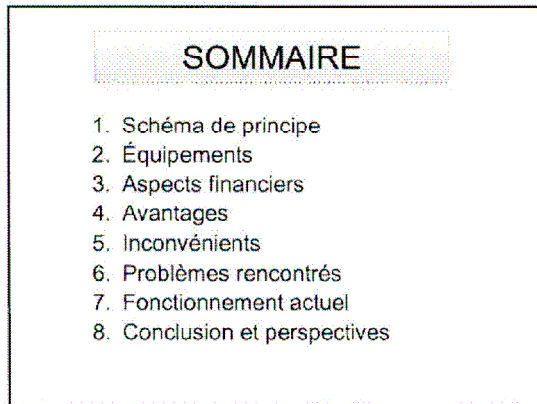


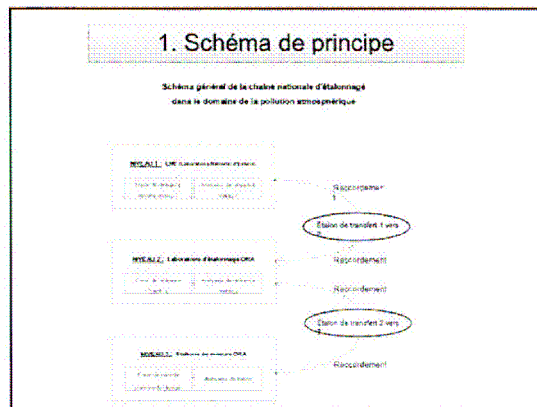


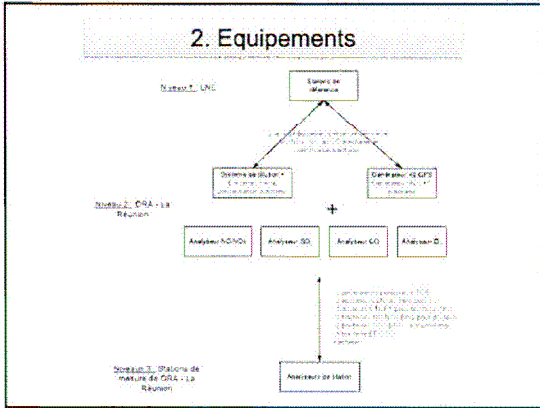


ANNEXE 3 : Présentation d'ORA-La Réunion









3. Aspects financiers

Demande de subvention	Nombre	PU (€)	Prix total (€)
Débitaire BGS	1	10	10
Bouffette Isere concentration	0	5	0
Générateur ANCO pour sites 1 vers 2	1	15	15
Détecteur portatif ANCO KEPPY INO-AZ et TPO pour 2 vers 3	2	10	20
Bouffette Isere concentration	5	5	25
Épandeur LIU pour vers 2 vers 3 pour CO	0	1	0
Générateur O ₃ portatif pour 2 vers 3	0	10	0
Soit un total en investissement de 445 €			

Équipement financé	Nombre	Participation	Prix total (€)	OMA	État
Débitaire BGS	01	20%	0	80	
Bouffette Isere concentration	04	0%	0	00	act.
Générateur ANCO pour sites 1 vers 2	01	40%	6	9	
Détecteur portatif ANCO KEPPY INO-AZ et TPO pour 2 vers 3	02	100%	20	20	act.
Bouffette Isere concentration	05	100%	25	25	act.
Épandeur LIU pour vers 2 vers 3 pour CO	00	0%	0	0	
Générateur O ₃ portatif pour 2 vers 3	00	0%	0	0	
			108	442	82

* Bloc NO/NOx

- ### 4. Avantages
- Etalons de transfert en double pour palier à toute rupture de chaîne
 - Chaque étalon de transfert est indépendant d'une chaîne à l'autre pour éviter de tout pénaliser
 - limitation d'envoi d'appareils « électroniques » (risque de détérioration pendant le transport)
 - limiter les frais de transport par l'envoi d'un minimum de matériel
 - Références niveau 2 statiques dans de bonnes conditions évitant dysfonctionnements suite à déplacements
 - facilités pour raccordement de niveau 3, niveau 2 toujours disponible
 - schéma éprouvé en métropole, historique et amélioration

5. Inconvénients

- Nombreux maillons dans la chaîne augmentant les incertitudes
- Temps de transfert des étalons de transfert 1 vers 2 assez long, augmentation du risque de discontinuité de la chaîne en cas de problème
- Garantie de la stabilisation des étalons de transfert en Bbc diminuant dans le temps si transport trop long
Différence par rapport à la métropole, Bbc certifié tous les 3 mois, fréquence trop petite pour la Réunion (pb temps de transport) retour au LNE pas aussi rapide, quid du certificat (durée) (dérogation / métropole, durée plus longue, quid raccordement en retour)

6. Problèmes rencontrés

- Temps d'envoi trop long, indisponibilité auparavant envoi bouteilles Messer vide, reconditionnement, envoi LNE et retour - temps 6 à 7 mois (coût 854 euros les 4), problème de douanes et d'envoi de bouteilles pleines
Avec Air Liquide passage obligé avec AL Réunion et envoi pleine par bateau (regroupage, temps trop long) (par avion à la discrétion du pilote et trop cher)
- Changement de fournisseurs, achat par LNE, transport depuis métropole moins cher, bouteille en transition (déclarées en temporaire 6 mois renouvelable 1 an) car propriétaire LNE d'où taxes moins chères, déclaration meilleure en gaz comprimé azote et non en gaz toxique d'où prix à 474 euros le retour pour 4 bouteilles.
- Problèmes douanes :
code douane
prix avion sens
propriétaire différent (retour ou prestation)

7. Fonctionnement actuel

- Résultats d'intercomparaison 2006 et 2007
- circulation de 2 jeux de bouteilles Bbc 1 vers 2, rotation espérée tous les 3 mois
L'allé - retour peut prendre 2 - 3 mois (vérification du même jeu tous les 6 mois)
- raccordement dans la semaine qui suit l'arrivée des étalons 1 vers 2 des analyseurs de référence et des étalons de transfert 2 vers 3
- vérification des analyseurs de référence par Bbc ou 49CPS au moins tous les trois mois, correction si aucun doutes (problème dérive Bbc SO2 vers le bas vérifiée : 3 ppb en 2 mois)
- raccordement des analyseurs en niveau 3 au minimum tous les mois, ou plus souvent si sortie des cartes de suivi (étalon de contrôle 1x/3jours)

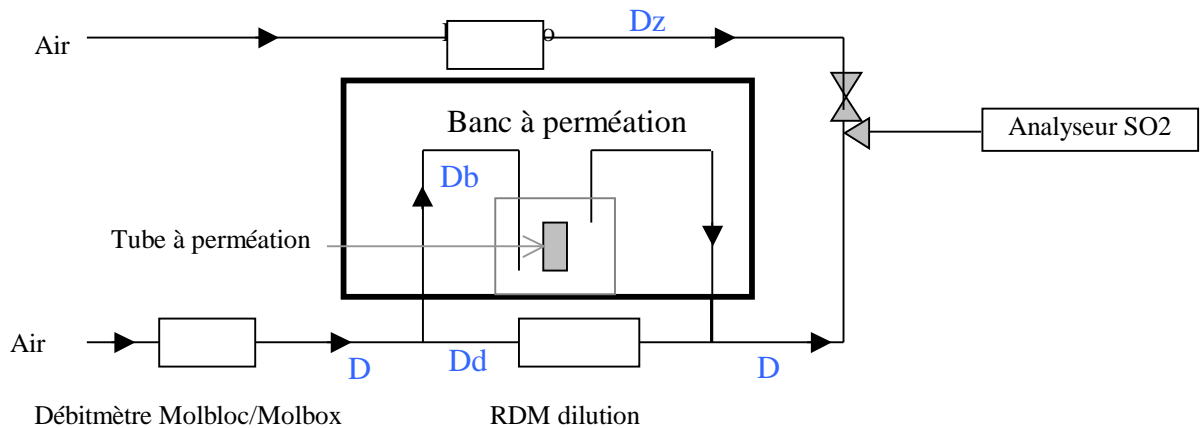
8. Conclusion et perspectives

- Achats des équipements restants 108 K€ dont 13,8 K€ en subventions
- Mise en place des plannings de raccordement au LNE (Bouteilles et 49CPS)
- Mise en service des étalons de niveau 2 par Bhc, diluteur et générateur
- Intercomparaison régulière (49CPS LNE prévu en fin d'année)
- Procédures Laboratoire de Niveau 2 et Certification

- Raccordement du Réseau Scalair, université, (Maurice, Mayotte)
- tests de linéarité et de répétabilité

9.3. ANNEXE 3 : AUTOMATISATION DES ETALONNAGES

1. DESCRIPTION DU BANC D'ETALONNAGE DE MELANGES GAZEUX DE SO₂ DANS L'AIR



Avec :

- ü Dz : Débit d'air zéro pour le réglage du zéro de l'analyseur
- ü Db : Débit permanent de balayage du tube à perméation
- ü D : Débit de dilution total du gaz émis par le tube à perméation
- ü Dd : Débit réglé par le RDM dilution pour atteindre le débit de dilution total D voulu

L'unité de débit utilisée est le ml/min à 0°C et 101325 Pa.

2. LE LOGICIEL

2.1. INITIALISATION

Paramétrages initiaux divers : analyseur, RDM utilisés, Molbox

Récupération de données :

- ü Créées par EDITRAPP : N° affaire, Code document, client...
- ü Importées de la base de données :
 - Concernant la bouteille client : N° bouteille client, type de bouteille, concentration fabricant, incertitude fabricant, ancienne valeur d'étalonnage, majoration
 - Concernant le tube à perméation : N° du tube à perméation utilisé, débit du tube à perméation et son incertitude

Ouverture du fichier Excel de l'étalonnage créé à partir du fond de feuille de calcul et pré-rempli avec les données récupérées.

2.2. PROCEDURES

2.2.1. Procédure d'étalonnage

1. L'opérateur saisit le débit de réglage de zéro Dz.
2. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture gaz de zéro ». Le logiciel envoie la consigne Dz au RDM zéro, démarre le chronomètre situé sous le bouton et initialise le fichier d'enregistrement des valeurs de l'analyseur.
3. L'opérateur clique sur le bouton « Réglage zéro analyseur » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant ou voyant stabilité allumé). Le logiciel envoie la commande de réglage de zéro à l'analyseur et lit la valeur du zéro après réglage.
4. L'opérateur clique sur le bouton « fermeture gaz de zéro ». Le logiciel envoie la consigne zéro au RDM.
5. Le logiciel fait l'acquisition du débit permanent de balayage du tube à perméation Db sur le Molbox.
6. Le logiciel calcule la consigne du débit de dilution pour générer une concentration de réglage visée à partir de la formule suivante :

$$Dd = \left(\frac{T \times 1.10^{-6}}{M} \times \frac{V_N}{C_{Visée} \times 1.10^{-9} \times (1 - C_{Visée} \times 1.10^{-9})} \right) - Db$$

Pour le SO₂

$$Dd = \left(\frac{T \times 1.10^{-6}}{64.0648} \times \frac{22.4141}{C_{Visée} \times 1.10^{-9} \times (1 - C_{Visée} \times 1.10^{-9})} \right) - Db$$

Où

- ü Cv= Ancienne valeur d'étalonnage +majoration en nmol/mol
- ü T est le taux de perméation du tube en ng/mol

7. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture dilution ». Le logiciel envoie la consigne Dd au RDM dilution, démarre le chronomètre situé sous le bouton.
8. L'opérateur clique sur le bouton « Tare Molbox » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant ou voyant stabilité allumé). Le logiciel envoie la commande aux molbox.
9. L'opérateur clique sur le bouton « Réglage analyseur» Le logiciel fait l'acquisition de D réel sur le Molbox, le stocke, puis calcule :

$$C_{réglage} = 1.10^9 \times \frac{\frac{T \times 1.10^{-6}}{64.0648}}{\frac{T \times 1.10^{-6}}{64.0648} + \frac{D}{V_N}}$$

Puis, envoie la commande de réglage à l'analyseur et récupère les coefficients de réglage et de zéro.

10. L'opérateur clique sur le bouton « Fermeture Dilution ». Le logiciel envoie la consigne 0 au RDM Dilution.
11. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture gaz de zéro ». Le logiciel envoie la consigne DZ au RDM.
12. L'opérateur vérifie que l'analyseur affiche 0 et clique sur le bouton « Fermeture gaz de zéro ». Le logiciel envoie la consigne 0 au molbox dilution.

2.2.2. Procédure de titrage

1. L'opérateur saisit la pression initiale de la bouteille du client.
2. L'opérateur ouvre manuellement la vanne et clique sur le bouton « Ouverture gaz client ». Le logiciel démarre le chronomètre situé sous le bouton.
3. L'opérateur clique sur le bouton « mesure de la concentration » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant et voyant stabilité allumé). Le logiciel enregistre la valeur de l'analyseur et incrémente le nombre de mesures situé sous le bouton.
4. L'opérateur ferme manuellement la vanne et clique sur le bouton « Fermeture gaz client ».
5. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture Gaz de zéro ». Le logiciel envoie la consigne Dz au RDM de zéro et démarre le chronomètre situé sous le bouton.
6. L'opérateur vérifie que l'analyseur affiche 0 dès que le temps écoulé est suffisant ou que le voyant stabilité est allumé et clique sur le bouton « Fermeture Gaz de zéro ». Le logiciel envoie la consigne 0 au RDM de zéro.
7. L'opérateur recommence à partir du point 2 jusqu'à ce qu'il obtienne le nombre de mesure voulu.
8. L'opérateur saisit la pression finale de la bouteille du client.

2.2.3. Procédure de vérification

1. Le logiciel calcule :
 - ü C_{finale} en faisant la moyenne des mesures,
 - ü le débit de dilution D_{dbis} à appliquer pour générer un mélange proche de la concentration C_{finale} à partir de la formule.

$$D_{dbis} = \left(\frac{T \times 1.10^{-6}}{64.0648} \times \frac{22.4141}{C_{finale} \times 1.10^{-9} \times (1 - C_{finale} \times 1.10^{-9})} \right) - Db$$

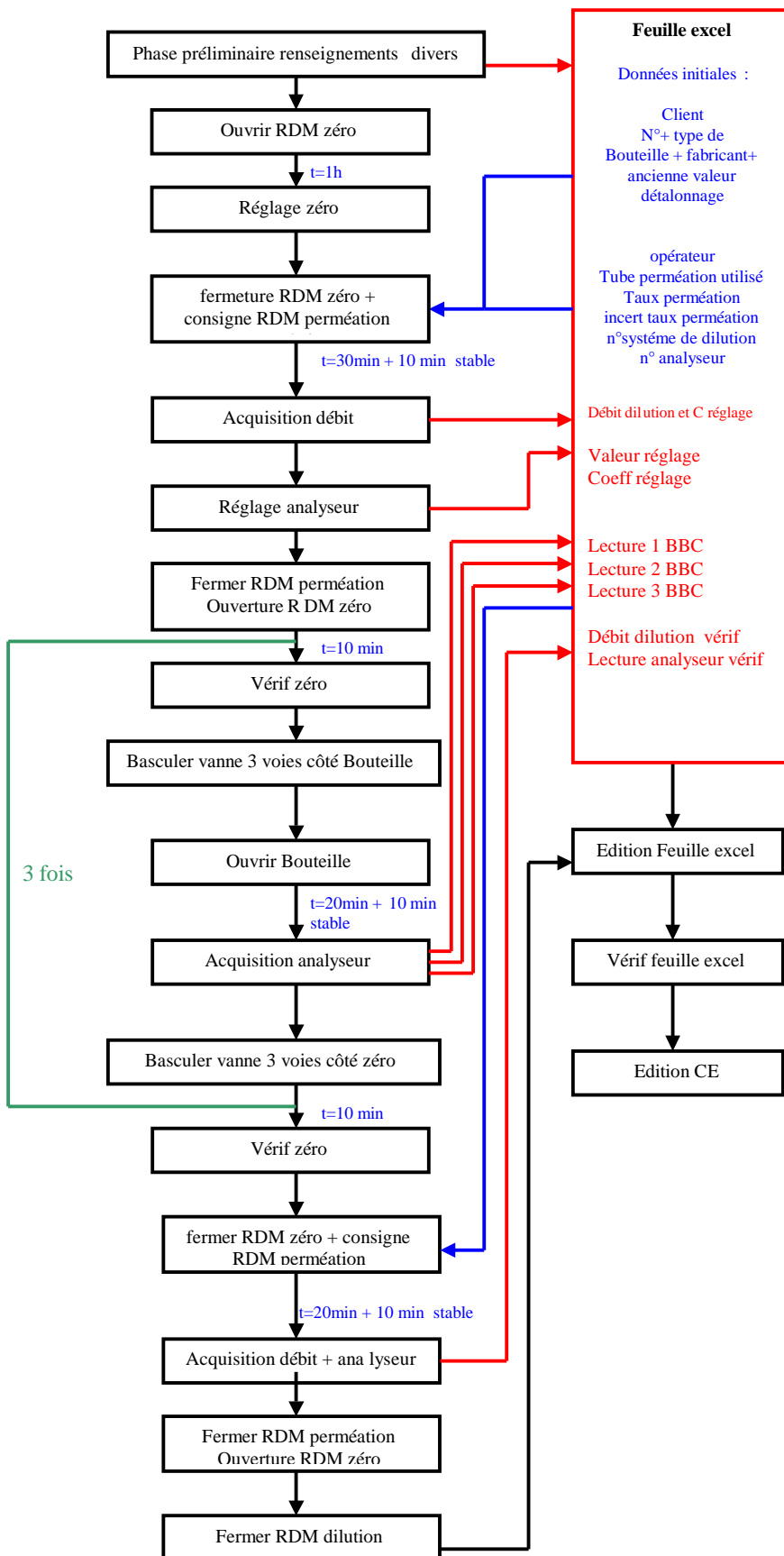
2. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture Gaz dilution ». Le logiciel envoie la consigne Ddbis au RDM dilution et démarre le chronomètre situé sous le bouton.
3. L'opérateur clique sur le bouton « Tare Molbox » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant ou voyant stabilité allumé). Le logiciel envoie la commande au Molbox.
4. L'opérateur clique sur le bouton « Mesure de D, C » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant et voyant stabilité allumé). Le logiciel stocke les valeurs des débits et de l'analyseur.
5. L'opérateur clique sur le bouton « Fermeture Gaz dilution ». Le logiciel envoie la consigne 0 au RDM dilution
6. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture gaz de zéro ». Le logiciel envoie la consigne Dz au RDM.
7. L'opérateur vérifie que l'analyseur affiche 0 et clique sur le bouton « Fermeture Gaz de zéro ».

3. PRODUIT DE SORTIE

Le logiciel finalise le fichier d'enregistrement des valeurs de l'analyseur et imprime le graphique complet de l'étalonnage.

La feuille Excel de l'étalonnage est alors remplie automatiquement par le logiciel. Editrapp met à jour ses champs de données et le certificat peut être émis.

ORGANIGRAMME



9.4. ANNEXE 4 : TABLEAUX DE RESULTATS DE CONTROLE DE LINEARITE DE MICROBALANCES A VARIATION DE FREQUENCE TEOM MARQUE THERMO FISHER TYPE 1400 AB ET 8500 (FDMS)

Résultats d'ARPAM

TEOM n°	1	2	3
Réf ₀ (µg)	0		
Réf ₁ (µg)	96050		
Réf ₂ (µg)	98670		
Réf ₃ (µg)	102250		
Moyenne M _o (µg)	0,01	0	0
M ₁ (µg)	94807	96509	95787
M ₂ (µg)	98022	99749	98606
M ₃ (µg)	101404	104487	102031
Critères statistiques EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]			
R ² = 0,98	1		
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-22,7		
0,98 = pente = 1,02	1,0009		

Résultats d'ASQAB

TEOM n°	1
Réf ₀ (µg)	0
Réf ₁ (µg)	96050
Réf ₂ (µg)	98670
Réf ₃ (µg)	102250
Moyenne M _o (µg)	0,013
M ₁ (µg)	95516
M ₂ (µg)	98236
M ₃ (µg)	101615
Critères statistiques EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]	
R ² = 0,98	1
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	2,62
0,98 = pente = 1,02	0,9946

Résultats de l'ORA Guyane

TEOM n°	1	2
Réf ₀ (µg)	0	
Réf ₁ (µg)	95560	
Réf ₂ (µg)	100820	
Réf ₃ (µg)	106660	
Moyenne M _o (µg)	-0,06	-0,34
M ₁ (µg)	94889	95702
M ₂ (µg)	101962	100040
M ₃ (µg)	105435	106985
Critères statistiques EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]		
R ² = 0,98	1	
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	9,87	
0,98 = pente = 1,02	0,9981	

Résultats de Air Languedoc-Roussillon

TEOM n°	1	2
Réf ₀ (µg)	0	
Réf ₁ (µg)	85490	
Réf ₂ (µg)	98610	
Réf ₃ (µg)	106420	
Moyenne M _o (µg)	-0,7	0,08
M ₁ (µg)	83032	85400
M ₂ (µg)	96674	98962
M ₃ (µg)	104258	107176
Critères statistiques EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]		
R ² = 0,98	1	
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-84,9	
0,98 = pente = 1,02	0,9916	

Résultats d' Air Normand Rouen

TEOM n°	1	2	3	4	5	6	7 (*)	8	9 (*)	10	11
Réf ₀ (µg)	0										
Réf ₁ (µg)	94120										
Réf ₂ (µg)	98170										
Réf ₃ (µg)	103070										
Moyenne M ₀ (µg)	-0,017	0	-0,007	0	-0,01	0,01	0,17	-0,01	0,47	-0,02	0,01
M ₁ (µg)	92753	91953	92478	93059	94761	93627	93886	91679	95235	93595	93376
M ₂ (µg)	97228	95775	96186	97043	98847	97351	98482	95746	99371	96813	97268
M ₃ (µg)	101994	100459	101207	101993	103706	101857	103218	100357	104304	102636	102397
Critères statistiques EMD : Y(masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]											
R ² = 0,98	1										
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-0,63										
0,98 = pente = 1,02	0,9913										

(*) : FDMS

Résultats d' Air Normand Le Havre

TEOM n°	1	2	3	4	5	6	7	8 (*)	9
Réf ₀ (µg)	0								
Réf ₁ (µg)	94120								
Réf ₂ (µg)	98170								
Réf ₃ (µg)	103070								
Moyenne M _o (µg)	-0,014	-0,1	-0,15	-0,077	-0,19	-0,02	-0,07	0,24	-0,31
M ₁ (µg)	92734	92258	92705	92527	92487	92885	93923	93993	93225
M ₂ (µg)	97980	96363	96494	96564	96636	96801	99474	99018	99205
M ₃ (µg)	100706	101314	101136	101343	101858	101330	102574	102891	102971
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]									
R ² = 0,98	1								
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	3,56								
0,98 = pente = 1,02	0,9899								

(*) : FDMS

Résultats d' Atmo Lorraine Nord

TEOM n°	1	2	3	4	5	6 (*)	7	8	9
Réf ₀ (µg)	0								
Réf ₁ (µg)	81960								
Réf ₂ (µg)	94790								
Réf ₃ (µg)	105970								
Moyenne M _o (µg)	-0,003	-0,037	0,003	0,017	0,15	0,14	-0,16	0,01	-0,03
M ₁ (µg)	80448	80179	82408	81456	81947	80038	81716	80925	81235
M ₂ (µg)	92741	93925	94269	93677	96082	91966	93930	93060	93550
M ₃ (µg)	106493	105858	107199	106593	108011	104810	107480	105771	106873
Critères statistiques EMD : Y(masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]									
R ² = 0,98	0,9997								
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-180								
0,98 = pente = 1,02	0,9979								

(*) : FDMS

Résultats d'ATMO Picardie

TEOM n°	1	2	3	4	5 (*)	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Réf ₀ (µg)	0															
Réf ₁ (µg)	94090															
Réf ₂ (µg)	98320															
Réf ₃ (µg)	102690															
Moyenne M ₀ (µg)	0,007	0,017	-0,027	-0,25	0,217	-0,04	-0,21	0,09	-0,14	-0,07	-0,33	-0,01	-0,14	0,20	0,47	-0,03
M ₁ (µg)	93754	92580	93161	93600	94171	94624	95049	95164	94161	93956	91837	93850	91679	92327	93024	92884
M ₂ (µg)	97545	96618	97426	97430	98234	98949	100241	99307	97917	98014	96762	98130	96075	96828	97659	96742
M ₃ (µg)	102000	101291	102430	102092	102529	103650	104088	104069	103218	102608	100769	102842	99894	101379	102062	101797
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]																
R ² = 0,98	1															
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-11															
0,98 = pente = 1,02	0,9948															

(*) : FDMS

Résultats de l'ASPA

TEOM n°	1	2	3	4	5	6 (*)	7	8	9	10	11	12	13
Réf ₀ (µg)	0												
Réf ₁ (µg)	94090												
Réf ₂ (µg)	98330												
Réf ₃ (µg)	102690												
Moyenne M _o (µg)	0,047	0,04	0,02	-0,02	-0,26	1,55	-0,01	-0,39	0,24	-0,48	-0,22	-1,11	-0,30
M ₁ (µg)	94762	94772	92572	91470	91820	92371	91935	91437	92436	92243	94358	92039	91960
M ₂ (µg)	99171	99158	96374	95568	95663	95226	96015	95528	96950	96604	98498	96430	96252
M ₃ (µg)	103755	103622	101037	99718	100267	100415	100910	99862	100825	101140	103351	101281	100462
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]													
R ² = 0,98	1												
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-8,1												
0,98 = pente = 1,02	0,9849												

(*) : FDMS