

LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS
AU SEIN DU LCSQA

RAPPORT FINAL

PERIODE DU 1^{ER} SEPTEMBRE 2001 AU 31 AOUT 2002

**MISE EN PLACE D'ETALONS DE REFERENCE
"POLLUTION DE L'AIR" ET TRANSFERT VERS LES
RESEAUX DE MESURE**

PARTIE I

INTRODUCTION GENERALE

La qualité de l'air est devenue un des enjeux majeurs de cette fin de siècle.

En France, où l'action de réduction des émissions industrielles et domestiques a été particulièrement forte et rapide, les émissions provenant des transports constituent et de loin la première source de nombreux polluants de l'atmosphère, surtout en zones urbaines.

De par leur nature et du fait de leur émission à proximité du sol, ces polluants peuvent constituer un risque potentiel pour la santé humaine.

Par conséquent, l'impact de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme est à présent au premier rang des préoccupations de la population.

Il est donc indispensable de disposer d'un outil d'évaluation objective et pertinente de la qualité de l'air qui puisse être capable d'informer des situations critiques de pollution, d'orienter et d'accompagner les actions de réduction.

En 1991, le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) ont souhaité renforcer la qualité et la crédibilité des mesures en créant le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) qui rassemble trois entités : l'Ecole des Mines de Douai (EMD), l'Institut National de l'Environnement et des Risques (INERIS) et le Laboratoire National d'Essais (LNE).

Ce rapport final fait le point sur les travaux menés par le LNE au sein du LCSQA de septembre 2001 à août 2002 dans le cadre de la convention LNE/MEDD n° 30/2001 "Investigations techniques sur la mise en place d'étalons de référence "pollution de l'air" et leur transfert vers les réseaux de mesures pour 2001/2002".

LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS
AU SEIN DU LCSQA

FICHE 1 :

**POURSUITE DE LA MISE EN PLACE DES CHAINES
NATIONALES D'ETALONNAGE**

Août 2002

**Christophe Sutour, Ana Surget,
Jean-Claude Texte, Tatiana Macé**

RESUME

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 traduites par un accroissement exceptionnel du nombre de stations (environ 700 stations en 2001) et d'équipements d'analyse en fonctionnement dans les réseaux.

Il convenait de prendre des dispositions afin que ceux-ci soient adéquatement maintenus et étalonnés. Dans ce but et sous l'impulsion du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) et de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été conçu et mis en place dans le domaine de la qualité de l'air dès 1997.

Compte tenu du nombre élevé d'Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il était peu raisonnable d'envisager un raccordement direct des étalons de référence de chaque association avec les étalons de référence nationaux, malgré les avantages métrologiques évidents de cette procédure.

Pour cette raison, il a été décidé de mettre en place des étalons intermédiaires gérés par un nombre restreint de laboratoires d'étalonnage régionaux ou inter-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux), ce qui s'est traduit par la création de chaînes nationales d'étalonnage à 3 niveaux. Pour couvrir l'ensemble du territoire français, 7 laboratoires d'étalonnage ont été créés de 1997 à 2002.

Le LNE au sein du LCSQA a été chargé de mettre en place ces chaînes nationales d'étalonnage et donc dans ce contexte de raccorder les 7 laboratoires d'étalonnage pour différents polluants atmosphériques.

Par conséquent, cette étude fait le point sur le fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage en 2001/2002 :

- Ø Point sur les raccordements effectués au cours de l'année et notamment sur les problèmes rencontrés,
- Ø Point sur les principales évolutions de la chaîne nationale d'étalonnage,
- Ø Point sur le devenir du « Document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air en France » rédigé par le LNE et diffusé en novembre 2001,
- Ø Réponses apportées à des demandes formulées par l'ensemble des niveaux 2 dans le cadre de l'assurance qualité (mise en place d'une revue de contrat LNE/Niveaux 2).

SOMMAIRE

1.	<i>PREAMBULE</i>	4
2.	<i>BILAN DES RACCORDEMENTS JUSQU'EN AOUT 2002</i>	6
2.1.	Deux remarques sur le planning 2002 _____	7
2.2.	Bilan des problèmes rencontrés _____	7
3.	<i>EVOLUTION DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE</i>	10
4.	<i>EVOLUTION DU DOCUMENT DE REFERENCE</i>	11
5.	<i>MISE EN PLACE DE REVUES DE CONTRAT (LNE/NIVEAUX 2)</i>	13
6.	<i>ANNEXES</i>	13
6.1	ANNEXE 1 _____	14
6.2	ANNEXE 2 _____	24
6.3	ANNEXE 3 _____	30
6.4	ANNEXE 4 _____	34

1. PREAMBULE

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 traduites par un accroissement exceptionnel du nombre de stations (environ 700 stations en 2001) et d'équipements d'analyse en fonctionnement dans les réseaux.

Il convenait de prendre des dispositions afin que ceux-ci soient adéquatement maintenus et étalonnés. Dans ce but et sous l'impulsion du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) et de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été conçu et mis en place dans le domaine de la qualité de l'air dès 1997. Le LNE au sein du LCSQA a alors été chargé de mettre en place cette chaîne nationale d'étalonnage pour différents polluants atmosphériques.

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

- Ø Le raccordement des mesures effectuées en station aux étalons de référence nationaux par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence nationaux,
- Ø La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- Ø L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- Ø L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air,
- Ø La préparation à l'accréditation des organismes impliqués dans l'évaluation de la qualité de l'air (associations de surveillance et laboratoires).

Compte tenu du nombre élevé d'Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il était peu raisonnable d'envisager un raccordement direct des étalons de référence de chaque association avec les étalons de référence nationaux, malgré les avantages métrologiques évidents de cette procédure.

Pour pallier cette difficulté, il a été décidé de mettre en place des étalons intermédiaires gérés par un nombre restreint de laboratoires d'étalonnage régionaux ou inter-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux), ce qui s'est traduit par la création de chaînes nationales d'étalonnage à 3 niveaux.

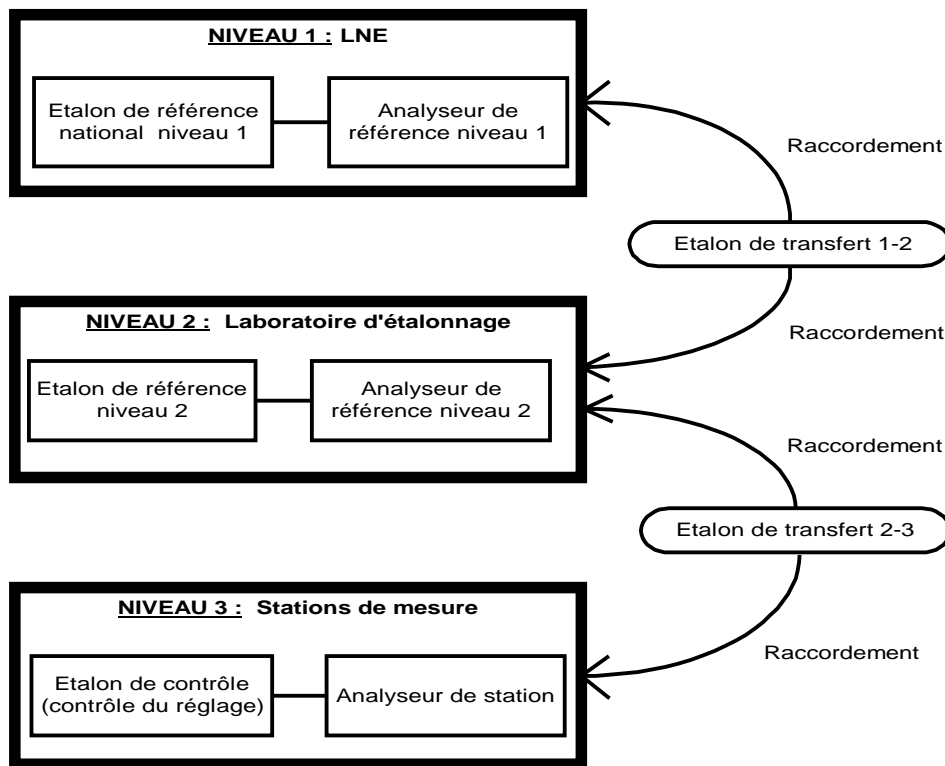


Figure 1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

Dans ce contexte, les coopérations inter-régionales entre réseaux furent fortement encouragées et se sont traduites par la création de 7 zones géographiques mises en place pour couvrir l'ensemble du territoire français :

∅ **Ouest :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'APL,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux Air Pays de la Loire, AIR BREIZH et Air C.O.M.

∅ **Est :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de l'ASPA,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ASPA, AIRLOR, ESPOL, ARPAM, ASQAB, AERFORM et ATMO Champagne Ardenne.

∅ **Bassin Parisien :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRPARIF, AIR NORMAND, ATMOSF'AIR, LIG'AIR et ATMO PICARDIE.

∅ **Grand Sud-Ouest :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP,

Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ORAMIP, ATMO AUVERGNE, AIRAQ, ATMO Poitou Charente et ARQAL.

Ø **Nord :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de l'Ecole des Mines de Douai,
Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AREMALM, AREMARTOIS, AREMASSE et OPAL'AIR.

Ø **Rhône-Alpes :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de COPARLY,
Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux COPARLY, ASCOPARG, AMPASEL, ASQUADRA, AIR DES 2 SAVOIE, SUPAIRE.

Ø **Sud-Est :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP,
Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRFOBEP, AIRMARAIX, QUALITAIR ET AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON.

Les raccordements actuellement mis en place concernent le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO).

2. BILAN DES RACCORDEMENTS JUSQU'EN AOUT 2002

Pour l'année 2002, les raccordements sont effectués suivant le planning ci-dessous après accord des 7 laboratoires d'étalonnage.

	JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
1			9			22			35		44	48
2												49
3	1 APL	5 COPARLY										
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14	3											
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												
23												
24												
25												
26												
27												
28												
29												
30												
31												1

2.1. DEUX REMARQUES SUR LE PLANNING 2002

- ∅ Ce planning ne prend pas en compte les étalonnages retour.
- ∅ En 2001, le LNE effectuait des étalonnages pour le réseau de mesures d'Air LR, car aucune décision au niveau national n'avait encore été prise concernant le raccordement des mesures de qualité de l'air effectuées dans la région Sud-Est. Puis, fin 2001, il a été décidé qu'AIRFOBEP deviendrait laboratoire d'étalonnage de la région Sud-Est. Toutefois, à la demande d'Air LR et d'AIRFOBEP, il a été convenu de conserver les raccordements d'Air LR en 2002, en même temps que se mettaient en place ceux du laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP, de façon à ce qu'il y ait un recouvrement.

2.2. BILAN DES PROBLEMES RENCONTRES

1) Pour certains étalons de transfert 1-2, une quantité anormalement élevée de gaz a été utilisée lors des raccordements effectués par le LNE. Ceci est dû certes au processus de qualification d'un nouveau technicien pour la réalisation des raccordements, mais également à des problèmes techniques qui nous ont contraints à réitérer les essais plusieurs fois. Deux exemples illustrant ce point sont cités ci-après :

- ∅ Lors d'un raccordement de l'étalon SO₂ de transfert 1-2 (N° 14589) d'APL, il est apparu que le titrage de l'étalon SO₂ de transfert 1-2 était incorrect, car la concentration en SO₂ ne cessait de chuter au cours du temps.
La vérification du processus d'étalonnage qui consiste à injecter dans l'analyseur de référence un mélange gazeux de référence généré par perméation dont la concentration est voisine de celle de l'étalon SO₂ de transfert 1-2 à titrer a permis de confirmer ce problème : en effet, la concentration générée et la concentration lue sur l'analyseur étaient significativement différentes et donc ceci remettait en cause l'acceptation de l'étalonnage.
Plusieurs étalonnages ont donc dû être effectués plusieurs fois pour trouver une solution au problème, ce qui a conduit à utiliser une quantité anormalement élevée de gaz.
La solution trouvée a été d'injecter de l'air comprimé entre chaque mesure et avant la vérification du processus d'étalonnage pendant un laps de temps très long environ une heure.
- ∅ Par ailleurs, lors de premiers raccordements d'étalon de transfert 1-2, il peut s'avérer qu'après étalonnage du LNE, la concentration déterminée par le LNE soit éloignée de celle annoncée par le fabricant.
Prenons l'exemple de l'étalon NO de transfert 1-2 (N°583551) de l'EMD dont la concentration était donnée à environ $180 \cdot 10^{-9}$ mol/mol par le constructeur.
Lors de l'étalonnage, l'analyseur de référence doit être réglé avec un mélange gazeux de référence ayant une concentration d'au plus $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol par rapport à la concentration donnée par le constructeur dans le cas du polluant NO (procédure LNE).

Or, lors du titrage de l'étalon NO de transfert 1-2 (N°583551) de l'EMD, il s'est avéré que la concentration en NO était voisine de 160.10^{-9} mol/mol. Par conséquent, ceci ne respectait plus la procédure du LNE et a impliqué de recommencer tout le processus d'étalonnage (réglage de l'analyseur de référence, titrage de l'étalon NO de transfert 1-2 de l'EMD, vérification de l'étalonnage de l'analyseur de référence). De plus, pour confirmer cette différence de 20.10^{-9} mol/mol entre la concentration du constructeur et celle du LNE, l'ensemble du processus d'étalonnage a été réitéré une seconde fois. Là encore, ce type de problème entraîne une sur-consommation de gaz, puisque le mélange gazeux est titré 3 fois de suite.

2) Lors de la réunion Niveau 1/Niveaux 2 de juin 2002, des niveaux 2 ont fait remarquer que des offsets de 4.10^{-9} mol/mol avaient été observés sur les concentrations des mélanges gazeux délivrés par les générateurs d'ozone de certains niveaux 2, lorsque l'étalonnage était effectué par le LNE avec le générateur d'air zéro du niveau 2 à la place de celui du LNE (air comprimé séché et épuré). Ceci a été par exemple constaté pour le générateur d'ozone 49 CPS d'APL.

Pour effectuer les essais, le montage est le suivant :

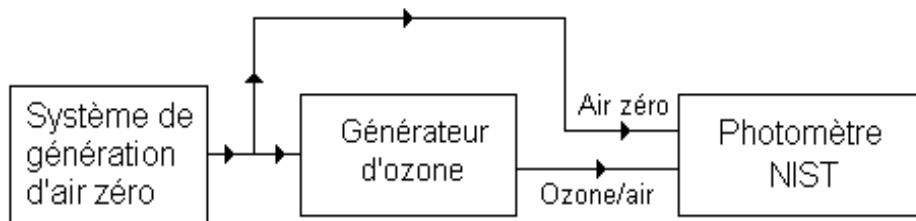


Figure 2 : Montage utilisé par le LNE pour étalonner les générateurs d'ozone

Le même air zéro est utilisé pour alimenter le photomètre NIST et le générateur d'ozone.

Lors des étalonnages, le débit d'excès au niveau de l'évent du générateur 49CPS et celui au niveau du photomètre NIST sont vérifiés en début de manipulation, mais les débitmètres utilisés pour visualiser ces débits d'excès ne peuvent être laissés en continu sur ces sorties, sans que cela influence les mesures effectuées par le photomètre NIST. En effet, la perte de charge due aux débitmètres fait augmenter la pression dans les cellules et fausse les calculs.

Par conséquent, si l'excès fluctue dans le temps ("fatigue" du débit par exemple), il est impossible de s'en apercevoir et le débit qui paraît déjà juste suffisant au départ peut ne plus l'être au bout d'un certain temps d'essais.

Des essais complémentaires ont été effectués sur le couple générateur d'air zéro de marque SABIO/générateur 49CPS d'APL et ont montré que le débit en sortie du générateur d'air zéro (marque SABIO) associé au générateur 49CPS était vraiment insuffisant pour le photomètre NIST à cause des différentes pertes de charges. Ceci explique l'offset de 4.10^{-9} mol/mol qui n'est pas de l'ozone, mais plutôt un équivalent ozone.

3) Début juin 2002, le LNE a reçu une lettre de réclamation du Laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF concernant l'étalonnage d'un mélange de benzène dans l'air. Dans le certificat d'étalonnage, le titre obtenu par le LNE était très différent de celui fourni par le fabricant Air Liquide (différence de 40 %), ce qui n'est pas coutumier et cette différence de 40 % était confirmée lorsque ce mélange était comparé avec d'autres mélanges du Laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF. Par ailleurs, au même moment, a été constaté un problème sur l'étalonnage d'un système de dilution de benzène N°1886 du réseau de mesure ATMO PC que le LNE raccorde tous les 3 mois.

Une fiche d'anomalie a donc été émise et une enquête a été menée dont les résultats sont les suivants :

- Ø 9 avril 2002 : Une maintenance a été effectuée sur le chromatographe suite à une descente en température du tube trop longue. Elle a consisté à nettoyer les électrovannes d'arrivée d'azote liquide. A la suite de l'intervention, le temps de refroidissement du tube de charbon actif était conforme à la normale.
- Ø 3 juin 2002 : L'étalonnage du système de génération N°1886 d'ATMO PC était non conforme à l'étalonnage réalisé 3 mois auparavant. Une comparaison entre un mélange gazeux de référence gravimétrique de benzène et un mélange généré par perméation a donc été effectuée et un écart nettement supérieur à 1% avec des surfaces de pics 3 fois inférieures à celles ordinairement mesurées a été obtenu.
- Ø 10 juin 2002 : La ligne de transfert entre la bouteille et le chromatographe a été vérifiée et des raccords desserrés ont été identifiés. Ces raccords fluidiques ont donc été resserrés et le chromatographe a été remis en service.
- Ø 13 juin 2002 : Une comparaison entre un mélange gazeux de référence gravimétrique de benzène et un mélange généré par perméation a été effectuée. Des écarts inférieurs à 1% ont été obtenus. Par conséquent, le bon fonctionnement du système a pu être validé.

Une action corrective a ensuite été décidée et incluse dans la procédure d'étalonnage de mélanges gazeux de benzène. L'étalonnage du chromatographe devra être validé en calculant le facteur de réponse (Surface étalon/Concentration étalon) et en le comparant ensuite aux facteurs de réponse obtenus lors des précédents étalonnages (vérifier qu'il respecte l'erreur maximale tolérée de 3 %).

4) Il est très souvent observé lors de la réception des étalons de transfert 1-2 par le LNE que la vanne en sortie du mano-détendeur est ouverte, ce qui implique que le mano-détendeur n'est plus sous pression.

Ceci peut évidemment entraîner ensuite des contaminations à cause de traces d'humidité résiduelle, même si le mano-détendeur est purgé plusieurs fois avant le raccordement des étalons de transfert 1-2 par le LNE.

3. EVOLUTION DE LA CHAÎNE NATIONALE D'ÉTALONNAGE

Des évolutions ont été apportées à la chaîne nationale d'étalonnage à la suite des réunions citées ci-après :

- ∅ Réunion du comité de pilotage de la chaîne nationale d'étalonnage impliquant le MEDD, l'ADEME, le LNE, l'INERIS, les 7 laboratoires d'étalonnage et un niveau 3 par laboratoire d'étalonnage en décembre 2001,
- ∅ Réunion Niveau 1/Niveaux 2 en février 2002,
- ∅ Réunion Niveau 1/Niveaux 2 en juin 2002.

Les comptes-rendus et relevés de décisions de ces réunions sont donnés en annexes 1, 2 et 3.

Les principales évolutions des chaînes nationales d'étalonnage SO₂, NO/NO_x, CO et O₃ sont les suivantes :

- ∅ Après concertation, il a été décidé que seul un étalonnage trimestriel de chaque étalon de transfert 1-2 serait réalisé à partir de mi-juin 2002 : par conséquent, aucun étalonnage retour ne sera plus effectué.

Toutefois, un étalonnage complémentaire d'un étalon de transfert 1-2 pourra être demandé en cas de doute ou d'anomalie observée par le niveau 2.

- ∅ Les fréquences de raccordement de 3 mois pour l'ensemble des étalons de transfert 1-2 (NO/NO_x, SO₂, CO et O₃) sont maintenues pour l'année 2002. Ces fréquences seront rediscutées en fin d'année 2002 pour l'année 2003.

- ∅ L'expérience acquise lors des raccordements a mis en évidence les problèmes suivants :

- Un document de travail comprenant les concentrations et les incertitudes associées était joint aux étalons de transfert 1-2 lors de leur renvoi aux niveaux 2 après raccordement au LNE. Or, il est apparu que les niveaux 2 se basaient sur ces documents et non pas sur les originaux des certificats d'étalonnage pour effectuer leurs raccordements, alors que les documents de travail ne faisaient pas l'objet de vérification particulière,
- Les étalons de transfert 1-2 accompagnés de leurs documents de travail étaient renvoyés aux niveaux 2 avant vérification de tout le processus d'étalonnage, ce qui ne permettait pas après constatation d'un problème d'étalonnage lors de la vérification de refaire un nouvel étalonnage (si nécessaire).

Ces points ont entraîné des anomalies pour le LNE. Par conséquent, au vu des anomalies constatées et des pratiques mises en oeuvre au sein d'autres divisions du LNE, la procédure a été modifiée de la façon suivante et mise en place courant juin 2002 :

- désormais, aucun document de travail ne sera joint aux étalons de transfert 1-2,
- il sera remplacé par l'original du certificat d'étalonnage après vérification de l'ensemble du processus d'étalonnage,
- ce qui implique une augmentation des délais (la procédure d'étalonnage est déclenchée à J, les étalons de transfert 1-2 accompagnés de leur certificat d'étalonnage devront être arrivés chez les niveaux 2 à J+15 jours au maximum).

- ∅ Le problème posé par la chaîne "air zéro" est que les limites de détection de certains composés (tel que le NO) obtenues avec le spectrophotomètre infra-rouge à transformée de fourier (BIO-RAD) couplée à une cellule à long trajet optique (96 m) sont trop élevées par rapport aux besoins des niveaux 2.

Par conséquent, il a été convenu que la circulation des bouteilles d'"air zéro" serait suspendue jusqu'à ce que le LNE ait mis en place de nouvelles techniques permettant d'abaisser les limites de détection.

Concernant la mise en place de nouvelles chaînes d'étalonnage, il a été décidé de mettre en place une chaîne d'étalonnage pilote pour le polluant NO₂ en 2002.

Les objectifs de la chaîne pilote NO₂ sont :

- ∅ de disposer d'étalons de transfert 2-3 pour valider les concentrations mesurées en NO₂ par les analyseurs NO/NO_x des stations de mesure,
- ∅ de déterminer le rendement du four de conversion des analyseurs NO/NO_x.

Dans cette chaîne pilote, le LNE titrera les étalons de transfert 1-2 de NO₂ des niveaux 2 pilotes (Laboratoires d'étalonnage d'AIRPARIF et de l'EMD).

Enfin, pour l'instant, il est décidé de ne pas créer de chaîne benzène identique aux autres chaînes, compte tenu du faible nombre d'appareils installés en réseaux. Par conséquent, les mélanges gazeux de BTX utilisés en stations continueront à être directement raccordés aux étalons de référence nationaux par le LNE, comme cela est déjà effectué actuellement.

Toutefois, lorsqu'un réseau envisage de faire raccorder un mélange gazeux de BTX, il est indispensable qu'il prenne rapidement contact avec le LNE pour pouvoir fixer une date, ce qui fera ensuite l'objet d'une confirmation écrite.

De plus, chaque bouteille de gaz devra être munie d'un mano-détendeur.

4. EVOLUTION DU DOCUMENT DE REFERENCE

Lors de la mise en place de la chaîne nationale d'étalonnage, il est rapidement apparu que les laboratoires d'étalonnage appliquaient des procédures qui pouvaient être parfois très différentes d'un laboratoire à l'autre.

Pour cette raison, le LNE et les laboratoires d'étalonnage ont décidé d'un commun accord de rédiger un « Document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air en France ».

Après plusieurs réunions Niveau 1/Niveaux 2 et prise en compte des remarques des laboratoires d'étalonnage, la version 1 de ce document de référence a pu être finalisée en novembre 2001 et a été diffusée au MEDD, à l'ADEME, à l'INERIS, à l'EMD et à l'ensemble des AASQA.

Ce document de référence fait le point sur la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage et est composé des parties suivantes :

- Ø Généralités,
- Ø Description et validation des références nationales (Niveau 1),
- Ø Procédures techniques mises en œuvre pour déterminer les concentrations en CO, NO/NO_x, SO₂ et O₃ à chaque étape de la chaîne nationale d'étalonnage,
- Ø Moyens techniques,
- Ø Moyens mathématiques et statistiques,
- Ø Estimation des incertitudes dues à la chaîne nationale d'étalonnage,
- Ø Validation de la mise en place de la chaîne nationale d'étalonnage,
- Ø Conclusion générale.

Au début de l'année 2002, suite à des discussions, il a été décidé de faire évoluer le document de référence en un guide des bonnes pratiques de raccordement. Dans un premier temps, il a été convenu de se concentrer sur les pratiques de raccordement mises en œuvre par les laboratoires d'étalonnage pour les polluants CO, SO₂, NO/NO_x et O₃.

Ce guide aura donc pour objectifs :

- Ø de faire un point général sur la chaîne nationale d'étalonnage (objectifs, vocabulaire métrologique, concentrations et matériels préconisés...),
- Ø de rendre compte des protocoles techniques mis en œuvre par les laboratoires d'étalonnage pour raccorder les étalons de transfert 2-3 (CO, SO₂, NO/NO_x et O₃) qui sont ensuite utilisés par les niveaux 3 (stations de mesure) pour régler les analyseurs de station,
- Ø d'estimer les incertitudes de mesure associées aux différentes étapes.

Un premier projet de guide (cf. annexe 4) a été envoyé aux laboratoires d'étalonnage et a ensuite été discuté au cours de la réunion niveau1/niveaux 2 qui s'est tenue en juin 2002.

Suite à cette réunion, des modifications seront apportées au projet de guide.

Par ailleurs, au cours de cette même réunion, il a été décidé de réactiver le groupe Adhoc « Calibrage » de la commission X43D pour reprendre les projets de norme pr XP 43-056 et pr XP 43-057 déjà existants et les réactualiser en suivant les « grandes lignes » du guide des bonnes pratiques de raccordement.

Il a été proposé de refondre ces 2 projets de norme en une seule norme qui aurait comme domaine d'application la chaîne d'étalonnage du niveau 1 jusqu'au raccordement des étalons de transfert 2-3 par les niveaux 2, les autres parties étant traitées au sein du groupe de travail européen CEN/TC 264/WG 12.

Par contre, en attendant que cette norme soit terminée, le guide des bonnes pratiques de raccordement devra être mis à jour pour permettre aux niveaux 2 de continuer à avoir un référentiel commun pour leur champ d'accréditation.

5. MISE EN PLACE DE REVUES DE CONTRAT (LNE/NIVEAUX 2)

Les différents niveaux 2 ont indiqué lors des réunions précédentes leur besoin, dans le cadre de leur système d'assurance qualité, d'une revue de contrat permettant de définir les relations client/fournisseur (Niveaux 2 - LNE).

Les niveaux 2 ont donc fait part au LNE des différents éléments qu'ils souhaiteraient que cette revue de contrat couvre :

- Ø Proposition du planning annuel des raccordements des étalons de transfert 1-2 par le LNE pour l'année N au maximum 3 mois avant la fin de l'année N-1.
- Ø Délais sur la fourniture des certificats d'étalonnage et des étalons de transfert 1-2 par le LNE.
- Ø Paramètres d'influence devant apparaître sur le certificat d'étalonnage (Pression d'entrée, configuration...).
- Ø Conditionnement du matériel lors du raccordement au LNE.
- Ø Indiquer l'importance d'une information technique spontanée, notamment d'une information rapide du niveau 2 en cas de problème observé par le LNE lors du raccordement des étalons de transfert 1-2, qui devra ensuite être relatée par écrit.

6. ANNEXES

6.1 ANNEXE 1

Ademe



DIRECTION
AIR et TRANSPORTS
Département Air

Compte-rendu* et de relevé de décisions de la réunion du 14/12/2001 du

« Comité de suivi de la mise en place de la chaîne d'étalonnage nationale »

* Le projet de compte rendu a été revu et complété par l'ASPA, ESPOL, le LNE, COPARLY, l'EMD, AIR PL que nous remercions pour leurs observations.

Rédacteurs : Rémy Stroebel, Hervé Pernin ADEME

PARTICIPANTS

MATE : Guillaume Bailly

ADEME : Souad Bouallala, Hervé Pernin, Rémy Stroebel

Niveau 1 : LNE : Michel Montamat, Gilles Hervouet, Tatiana Macé, Christophe Sutour

Niveaux 2 et 3 :

Zone Bassin Parisien : AIRPARIF : Hélène Marfaing, Laurent Gauvin et Florent Hosmalin LIG' AIR

Zone Est : ASPA Guy Clauss, Damien Durant et Luigi Bella ESPOL

Zone Nord : EMD François Mathé, JL Houdret, Stéphane Sauvage et Claudie Dryjanski AREMASSE

Zone Ouest : AIR PAYS DE LA LOIRE : Yves Gillon et Jocelyne Lefranc AIRCOM

Zone Rhone Alpes : COPARLY David Loré et Mario Duval AIR DES 2 SAVOIE

Zone Sud-Ouest : ORAMIP Emmanuel Blet, Christophe Didier et Regis Piet ATMO Poitou Charentes

INERIS Yves Godet et Olivier Le Bihan

INTRODUCTION

En introduction et bienvenue aux participants, l'animateur salue le retour de Tatiana Macé du LNE (de congé maternité) et l'arrivée de nouveaux membres au sein du comité : Hervé Pernin du département AIR de l'ADEME, Olivier Le Bihan de l'INERIS (remplaçant d'Hervé Pernin), Gilles Hervouet du LNE appelé à remplacer Michel Montamat dont le départ en retraite est prévu en fin d'année 2002. Par ailleurs, une nouvelle zone (Rhône-Alpes) ayant rejoint officiellement la chaîne nationale, deux participants supplémentaires sont présents : David Loré de COPARLY responsable du laboratoire de niveau 2 à Lyon et Mario Duval représentant AIR DES DEUX SAVOIE niveau 3 de la zone Rhône Alpes.

Par ailleurs, divers autres niveaux 3 sont présents à cette réunion. (ndlr : leur présence à ce type de réunion est fortement souhaitée et même nécessaire. En effet, la mise en place de la chaîne mobilise localement, outre les niveaux 2, l'ensemble des niveaux 3. A ce titre, leurs observations, remarques, souhaits...sont bienvenus).

1 – POINTS GENERAUX

1.1 – Accréditations essais et étalonnage :

Le COFRAC fait obligation aux AASQA qui demandent une accréditation essais d'être raccordé à un organisme accrédité étalonnage. Or cela n'est pas le cas pour l'ensemble des niveaux 2. AIR DES DEUX SAVOIE a ainsi dû se raccorder de manière temporaire à AIRPARIF et non pas à COPARLY. Pour régler ce problème, le COFRAC a décidé d'accorder jusqu'au 1^{er} juillet 2002, une dérogation exceptionnelle au principe d'accréditation étalonnage pour les niveaux 2.

L'état des accréditations étalonnage en niveau 2 au 14 décembre 2001 est le suivant :

	accréditation étalonnage	domaine d'accréditation
AIRPARIF	réunion prévue le 25/01/2002 a priori OK pour 01/07/2002	valeurs discrètes prescrites par la chaîne
ORAMIP	Prêt, mais retard pris du fait de l'accident AZF. audit blanc LNE prévu début 2002. OK pour dépôt dossier premier trimestre 2002.	valeurs discrètes prescrites par la chaîne
ASPA	Audit blanc LNE déjà réalisé. a priori OK pour 01/07/2002	plages comprenant les valeurs discrètes prescrites par la chaîne
Ecole des mines de Douai	Audit blanc LNE prévu début dec. 2001. a priori OK pour 01/07/2002	?
COPARLY	Audit blanc prévu début 2002. Dépôt dossier prévu en juin 2002	plages comprenant les valeurs discrètes prescrites par la chaîne
Air pays de Loire	Audit blanc prévu fin premier trimestre 2002. Dépôt dossier prévu second semestre 2002	valeurs discrètes prescrites par la chaîne

Il est d'ores et déjà clair que quelques niveaux 2 ne pourront pas être accrédités dans les délais. Afin d'éviter de futurs conflits entre les règles du COFRAC et celles de la chaîne, le MATE se chargera de provoquer une réunion avec le COFRAC, le LNE et l'ADEME. Divers points sont à traiter : positionnement du COFRAC et des auditeurs techniques vis à vis de la chaîne et des accréditations, statut du document de référence. D'un point de vue technique, il conviendra également d'apporter par exemple une réponse au problème de « rupture de traçabilité » évoqué par AIRPARIF dans le cas des niveaux 2 ayant choisi de travailler sur des plages plutôt qu'à des valeurs discrètes.

Une réunion LNE-niveaux 2 –MATE – ADEME sera organisée par le LNE après la réunion avec le COFRAC.

(note postérieure EMD : Le délai de fin janvier annoncé est nécessaire, compte tenu des échéances fixées par le courrier du COFRAC. Celui-ci peut être remis en cause voire modifié suite à la 1^{ère} réunion MATE-COFRAC ?

Compte tenu de la diversité des sujets abordés, une réunion sur 2 jours semble nécessaire, appuyée par un ordre du jour précis. Notamment, il conviendra de bien définir le domaine d'accréditation demandé par chaque niveau 2 -consensus possible?- si choix de valeurs discrètes, est-ce avec une tolérance spécifique commune ?)

Le MATE informe que, concernant les accréditations « essais » des AASQA, il accorde une importance plus grande à la cohérence de la chaîne nationale d'étalonnage qu'aux respects des exigences du COFRAC. Il n'est pas envisagé aujourd'hui de conditionner l'agrément des AASQA à une accréditation du COFRAC. En outre, le MATE souhaite que l'accréditation des AASQA se déroule de manière méthodique et progressive, en commençant par les accréditations étalonnage pour se poursuivre à terme sur les accréditations essais (sur base volontaire), et cela justement afin d'éviter les conflits de cohérence.

Autres points abordés :

Le LNE indique que le COFRAC n'a été à même ni d'organiser un audit de son activité niveau 1 dans les délais fixés ni de lui faire parvenir le rapport d'audit précédent. "Par défaut", son accréditation est reconduite de 6 mois.

Il est également mentionné par AIRPARIF que, selon l'auditeur du COFRAC, les ET1-2 devraient être stockés en niveau 2, ce qui n'était pas prévu tel quel dans les procédures de la chaîne (point à expliciter lors de la réunion avec le COFRAC).

Enfin, AIRPARIF indique qu'au cours de son audit pour accréditation essais, il lui a été reproché de confier certaines stations en sous-traitance au LHVP et au LCPP. Ce point est en cours de dénouement.

1.2 – Financement

Il est fait lecture d'un courrier du MATE aux présidents des AASQA sur le financement de la surveillance. Selon les termes de ce courrier, le financement direct par l'Etat de la chaîne nationale d'étalonnage sera de 100% les deux premières années, puis de 70% la troisième année, diminuant de 10% en 10% les années suivantes jusqu'à un seuil de 30%.

Les personnes présentes sont invitées à communiquer leurs questions éventuelles sur ce point. Les participants ne formulent pas d'observations particulières en la matière.

1.3 – Contractualisations

A ce jour, l'ADEME et le MATE n'ont pas eu communication de toutes les conventions pluri-régionales, signées par les présidents des AASQA concernées, sur l'ensemble des zones de la chaîne sauf pour les zones Est, Nord et Bassin Parisien. Il est demandé aux niveaux 2 des zones Ouest, Sud-Ouest, Rhône-Alpes, Bassin Parisien de les faire établir si cela n'est pas encore le cas et d'en faire parvenir copie au MATE et à l'ADEME.

Le tableau ci-dessous fait le point des contractualisations en cours entre les niveaux 2 et 3.

ORAMIP	Prévu, discussion en cours pour le financement
AIRPARIF	Conventions existent, signées par les présidents. Sans financement de la part des niveaux 3 (système de "troc") – communiquer copie à l'ADEME-
Air pays de Loire	Prévu, sans financement de la part des niveaux 3
Ecole des mines de Douai	Convention signée par les présidents, financement sur la base des modalités décrites au point 1.2
ASPA	Les conventions existent avec un financement. (Il est mentionné que le coût des travaux liés à la chaîne n'est qu'une fraction du coût total des activités du laboratoire de métrologie)
COPARLY	En cours de discussion, notamment avec ASCOPARG –cf réunion du 01/02/02 prochain-

Par ailleurs à la demande de certains niveaux 2 (zones Est et Rhône-Alpes en particulier) une revue de contrat est en cours d'établissement avec le niveau 1 (engagements réciproques du LNE et du niveau 2).

1.4 – Evolution du document de référence et liens avec travaux du GT 12 du CEN

Le LNE indique qu'il a prévu de donner au document de référence la forme d'un classeur, qui reportera dans des fiches distinctes les différentes parties. AIRPARIF rapporte qu'au cours de l'audit d'accréditation, l'auditeur s'est assuré qu'AIRPARIF avait bien intégré les prescriptions fixées par le document de référence.

Quelques participants demandent s'il est prévu de donner un statut normatif au document. Le sentiment général est que cela n'est pas nécessaire pour autant que le document de référence ait un jour ou l'autre la forme adéquate (édition en bonne et due forme...).

Une discussion a lieu sur le concept d'étalons de contrôle et de travail définis en page 12 du document, de qualité métrologique et de coût différents. Par ailleurs, il est écrit en page 192 du document qu'il convient de modifier les étalons de contrôle afin de les transformer en étalons de travail.

(Ndlr : une réflexion est à mener sur ce point : cette dernière opération est-elle nécessaire en particulier sur les sites enregistrant des valeurs faibles ? Une étude coût/bénéfice doit être menée. Des considérations de sécurité doivent également être prises en compte ainsi que les projets de recommandations du GT 12 du CEN TC 264).

1.5 – Extension territoriale

Zone Méditerranée

L'ADEME fait part du rapprochement progressif et de la collaboration naissante entre les régions PACA et Languedoc Roussillon. Suite à une réunion de concertation du 30 octobre 2001 dernier en présence de représentants des réseaux de ces deux régions, il a été proposé de créer deux pôles de compétence sur la zone Méditerranée : raccordement des niveaux 2 à Martigues et réception métrologique à Montpellier. En ce même jour du 14 décembre 2001, le laboratoire de niveau 2 est inauguré à Fos sur Mer.

DOM

L'ADEME fait part d'une demande forte de la Martinique concernant les raccordements des étalons de Madininair. Plusieurs solutions sont envisageables : raccordement direct aux étalons du LNE, raccordement via un niveau 2 à créer en zone Caraïbes (pour Martinique, Guadeloupe, Guyane, ndlr : mais quid de La Réunion ?). L'aspect coût devra bien évidemment être étudié attentivement. Il convient de répondre adéquatement à cette demande. Il est proposé que le LNE étudie cela dans le cadre d'une fiche LCSQA à prévoir sur le programme 2002-2003.

1.6 – Faisabilité d'intercomparaisons

L'INERIS présente les travaux en cours sur l'étude de faisabilité d'intercomparaison soit via un banc de distribution de mélanges de gaz étalons (cf installations d'Ispra ou Essen) soit via un laboratoire mobile (cf exercice précédent mené par Erlap sur diverses stations européennes).

L'ADEME informe les participants que, selon les propos d'un ingénieur américain en visite à l'ADEME en décembre dernier, l'US EPA envisage de généraliser sur le territoire US les comparaisons par laboratoires mobiles qui permettront de prendre en compte l'effet des lignes de prélèvement (effectuées jusqu'à présent seulement en Californie). Ce programme se nomme actuellement National Performance Audit Programme NPAP.

1.7 CR niveaux niv2/niv3

Il est rappelé que le niveau national (ADEME) demande à être mis en copie des comptes rendus de réunions entre niveaux 2 et niveaux 3 afin d'être informé de l'en-cours, des avancements et des difficultés éventuelles.

2 – POINTS TECHNIQUES GENERAUX (travaux du LNE)

2.1 – Intercomparaisons internationales

Le LNE fait part des exercices en cours.

Le LNE collabore par ailleurs avec le BIPM (à la demande de ce dernier) qui procède à la mise en place d'étalons de référence (photomètre ozone notamment) dans le domaine des matériaux de référence et des mélanges de gaz, dans son laboratoire de Sèvres.

2.2 – Intercomparaisons nationales

Le LNE présente les résultats d'un second exercice de circulations aveugles entre le niveau 1 et les niveaux 2 (ndlr : un rapport est-il prévu sur ce point ?). Il est prévu d'inclure dans la prochaine circulation un niveau 3 par zone. A cette occasion le LNE pourrait se rendre dans les niveaux 3 choisis avec les bouteilles afin, en particulier, d'accélérer le déroulement de la circulation.

Le laboratoire interrégional de métrologie de la zone Est (LIM Est) présente par ailleurs les résultats d'une comparaison inter-laboratoire d'étalons gazeux portant sur le SO₂, les NO_x, l'O₃ et le CO entre AIRPARIF, COPARLY, l'EMD, le LIM Est, l'UMEG (Allemagne) et le LHA (Suisse).

2.3 – Air zéro

Il est rappelé qu'il n'a pas encore été décidé de créer une chaîne « AIR ZERO », pour laquelle la fréquence de raccordement serait à définir de manière spécifique. Il est fait état de limites de détection élevées pour certains étalons d'air zéro dans les constats de vérification du LNE.

Des résultats d'intercomparaisons d'étalons d'air zéro entre différents niveaux 2 (AIRPARIF, ASPA, COPARLY, EMD) et l'UMEG ont été présentés. Ils montrent que les qualités d'air zéro mises en œuvre peuvent être considérées comme ≤ 1 ppb pour SO₂, NO/NO_x, et O₃ et ≤ 0.1 ppm pour le CO. Ils confirment les valeurs d'incertitudes définies par convention entre le LNE et les niveaux 2, égales respectivement à ± 1 ppb pour SO₂, NO/NO_x et O₃ et ± 0.1 ppm pour le CO.

Compte tenu de l'importance de ce sujet, le LNE informe qu'il proposera prochainement un exercice d'intercomparaison d'air zéro.

2.4 – Tarifs des fournisseurs de gaz

Après discussion et en réponse au message de Line Rosset d'Air Liquide et suite aux demandes du LNE restées sans réponse, il est convenu que l'ADEME fera parvenir à l'Air Liquide et aux autres fournisseurs une demande de tarif (avec prix par quantité) concernant des mélanges de gaz avec titres harmonisés en concertation avec l'EMD qui a engagé des négociations avec des fournisseurs en région Nord.

2.5 – Lignes de prélèvement

Compte tenu de l'importance du sujet et des résultats obtenus lors de l'étude au LNE, une demi-journée d'information sera organisée par le LNE à destination des autres entités du LCSQA, des AASQA, du MATE et de l'ADEME afin de présenter les principaux résultats de l'étude sur les lignes de prélèvement (date proposée à l'initiative du LNE au cours du premier trimestre)

2.6 – Chaîne benzène

Il est décidé de ne pas créer de chaîne benzène identique aux autres chaînes, compte tenu du faible nombre d'appareils installés en réseaux. Des raccordements directs seront effectués, comme jusqu'à présent, entre les mélanges utilisés en stations et les étalons du LNE selon une procédure à élaborer par le LNE, soumise à l'examen de divers partenaires (niveaux 2, INERIS, ADEME) et communiquée prochainement aux AASQA.

Les mélanges étalons concerneront le benzène et le toluène. Il n'est pas jugé pertinent d'y inclure les xylènes et autres aromatiques dont le mesurage n'apparaît pas réellement utile même si les analyseurs BTX fournissent des données de concentrations pour ces composés.

(Remarque postérieure de l'EMD : le choix exclusif du benzène et du toluène ne risque-t-il pas de poser problème ? en effet l'o-xylène peut s'avérer intéressant en tant que traceur d'activités industrielles spécifiques et les gaziers fabriquent peut-être déjà des mélanges standards BTX. Réponse ADEME : les gaziers seront consultés ultérieurement sur ce point. Les conclusions de la discussion restent néanmoins inchangées).

2.7 – Chaîne NO2

En raison des améliorations des processus de fabrication d'une part des bouteilles de NO pur par Air Liquide et d'autre part des mélanges gazeux de référence gravimétriques par le LNE, le LNE s'est équipé de moyens d'analyse (FTIR/LMA-3D) permettant de quantifier des concentrations en NO2 dans les mélanges gazeux de référence gravimétriques (10 ppm) inférieures à 1 ppb.

Suite à ces améliorations, des essais ont été menés. Ils ont montré une discordance, concernant les mesurages des teneurs de NO2 dans les bouteilles de 10 ppm de NO : les mesures par LMA-3D et FTIR indiquent des teneurs très faibles en NO2 (< 1 ppb) alors que les mesures par chimiluminescence indiquent des teneurs de NO2 de 60 à 80 ppb. Ceci implique donc que les mélanges gazeux de référence gravimétriques (10 ppm) contiennent des concentrations en NO2 inférieures à 1 ppb et non pas voisines de 80 ppb. En conclusion, le LNE indique que les concentrations en NO déterminées pour les étalons de transfert 1-2 seront augmentées de l'ordre de 1% lors des prochains raccordements.

Il est à noter que, lors de l'audit d'accréditation récent d'AIRPARIF, les auditeurs techniques du COFRAC n'ont pas formulé semble-t-il d'observation particulière sur l'absence de chaîne spécifique NO2.

L'INERIS se propose de mettre en œuvre une étude sur un appareil LUMINOX du CNRS.

3 – DIVERS

3.1 – Cartes de contrôle

ESPOL présente une synthèse des cartes de contrôle, bilan des suivis SO2 du grand Est (fluctuation des CV à court et long terme).

(Remarque postérieure de l'EMD : il conviendrait d'harmoniser les pratiques nationales d'établissement des cartes de contrôle. Réponse ADEME : ceci devrait être discuté lors d'une des prochaines réunions niveau 1 – niveaux 2)

3.2 – Qualité des analyseurs

L'ADEME s'étonne du choix de certains niveaux 2 en matière d'appareils de mesure équipant la baie d'analyseurs de comparaison de leur laboratoire de métrologie. L'ADEME compte engager à son initiative une étude visant à analyser les raisons de ces choix. Une concertation sera établie sur ce point avec l'EMD, l'INERIS (cf évaluations), le LNE et certains réseaux ayant effectué des tests métrologiques d'analyseurs (AIRPARIF, ASPA, COPARLY en particulier).

3.3 Débitmétrie

Le LNE propose d'offrir aux AASQA un service "raccordement débitmétrie" qui serait financé de manière forfaitaire dans le cadre LCSQA. Pour l'instant, les raccordements sont payés au cas par cas par les AASQA qui s'adressent au LNE (13 raccordements ont été réalisés en 2001). Le MATE indique qu'il n'est pas opposé à une telle mutualisation, mais qu'il convient de bien la dissocier de la chaîne d'étalonnage.

3.4 – Divers

AIRPARIF note une dérive marquée du titre de bouteilles de mélange de NO dans l'azote vidées rapidement, ce qui laisserait supposer un effet de la pression sur la stabilité du mélange dans la bouteille.

Par ailleurs, AIRPARIF a décidé, en raison de problème de dérive d'étalon de transfert ET1-2 (SO₂), de faire usage d'une valise à perméation. Ce choix est possible en raison de la proximité géographique du niveau 1 et du niveau 2 et des conditions de transports adéquates pour ce genre de matériel.

(ndlr : ce choix spécifique et différent des autres niveaux 2 n'est-il pas en contradiction avec l'objectif d'harmoniser les pratiques sur l'ensemble des niveaux 2 ?) .

COPARLY explique pourquoi il utilise un étalon de transfert 1-2 NO à 400ppb. COPARLY fait également remarquer que l'incertitude relative sur le titre transfert 1-2 donné par le LNE diminue quand le titre augmente. La concentration du transfert utilisé entre le LNE et les Niv 2 a donc un impact non négligeable sur les incertitudes de mesures des étalons.

4 – CONCLUSIONS ET RELEVÉ DE DÉCISION

L'ADEME remercie les participants de leur participation (et de leur suggestion pour l'élaboration de l'ordre du jour) et passe en revue brièvement les principaux points de décision (voir ci-après).

Rappel : la prochaine réunion du comité de suivi de mise en place de la chaîne d'étalonnage nationale est fixée au jeudi 13 juin 2002 prochain à l'ADEME.

RELEVÉ DE DÉCISIONS de la réunion « chaîne d'étalonnage » du 14/12/2001

(La notation " Ø ", signifie : "pour action")

POINTS GÉNÉRAUX

(La notation " Ø ", signifie : "pour action")

POINTS GÉNÉRAUX

1 – REUNIONS : il est décidé d'un commun accord de prévoir (sur l'agenda 2002) et d'organiser les réunions suivantes :

- CONCERTATION AVEC LE COFRAC : une réunion est à organiser dès que possible (janvier) avec le COFRAC à l'initiative du MATE (y assisteront également le LNE et l'ADEME) en vue de discuter de la chaîne, du positionnement du COFRAC et des auditeurs techniques vis à vis de la chaîne et des accréditations, du statut du document de référence (faut-il en faire une norme AFNOR ?), (Ø MATE)

- CONCERTATION TECHNIQUE NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 : une réunion niveaux 1 et niveaux 2 (courant janvier à la suite de la réunion avec le COFRAC) est à organiser à l'initiative du LNE afin de discuter notamment de l'harmonisation des procédures de calcul des incertitudes, de l'air zéro, des raccordements benzène, de la prise en compte des recommandations du GT 12 du CEN(Ø LNE)

- DEMI-JOURNÉE « LIGNES » : une demi-journée d'information est à organiser à l'initiative du LNE à destination des autres membres du LCSQA, des AASQA, du MATE, de l'ADEME afin de présenter les principaux résultats de l'étude sur les lignes de prélèvement (Ø LNE)

- COMITÉ « CHAÎNE » : la prochaine réunion du comité de suivi de la chaîne est fixée au jeudi 13 juin 2002 (Ø ADEME , réservation salle)

2 ACCREDITATION : tous les niveaux 2 sont priés de déposer leur demande d'accréditation « étalonnage » des laboratoires de métrologie dès que possible auprès du COFRAC (Ø NIVEAUX 2)

3 CONVENTION PLURI-REGIONALE : tous les niveaux 2, qui ne l'ont pas encore fait, sont priés de mettre en place une convention de collaboration interrégionale signée par l'ensemble des présidents de la zone d'ici au 31 décembre 2002 (Ø NIVEAUX 2)

4 REVUE DE CONTRAT : à l'initiative de niveaux 2 qui le souhaitent, des revues de contrat entre niveau 2 et niveau 1 LNE seront mises en place (Ø NIVEAUX 2 et LNE)

- 5 DOM : en réponse à une forte demande de certains réseaux d'Outre-Mer (Madininair, ORA), il est proposé que le LNE étudie la mise en place des modalités de raccordements avec ces organismes dans le cadre d'une future fiche LCSQA sur le nouveau programme 2002-2003. (Ø LNE)
- 6 TARIFS PAR QUANTITE : en réponse au message de Line Rosset d'Air Liquide et suite aux demandes du LNE restées sans réponse, l'ADEME fera parvenir à l'Air Liquide et aux autres fournisseurs une demande de tarif (avec prix par quantité) de mélanges de gaz avec titres harmonisés en concertation avec l'EMD qui s'est livrée à cet exercice en région. (Ø ADEME)

POINTS TECHNIQUES

- 7 BENZENE : il est décidé de ne pas créer de chaîne benzène identique aux autres chaînes compte tenu du faible nombre d'appareils en réseaux. Des raccordements directs seront effectués comme auparavant entre les mélanges étalons utilisés en stations et les étalons du LNE selon une procédure élaborée par le LNE, soumise à l'examen de divers partenaires (niveaux 2, INERIS, ADEME) et communiquée ultérieurement aux AASQA. (Ø LNE)

Les mélanges étalons concerneront le benzène et le toluène. Il n'est pas jugé pertinent d'y inclure les xylènes et autres aromatiques dont le mesurage n'apparaît pas réellement utile même si les analyseurs BTX fournissent des données de concentrations pour ces composés. (Ø AASQA)

- 8 DEBIT : il est convenu à l'instar de la chaîne benzène que les raccordements de débitmètres seront effectués directement entre les niveaux 3 et le niveau 1. Le LNE évaluera le coût d'une telle opération (et de la précédente) et proposera une fiche LCSQA. (Ø LNE et AASQA)
- 9 NO2 : le LNE étudiera les modalités de mise en place d'une chaîne NO2 spécifique en collaboration avec AIRPARIF et l'EMD volontaires pour travailler sur ce thème. Les modalités d'une telle mise en place, ainsi que les principales difficultés attendues seront détaillées à l'issue de cette pré-étude (Ø LNE, AIRPARIF, EMD)
- 10 CIRCULATION AVEUGLES : des circulations d'étalons en aveugle seront effectuées en 2002 entre le niveau 1, les niveaux 2 et un niveau 3 par zone. (Ø LNE, NIVEAUX 2 et des NIVEAUX 3)
- 11 TITRES HARMONISES : afin d'assurer une harmonisation des pratiques de raccordement dans le cadre de la chaîne, les niveaux de concentration préconisés par le document de référence (cf page 18 de ce document) doivent être adoptés et mis en pratique par les niveaux 2 et 3 au plus tard d'ici au 31 décembre 2002 (Ø NIVEAUX 2 et NIVEAUX 3)
- 12 CARTES DE CONTROLE : après présentation par ESPOL du bilan de suivi des stations SO2 de la zone Est et compte tenu de l'intérêt de cette opération pour l'ensemble des acteurs de la chaîne, il est convenu qu'ESPOL fera parvenir à l'ADEME un document de synthèse sur ce point dûment commenté (et notamment limites à l'utilisation de certains moyens de génération de gaz de contrôle). (Ø ESPOL)

DIVERS

- 13 QUALITE DES ANALYSEURS : l'ADEME compte engager à son initiative une étude visant à analyser les raisons des choix de certains niveaux 2 en matière d'équipement des baies d'analyseurs de comparaisons en laboratoires de métrologie. Une concertation sera établie avec l'EMD, l'INERIS (cf évaluations), le LNE et certains réseaux (AIRPARIF et l'ASPA en particulier) sur ce point. (Ø ADEME)

6.2 ANNEXE 2



**RELEVÉ DE DECISIONS DE LA REUNION NIVEAU 1/ NIVEAUX 2
DES 14-15 FEVRIER 2002**

- Participants :** Yves GILLON (Air Pays de la Loire)
Guy CLAUSS (15/02/2002), Damien DURANT (ASPA)
François MATHE, Stéphane SAUVAGE (EMD)
Davis LORE (COPARLY)
Hélène MARFAING, Laurent GAUVIN (AIRPARIF)
Corinne MARZOLF (Air LR)
M. MARTY (AIRFOBEP)
Michel MONTAMAT (14/02/2002), Gilles HERVOUET, Christophe SUTOUR, Tatiana MACE (LNE)
- Lieu :** LNE Paris
- Absents :** Emmanuel BLET (ORAMIP)
- Destinataires :** Rémi STROEBEL, Souad BOUALLALA, Hervé PERNIN (ADEME)
Guillaume BAILLY (MATE)
Yves GILLON (Air Pays de la Loire)
Guy CLAUSS, Damien DURANT (ASPA)
François MATHE, Stéphane SAUVAGE (EMD)
Davis LORE (COPARLY)
Emmanuel BLET (ORAMIP)
Hélène MARFAING, Laurent GAUVIN (AIRPARIF)
Corinne MARZOLF (Air LR)
M. MARTY (AIRFOBEP)
Michel MONTAMAT, Tatiana MACE, Gilles HERVOUET, Christophe SUTOUR, Ana SURGET (LNE)
- Rédacteur :** Tatiana MACE

Ordre du jour :

Le 14/02/2002 : Journée technique

- q Mise à jour du document de référence à partir des remarques des niveaux 2
- q Fréquence des raccordements
- q Titrage retour des étalons de transfert 1-2
- q Révision de la procédure sur la chaîne O₃
- q Premiers éléments pour la mise en place de la chaîne pilote NO₂ (AIRPARIF et EMD)
- q Chaîne "air zéro"

Le 15/02/2002 : Journée Qualité

- q Bilan de la réunion du 25/01/2002
- q Revue de contrat entre le LNE et les Niveaux 2
- q Bilan des intercomparaisons

Remarques :

Dans le relevé de décisions,

- 1) La notation " Ø " signifie : "pour action".
- 2) Le "document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air en France (Novembre 2001-Version 1)" est noté "document de référence".

Relevé de décisions :

q Mise à jour du "document de référence" à partir des remarques des niveaux 2 :

AIRPARIF pose la question de la légitimité du document de référence et demande à ce qu'il soit examiné par un tiers. De ce fait, il est convenu qu'Emile De Saeger serait sollicité à nouveau par le LNE pour pouvoir disposer de l'opinion d'un tiers sur le document de référence.

Concernant le document de référence :

- COPARLY remet en cause la limite de répétabilité (2,8u_r).
Après discussion et concertation, il est décidé de ne pas modifier le document pour l'instant.
Par contre, dans la perspective de faire évoluer ce document à moyen terme, il est convenu que les niveaux 2 enverraient au LNE tous leurs résultats de répétabilité (Ø **Niveaux 2**).
- La remarque de l'ASPA portant sur la page 18 du document est prise en compte. Le tableau sera donc modifié en rajoutant la matrice "air" pour le polluant NO.
- Différentes remarques portant sur les incertitudes en niveau 3 ont donné lieu à de larges discussions montrant qu'il était prématuré pour l'instant de vouloir estimer les incertitudes en niveau 3. Par conséquent, il est décidé d'arrêter le document de référence à la détermination de la concentration des étalons de transfert 2-3 et à l'estimation de l'incertitude élargie associée, par les niveaux 2.

q Fréquence des raccordements :

Il est décidé de conserver les fréquences de raccordement de 3 mois pour l'ensemble des polluants, à savoir NO, SO₂, CO et O₃.

Ces fréquences seront rediscutées en fin d'année 2002 pour l'année 2003.

q Titration retour des étalons de transfert 1-2 :

Au vu de l'expérience acquise, une réflexion est menée sur l'intérêt des titrages retour des étalons de transfert 1-2 par le LNE qui avaient été mis en place à titre expérimental, d'autant plus que le LNE fait état de problèmes de respect des délais des titrages retour en raison de l'augmentation de la charge de travail.

De plus, Air Pays de la Loire rappelle que le document de référence stipule que des tests de répétabilité du couple analyseur de référence/étalon de transfert 1-2 doivent être réalisés pour toute anomalie rencontrée sur l'analyseur susceptible d'avoir entraîné une modification des caractéristiques métrologiques des étalons de transfert 1-2, des étalons de référence du niveau 2 et de l'analyseur de référence du niveau 2 (ex : remplacement des bouteilles, changement du tube à perméation, changement de la lampe UV...). Cet alinéa signifie que les niveaux 2 doivent pouvoir disposer de ces étalons à tout moment, ce qui n'est pas le cas actuellement.

Enfin, comme les titrages retour ont parfois été intégrés dans les procédures d'assurance qualité des niveaux 2 en vue de l'accréditation, le fait de les supprimer peut avoir une influence non négligeable sur les actions correctives à engager dans le cadre de l'assurance qualité.

Par conséquent, il est convenu que les niveaux 2 débattront de cette question en interne et enverraient au LNE leur avis sur ce point (Ø **Niveaux 2**).

q Révision de la procédure sur la chaîne O₃ :

Il est décidé de supprimer dans la partie "chaîne O₃" du document de référence, tout ce qui concerne la mise en œuvre du photomètre UMEG, puisqu'aucun niveau 2 ne l'utilise plus.

De plus, la procédure sur la chaîne O₃ sera réécrite en prenant une seule concentration fixée d'un commun accord à 100.10⁻⁹ mol/mol. La philosophie pour la mise en place de cette chaîne sera la même que pour les autres polluants (ex : réglage systématique des analyseurs, deux injections...)

q Premiers éléments pour la mise en place de la chaîne pilote NO₂ (AIRPARIF et EMD) :

Les objectifs de la chaîne pilote NO₂ sont :

- de disposer d'étalons de transfert 2-3 pour valider les concentrations mesurées en NO₂ par les analyseurs NO/NO_x des stations de mesure,
- de déterminer le rendement du four de conversion des analyseurs NO/NO_x.

Dans cette chaîne pilote, le LNE titrera les étalons de transfert 1-2 de NO₂ des niveaux 2 pilotes (Laboratoires de métrologie d'AIRPARIF et de l'EMD).

Dans ce cadre, le LNE rappelle que pour mettre en oeuvre l'analyseur spécifique de NO₂ (LMA-3D) basé sur la chimiluminescence du NO₂, la matrice utilisée lors de son étalonnage et celle du mélange gazeux à titrer doivent être identiques, car le LMA-3D est fortement influencé par la concentration en O₂ (une variation de 1% d'O₂ entraîne une variation de 1% sur la concentration à titrer).

Après discussion, il est décidé que l'étalon de transfert 1-2 du Laboratoire de Métrologie de l'EMD serait une bouteille basse concentration avec connaissance ou maîtrise de la matrice et celui du Laboratoire de Métrologie d'AIRPARIF une valise VE3M d'Environnement SA (Perméation) sous réserve de faisabilité technique.

q Chaîne "air zéro" :

Le problème posé par la chaîne "air zéro" est que les limites de détection de certains composés (tel que le NO) obtenues avec l'FTIR couplée à une cellule à long trajet optique (96 m) sont trop élevées par rapport aux besoins des niveaux 2.

Le LNE indique qu'il est en discussion avec des fournisseurs pour acquérir des matériels permettant d'abaisser ces limites de détection.

Par conséquent, il est convenu que la circulation des bouteilles d'"air zéro" serait suspendue jusqu'à ce que le LNE ait mis en place de nouvelles techniques permettant d'abaisser les limites de détection.

De plus, cette décision implique que les parties du document de référence traitant de l'"air zéro" soient modifiées.

Ex : Page 110 – Paragraphe 1.5.1.2.

"Le LNE compare le spectre Infra-Rouge obtenu avec l'étalon de transfert 1-2 au point zéro à celui obtenu sous vide.

Dans la suite du document, on considérera que la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point zéro est nulle (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) et que son incertitude élargie est de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol."

Devient

"Une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,999% est utilisée comme étalon de référence.

Dans la suite du document, on considérera que ses concentrations en SO₂, en NO/NO_x et en CO sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) et que l'incertitude élargie associée pour SO₂ et NO/NO_x est de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol et que celle pour CO est de $0,1.10^{-6}$ mol/mol."

q Bilan de la réunion du 25/01/2002 :

Le LNE fait le bilan de la réunion du 25/01/2002 qui réunissait Mr Reposeur (COFRAC), Mme Mehay (COFRAC), Mr MORO (COFRAC), Mr Bailly (MATE), Mr Stroebel (ADEME), Mr Pernin (ADEME), Mr Perret (INERIS), Mr Priel (LNE), Mr Montamat (LNE), Mr Hervouet (LNE), Mr Sutour (LNE), Mme Macé (LNE).

Tout d'abord, les chaînes nationales d'étalonnage mises en place dans le domaine de la Qualité de l'Air ont été présentées par Mr Montamat afin d'informer le COFRAC des pratiques suivies par les niveaux 2 et 3.

Cette réunion n'avait pas comme objectif la validation du document de référence par le COFRAC qui a indiqué très clairement qu'il ne pouvait en aucune façon accréditer les réseaux de mesure en se basant sur un document qui n'avait pas été officialisé au préalable (norme, loi...).

Puis, le COFRAC a indiqué qu'il trouvait le document cohérent. Cependant, il lui est apparu qu'il était interprété et/ou utilisé de façon différente d'un réseau de mesure à l'autre.

De ce fait, il a été décidé d'organiser une réunion de concertation COFRAC-Niveaux 2-LNE pour clarifier certains points : la date de cette réunion est assujettie au planning du COFRAC, inconnu à ce jour et à priori surchargé.

Par ailleurs, le LNE fait mention du projet d'arrêté rédigé par le MATE et relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air, prévu à l'article 4 du décret n°98-360 du 6 mai 1998 : ce projet a été envoyé à l'ADEME, aux AASQA, aux DRIRE et aux 3 entités du LCSQA à la fin de Janvier 2002.

Le LNE indique qu'il a proposé au MATE de faire un guide des bonnes pratiques de raccordement à partir du document de référence et de l'annexer après validation par les niveaux 2, à ce futur arrêté, ce qui permettrait de le rendre officiel et donc de répondre aux préoccupations du COFRAC.

Concernant le futur guide, les niveaux 2 posent les questions suivantes :

- Quelles sont les possibilités d'évolution du document, une fois qu'il est stipulé dans un arrêté ?
- Que devient le document de référence initial (réf. C370J14 de novembre 2001) que certains niveaux 2 mentionnent dans leurs procédures ? Sera-t-il annulé au profit du guide ?

q Revue de contrat entre le LNE et les Niveaux 2 :

Un projet de revue de contrat (Annexe A) est distribué aux participants.

Air Pays de la Loire évoque les difficultés rencontrées avec le transporteur du LNE lors du dernier envoi du 49CPS pour étalonnage et indique qu'il ne paraît pas concevable au sens qualité que les niveaux 2 fassent transporter leurs matériels par un organisme dont le contrôle leur échappe (habilitation, suivi...).

Il est ensuite convenu que les niveaux 2 feraient parvenir leurs remarques au LNE sur le projet de revue de contrat, pour qu'elles puissent être discutées à la prochaine réunion (Ø **Niveaux 2**).

q Bilan des intercomparaisons :

Le LNE présente les intercomparaisons prévues pour l'année 2002 (Annexe B) qui sont acceptées par l'ensemble des participants. Toutefois, AIRPARIF pose le problème de la légitimité de ces intercomparaisons.

Air Pays de la Loire stipule que ces intercomparaisons doivent être exclusivement considérées comme des éléments de contrôle des performances de la chaîne nationale d'étalonnage, dont le LNE est le maître d'oeuvre, et non comme des campagnes interlaboratoires, au sens propre, visant à établir les performances des niveaux 2 (le LNE ne devant pas pour ce dernier point intervenir puisque fournisseur de ces laboratoires).

Il est ensuite convenu que chaque niveau 2 enverrait le nom de 2 de ses niveaux 3 au LNE pour pouvoir organiser les intercomparaisons niveau 1/niveaux 3 (Ø **Niveaux 2**).

De plus, le Laboratoire de Métrologie COPARLY demande à participer à l'intercomparaison pour SO₂ (100.10⁻⁹ mol/mol) et NO (200.10⁻⁹ mol/mol), n'ayant pu le faire l'année précédente.

A la demande d'AIRPARIF, le LNE présente les comparaisons internationales auxquelles il a participé. Les résultats ne peuvent pas être annexés à ce relevé de décisions, car ils sont pour l'instant officiels.

L'ordre du jour ayant été traité dans sa totalité, une nouvelle réunion niveau 1/niveaux 2 est fixée au 12 juin 2002.

6.3 ANNEXE 3



**RELEVÉ DE DÉCISIONS DE LA RÉUNION NIVEAU 1/ NIVEAUX 2
DU 12 JUIN 2002**

Participants : Yves GILLON, Mickaël CHARUEL (Air Pays de la Loire)
Guy CLAUSS, Stéphane Giraud (ASPA)
François MATHE, Stéphane SAUVAGE (EMD)
David LORE (COPARLY)
Hélène MARFAING, Laurent GAUVIN (AIRPARIF)
Corinne MARZOLF (Air LR)
Frédéric MARTY (AIRFOBEP)
Emmanuel BLET (ORAMIP)
Gilles HERVOUET, Christophe SUTOUR, Tatiana MACE (LNE)

Lieu : LNE Paris

Destinataires : Rémi STROEBEL, Souad BOUALLALA, Hervé PERNIN (ADEME)
Guillaume BAILLY (MATE)
Yves GILLON, Mickaël CHARUEL (Air Pays de la Loire)
Guy CLAUSS, Stéphane Giraud (ASPA)
François MATHE, Stéphane SAUVAGE (EMD)
David LORE (COPARLY)
Emmanuel BLET (ORAMIP)
Hélène MARFAING, Laurent GAUVIN (AIRPARIF)
Corinne MARZOLF (Air LR)
Frédéric MARTY (AIRFOBEP)
Gilles HERVOUET, Christophe SUTOUR, Tatiana MACE, Ana SURGET, Jean-Claude TEXTE (LNE)

Rédacteur : Tatiana MACE

Ordre du jour :

- q Bilan de la réunion entre les niveaux 2 du 06/06/2002
 - Ø Remarques sur le guide des bonnes pratiques de raccordement
 - Ø Remarques sur la revue de contrat (LNE/niveaux 2)
- q Point sur les intercomparaisons

Remarque :

Dans le relevé de décisions, la notation " Ø " signifie : "pour action".

Relevé de décisions :

- q Bilan de la réunion entre les niveaux 2 du 06/06/2002 :

Les niveaux 2 ont organisé une réunion technique le 06/06/2002 pour faire entre autres le point sur le guide des bonnes pratiques de raccordement et sur le contenu de la revue de contrat LNE/niveaux 2.

- Ø Remarques sur le guide des bonnes pratiques de raccordement

Après discussion, il est décidé de réactiver le groupe Adhoc « Calibrage » de la commission X43D pour reprendre les projets de norme pr XP 43-056 et pr XP 43-057 déjà existants et les réactualiser en suivant les « grandes lignes » du guide des bonnes pratiques de raccordement.

Il est proposé de refondre ces 2 projets de norme en une seule norme qui aurait comme domaine d'application la chaîne d'étalonnage du niveau 1 jusqu'au raccordement des étalons de transfert 2 vers 3 par les niveaux 2, les autres parties étant traitées au sein du groupe de travail européen CEN/TC 264/WG 12.

Par contre, en attendant que cette norme soit terminée, le guide des bonnes pratiques de raccordement sera mis à jour pour permettre aux niveaux 2 de continuer à avoir un référentiel commun pour leur champ d'accréditation.

Dans ce cadre, il est décidé entre autres d'apporter les modifications suivantes au guide :

- La détermination de l'incertitude-type de répétabilité des étalons de transfert 2 vers 3 ne sera plus systématique. Elle sera déterminée au minimum une fois par an et par type (sauf demande particulière d'un niveau 3).
- Les raccordements des étalons de transfert zéro 1 vers 2 sont arrêtés (sauf dans le cas d'AIRPARIF).
- Il n'y aura plus de document de travail envoyé avec les étalons de transfert 1 vers 2 : ils seront remplacés par les originaux des certificats d'étalonnage.

Ø Remarques sur la revue de contrat (LNE/niveaux 2)

Les différents niveaux 2 ont indiqué lors des réunions précédentes leur besoin, dans le cadre de leur système d'assurance qualité, d'une revue de contrat permettant de définir les relations client/fournisseur (Niveaux 2 - LNE).

Les niveaux 2 ont donc fait part au LNE des différents éléments qu'ils souhaiteraient que cette revue de contrat couvre :

- Proposition du planning annuel des raccordements des étalons de transfert 1 vers 2 par le LNE pour l'année N au maximum 3 mois avant la fin de l'année N-1.
- Délais sur la fourniture des certificats d'étalonnage et des étalons de transfert 1 vers 2 par le LNE (Ø **LNE**).
- Paramètres d'influence devant apparaître sur le certificat d'étalonnage (Pression d'entrée, configuration...) (Ø **A préciser par chaque niveau 2 dans leur revue de contrat spécifique**).
- Conditionnement du matériel lors du raccordement au LNE.
- Indiquer l'importance d'une information technique spontanée, notamment d'une information rapide du niveau 2 en cas de problème observé par le LNE lors du raccordement des étalons de transfert 1 vers 2.

Après concertation, il est décidé que seul un étalonnage trimestriel de chaque étalon de transfert 1 vers 2 sera réalisé (aucun étalonnage retour ne sera plus effectué).

Toutefois, un étalonnage complémentaire d'un étalon de transfert 1 vers 2 pourra être demandé en cas de doute ou d'anomalie observée par le niveau 2.

q Point sur les intercomparaisons :

Les intercomparaisons LNE/niveaux 2 étaient les suivantes :

- Ø ASPA : Détermination du titre d'une bouteille de SO₂/air à environ 100.10⁻⁹ mol/mol.
- Ø COPARLY : Détermination du titre d'une bouteille de SO₂/air à environ 100.10⁻⁹ mol/mol et du titre d'une bouteille de NO/N₂ à environ 200.10⁻⁹ mol/mol.
- Ø EMD : Détermination du titre d'une bouteille de NO/N₂ à environ 200.10⁻⁹ mol/mol.

Les résultats obtenus montrent que les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 2 ne sont pas significativement différentes, compte-tenu des incertitudes.

Ces résultats seront présentés dans le rapport final du LNE/LCSQA d'août 2002 après approbation des niveaux 2.

Au cours de la réunion, deux problèmes ont été soulevés (\emptyset **LNE**) :

- En station notamment, lorsqu'un analyseur est réglé à x, peut-on mesurer des concentrations supérieures à x ? Quid de l'extrapolation ?
- Des offsets de 4.10^{-9} mol/mol ou de 10 % ont été observés sur les concentrations des mélanges gazeux délivrés par les générateurs d'ozone de certains niveaux 2, lorsque l'étalonnage est effectué par le LNE avec le générateur d'air zéro du niveau 2 à la place de celui du LNE (air comprimé séché et épuré).

L'ordre du jour ayant été traité dans sa totalité, une nouvelle réunion niveau 1/niveaux 2 est fixée au jeudi 14 novembre 2002.

Elle portera d'une part sur la synthèse des incertitudes de répétabilité des matériels utilisés dans les niveaux 2 par le LNE et d'autre part sur la présentation de la démarche adoptée pour estimer l'incertitude des étalons de transfert 2-3 par chaque niveau 2.

Il est convenu d'inviter un statisticien du LNE à cette réunion.

6.4 ANNEXE 4

PROJET DE GUIDE DES BONNES PRATIQUES DE RACCORDEMENT MISES EN ŒUVRE DANS LE DOMAINE DE LA QUALITE DE L'AIR EN FRANCE (JUIN 2002)

INTRODUCTION GENERALE

L'adoption de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie le 30 décembre 1996 et la mise à disposition de crédits importants pour l'achat d'équipements de surveillance de la qualité de l'air se sont traduits par un accroissement exceptionnel du nombre de stations (environ 700 stations en 2001) et d'équipements d'analyse en fonctionnement dans les réseaux.

Il convenait de prendre des dispositions afin que ceux-ci soient adéquatement maintenus et étalonnés. Dans ce but et sous l'impulsion du MATE et de l'ADEME, un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été conçu et mis en place dans le domaine de la qualité de l'air afin d'assurer un raccordement fiable et pérenne entre les étalons de stations et les étalons de référence nationaux gérés par le LNE dans le cadre de ses missions au sein du LCSQA.

Compte tenu du nombre élevé d'Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il était peu raisonnable d'envisager un raccordement direct des étalons de référence de chaque association avec les étalons de référence nationaux, malgré les avantages métrologiques évidents de cette procédure.

Pour pallier cette difficulté, il a été décidé de mettre en place des étalons intermédiaires gérés par un nombre restreint de laboratoires d'étalonnage régionaux ou inter-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux). Dans ce contexte, les coopérations inter-régionales entre réseaux furent fortement encouragées et se sont traduites par la création de 7 laboratoires d'étalonnage mis en place pour couvrir l'ensemble du territoire français.

Toutefois, il est rapidement apparu que ces laboratoires d'étalonnage appliquaient des procédures qui pouvaient être parfois très différentes d'un laboratoire à l'autre.

Pour cette raison, le LNE et les laboratoires d'étalonnage ont décidé d'un commun accord de rédiger un guide des bonnes pratiques de raccordement. Dans un premier temps, il a été convenu de se concentrer sur les pratiques de raccordement mises en œuvre par les laboratoires d'étalonnage pour les polluants CO, SO₂, NO/NO_x et O₃.

Par conséquent, ce guide a pour objectifs :

- ∅ de faire un point général sur la chaîne nationale d'étalonnage (objectifs, vocabulaire métrologique, concentrations et matériels préconisés...),
- ∅ de rendre compte des protocoles techniques mis en œuvre par les laboratoires d'étalonnage pour raccorder les étalons de transfert 2-3 (CO, SO₂, NO/NO_x et O₃) qui sont ensuite utilisés par les niveaux 3 (stations de mesure) pour régler les analyseurs de station,
- ∅ d'estimer les incertitudes de mesure associées aux différentes étapes.

SOMMAIRE

CHAPITRE I.....	39
DESCRIPTION DE LA CHAÎNE NATIONALE D'ÉTALONNAGE MISE EN PLACE DANS LE DOMAINE DE LA QUALITÉ DE L'AIR.....	39
1. Objectifs _____	39
2. Schéma général _____	40
3. Rappel de quelques définitions _____	39
4. Principe _____	44
5. Specificités de la chaîne nationale d'étalonnage _____	45
6. Couverture géographique _____	45
7. Concentrations préconisées _____	46
8. Etalons de transfert et de référence préconisés _____	47
9. Pratiques d'utilisation préconisées pour le matériel _____	48
 CHAPITRE II.....	 49
PROCÉDURES TECHNIQUES MISES EN ŒUVRE POUR DÉTERMINER LES CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ DES ÉTALONS DE TRANSFERT 2-3	 49
1. Énoncés des règles de réglage des analyseurs et de détermination de la concentration de mélanges gazeux à titrer _____	49
2. Détermination des concentrations en SO ₂ , NO/NO _x et CO des étalons de transfert 2-3_	50
3. Détermination de la concentration en O ₃ des étalons de transfert 2-3 _____	58
 CHAPITRE III	 60
MOYENS MATHÉMATIQUES ET STATISTIQUES MIS EN ŒUVRE POUR ESTIMER LES INCERTITUDES ÉLARGIES SUR LES CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ DES ÉTALONS DE TRANSFERT 2-3.....	 60
1. REGLES D'ARRONDISSEMENT UTILISÉES.....	60
1.1. Lors de la détermination des concentrations _____	60
1.2. Lors de la détermination des incertitudes _____	60
2. NOMBRE DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET PRÉSENTATION DES RÉSULTATS	61
3. INCERTITUDE-TYPE DE RÉPÉTABILITÉ	61
3.1. Mode opératoire _____	61
3.2. Calcul des incertitudes-types de répétabilité _____	61
3.3. Comparaison des incertitudes-types de répétabilité avec l'incertitude-type due à l'échelon _____	62

4. INCERTITUDE-TYPE DUE AU REGLAGE D'UN APPAREIL DE MESURE	62
4.1. Expression de u_L^2	64
4.2. Expression de u_c^2	64
4.3. Expression de u_d^2	65
ANNEXE.....	66
EXEMPLE NUMERIQUE DE L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LA CONCENTRATION EN SO₂ D'ETALONS DE TRANSFERT 2-3.....	66
1. Procédure d'estimation de l'incertitude élargie sur la concentration en SO ₂ des étalons de référence du niveau 2	66
2. Procédure d'estimation de l'incertitude élargie sur les concentrations en SO ₂ des étalons de transfert 2-3	73

<p style="text-align: center;">CHAPITRE I DESCRIPTION DE LA CHAÎNE NATIONALE D'ÉTALONNAGE MISE EN PLACE DANS LE DOMAINE DE LA QUALITÉ DE L'AIR</p>

1. OBJECTIFS

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

- ∅ Le raccordement des mesures effectuées en station aux étalons de référence nationaux 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 nationaux,
- ∅ 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,
- ∅ La préparation à l'accréditation des organismes impliqués dans l'évaluation de la qualité de l'air (associations de surveillance et laboratoires).

2. SCHEMA GENERAL

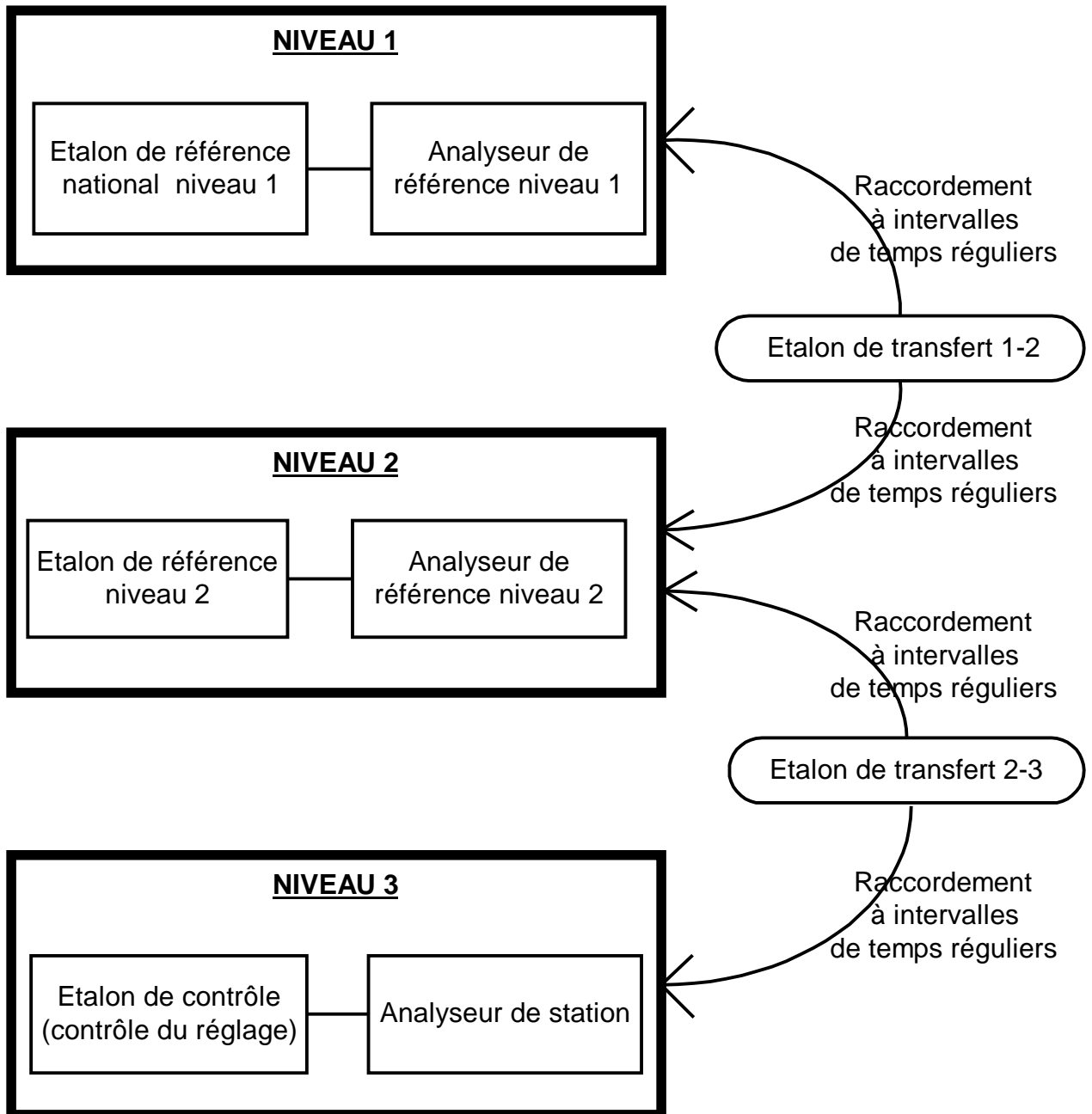


Figure 1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

3. RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS

Ces définitions sont tirées :

- Ø Soit du Vocabulaire International des Termes Fondamentaux et Généraux de Métrologie de 1993 (VIM),
- Ø Soit du Guide pour l'Expression de l'Incertitude de Mesure de 1995 (GUM).

3.1. Définition de la traçabilité (VIM 6.10)

Propriété du résultat d'un mesurage ou d'un étalon tel qu'il puisse être relié à des références déterminées, généralement des étalons nationaux ou internationaux, par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons ayant toutes des incertitudes déterminées.

NOTES :

Ce concept est souvent exprimé par l'adjectif traçable.

La chaîne ininterrompue de comparaisons est appelée **chaîne de raccordement aux étalons** ou **chaîne d'étalonnage**.

La manière dont s'effectue la liaison aux étalons est appelée **raccordement aux étalons**.

3.2. Définitions des différents étalons intervenant dans la chaîne nationale d'étalonnage

Etalon de référence (VIM 6.6) :

Etalon, en général de la plus haute qualité métrologique disponible en un lieu donné ou dans une organisation donnée, dont dérivent les mesurages qui y sont faits.

Etalon de transfert (VIM 6.8) :

Etalon utilisé comme intermédiaire pour comparer entre eux des étalons.

NOTE : Le terme de **dispositif de transfert** doit être utilisé lorsque l'intermédiaire n'est pas un étalon.

Etalon de travail (VIM 6.7) :

Etalon qui est utilisé couramment pour étalonner ou contrôler des mesures matérialisées, des appareils de mesure ou des matériaux de référence.

NOTES :

1. Un étalon de travail est habituellement étalonné par rapport à un étalon de référence.
2. Un étalon de travail utilisé couramment pour s'assurer que les mesures sont effectuées correctement est appelé **étalon de contrôle**.

Remarque du LNE :

Pour qu'un étalon de travail puisse être utilisé lors du réglage d'un appareil, sa stabilité doit être suffisante et parfaitement connue.

Dans le cas des chaînes nationales d'étalonnage mises en place pour la qualité de l'air, le manque de stabilité de l'étalon de travail ne permet pas à l'opérateur de l'utiliser pour régler un appareil.

Par conséquent, à l'heure actuelle, dans le domaine de la qualité de l'air, on ne dispose pas d'étalons de travail fiables, mais d'étalons de contrôle qui ne seront utilisés que pour vérifier le bon fonctionnement des appareils.

De ce fait, dans la suite du document, on ne parlera plus que d'étalons de contrôle.

3.3. Définitions de termes employés pour décrire le matérielEchelon/valeur d'une division d'échelle

Différence entre les valeurs correspondant à deux repères successifs

NOTES :

L'échelon est exprimé en unité marquée sur l'échelle, quelle que soit l'unité du mesurande

3.4. Définitions des opérations pouvant être effectuées sur les analyseurs**3.4.1. Etalonnage (en anglais : calibration) (VIM 611) :**

Ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée ou par un matériau de référence, et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons.

NOTES :

1. Le résultat d'un étalonnage permet soit d'attribuer aux indications les valeurs correspondantes du mesurande, soit de déterminer les corrections à appliquer aux indications.
2. Un étalonnage peut aussi servir à déterminer d'autres propriétés métrologiques telles que les effets de grandeurs d'influence.
3. Le résultat d'un étalonnage peut être consigné dans un document appelé **certificat d'étalonnage** ou **rapport d'étalonnage**.

Ex :

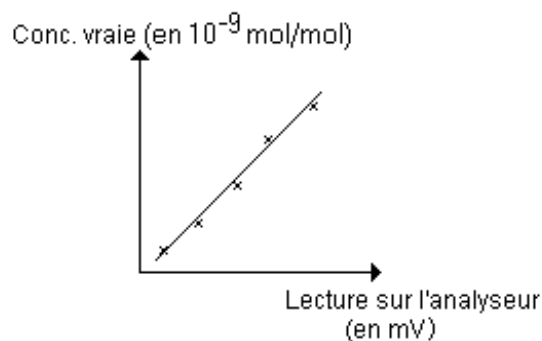


Figure 2 : Etalonnage d'un analyseur

3.4.2. Calibrage (en anglais : gauging) (VIM 4.29) :

Positionnement matériel de chaque repère (éventuellement de certains repères principaux seulement) d'un instrument de mesure en fonction de la valeur correspondante du mesurande.

NOTE : Ne pas confondre « calibrage » et « étalonnage ».

Ex :

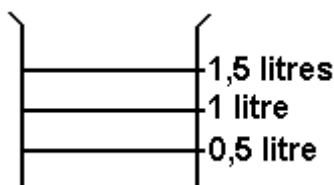


Figure 3 : Graduation de l'échelle de mesure d'un bécher

3.4.3. Ajustage (en anglais : adjustment) (VIM 4.30) :

Opération destinée à amener un instrument de mesure à un état de fonctionnement convenant à son utilisation.

NOTE : L'ajustage peut être automatique, semi-automatique ou manuel.

Ex : Ajustage d'un analyseur à zéro et à un point échelle en intervenant sur des éléments situés à l'intérieur d'un analyseur

3.4.4. Réglage (en anglais : user adjustment) (VIM 4.31) :

Ajustage utilisant uniquement les moyens mis à la disposition de l'utilisateur.

Ex : Réglage d'un analyseur à zéro et à un point échelle en utilisant les moyens mis à la disposition de l'utilisateur (éléments en façade ou à l'arrière de l'analyseur)

3.5. Définitions des principaux termes liés à l'expression des résultats de mesurage

3.5.1. Répétabilité (des résultats de mesurage) (VIM 3.6) :

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure

NOTES

1. Ces conditions sont appelées **conditions de répétabilité**.
2. Les conditions de répétabilité comprennent :
 - même mode opératoire
 - même observateur
 - même instrument de mesure utilisé dans les mêmes conditions
 - même lieu
 - répétition durant une courte période de temps.
3. La répétabilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

3.5.2. Reproductibilité (des résultats de mesurage) (VIM 3.7) :

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure

NOTES

Pour qu'une expression de la reproductibilité soit valable, il est nécessaire de spécifier les conditions que l'on fait varier.

Les conditions que l'on fait varier peuvent comprendre :

- principe de mesure
- méthode de mesure
- observateur
- instrument de mesure
- étalon de référence
- lieu
- conditions d'utilisation
- temps.

La reproductibilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

Les résultats considérés ici sont habituellement les résultats corrigés.

3.5.3. Incertitude de mesure (VIM 3.9) :

Paramètre, associé au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande

NOTES

Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type (ou un multiple de celui-ci) ou la demi-largeur d'un intervalle de niveau de confiance déterminé.

L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écart-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écart-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.

Il est entendu que le résultat du mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande, et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui proviennent d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

Cette définition est celle du "Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure" où ses bases sont exposées en détail (voir en particulier 2.2.4 et l'annexe D [10]).

3.5.4. Incertitude-type (GUM 2.3.1)

Incertainitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type.

3.5.5. Incertitude élargie (GUM 2.3.5)

Grandeur définissant un intervalle, autour du résultat d'un mesurage, dont on puisse s'attendre à ce qu'il comprenne une fraction élevée de la distribution des valeurs qui pourraient être attribuées raisonnablement au mesurande.

Notes

La fraction peut être considérée comme la probabilité ou le niveau de confiance de l'intervalle.

L'association d'un niveau de confiance spécifique à l'intervalle défini par l'incertitude élargie nécessite des hypothèses explicites ou implicites sur la loi de probabilité caractérisée par le résultat de mesure et son incertitude-type composée. Le niveau de confiance qui peut être attribué à cet intervalle ne peut être connu qu'avec la même validité que celle qui se rattache à ces hypothèses.

L'incertitude élargie est appelée « incertitude globale » au paragraphe 5 de la Recommandation INC-1 (1980).

3.5.6. Facteur d'élargissement (GUM 2.3.6)

Facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie

Note : un facteur d'élargissement k a sa valeur typiquement comprise entre 2 et 3.

4. PRINCIPE

Cette chaîne comprend :

∅ **le niveau 1** qui est le LNE, Laboratoire National de Métrologie du Bureau National de Métrologie (BNM).

Le rôle du LNE au sein du LCSQA est d'assurer la cohérence des mesures de pollution atmosphérique dans l'air ambiant sur le long terme :

- Sa première mission est de mettre en place et de maintenir les étalons de référence nationaux dans le domaine de la qualité de l'air.
- Sa seconde mission est d'assurer la cohérence des étalons de référence nationaux vis-à-vis des autres pays d'Europe et du monde en participant à des comparaisons interlaboratoires.
- Sa troisième mission est de décliner des chaînes nationales d'étalonnage en France pour les différents composés, de façon à assurer la traçabilité des concentrations mesurées par les analyseurs des stations des réseaux de surveillance de la qualité de l'air par rapport aux étalons de référence nationaux. A ce titre, le rôle du LNE/LCSQA est de raccorder les étalons de transfert 1-2.
- Sa quatrième mission est d'estimer les incertitudes de mesure à chaque maillon des chaînes nationales d'étalonnage, de façon à pouvoir ensuite diffuser les concentrations mesurées par les analyseurs de station accompagnées de leurs incertitudes de mesure.
- Sa cinquième mission est d'organiser des comparaisons avec les niveaux 2 et avec les niveaux 3 pour s'assurer de la traçabilité des résultats français.

∅ **les étalons de transfert 1-2** circulant entre les niveaux 1 et 2.

∅ **les niveaux 2** qui sont des laboratoires d'étalonnage.

Le rôle de chaque laboratoire d'étalonnage est :

- de maintenir les étalons de référence du niveau 2,
- de raccorder les étalons de référence du niveau 2 avec les étalons de transfert 1-2,
- de raccorder les étalons de transfert 2-3 avec les étalons de référence du niveau 2.

∅ **les étalons de transfert 2-3** circulant entre les niveaux 2 et 3.

∅ **les niveaux 3** qui sont des stations de mesure.

Le rôle des stations de mesure est de raccorder avec les étalons de transfert 2-3 :

- les mesures réalisées par les analyseurs de station,
- les étalons de contrôle des stations.

5. SPECIFICITES DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE

- ∅ Les raccordements actuellement mis en place concernent le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO).
- ∅ 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, une procédure provisoire est mise en place : elle consiste à déterminer systématiquement les concentrations des bouteilles neuves achetées par les réseaux et à retirer les bouteilles usagées selon une périodicité à définir.
- ∅ Les périodicités de raccordement sont déterminées pour chaque maillon de la chaîne nationale d'étalonnage et pour chaque type de polluant.
- ∅ Des chaînes totalement différenciées sont mises en place pour chaque polluant.

6. COUVERTURE GEOGRAPHIQUE

La chaîne nationale d'étalonnage couvre les 7 zones géographiques suivantes :

- ∅ **Ouest :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de la Loire,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux Air Pays de la Loire, AIR BREIZH et Air C.O.M.
- ∅ **Est :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de l'ASPA,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ASPA, AIRLOR, ESPOL, ARPAM, ASQAB, AERFORM et ATMO Champagne Ardenne.
- ∅ **Bassin Parisien :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRPARIF, AIR NORMAND, ATMOSF'AIR, LIG'AIR et ATMO PICARDIE.
- ∅ **Grand Sud-Ouest :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ORAMIP, ATMO AUVERGNE, AIRAQ, ATMO Poitou Charente et ARQAL.

- ∅ **Nord :**
 Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de l'Ecole des Mines de Douai,
 Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AREMALM, AREMARTOIS, AREMASSE et OPAL'AIR.
- ∅ **Rhône-Alpes :**
 Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de COPARLY,
 Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux COPARLY, ASCOPARG, AMPASEL, ASQUADRA, AIR DES 2 SAVOIE, SUPAIRE.
- ∅ **Sud-Est :**
 Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP,
 Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRFOBEP, AIRMARAIX, QUALITAIR ET AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON.

7. CONCENTRATIONS PRECONISEES

Les concentrations préconisées sont reportées dans le tableau 1.

Polluant	Concentration nominale	Matrice
SO ₂	100.10 ⁻⁹ mol/mol	Air
NO/NO _x	200.10 ⁻⁹ mol/mol (fond) et/ou 800.10 ⁻⁹ mol/mol (proximité)	Azote/Air
CO	9 et/ou 15.10 ⁻⁶ mol/mol	Air
O ₃	100.10 ⁻⁹ mol/mol	Air
Benzène Toluène o-Xylène	20.10 ⁻⁹ mol/mol 60.10 ⁻⁹ mol/mol 40.10 ⁻⁹ mol/mol	Air

Tableau 1 : Concentrations préconisées

8. ETALONS DE TRANSFERT ET DE REFERENCE PRECONISES

Le tableau récapitulatif des principes des étalons (référence/transfert) préconisés est le suivant :

Type d'étalons	Polluant			
	SO ₂	NO/NO _x	CO	O ₃
Etalons de référence du niveau 1	Perméation	Dilution d'un mélange de référence gravimétrique préparé par le LNE	Dilution d'un mélange de référence gravimétrique préparé par le LNE	Photomètre SRP-24 (NIST)
Etalons de transfert 1-2	Bouteille basse concentration ou perméation	Bouteille basse concentration	Bouteille basse concentration	Générateur d'ozone asservi en pression et en température (*)
Etalons de référence en niveaux 2	Perméation ou dilution d'une bouteille haute concentration (RDM ou buses soniques)	Dilution d'une bouteille haute concentration (RDM ou buses soniques)	Bouteille basse concentration	
Etalons de transfert 2-3	Bouteille basse concentration ou perméation portable	Bouteille basse concentration ou dilution portable	Bouteille basse concentration	Générateur d'ozone portable asservi en pression et en température
Etalons de contrôle en niveau 3	Perméation interne ou dilution d'une bouteille haute concentration ou bouteille basse concentration	Dilution d'une bouteille haute concentration ou bouteille basse concentration	Bouteille basse concentration	Générateur d'ozone interne ou externe

Tableau 2 : Principe des étalons (référence/transfert) préconisés

(*) Les générateurs d'ozone de référence des niveaux 2 sont directement raccordés au photomètre SRP-24 (NIST) qui est l'étalon de référence du niveau 1. Il n'existe donc pas d'étalon de transfert 1-2 pour le polluant ozone.

9. PRATIQUES D'UTILISATION PRECONISEES POUR LE MATERIEL

Les bonnes pratiques d'utilisation des systèmes constitués de bouteilles de gaz et de leurs mano-détendeurs sont énumérées ci-après :

- Ø Choisir le mano-détendeur en fonction des constituants du mélange gazeux contenu dans la bouteille,
- Ø Dédier le mano-détendeur à une bouteille de gaz du début à la fin de son utilisation sans jamais le retirer,
- Ø Avant chaque mise en service d'une nouvelle bouteille de gaz, purger le mano-détendeur au minimum 10 fois de suite,
- Ø Après cette mise en service, laisser toujours le mano-détendeur sous pression de gaz,
- Ø En utilisation courante, lorsque le mano-détendeur est constamment laissé sous pression de gaz, une ou deux purges sont nécessaires avant de pouvoir utiliser le mélange gazeux de la bouteille,
- Ø Conditionner les systèmes (bouteilles de gaz et mano-détendeurs) pendant au moins 24 heures à la température du laboratoire avant de les utiliser.

CHAPITRE II
PROCEDURES TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR DETERMINER LES
CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ DES ETALONS DE
TRANSFERT 2-3

Remarque d'introduction :

Dans une même journée, on considère que toutes les mesures sont effectuées dans des conditions de répétabilité.

Par conséquent, pour les comparer, on utilisera la limite de répétabilité r qui est la valeur au-dessous de laquelle est située, avec une probabilité de 95 %, la valeur absolue de la différence entre deux résultats d'essai, obtenus sous des conditions de répétabilité (cf. norme NF ISO 5725-1 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 1 : Principes généraux et définitions" (Déc. 1994)).

Cette limite de répétabilité r est égale à $2,8 \times u_r$, u_r étant l'incertitude-type de répétabilité (cf. norme NF ISO 5725-6 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 6 : Utilisation dans la pratique des valeurs d'exactitude" (Déc. 1994)).

1. ENONCES DES REGLES DE REGLAGE DES ANALYSEURS ET DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE MELANGES GAZEUX A TITRER

1.1. Règle 1 concernant le réglage d'un analyseur

A chaque fois qu'un analyseur est utilisé pour effectuer un raccordement, ce dernier doit être réglé systématiquement.

Cette règle s'applique dans les cas suivants :

- Ø En niveau 1 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 1 avec l'étalon de référence du niveau 1 lors de chaque raccordement des étalons de transfert 1-2,
- Ø En niveau 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec l'étalon de transfert 1-2 lors de chaque raccordement des étalons de référence du niveau 2,
- Ø En niveau 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec l'étalon de référence du niveau 2 lors de chaque raccordement des étalons de transfert 2 vers 3.

1.2. Règle 2 concernant la détermination de la concentration d'un mélange gazeux à titrer

Le mélange gazeux à titrer est injecté dans l'analyseur après réglage (règle 1). La concentration du mélange gazeux à titrer est égale à la valeur lue sur l'afficheur de l'analyseur.

⇒ Cette règle implique qu'**à chaque raccordement, on affecte au mélange gazeux à titrer une nouvelle valeur de concentration.**

⇒ Cette règle implique que lors du raccordement d'un système de génération (perméation, dilution...), le réglage du générateur ne doit pas être modifié.

Ce réglage ne pourra être modifié que dans certains cas de maintenance ou à la suite d'une panne.

Cette règle s'applique dans les cas suivants :

- Ø En niveau 1 : A chaque raccordement des étalons de transfert 1-2, on leur affecte une nouvelle valeur de concentration,
- Ø En niveau 2 : A chaque raccordement des étalons de référence du niveau 2, on leur affecte une nouvelle valeur de concentration,
- Ø En niveau 2 : A chaque raccordement des étalons de transfert 2-3, on leur affecte une nouvelle valeur de concentration.

2. DETERMINATION DES CONCENTRATIONS EN SO₂, NO/NO_x ET CO DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3

Dans un souci de clarté, une application numérique (A.N.) portant sur le polluant SO₂ a été associée à la procédure.

2.1. Au Niveau 1 (LNE) : Raccordement de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle

A chaque raccordement, le LNE détermine systématiquement une nouvelle valeur de concentration pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.

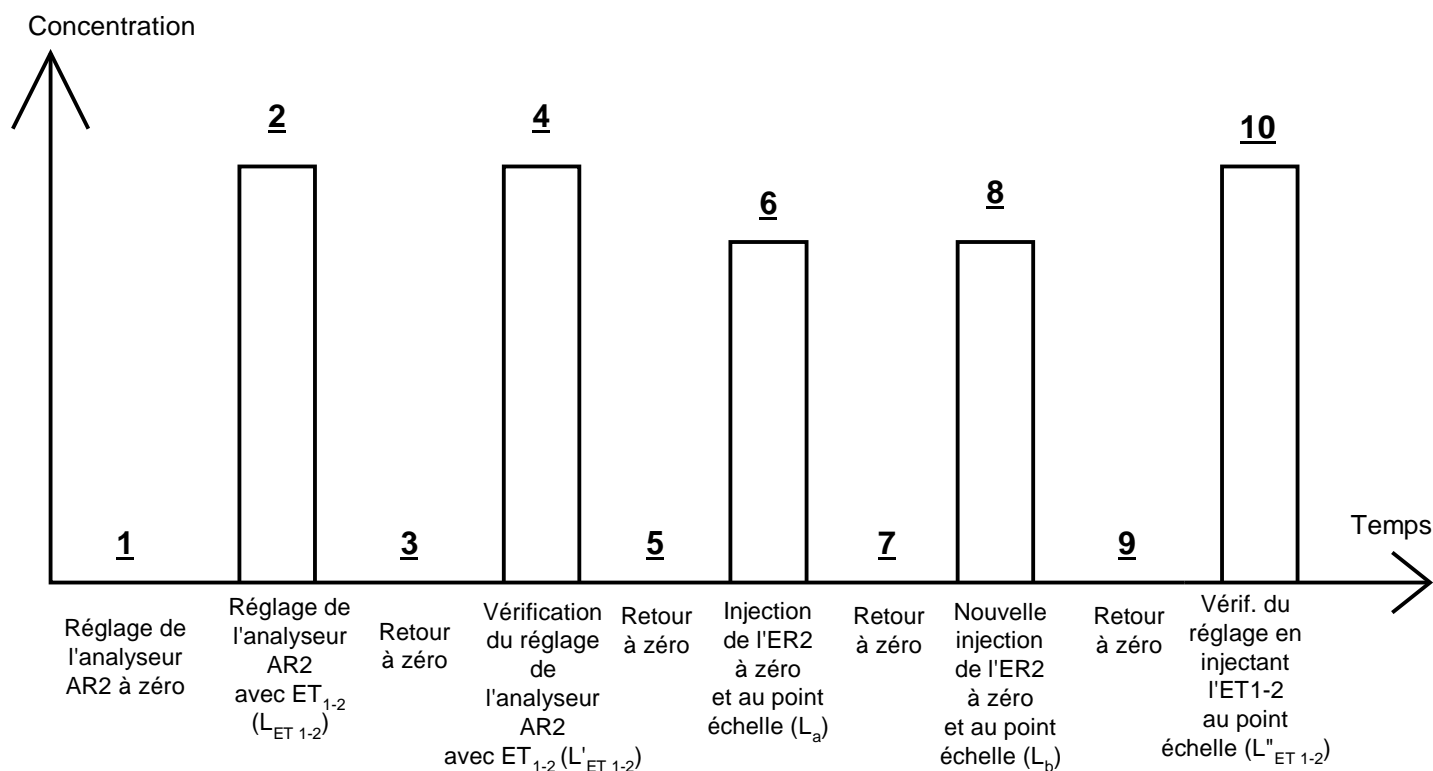
La concentration et son incertitude élargie sont données dans le certificat d'étalonnage fourni par le LNE/LCSQA.

A.N. : $C_{ET\ 1-2} = (194,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

2.2. Au Niveau 2 (Laboratoire d'étalonnage) : Raccordement des étalons de référence du niveau 2

La sortie analogique de l'analyseur de référence du niveau 2 est utilisée pour visualiser l'évolution de la réponse de l'analyseur au cours du temps : grâce à l'enregistrement, on attend le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x et SO₂ et de $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

Les différentes étapes sont représentées sur le logigramme ci-après.



2.2.1. Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Pour régler l'analyseur de référence du niveau 2 à zéro, on utilisera une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,999% dont on considérera que les concentrations en SO₂, NO/NO_x et CO sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) et que l'incertitude élargie associée est de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol pour le SO₂ et le NO/NO_x et de $\pm 0,1.10^{-9}$ mol/mol pour le CO.

Après injection dans l'analyseur de référence du niveau 2 et une fois la stabilité de la réponse de l'analyseur atteinte, la valeur $(L_{ET\ 1-2})_0$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture $(L_{ET\ 1-2})_0$ soit égale à zéro.

A.N.: $(C_{ET\ 1-2})_0 = (L_{ET\ 1-2})_0 = 0.10^{-9}$ mol/mol

L'étalon de transfert 1-2 au point échelle de concentration $C_{ET\ 1-2}$ est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $L_{ET\ 1-2}$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture $L_{ET\ 1-2}$ soit égale à la concentration $C_{ET\ 1-2}$.

A.N.: $C_{ET\ 1-2} = L_{ET\ 1-2} = 194.10^{-9}$ mol/mol

2.2.2. Etape 3 : Retour à zéro

On retourne à zéro en injectant l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro, si possible.

2.2.3. Etape 4 : Vérification du réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle

L'étalon de transfert 1-2 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Soit $L'_{ET\ 1-2}$ la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

On pose : $\delta L = |L_{ET\ 1-2} - L'_{ET\ 1-2}|$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r1} \rightarrow$ Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est correct: on peut donc passer à l'étape 5.

Si $\delta L > 2,8u_{r1} \rightarrow$ Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

On appelle u_{r1} l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle].

Concernant l'incertitude-type de répétabilité :

- Ø Soit on montre que u_{r1} est supérieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on prend la valeur de u_{r1} comme incertitude-type de répétabilité,
- Ø Soit on montre que u_{r1} est inférieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on affecte à u_{r1} l'incertitude-type due à l'échelon.

A.N.: Soit $L_{ET\ 1-2}=194.10^{-9}$ mol/mol, $L'_{ET\ 1-2}=196.10^{-9}$ mol/mol, $u_{r1}=0,95.10^{-9}$ mol/mol

Et $u_{\text{échelon}} = (1^2)/(2\sqrt{3}) = 0,29.10^{-9}$ mol/mol

On a $u_{r1} > u_{\text{échelon}}$; par conséquent, $u_{r1} = 0,95.10^{-9}$ mol/mol

$\delta L = |L_{ET\ 1-2} - L'_{ET\ 1-2}| = 2.10^{-9}$ mol/mol $\leq 2,8 \times 0,95 = 3.10^{-9}$ mol/mol

Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est correct : on peut donc passer à l'étape 5.

2.2.4. Etape 5 : Retour à zéro

On retourne à zéro en injectant l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro, si possible.

2.2.5. Etapes 6, 7 et 8 : Détermination des concentrations des étalons de référence du niveau 2 au point zéro et au point échelle

2.2.5.1. Point échelle :

Le niveau 2 injecte l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle dans l'analyseur de référence du niveau 2. La concentration C_a du mélange gazeux généré est alors égale à la lecture L_a après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur.

On revient ensuite à zéro avec l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro, si possible.

Puis, le niveau 2 injecte de nouveau l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle dans l'analyseur de référence du niveau 2. La concentration C_b du mélange gazeux généré est alors égale à la lecture L_b après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur.

Si $|L_a - L_b| \leq 2,8u_{r2}$, alors $\bar{C}_{ER2} = \frac{L_a + L_b}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$

Si $|L_a - L_b| > 2,8u_{r2}$, alors on recherche les causes de l'anomalie.

Où :

- ∅ \bar{C}_{ER2} est la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ u_{r2} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2].

Concernant l'incertitude-type de répétabilité :

- ∅ Soit on montre que u_{r2} est supérieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on prend la valeur de u_{r2} comme incertitude-type de répétabilité,
- ∅ Soit on montre que u_{r2} est inférieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on affecte à u_{r2} l'incertitude-type due à l'échelon.

A chaque raccordement, l'analyseur de référence du niveau 2 étant réglé, le laboratoire d'étalonnage détermine systématiquement une nouvelle valeur de concentration pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

Le niveau 2 pourra rédiger un certificat d'étalonnage comportant la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 accompagnée de son incertitude élargie soit $\bar{C}_{ER2} \pm U(\bar{C}_{ER2})$.

A.N. : Soit $L_a = 188.10^{-9}$ mol/mol, $L_b = 190.10^{-9}$ mol/mol, $u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol et $u_{\text{échelon}} = (1^2)/(2\sqrt{3}) = 0,29.10^{-9}$ mol/mol

On a $u_{r2} > u_{\text{échelon}}$; par conséquent, $u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol

$\delta L = |L_a - L_b| = 2.10^{-9}$ mol/mol $\leq 2,8 \times 1,45 = 5.10^{-9}$ mol/mol

D'où, $\bar{C}_{ER2} = \frac{C_a + C_b}{2} = \frac{188 + 190}{2} = 189.10^{-9}$ mol/mol

2.2.5.2. Point zéro :

Concernant l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro,

- ∅ Si la concentration en SO₂ ou NO/NO_x est comprise entre -2 et +2.10⁻⁹ mol/mol ou la concentration en CO est comprise entre -0,2 et +0,2.10⁻⁶ mol/mol, on considérera que la concentration est nulle.
- ∅ Si elle est en dehors des limites fixées ci-dessus, il faudra rechercher les causes de l'anomalie.

2.2.6. Etape 9 : Retour à zéro

On retourne à zéro en injectant l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro, si possible.

2.2.7. Etape 10 : Nouvelle vérification du réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle

L'étalon de transfert 1-2 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Soit $L''_{ET\ 1-2}$ la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

On pose : $\delta L = |L_{ET\ 1-2} - L''_{ET\ 1-2}|$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r1}$ → Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est resté identique tout le temps des essais ⇒ les étapes 6,7 et 8 sont validées.

Si $\delta L > 2,8u_{r1}$ → Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

u_{r1} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle] (cf. paragraphe 2.2.3.).

A.N. : On pose $L_{ET\ 1-2} = 194.10^{-9}$ mol/mol et $L''_{ET\ 1-2} = 191.10^{-9}$ mol/mol

$u_{r1} = 0,95.10^{-9}$ mol/mol (cf. application numérique du paragraphe 2.2.3.)

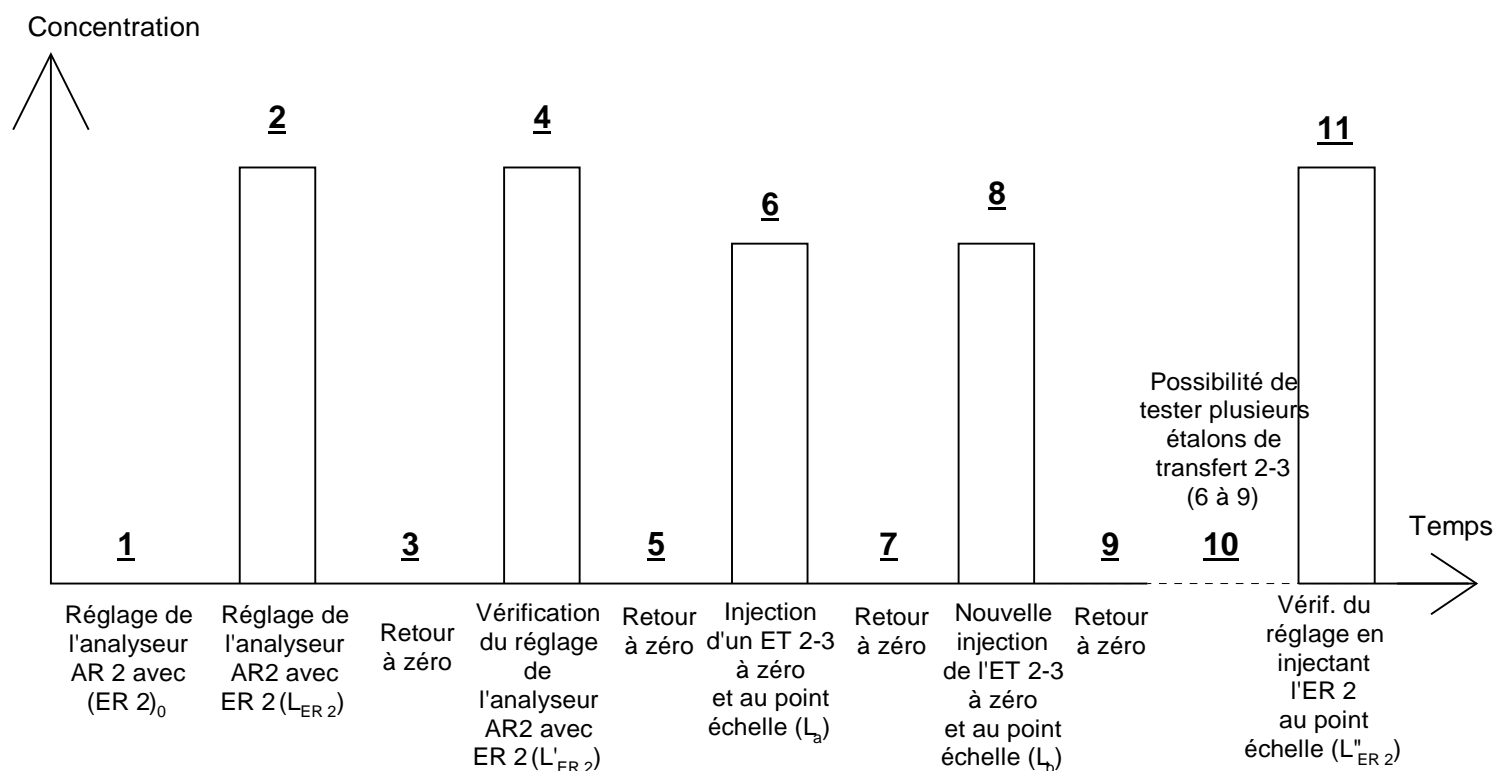
$$\delta L = |L_{ET\ 1-2} - L''_{ET\ 1-2}| = 3.10^{-9} \text{ mol/mol} \leq 2,8 \times 0,95 = 3.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est resté identique tout le temps des essais ⇒ les étapes précédentes sont validées.

2.3. Au Niveau 2 (Laboratoire d'étalonnage) : Raccordement des étalons de transfert 2-3

La sortie analogique de l'analyseur de référence du niveau 2 est utilisée pour visualiser l'évolution de la réponse de l'analyseur au cours du temps : grâce à l'enregistrement, on attend le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x et SO₂ et de $\pm 0,3.10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

Les différentes étapes sont représentées sur le logigramme ci-après.



2.3.1. Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

L'étalon de référence du niveau 2 au point zéro (concentrations nulles en SO_2 , NO/NO_x et CO) est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $(L_{ER\ 2})_0$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture $(L_{ER\ 2})_0$ soit égale à zéro.

A.N.: $(\bar{C}_{ER\ 2})_0 = (L_{ER\ 2})_0 = 0.10^{-9}$ mol/mol

L'étalon de référence du niveau 2 au point échelle de concentration $\bar{C}_{ER\ 2}$ est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $L_{ER\ 2}$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture $L_{ER\ 2}$ soit égale à la concentration $\bar{C}_{ER\ 2}$.

A.N.: $\bar{C}_{ER\ 2} = L_{ER\ 2} = 189.10^{-9}$ mol/mol

2.3.2. Etape 3 : Retour à zéro

On retourne à zéro en injectant l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro, si possible.

2.3.3. Etape 4 : Vérification du réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle

L'étalon de référence du niveau 2 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Soit L'_{ER2} la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

On pose : $\delta L = |L_{ER2} - L'_{ER2}|$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r2} \rightarrow$ Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est correct: on peut donc passer à l'étape 5.

Si $\delta L > 2,8u_{r2} \rightarrow$ Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

On appelle u_{r2} l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].

Concernant l'incertitude-type de répétabilité :

- Ø Soit on montre que u_{r2} est supérieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on prend la valeur de u_{r2} comme incertitude-type de répétabilité,
- Ø Soit on montre que u_{r2} est inférieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on affecte à u_{r2} l'incertitude-type due à l'échelon.

A.N. : Soit $L_{ER2} = 189.10^{-9}$ mol/mol, $L'_{ER2} = 191.10^{-9}$ mol/mol, $u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol

Et $u_{\text{échelon}} = (1^2)/(2\sqrt{3}) = 0,29.10^{-9}$ mol/mol

On a $u_{r2} > u_{\text{échelon}}$; par conséquent, $u_{r2} = 2,9.10^{-9}$ mol/mol

$\delta L = |L_{ER2} - L'_{ER2}| = 2.10^{-9}$ mol/mol $\leq 2,8 \times 1,45 = 5.10^{-9}$ mol/mol

Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est correct : on peut donc passer à l'étape 5.

2.3.4. Etape 5 : Retour à zéro

On retourne à zéro en injectant l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro, si possible.

2.3.5. Etapes 6, 7, 8, 9 et 10 : Détermination des concentrations des étalons de transfert 2-3 au point zéro et au point échelle

2.3.5.1. Point échelle :

Le niveau 2 injecte l'étalon de transfert 2-3 au point échelle dans l'analyseur de référence du niveau 2. La concentration C_a du mélange gazeux généré est alors égale à la lecture L_a après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur.

On revient ensuite à zéro en injectant l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro, si possible.

Puis, le niveau 2 injecte de nouveau l'étalon de transfert 2-3 au point échelle dans l'analyseur de référence du niveau 2. La concentration C_b du mélange gazeux généré est alors égale à la lecture L_b après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur.

Si $|L_a - L_b| \leq 2,8u_{r3}$, alors $\bar{C}_{ET\ 2-3} = \frac{L_a + L_b}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$

Si $|L_a - L_b| > 2,8u_{r3}$, alors on recherche les causes de l'anomalie.

Où :

∅ $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ est la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

∅ u_{r3} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle ou au point zéro].

Concernant l'incertitude-type de répétabilité :

∅ Soit on montre que u_{r3} est supérieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on prend la valeur de u_{r3} comme incertitude-type de répétabilité,

∅ Soit on montre que u_{r3} est inférieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on affecte à u_{r3} l'incertitude-type due à l'échelon.

On retourne ensuite à zéro en injectant l'étalon de référence du niveau 2 réglé à zéro, si possible.

A chaque raccordement, l'analyseur de référence du niveau 2 étant réglé, le Laboratoire d'étalonnage détermine systématiquement une nouvelle valeur de concentration pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

Le niveau 2 rédige un certificat d'étalonnage comportant la concentration de l'étalon de transfert 2-3 accompagnée de son incertitude élargie soit $\bar{C}_{ET\ 2-3} \pm U(\bar{C}_{ET\ 2-3})$.

A.N. : Soit $L_a = 181.10^{-9}$ mol/mol, $L_b = 179.10^{-9}$ mol/mol, $u_{r3} = 1,0.10^{-9}$ mol/mol et $u_{\text{échelon}} = (1^2)/(2\sqrt{3}) = 0,29.10^{-9}$ mol/mol

On a $u_{r3} > u_{\text{échelon}}$; par conséquent, $u_{r3} = 1,0.10^{-9}$ mol/mol

$\delta L = |L_a - L_b| = 2.10^{-9}$ mol/mol $\leq 2,8 \times 1 = 3.10^{-9}$ mol/mol

D'où, $\bar{C}_{ET\ 2-3} = \frac{C_a + C_b}{2} = \frac{181 + 179}{2} = 180.10^{-9}$ mol/mol

2.3.5.2. Point zéro :

Concernant l'étalon de transfert 2-3 au point zéro,

∅ Si la concentration en SO_2 ou NO/NO_x est comprise entre -2 et $+2.10^{-9}$ mol/mol ou la concentration en CO est comprise entre $-0,2$ et $+0,2.10^{-6}$ mol/mol, on considérera que la concentration est nulle.

∅ Si elle est en dehors des limites fixées ci-dessus, il faudra rechercher les causes de l'anomalie.

NB : Le Laboratoire d'étalonnage pourra déterminer les concentrations de plusieurs étalons de transfert 2-3 au point zéro et au point échelle successivement.

2.3.6. Etape 11 : Nouvelle vérification du réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle

L'étalon de référence du niveau 2 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Soit L''_{ER2} la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

On pose : $\delta L = |L_{ER2} - L''_{ER2}|$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r2}$ → Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est resté identique tout le temps des essais ⇒ les étapes précédentes sont validées.

Si $\delta L > 2,8u_{r2}$ → Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

u_{r2} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle] (cf. 2.3.3.).

A.N.: On pose $L_{ER2} = 189.10^{-9}$ mol/mol et $L''_{ER2} = 187.10^{-9}$ mol/mol

$u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol (cf. application numérique du paragraphe 2.3.3.)

$$\delta L = |L_{ER2} - L''_{ER2}| = 2.10^{-9} \text{ mol/mol} \leq 2,8 \times 1,45 = 5.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est resté identique tout le temps des essais ⇒ les étapes précédentes sont validées.

3. DETERMINATION DE LA CONCENTRATION EN O₃ DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3

Dans la chaîne nationale d'étalonnage « ozone » mise en place dans chacune des zones géographiques, l'étalon de référence de niveau 2 (ER 2) est directement envoyé au niveau 1 pour étalonnage.

Cette chaîne a donc la particularité de ne pas mettre en œuvre des étalons de transfert 1-2.

3.1. Au Niveau 1 (LNE) : Détermination de la concentration d'O₃ générée à différentes consignes

A chaque raccordement, le LNE détermine systématiquement les nouvelles valeurs de concentrations délivrées par l'étalon de référence du niveau 2 pour différentes consignes variant entre 0 et 400.10^{-9} mol/mol d'O₃ ainsi que les incertitudes associées.

Cependant, dans la suite du guide, seul un point discret fixé à 100.10^{-9} mol/mol sera utilisé de façon à être homogène avec les chaînes nationales d'étalonnage mises en place pour SO₂, NO/NO_x et CO.

3.2. Au Niveau 2 (Laboratoire d'étalonnage) : Raccordement des étalons de transfert 2-3

Le logigramme est identique à celui du paragraphe 2.3.

3.2.1. Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Pour régler l'analyseur de référence du niveau 2 à zéro, on utilisera une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,999% ou l'étalon de référence du niveau 2 réglé à zéro : dans les 2 cas, on considèrera que la concentration en O_3 est nulle et que l'incertitude élargie associée est de $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Après injection dans l'analyseur de référence du niveau 2 et une fois la stabilité de la réponse de l'analyseur atteinte, la valeur $(L_{ER2})_0$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture $(L_{ER2})_0$ soit égale à zéro.

La consigne de l'étalon de référence du niveau 2 est réglée à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol : le mélange gazeux de concentration \bar{C}_{ER2} est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur L_{ER2} lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture L_{ER2} soit égale à la concentration \bar{C}_{ER2} .

3.2.2. Etapes 3, 4 et 5 :

Elles sont identiques à celles décrites dans les paragraphes 2.3.2., 2.3.3. et 2.3.4.

3.2.3. Etapes 6, 7, 8, 9 et 10 : Détermination des concentrations des étalons de transfert 2-3 au point zéro et au point échelle

3.2.3.1. Point échelle :

Elle est identique à celle décrite dans le paragraphe 2.3.5.

3.2.3.2. Point zéro :

Concernant l'étalon de transfert 2-3 au point zéro,

- ∅ Si la concentration en O_3 est comprise entre -2 et $+2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, on considèrera que la concentration est nulle.
- ∅ Si elle est en dehors des limites fixées ci-dessus, il faudra rechercher les causes de l'anomalie.

NB : Le Laboratoire d'étalonnage pourra déterminer les concentrations de plusieurs étalons de transfert 2-3 au point zéro et au point échelle successivement.

3.2.4. Etape 11 : Nouvelle vérification du réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle

Elle est identique à celle décrite dans le paragraphe 2.3.6.

CHAPITRE III
MOYENS MATHÉMATIQUES ET STATISTIQUES MIS EN ŒUVRE POUR
ESTIMER LES INCERTITUDES ELARGIES SUR LES CONCENTRATIONS
EN CO, NO/NO_x,
SO₂ ET O₃ DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3

Ce chapitre a pour objectif de rassembler les outils mathématiques et statistiques nécessaires pour estimer les différentes incertitudes.
Une application numérique est donnée en annexe.

Dans ce chapitre, l'incertitude de linéarité n'est pas traitée.
En effet, l'analyseur étant utilisé pour déterminer une concentration proche de la concentrations des étalons servant au réglage de l'analyseur, la linéarité dans ce cas-là n'intervient pas.
Par contre, si la mesure était effectuée à un point quelconque de l'étendue de mesure, il y aurait lieu de rajouter une incertitude correspondant à la non-linéarité de l'instrument.

1. REGLES D'ARRONDISSEMENT UTILISEES

1.1. LORS DE LA DETERMINATION DES CONCENTRATIONS

- 1) Si le dernier chiffre est supérieur ou égal à 5, on arrondit l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.
Ex : 101,25 → arrondi à 101,3
101,28 → arrondi à 101,3
- 2) Si le dernier chiffre est strictement inférieur à 5, on arrondit l'avant-dernier chiffre au chiffre inférieur.
Ex : 101,24 → arrondi à 101,2
101,21 → arrondi à 101,2

1.2. LORS DE LA DETERMINATION DES INCERTITUDES

Quel que soit le dernier chiffre, on arrondit toujours l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.
Ex : 1,02 → arrondi à 1,1
1,09 → arrondi à 1,1

2. NOMBRE DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET PRESENTATION DES RESULTATS

L'incertitude élargie est donnée avec 2 chiffres significatifs.

Le dernier chiffre à retenir pour la concentration est celui qui a la même position que le deuxième chiffre significatif dans l'expression de l'incertitude élargie.

Ex : $(101,2 \pm 1,4) \cdot 10^{-9}$ mol/mol
 $(101,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-9}$ mol/mol
 $(101,19 \pm 0,24) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

3. INCERTITUDE-TYPE DE REPETABILITE

3.1. MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire pour estimer les incertitudes-types de répétabilité est le suivant.

∅ La sortie analogique de l'analyseur de référence du niveau 2 est utilisée pour visualiser l'évolution de la réponse de l'analyseur au cours du temps : grâce à l'enregistrement, on attend le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x et SO₂ et de $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

L'étalon du point échelle est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur L_i lue sur l'afficheur est relevée.

Puis, on injecte l'étalon du point zéro à la place de l'étalon du point échelle et on attend le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x et SO₂ et de $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

∅ Cet essai est réitéré n fois de suite (n doit être supérieur ou égal à 10).

3.2. CALCUL DES INCERTITUDES-TYPES DE REPETABILITE

Pour l'étalon au point échelle, on calcule l'incertitude-type de répétabilité de la façon suivante :

∅ Moyenne des lectures : $\bar{L} = \sum L_i / n$

∅ Variance : $u_r^2 = \sum (L_i - \bar{L})^2 / n - 1$

∅ Incertitudes-types de répétabilité au point échelle : $u_r = \sqrt{u_r^2}$

Les mêmes calculs sont effectués pour l'étalon au point zéro.

3.3. COMPARAISON DES INCERTITUDES-TYPES DE REPETABILITE AVEC L'INCERTITUDE-TYPE DUE A L'ECHELON

L'incertitude-type due à l'échelon est égale : $u_e = \sqrt{\text{échelon}^2 / 12}$

On compare ensuite les incertitudes-types de répétabilité avec l'incertitude-type due à l'échelon :

- ∅ Soit on montre que u_r est supérieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on prend la valeur de u_r comme incertitude-type de répétabilité,
- ∅ Soit on montre que u_r est inférieure à l'incertitude-type due à l'échelon et alors, on affecte à u_r l'incertitude-type due à l'échelon.

4. INCERTITUDE-TYPE DUE AU REGLAGE D'UN APPAREIL DE MESURE

Pour effectuer le réglage d'un appareil de mesure, on utilise deux étalons :

- l'un ayant une concentration nulle (point zéro),
- l'autre ayant une concentration connue C (point échelle).

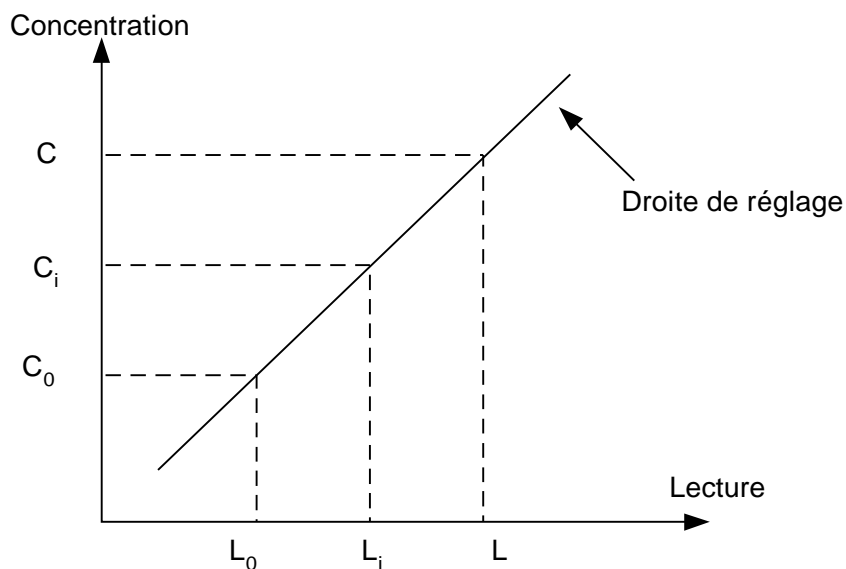


Figure 4 : Réglage d'un appareil de mesure

L'équation de la droite de réglage est :

$$C_i = C_0 + \left(\frac{C - C_0}{L - L_0} \right) \times (L_i - L_0)$$

Où :

- Ø C est la concentration de l'étalon au point échelle.
- Ø C₀ est la concentration de l'étalon au point zéro.
- Ø L est la lecture obtenue pour l'étalon au point échelle.
- Ø L₀ est la lecture obtenue pour l'étalon au point zéro.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour le mélange gazeux à titrer.
- Ø C_i est la concentration du mélange gazeux à titrer.

La variance $u^2(C_i)$ est donc fonction de :

$$u^2(C_i) = f(C_0, C, L_0, L, L_i)$$

Cette variance a été déterminée en utilisant la loi de propagation des variances (cf. guide ISO des incertitudes) dont la formule générale est :

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j)$$

Appliquée au cas de la concentration du mélange gazeux à titrer, la loi de propagation des variances prend la forme suivante (les termes qui mettent en jeu les covariances sont négligeables) :

$$u_{\text{Réglage}}^2(C_i) = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L} \right)^2 \times u^2(L) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C} \right)^2 \times u^2(C) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i)$$

Soit :

$$\underline{u_{\text{Réglage}}^2(C_i) = u_c^2 + u_L^2 + u_d^2}$$

Avec :

→ u_L^2 la variance liée à l'incertitude sur les lectures L et L₀

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L} \right)^2 \times u^2(L) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0)$$

→ u_c^2 la variance liée à l'incertitude sur les concentrations C et C₀

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial C} \right)^2 \times u^2(C) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0)$$

→ u_d^2 la variance liée à l'incertitude sur la lecture L_i

$$u_d^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i)$$

4.1. EXPRESSION DE u_L^2

u_L^2 est la variance liée à l'incertitude sur les lectures L et L_0 des étalons respectivement au point échelle et au point zéro.

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L} \right)^2 \times u^2(L) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0)$$

$$\text{Soit, } u_L^2 = \frac{(C - C_0)^2}{(L - L_0)^4} \times [(L - L_i)^2 \times u_r^2(L_0) + (L_i - L_0)^2 \times u_r^2(L)]$$

Comme $C_0=L_0=0$ et $C=L$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_L^2 = \frac{1}{(L^2)} \times [(L - L_i)^2 \times u_r^2(L_0) + (L_i^2) \times u_r^2(L)]$$

Où :

- Ø $u_r^2(L)$ est la variance de répétabilité d'un appareil de mesure au point échelle.
- Ø $u_r^2(L_0)$ est la variance de répétabilité d'un appareil de mesure au point zéro.
- Ø L est la lecture obtenue pour l'étalon au point échelle.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour le mélange gazeux à titrer.

L'incertitude-type est donnée par : $u_L = \sqrt{u_L^2}$

4.2. EXPRESSION DE u_c^2

u_c^2 est la variance liée à l'incertitude sur les concentrations C et C_0 des étalons respectivement au point échelle et au point zéro.

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial C} \right)^2 \times u^2(C) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0)$$

$$\text{Soit, } u_c^2 = \frac{1}{(L - L_0)^2} \times [(L_i - L_0)^2 \times u^2(C) + (L - L_i)^2 \times u^2(C_0)]$$

Comme $C_0=L_0=0$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_c^2 = \frac{1}{(L^2)} \times [(L_i^2) \times u^2(C) + (L - L_i)^2 \times u^2(C_0)]$$

Où :

- Ø $u^2(C)$ est la variance sur la concentration de l'étalon au point échelle.
- Ø $u^2(C_0)$ est la variance sur la concentration de l'étalon au point zéro.
- Ø L est la lecture obtenue pour l'étalon au point échelle.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour le mélange gazeux à titrer.

L'incertitude-type est donnée par : $u_c = \sqrt{u_c^2}$

4.3. EXPRESSION DE u_d^2

u_d^2 est la variance liée à la répétabilité du couple [appareil de mesure / étalon au point échelle ou au point zéro].

$$u_d^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) = \left(\frac{C - C_0}{L - L_0} \right)^2 \times u_r^2(L_i)$$

Comme $C_0=L_0=0$ et $C=L$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_d^2 = u_r^2(L_i)$$

Où :

Ø $u_r^2(L_i)$ est la variance de répétabilité du couple [appareil de mesure / étalon au point échelle ou au point zéro].

Cependant, lorsque n déterminations de concentrations sont effectuées, il convient de diviser u_d^2 par le nombre de déterminations effectuées, soit :

$$u_d^2 = \frac{1}{n} \times u_r^2(L_i)$$

On considère les mesures comme étant indépendantes, puisqu'on revient à zéro entre chaque détermination.

L'incertitude-type est donnée par : $u_d = \sqrt{u_d^2}$

ANNEXE
EXEMPLE NUMERIQUE DE L'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LA
CONCENTRATION EN SO₂ D'ETALONS DE TRANSFERT 2-3

L'exemple numérique du chapitre II a été utilisé pour estimer l'incertitude élargie sur la concentration en SO₂ d'un étalon de transfert 2-3.

1. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LA CONCENTRATION EN SO₂ DES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 2

1.1. Objet des essais

Les essais ont pour objet la détermination des concentrations en SO₂ des étalons de référence du niveau 2 au point zéro et au point échelle.
Ces concentrations exprimées en 10⁻⁹ mol/mol sont des moyennes de 2 déterminations.

1.2. Description de l'étalon de référence du niveau 2

L'étalon de référence du niveau 2 au point échelle est soit un générateur basé sur le principe de la perméation, soit une bouteille haute concentration diluée.

L'étalon de référence du niveau 2 au point zéro est soit un générateur d'air zéro, soit une bouteille d'air comprimé.

1.3. Moyens mis en oeuvre

Ces opérations comprennent toujours l'ensemble suivant :

- Ø le milieu dans lequel sont effectués les essais ;
- Ø des étalons ;
- Ø des analyseurs.

Pour chaque catégorie, déterminons les différents moyens mis en oeuvre.

1.3.1. Le milieu

Les milieux dans lesquels sont réalisés les essais sont des locaux climatisés.

1.3.2. Les étalons utilisés

- ∅ Etalons de transfert 1-2 au point échelle (ET 1-2),
- ∅ Etalons de référence du niveau 2 au point zéro (ER 2)₀ et au point échelle (ER 2).

1.3.3. Les analyseurs utilisés

- ∅ Analyseur de référence du niveau 2 (AR 2).

1.4. Méthode utilisée

Les procédures développées aux paragraphes 2.1. et 2.2. du chapitre II sont appliquées pour déterminer la concentration en SO₂ des étalons de référence du niveau 2.

1.5. Analyse des causes d'incertitudes

Dans tout processus de mesure se trouvent des causes d'incertitudes qui peuvent être regroupées selon les 5 catégories suivantes :

- ∅ Les moyens,
- ∅ La méthode,
- ∅ Le milieu,
- ∅ La main d'œuvre,
- ∅ La matière.

Pour chaque catégorie, déterminons pour notre exemple les causes d'incertitudes possibles.

1.5.1. Incertitude due aux moyens

1.5.1.1. Etalon de transfert 1-2 au point échelle

- ∅ Concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.

1.5.1.2. Bouteille d'air comprimé

- ∅ Pour régler l'analyseur de référence du niveau 2 à zéro, on utilisera une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,999% dont on considérera que la concentration en SO₂ est nulle (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) et que l'incertitude élargie associée est de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol.

1.5.1.3. Analyseur de référence du niveau 2

- ∅ Répétabilité.

Par contre, on ne tiendra pas compte de la linéarité de l'analyseur de référence du niveau 2, car l'étalon de référence du niveau 2 a une concentration proche de celle de l'étalon de transfert 1-2 (au point échelle et au point zéro).

1.5.2. Incertitude due à la méthode

La méthode est basée sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2. Les incertitudes dues à ce réglage seront prises en compte dans le calcul d'incertitude.

1.5.3. Incertitude due au milieu

Les paramètres dus au milieu pouvant intervenir sur le processus de mesure sont les suivants : la pression atmosphérique, la température ambiante et l'hygrométrie.

En ce qui concerne la température, l'analyseur de référence du niveau 2 est en milieu climatisé. L'incertitude due à la fluctuation de température sera donc négligée.

La réponse de l'analyseur de référence du niveau 2 peut être influencée par les fluctuations de pression et d'humidité. Les incertitudes n'ont pu être estimées pour l'instant. Elles seront traitées ultérieurement.

1.5.4. Incertitude due à la main d'œuvre

L'opérateur a une influence sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 et sur la détermination de la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 (minutie, respect des procédures, maintenance...). Cette influence est prise en compte dans la répétabilité du processus de mesure. Aucune correction ne sera donc effectuée.

1.5.5. Incertitude due à la matière

Vu le processus de mesure adopté, les composés présents dans l'air ambiant ne peuvent pas interférer sur les mesures de concentrations.

1.6. Modélisation du processus de mesure

Le modèle complet s'écrit donc :

$$\bar{C}_{ER2} = \frac{\sum C_i}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes permet d'obtenir la variance sur les concentrations des étalons de référence du niveau 2, soit :

$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = u_{Moy.}^2(\bar{C}_{ER2}) + u_{Réglage}^2(C_i)$$

L'incertitude élargie avec un facteur d'élargissement k égal à 2 est donnée par :

$$U(\bar{C}_{ER2}) = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{ER2})}$$

1.7. Estimation des incertitudes élargies sur les concentrations des étalons de référence du niveau 2 au point échelle et au point zéro

1.7.1. Détermination des incertitudes-types de répétabilité

1.7.1.1. Objectif

Le niveau 2 est estimé pour le point échelle et pour le point zéro :

- ∅ l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2] tous les ans (u_{r1}),
- ∅ l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2] tous les ans (u_{r2}).

Après chaque intervention susceptible d'avoir entraîné une modification des caractéristiques métrologiques des étalons de transfert 1-2, des étalons de référence du niveau 2 et de l'analyseur de référence du niveau 2 (ex : remplacement des bouteilles, changement du tube à perméation, changement de la lampe UV...), l'incertitude-type de répétabilité devra être estimée de nouveau.

1.7.1.2. Mode opératoire et traitement des résultats

L'étalon utilisé est soit l'étalon de transfert 1-2, soit l'étalon de référence du niveau 2.

Le mode opératoire et le traitement des résultats sont décrits dans le paragraphe 3 du chapitre III.

1.7.2. Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration des étalons de référence du niveau 2

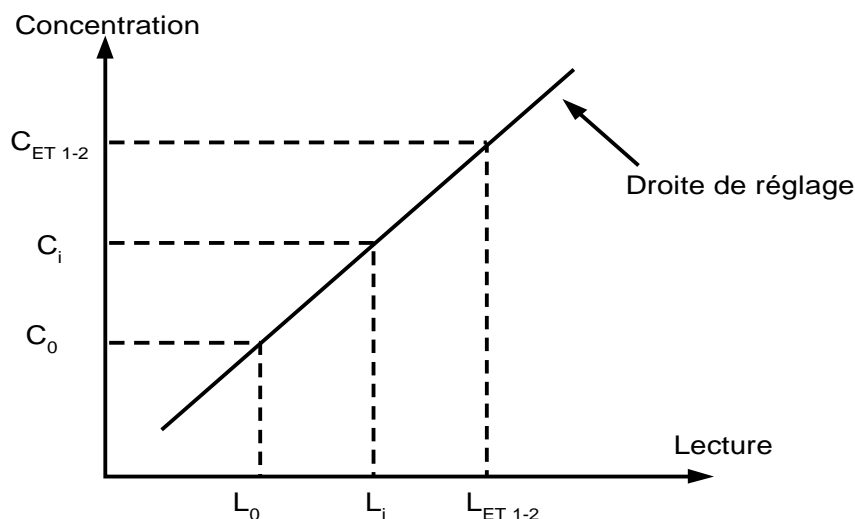


Figure 5 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

L'équation de la droite de réglage est :

$$C_i = C_0 + \left(\frac{C_{ET1-2} - C_0}{L_{ET1-2} - L_0} \right) \times (L_i - L_0)$$

Où :

- Ø C_{ET1-2} est la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- Ø C_0 est la concentration de la bouteille d'air comprimé.
- Ø L_{ET1-2} est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- Ø L_0 est la lecture obtenue pour la bouteille d'air comprimé.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2.
- Ø C_i est la concentration de l'étalon de référence du niveau 2.

En appliquant la méthodologie décrite au paragraphe 4 du chapitre III, on obtient la variance sur la concentration de chaque étalon de référence du niveau 2 :

$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = \frac{1}{(L_{ET1-2}^2)} \times \left[(L_{ET1-2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_0) + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ET1-2}) \right] \\ + \frac{1}{(L_{ET1-2}^2)} \times \left[(L_i^2) \times u^2(C_{ET1-2}) + (L_{ET1-2} - L_i)^2 \times u^2(C_0) \right] + \frac{1}{2} \times u_r^2(L_i)$$

L'incertitude élargie avec un facteur d'élargissement k égal à 2 est donnée par:

$$U(\bar{C}_{ER2}) = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{ER2})}$$

La démarche est résumée dans le tableau ci-après.

INCERTITUDE SUR LA CONCENTRATION DES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 2				
Paramètre	Eléments d'estimation de l'incertitude-type	Incertitude-type sur le paramètre	Coefficient de sensibilité	$u_i(\bar{C}_{ER2})$
Concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point d'échelle ($C_{ET\ 1-2}$)	Incertitude-type fournie par le niveau 1	$u(C_{ET\ 1-2})$	$\frac{L_i}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{L_i}{L_{ET\ 1-2}} \times u(C_{ET\ 1-2})$
Concentration de la bouteille d'air comprimé (C_0)	Postulat : $U(C_0)$ donnée au §2.2.1. du chapitre II	$u(C_0) = \frac{U(C_0)}{2}$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - L_i}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - L_i}{L_{ET\ 1-2}} \times u(C_0)$
Lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point d'échelle ($L_{ET\ 1-2}$)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §3 du chapitre III	$U_r(L_{ET\ 1-2})$	$\frac{L_i}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{L_i}{L_{ET\ 1-2}} \times u_r(L_{ET\ 1-2})$
Lecture obtenue pour la bouteille d'air comprimé (L_0)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §3 du chapitre III	$u_r(L_0)$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - L_i}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - L_i}{L_{ET\ 1-2}} \times u_r(L_0)$
Lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 (L_i)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §3 du chapitre III	$u_r(L_i)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \times u_r(L_i)$
INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE				$u(\bar{C}_{ER2}) = \sqrt{\sum u_i^2}$
INCERTITUDE-TYPE ELARGIE				$U(\bar{C}_{ER2}) = k \times u(\bar{C}_{ER2})$ $k=2$

1.7.3. Application numérique au point échelle

On applique la formule du § 1.7.2. à l'application numérique du chapitre II.

On pose : $C_a = L_a = 188.10^{-9}$ mol/mol ; $C_b = L_b = 190.10^{-9}$ mol/mol

$$L_{ET\ 1-2} = 194.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_r^2(L_{ET\ 1-2}) = 0,90.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_0) = (1/2)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_{ET\ 1-2}) = (1,7/2)^2 = 0,73.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_0) = (1/2)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_i) = 2,10.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On applique ensuite la formule ci-dessus :

- Si $L_i = L_a = 188.10^{-9}$ mol/mol, on trouve $u^2(\bar{C}_{ER\ 2}) = 2,58.10^{-18}$ mol²/mol², soit $U(\bar{C}_{ER\ 2}) = 3,3.10^{-9}$ mol/mol

- Si $L_i = L_b = 190.10^{-9}$ mol/mol, on trouve $u^2(\bar{C}_{ER\ 2}) = 2,62.10^{-18}$ mol²/mol², soit $U(\bar{C}_{ER\ 2}) = 3,3.10^{-9}$ mol/mol

Par conséquent, $\bar{C}_{ER\ 2} = (189,0 \pm 3,3) .10^{-9}$ mol/mol

1.7.4. Application numérique au point zéro

On applique la formule du § 1.7.2. à l'application numérique du chapitre II.

On pose : $C_a = L_a = C_b = L_b = 0.10^{-9}$ mol/mol

$$L_{ET\ 1-2} = 194.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_r^2(L_{ET\ 1-2}) = 0,90.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_0) = (1/2)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_{ET\ 1-2}) = (1,7/2)^2 = 0,73.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_0) = (1/2)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_i) = 0,27.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On applique ensuite la formule ci-dessus :

Pour $L_i = L_a = L_b = 0.10^{-9}$ mol/mol, on trouve $u^2(\bar{C}_{ER\ 2})_0 = 0,64.10^{-18}$ mol²/mol², soit $U(\bar{C}_{ER\ 2})_0 = 1,6.10^{-9}$ mol/mol

Par conséquent, $(\bar{C}_{ER\ 2})_0 = (0,0 \pm 1,6) .10^{-9}$ mol/mol

2. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LES CONCENTRATIONS EN SO₂ DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3

2.1. Objet des essais

Les essais ont pour objet la détermination des concentrations en SO₂ des étalons de transfert 2-3 au point zéro et au point échelle.

Ces concentrations exprimées en 10⁻⁹ mol/mol sont des moyennes de 2 déterminations.

2.2. Description de l'étalon de transfert 2-3

L'étalon de transfert 2-3 au point échelle est soit un générateur basé sur le principe de la perméation, soit une bouteille basse concentration.

L'étalon de transfert 2-3 au point zéro est soit un générateur d'air zéro, soit une bouteille d'air comprimé.

2.3. Moyens mis en oeuvre

Ces opérations comprennent toujours l'ensemble suivant :

- ∅ le milieu dans lequel sont effectués les essais ;
- ∅ des étalons ;
- ∅ des analyseurs.

Pour chaque catégorie, déterminons les différents moyens mis en oeuvre.

2.3.1. Le milieu

Les milieux dans lesquels sont réalisés les essais sont des locaux climatisés.

2.3.2. Les étalons utilisés

- ∅ Etalons de référence du niveau 2 au point zéro (ER 2)₀ et au point échelle (ER 2),
- ∅ Etalons de transfert 2-3 au point zéro (ET 2-3)₀ et au point échelle (ET 2-3).

2.3.3. Les analyseurs utilisés

- ∅ Analyseur de référence du niveau 2 (AR 2).

2.4. Méthode utilisée

La procédure développée au paragraphe 2.3. du chapitre II est appliquée par les niveaux 2 pour déterminer la concentration en SO₂ des étalons de transfert 2-3.

2.5. Analyse des causes d'incertitudes

Dans tout processus de mesure se trouvent des causes d'incertitudes qui peuvent être regroupées selon les 5 catégories suivantes :

- Ø Les moyens,
- Ø La méthode,
- Ø Le milieu,
- Ø La main d'œuvre,
- Ø La matière.

Pour chaque catégorie, déterminons pour notre exemple les causes d'incertitudes possibles.

2.5.1. Incertitude due aux moyens

2.5.1.1. Etalon de référence du niveau 2 au point échelle

- Ø Concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

2.5.1.2. Etalon de référence du niveau 2 au point zéro

- Ø Concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro.

2.5.1.3. Analyseur de référence du niveau 2

- Ø Répétabilité.

Par contre, on ne tiendra pas compte de la linéarité de l'analyseur de référence du niveau 2, car les étalons de transfert 2-3 testés ont une concentration proche de celle de l'étalon de référence du niveau 2 (au point échelle et au point zéro).

2.5.2. Incertitude due à la méthode

La méthode est basée sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec les étalons de référence du niveau 2. Les incertitudes dues à ce réglage seront prises en compte dans le calcul d'incertitude.

2.5.3. Incertitude due au milieu

Les paramètres dus au milieu pouvant intervenir sur le processus de mesure sont les suivants : la pression atmosphérique, la température ambiante et l'hygrométrie.

En ce qui concerne la température, l'analyseur de référence du niveau 2 est en milieu climatisé. L'incertitude due à la fluctuation de température sera donc négligée.

La réponse de l'analyseur de référence du niveau 2 peut être influencée par les fluctuations de pression et d'humidité. Les incertitudes n'ont pu être estimées pour l'instant. Elles seront traitées ultérieurement.

2.5.4. Incertitude due à la main d'œuvre

L'opérateur a une influence sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 et sur la détermination des concentrations des étalons de transfert 2-3 (minutie, respect des procédures, maintenance...). Cette influence est prise en compte dans la répétabilité du processus de mesure. Aucune correction ne sera donc effectuée.

2.5.5. Incertitude due à la matière

Vu le processus de mesure adopté, les composés présents dans l'air ambiant ne peuvent pas interférer sur les mesures de concentrations.

2.6. Modélisation du processus de mesure

Le modèle complet s'écrit donc :

$$\bar{C}_{ET\ 2-3} = \frac{\sum C_i}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$$

L'application de la loi de propagation des incertitudes permet d'obtenir la variance sur les concentrations des étalons de transfert 2-3, soit :

$$u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = u_{Moy.}^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) + u_{Réglage}^2(C_i)$$

L'incertitude élargie avec un facteur d'élargissement k égal à 2 est donnée par:

$$U(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3})}$$

2.7. Estimation des incertitudes élargies sur les concentrations des étalons de transfert 2-3 au point échelle et au point zéro

2.7.1. Détermination des incertitudes-types de répétabilité

2.7.1.1. Objectif

Le niveau 2 estime pour le point échelle et pour le point zéro :

- ∅ l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2] tous les ans (u_{r2}),
- ∅ l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3] tous les ans (u_{r3}).

Après chaque intervention susceptible d'avoir entraîné une modification des caractéristiques métrologiques des étalons de transfert 2-3, des étalons de référence du niveau 2 et de l'analyseur de référence du niveau 2 (ex : remplacement des bouteilles, changement du tube à perméation, changement de la lampe UV...), l'incertitude-type de répétabilité devra être estimée de nouveau.

NB : Cette deuxième partie ne peut pas s'appliquer lorsque l'étalon de transfert 2-3 est une bouteille basse concentration.

2.7.1.2. Mode opératoire et traitement des résultats

L'étalon utilisé est soit l'étalon de référence du niveau 2, soit l'étalon de transfert 2-3.

Le mode opératoire et le traitement des résultats sont décrits dans le paragraphe 3 du chapitre III.

2.7.2. Estimation de l'incertitude élargie sur la concentration des étalons de transfert 2-3

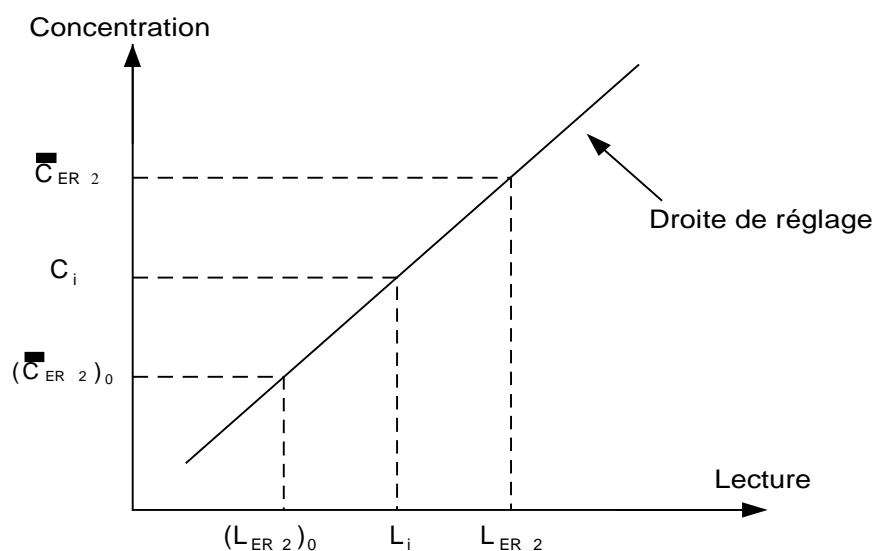


Figure 6 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

L'équation de la droite de réglage est :

$$C_i = (\bar{C}_{ER2})_0 + \left(\frac{\bar{C}_{ER2} - (\bar{C}_{ER2})_0}{L_{ER2} - (L_{ER2})_0} \right) \times (L_i - (L_{ER2})_0)$$

- ∅ \bar{C}_{ER2} est la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ $(\bar{C}_{ER2})_0$ est la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro.
- ∅ L_{ER2} est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ $(L_{ER2})_0$ est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro.
- ∅ L_i est la lecture obtenue de l'étalon de transfert 2-3.
- ∅ C_i est la concentration de l'étalon de transfert 2-3.

En appliquant la méthodologie décrite au paragraphe 4 du chapitre III, on obtient la variance sur la concentration de chaque étalon de transfert 2-3 :

$$u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = \frac{1}{(L_{ER2})^2} \times [(L_{ER2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ER2})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ER2})] \\ + \frac{1}{(L_{ER2})^2} \times [(L_i^2) \times u^2(\bar{C}_{ER2}) + (L_{ER2} - L_i)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2})_0] + \frac{1}{2} \times u_r^2(L_i)$$

L'incertitude élargie avec un facteur d'élargissement k égal à 2 est donnée par:

$$U(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{E\ 2-3})}$$

La démarche est résumée dans le tableau ci-après.

INCERTITUDE SUR LA CONCENTRATION DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3				
Paramètre	Eléments d'estimation de l'incertitude-type	Incertitude-type sur le paramètre	Coefficient de sensibilité	$u_i(\bar{C}_{ET\ 2-3})$
Concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point d'échelle ($\bar{C}_{ER\ 2}$)	Incertitude-type fournie par le niveau 2 (cf. tableau précédent)	$u(\bar{C}_{ER\ 2})$	$\frac{L_i}{L_{ER\ 2}}$	$\frac{L_i}{L_{ER\ 2}} \times u(\bar{C}_{ER\ 2})$
Concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro ($\bar{C}_{ER\ 2}\ 0$)	Incertitude-type fournie par le niveau 2 (cf. tableau précédent)	$u(\bar{C}_{ER\ 2}\ 0)$	$\frac{L_{ER\ 2} - L_i}{L_{ER\ 2}}$	$\frac{L_{ER\ 2} - L_i}{L_{ER\ 2}} \times u(\bar{C}_{ER\ 2}\ 0)$
Lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point d'échelle ($L_{ER\ 2}$)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §3 du chapitre III	$u_r(L_{ER\ 2})$	$\frac{L_i}{L_{ER\ 2}}$	$\frac{L_i}{L_{ER\ 2}} \times u_r(L_{ER\ 2})$
Lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro ($L_{ER\ 2}\ 0$)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §3 du chapitre III	$u_r(L_{ER\ 2}\ 0)$	$\frac{L_{ER\ 2} - L_i}{L_{ER\ 2}}$	$\frac{L_{ER\ 2} - L_i}{L_{ER\ 2}} \times u_r(L_{ER\ 2}\ 0)$
Lecture obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 (L_i)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §3 du chapitre III	$u_r(L_i)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \times u_r(L_i)$
INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE				$u(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = \sqrt{\sum u_i^2}$
INCERTITUDE-TYPE ELARGIE				$U(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = k \times u(\bar{C}_{ET\ 2-3})$ $k=2$

2.7.3. Application numérique au point échelle

On applique la formule du § 2.7.2. à l'application numérique du chapitre II.

On pose : $C_a = L_a = 181 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$; $C_b = L_b = 179 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

$$L_{ER2} = 189 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_r^2(L_{ER2}) = 2,10 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_{ER2})_0 = 0,27 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\overline{C}_{ER2}) = 2,62 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\overline{C}_{ER2})_0 = 0,64 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_i) = 0,99 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On applique ensuite la formule ci-dessus :

- Si $L_i = L_a = 181 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$, on trouve $u^2(\overline{C}_{ET2-3}) = 4,83 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$, soit $U(\overline{C}_{ET2-3}) = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

- Si $L_i = L_b = 179 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$, on trouve $u^2(\overline{C}_{ET2-3}) = 4,73 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$, soit $U(\overline{C}_{ET2-3}) = 4,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

Par conséquent, $\overline{C}_{ET2-3} = (180,0 \pm 4,4) \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

2.7.4. Application numérique au point zéro

On applique la formule du § 2.7.2. à l'application numérique du chapitre II.

On pose : $C_a = L_a = C_b = L_b = 0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

$$L_{ER2} = 189 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_r^2(L_{ER2}) = 2,10 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_{ER2})_0 = 0,27 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\overline{C}_{ER2}) = 2,62 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\overline{C}_{ER2})_0 = 0,64 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_i) = 0,24 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On applique ensuite la formule ci-dessus :

Pour $L_i = L_a = L_b = 0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$, on trouve $u^2(\overline{C}_{ET2-3})_0 = 1,03 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$, soit $U(\overline{C}_{ET2-3})_0 = 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

Par conséquent, $(\overline{C}_{ET2-3})_0 = (0,0 \pm 2,1) \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS
AU SEIN DU LCSQA

FICHE 2 :

ORGANISATION DE COMPARAISONS INTERLABORATOIRES

Août 2002

**Christophe Sutour, Ana Surget,
Jean-Claude Texte, Tatiana Macé**

RESUME

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires aux niveaux national et international.

Au niveau national :

Le but des comparaisons interlaboratoires organisées au niveau national est de valider l'ensemble des raccordements et donc la qualité de la chaîne nationale d'étalonnage mise en place en France.

Les comparaisons interlaboratoires pilotées par le LNE ont consisté à faire circuler dans les laboratoires de niveaux 2 des bouteilles dont la teneur n'était pas connue : SO₂ à 100.10⁻⁹ mol/mol dans l'air et NO à 200.10⁻⁹ mol/mol dans l'azote, chacun des laboratoires devant déterminer la concentration en polluant de la bouteille.

Ces concentrations ont été ensuite comparées aux concentrations déterminées par le LNE.

- ∅ Pour les concentrations en SO₂ de 100.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, les concentrations déterminées par les niveaux 2 de l'EMD, d'AIRPARIF, de l'ASPA, d'ORAMIP, d'APL et de COPARLY et celles déterminées par le LNE sont comparables.
- ∅ Pour les concentrations en SO₂ de 200.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, la concentration déterminée par le niveau 2 d'APL et celle déterminée par le LNE sont comparables, ce qui n'est pas le cas pour le niveau 2 de l'EMD. Toutefois, des explications ont pu être apportées. La sous-estimation de la concentration par le niveau 2 de l'EMD peut s'expliquer de la manière suivante : contrairement au mélange gazeux à 100.10⁻⁹ mol/mol titré au même moment et sur lequel aucun décalage n'est observé, des difficultés pour obtenir un signal stable (temps de montée et de stabilisation très longs) ont été mises en évidence malgré les 3 purges classiques du mano-détendeur qui avait été retiré de la bouteille du mélange gazeux à 100.10⁻⁹ mol/mol pour être mis sur celle du mélange gazeux à 200.10⁻⁹ mol/mol. Le mano-détendeur a probablement été contaminé par des traces d'humidité résiduelle (piégeage du SO₂).
- ∅ Pour les concentrations en NO de 200.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, les concentrations déterminées par les niveaux 2 d'ORAMIP, de COPARLY et de l'EMD et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes. Toutefois, les concentrations déterminées par le niveau 2 de l'EMD et celles déterminées par le LNE restent tout de même éloignées comme dans la comparaison menée en 2001 : cette nouvelle comparaison NO n'a donc pas permis d'améliorer les résultats.
L'explication donnée par le niveau 2 de l'EMD est que le réglage de leur analyseur de référence a été effectué à 400.10⁻⁹ mol/mol et que la concentration du mélange gazeux à titrer pour cette comparaison est voisine de 200.10⁻⁹ mol/mol : l'analyseur de référence du niveau 2 de l'EMD présenterait donc un défaut de linéarité.

Au niveau international :

Le but des comparaisons interlaboratoires organisées au niveau international est d'établir les degrés d'équivalence des étalons nationaux de mesure conservés par les laboratoires nationaux de métrologie de façon à permettre une reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par ces laboratoires.

Ces opérations sont menées dans le cadre d'un accord sur la reconnaissance mutuelle des étalons nationaux de mesure et des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par les laboratoires nationaux de métrologie, accord connu sous l'acronyme MRA et signé en 1999 (pour de plus amples informations sur cet accord, consulter le site www.bipm.fr).

Ces comparaisons peuvent être organisées soit dans le cadre du Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), soit par l'organisation européenne EUROMET, organisation qui rassemble l'ensemble des laboratoires nationaux de métrologie des pays de l'Europe.

- Ø Une comparaison portant sur le monoxyde de carbone (CO) a été organisée au niveau international par le NMI qui est le laboratoire national de métrologie hollandais.

Cette comparaison a consisté à faire préparer 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques de CO dans l'azote à $50000 \cdot 10^{-6}$ mol/mol, à $1000 \cdot 10^{-6}$ mol/mol et à $10 \cdot 10^{-6}$ mol/mol par chaque laboratoire national de métrologie participant à la comparaison.

Ces mélanges gazeux ont ensuite été envoyés au NMI qui s'est chargé de les analyser par la technique Infra-rouge.

Les résultats sont en cours de traitement au NMI.

- Ø Une comparaison benzène, toluène et xylène a été organisée au niveau international par le NIST qui est le laboratoire national de métrologie américain.

Cette comparaison a consisté à faire analyser un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le NIST et contenant du benzène, du toluène et de l'o-xylène par chaque laboratoire national de métrologie participant à la comparaison.

Les résultats montrent que les concentrations analytiques déterminées par le LNE sont très proches des concentrations gravimétriques données par le NIST (différence inférieure à 0,5 % pour le benzène et le toluène ; différence voisine de 1 % pour l'o-xylène).

Ceci nous a permis de valider la préparation de nos mélanges gazeux de référence gravimétriques de benzène, de toluène et de xylène pour lesquels est demandée une accréditation lors de l'audit de renouvellement du COFRAC prévu en septembre 2002.

SOMMAIRE

1. OBJECTIF.....	85
2. AU NIVEAU NATIONAL	85
2.1. But	85
2.2. Comparaisons NO et SO₂ organisées entre le LNE et les niveaux 2 en 2001	85
2.2.1. Contexte	85
2.2.2. Résultats obtenus en 2001	86
2.2.3. Analyse des résultats	88
2.2.4. Conclusions intermédiaires.....	89
2.3. Comparaisons NO et SO₂ organisées entre le LNE et les niveaux 2 en 2002	90
2.3.1. Contexte	90
2.3.2. Exploitation des résultats obtenus en 2002.....	90
2.4. Synthèse des résultats obtenus.....	91
2.5. Planning des autres comparaisons prévues à cours terme	93
3. AU NIVEAU INTERNATIONAL	94
3.1. But	94
3.2. Comparaison internationale CO (CCQM-P23).....	94
3.3. Comparaison internationale benzène, toluène et xylène (CCQM-K10)	94
3.4. Autres comparaisons internationales prévues a court terme	98

1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires aux niveaux national et international.

En effet, le fait d'être accrédité impose au LNE de participer régulièrement à de tels exercices, pour démontrer qu'il n'y a pas de dérive dans le système qualité mis en place.

2. AU NIVEAU NATIONAL

2.1. BUT

Le but de ces comparaisons interlaboratoires organisées au niveau national est de valider l'ensemble des raccordements et donc la qualité de la chaîne nationale d'étalonnage mise en place en France.

2.2. COMPARAISONS NO ET SO₂ ORGANISEES ENTRE LE LNE ET LES NIVEAUX 2 EN 2001

2.2.1. Contexte

Des comparaisons interlaboratoires ont été réalisées entre mai 2000 et septembre 2000 sur des mélanges basse concentration de NO/NO_x et SO₂ entre le LNE et 3 niveaux 2.

Les niveaux 2 concernés étaient ceux d'AIRPARIF, de l'ASPA et d'APL.

Des bouteilles de NO dans l'azote à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et de SO₂ à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol dans l'air avaient été envoyées aux trois niveaux 2.

Les bouteilles avaient été titrées par le LNE avant expédition aux niveaux 2, puis elles avaient été à nouveau titrées à leur retour au LNE.

Concernant le NO, les résultats ont montré une très bonne concordance des concentrations entre les différents niveaux 2 et le LNE.

Compte-tenu des incertitudes, les concentrations n'étaient pas significativement différentes.

Par contre, les résultats obtenus lors de la comparaison en SO₂ ont montré une décroissance très importante de la concentration des bouteilles au cours du temps. De ce fait, il a été difficile d'interpréter les résultats obtenus.

De plus, il a été demandé au LNE d'adopter pour ces bouteilles d'intercomparaison la même configuration que pour les étalons de transfert, à savoir :

- Ø d'une part, de mettre un mano-détendeur sur chaque bouteille de gaz, pour que le facteur « stabilité du mano-détendeur » ne rentre plus en compte dans les différences de concentrations qui pourraient être observées,
- Ø et d'autre part, de les envoyer dans des caisses métalliques.

Par conséquent, à l'automne 2001, il a été décidé de recommencer la comparaison SO_2 à 100.10^{-9} mol/mol pour les niveaux 2 d'ORAMIP, de l'EMD, d'AIRPARIF, d'APL et de l'ASPA et de réitérer la comparaison NO à 200.10^{-9} mol/mol seulement pour les 2 nouveaux niveaux 2, à savoir les niveaux 2 de l'EMD et d'ORAMIP. Par ailleurs, certains niveaux 3 des zones géographiques du Nord et de l'Ouest travaillant à 200.10^{-9} mol/mol de SO_2 , il a été convenu de faire également une comparaison SO_2 à 200.10^{-9} mol/mol pour les niveaux 2 de l'EMD et d'APL.

Les comparaisons pilotées par le LNE ont consisté à faire circuler des bouteilles aveugles de SO_2 dans l'air et de NO dans l'azote dans les niveaux 2, chacun devant déterminer la concentration en polluant de la bouteille.

Ces concentrations ont été ensuite comparées aux concentrations déterminées par le LNE.

Ces comparaisons interlaboratoires ont été menées de septembre 2001 à décembre 2001.

2.2.2. Résultats obtenus en 2001

Les résultats sont reportés dans le tableau ci-après.

Tableau 1 : Ensemble des résultats obtenus lors des comparaisons SO₂ et NO menées en 2001 entre le LNE et les niveaux 2

	N° de la bouteille	Nom du niveau 2	Conc. fabricant (*)	U (k=2)	Titration aller (LNE)			Titration Niveaux 2			Titration retour (LNE)		
					Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
SO ₂ /air à 100.10 ⁻⁹ mol/mol	14686	ORAMIP	117	12 (*)	27/09/01	99,0	1,8	05/10/01	93,0	3,2	22/10/01	99,0	1,8
	14690	EMD	116	12 (*)	26/09/01	98,0	1,8	01/10/01	98,6	3,9	23/10/01	99,0	1,8
	14709	AIRPARIF	116	12 (*)	27/09/01	99,0	1,8	08/11/01	99,2	3,0	13/11/01	99,0	1,8
	14698	APL	110	11 (*)	04/12/01	96,0	1,8	10/12/01	97,0	3,0	19/12/01	97,0	1,8
	588783	ASPA	103	5%	28/09/01	128,0	1,9	08/10/01	130,0	3,5	23/10/01	128,0	1,9
SO ₂ /air à 200.10 ⁻⁹ mol/mol	52582	EMD	202	20 (*)	25/09/01	190,0	2,0	02/10/01	182,5	3,5	24/10/01	188,0	2,0
	70088	APL	208	21 (*)	05/12/01	188,0	2,0	10/12/01	192,0	4,0	20/12/01	188,0	2,0
NO/N ₂ à 200.10 ⁻⁹ mol/mol	580833	ORAMIP	199	5%	24/09/01	198,0/199,0 (**)	2,4/2,4 (**)	10/10/01	198,0/199,0 (**)	3,0/3,1 (**)	24/10/01	198,0/199,0 (**)	2,3/2,3 (**)
	554267	EMD	199	5%	24/09/01	197,0/198,0 (**)	2,4/2,4 (**)	01/10/01	200,0/201,0 (**)	6,2/6,2 (**)	24/10/01	197,0/197,0 (**)	2,3/2,3 (**)

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol.

(**) La première valeur correspond à la concentration en NO, la seconde à la concentration en NOx

2.2.3. Analyse des résultats

Une remarque générale peut être faite sur l'ensemble des résultats. En effet, les concentrations mesurées par le LNE et les niveaux 2 sont très souvent significativement différentes de celles annoncées par le fabricant, compte-tenu des incertitudes.

Ø Résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ à 100.10⁻⁹ mol/mol :

Les résultats obtenus montrent que les mélanges gazeux de SO₂ sont plus stables que ceux utilisés lors de la comparaison effectuée en 2000. Toutefois, les essais réalisés en 2001 ont mis en évidence le fait que la stabilité de la concentration était très longue à obtenir dans le temps (2 heures) à cause du type de mano-détendeur qui équipait les bouteilles de gaz.

Pour les concentrations en SO₂ de 100.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, les concentrations déterminées par les niveaux 2 de l'EMD, d'AIRPARIF, de l'ASPA et d'APL et celles déterminées par le LNE sont comparables.

Par contre, la concentration déterminée par le niveau 2 d'ORAMIP était inférieure de -7 % à celle trouvée par le LNE que ce soit à l'aller ou au retour. Le niveau 2 d'ORAMIP en a été informé et a demandé à ce qu'un nouveau mélange gazeux de SO₂ à 100.10⁻⁹ mol/mol lui soit envoyé pour pouvoir identifier le problème. Par conséquent, un nouveau mélange gazeux de SO₂ lui a été fourni en décembre 2001. Les essais ont été recommencés et ont conduit aux résultats suivants.

N° de la bouteille	Conc. fabricant (*)	U (k=2)	Titrage aller (LNE)			Titrage du niveau 2 d'ORAMIP			Titrage retour (LNE)		
			Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
588783	103	5%	20/11/01	127,0	1,9	07/12/01	126,0	3,8	12/12/01	126,0	1,9

Tableau 2 : Résultats de la nouvelle comparaison SO₂ à 100.10⁻⁹ mol/mol effectuée par le niveau 2 d'ORAMIP suite au problème rencontré lors de la précédente comparaison
(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol.

Compte-tenu des incertitudes, la concentration en SO₂ déterminée par le niveau 2 d'ORAMIP et celle déterminée par le LNE ne sont pas significativement différentes.

Grâce à ces essais, le problème constaté lors de la première comparaison a pu également être expliqué : en effet, il était dû au fait que le niveau 2 d'ORAMIP n'avait pas pu attendre assez longtemps la stabilisation de la concentration au cours du temps (stabilité très longue à obtenir à cause du mano-détendeur), car il utilisait comme analyseur de référence un analyseur AF21M dont le zéro dérivait dans le temps.

Par conséquent, le niveau 2 d'ORAMIP a décidé de réitérer les essais avec un nouvel analyseur SF2000 qu'il venait de réceptionner et dont le zéro dérive très peu dans le temps.

Ø Résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ à 200.10⁻⁹ mol/mol :

Pour les concentrations en SO₂ de 200.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, la concentration déterminée par le niveau 2 d'APL et celle déterminée par le LNE sont comparables.

Par contre, la concentration déterminée par le niveau 2 de l'EMD est inférieure de 4 % à celle déterminée par le LNE. La sous-estimation de la concentration par le niveau 2 de l'EMD peut s'expliquer de la manière suivante : contrairement au mélange gazeux à 100.10⁻⁹ mol/mol titré au même moment et sur lequel aucun décalage n'est observé, des difficultés pour obtenir un signal stable (temps de montée et de stabilisation très longs) ont été mises en évidence malgré les 3 purges classiques du mano-détendeur qui avait été retiré de la bouteille du mélange gazeux à 100.10⁻⁹ mol/mol pour être mis sur celle du mélange gazeux à 200.10⁻⁹ mol/mol. Le mano-détendeur a probablement été contaminé par des traces d'humidité résiduelle (piégeage du SO₂).

Ø Résultats obtenus lors de la comparaison NO à 200.10⁻⁹ mol/mol :

Pour la comparaison NO de 200.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, la concentration déterminée par le niveau 2 d'ORAMIP et celle déterminée par le LNE sont comparables.

Par contre, la concentration déterminée par le niveau 2 de l'EMD est supérieure de 2 % à celle déterminée par le LNE.

2.2.4. Conclusions intermédiaires

Un point sur les résultats obtenus lors de ces comparaisons a été ensuite fait avec les niveaux 2 au cours de la réunion Niveau 1/Niveaux 2 de février 2002.

Ø Pour les concentrations en SO₂ de 100.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, les concentrations déterminées par les niveaux 2 de l'EMD, d'AIRPARIF, de l'ASPA et d'APL et celles déterminées par le LNE sont comparables, ce qui n'était pas le cas pour le niveau 2 d'ORAMIP.

Toutefois, la comparaison en SO₂ à 100.10⁻⁹ mol/mol a été réitérée pour ce niveau 2 et les problèmes ont ainsi pu être expliqués (cf. ci-dessus).

Par conséquent, dans la synthèse finale des résultats, ne sera prise en compte que la 2^{ème} série de résultats pour le niveau 2 d'ORAMIP.

Par ailleurs, en comparant les résultats LNE/Niveau 2 de l'ASPA avec les résultats LNE/autres niveaux 2, il semble quand même que les résultats pourraient être améliorés dans le cas du niveau 2 de l'ASPA, même si en effet, compte-tenu des incertitudes, la concentration déterminée par le niveau 2 de l'ASPA et celle déterminée par le LNE sont comparables.

Ø Pour les concentrations en SO₂ de 200.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, la concentration déterminée par le niveau 2 d'APL et celle déterminée par le LNE sont comparables, ce qui n'est pas le cas pour le niveau 2 de l'EMD. Toutefois, des explications ont pu être apportées (cf. ci-dessus).

- ∅ Pour les concentrations en NO de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, les concentrations déterminées par le niveau 2 d'ORAMIP et de l'EMD et celles déterminées par le LNE sont comparables.
 Toutefois, en comparant les résultats LNE/Niveau 2 de l'EMD avec les résultats LNE/Niveau 2 d'ORAMIP, il semble quand même que les résultats pourraient être améliorés dans le cas du niveau 2 de l'EMD, même si en effet, compte-tenu des incertitudes, la concentration déterminée par le niveau 2 de l'EMD et celle déterminée par le LNE sont comparables.

2.3. COMPARAISONS NO ET SO₂ ORGANISEES ENTRE LE LNE ET LES NIVEAUX 2 EN 2002

2.3.1. Contexte

Vu les conclusions du paragraphe 2.2.4., il a été décidé d'un commun accord avec les niveaux 2 que le LNE piloterait :

- ∅ Une nouvelle comparaison NO à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec le niveau 2 d'EMD,
- ∅ Une nouvelle comparaison SO₂ à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec le niveau 2 de l'ASPA,
- ∅ Une comparaison NO à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et une comparaison SO₂ à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec le nouveau niveau 2 de COPARLY.

Le niveau 2 d'AIRFOBEP n'a pas souhaité participer à ces nouvelles comparaisons, car il n'était pas encore totalement opérationnel.

2.3.2. Exploitation des résultats obtenus en 2002

- ∅ Résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol :

N° de la bouteille	Nom du niveau 2	Conc. fab. (*)	U (k=2)	Titrage aller (LNE)			Titrage Niveaux 2			Titrage retour (LNE)		
				Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
588781	ASPA	107	5%	25/03/02	128,0	1,9	02/04/02	129,0	3,6	24/04/02	129,0	1,9
588778	COPARLY	111	5%	25/03/02	114,0	1,9	02/04/02	117,0	2,2	10/04/02	115,0	1,9

Tableau 3 : Résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol effectuée entre le LNE et des niveaux 2 en 2002

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

Compte-tenu des incertitudes, les concentrations déterminées par les niveaux 2 de l'ASPA et de COPARLY et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes. De plus, les résultats ont été améliorés entre le niveau 2 de l'ASPA et le LNE.

Ø Résultats obtenus lors de la comparaison NO à 200.10^{-9} mol/mol :

N° de la bouteille	Nom du niveau 2	Conc. fab. (*)	U (k=2) (*)	Titration aller (LNE)			Titration Niveaux 2			Titration retour (LNE)		
				Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
5375	EMD	207	22	25/03/02	201,0/ 201,0 (**)	2,2/ 2,2 (**)	03/04/02	197,0/ 197,0 (**)	3,0/ 3,0 (**)	03/05/02	201,0/ 201,0 (**)	2,3/ 2,3 (**)
1848	COPARLY	214	21	26/03/02	183,0/ 183,0 (**)	2,2/ 2,2 (**)	02/04/02	185,0/ 185,0 (**)	2,9/ 2,9 (**)	10/04/02	182,0/ 182,0 (**)	2,2/ 2,2 (**)

Tableau 4 : Résultats obtenus lors de la comparaison NO à 200.10^{-9} mol/mol effectuée entre le LNE et des niveaux 2 en 2002

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

(**) La première valeur correspond à la concentration en NO, la seconde à la concentration en NOx.

Compte-tenu des incertitudes, les concentrations déterminées par les niveaux 2 de COPARLY et de l'EMD et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

Toutefois, les concentrations déterminées par le niveau 2 de l'EMD et celles déterminées par le LNE restent tout de même éloignées comme dans la comparaison menée en 2001 : cette nouvelle comparaison NO n'a donc pas permis d'améliorer les résultats.

L'explication donnée par le niveau 2 de l'EMD est que le réglage de leur analyseur de référence a été effectué à 400.10^{-9} mol/mol et que la concentration du mélange gazeux à titrer pour cette comparaison est voisine de 200.10^{-9} mol/mol : l'analyseur de référence du niveau 2 de l'EMD présenterait donc un défaut de linéarité.

2.4. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS OBTENUS

La synthèse des résultats obtenus entre le LNE et les niveaux 2 lors des comparaisons NO et SO₂ effectuées en 2001 et en 2002 sont résumés dans le tableau ci-après.

Tableau 5 : Synthèse des résultats obtenus lors des comparaisons SO₂ et NO effectuées entre le LNE et les niveaux 2 en 2001 et en 2002

	N° de la bouteille	Nom du niveau 2	Conc. fabricant (*)	U (k=2)	Titration aller (LNE)			Titration Niveaux 2			Titration retour (LNE)		
					Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
SO ₂ /air à 100.10 ⁻⁹ mol/mol	588783	ORAMIP	103	5%	20/11/01	127,0	1,9	07/12/01	126,0	3,8	12/12/01	126,0	1,9
	14690	EMD	116	12 (*)	26/09/01	98,0	1,8	01/10/01	98,6	3,9	23/10/01	99,0	1,8
	14709	AIRPARIF	116	12 (*)	27/09/01	99,0	1,8	08/11/01	99,2	3,0	13/11/01	99,0	1,8
	14698	APL	110	11 (*)	04/12/01	96,0	1,8	10/12/01	97,0	3,0	19/12/01	97,0	1,8
	588781	ASPA	107	5%	25/03/02	128,0	1,9	02/04/02	129,0	3,6	24/04/02	129,0	1,9
	588778	COPARLY	111	5%	25/03/02	114,0	1,9	02/04/02	117,0	2,2	10/04/02	115,0	1,9
SO ₂ /air à 200.10 ⁻⁹ mol/mol	52582	EMD	202	20 (*)	25/09/01	190,0	2,0	02/10/01	182,5	3,5	24/10/01	188,0	2,0
	70088	APL	208	21 (*)	05/12/01	188,0	2,0	10/12/01	192,0	4,0	20/12/01	188,0	2,0
NO/N ₂ à 200.10 ⁻⁹ mol/mol	580833	ORAMIP	199	5%	24/09/01	198,0/199,0 (**)	2,4/2,4 (**)	10/10/01	198,0/199,0 (**)	3,0/3,1	24/10/01	198,0/199,0 (**)	2,3/2,3 (**)
	5375	EMD	207	22 (*)	25/03/02	201,0/201,0 (**)	2,2/ 2,2 (**)	03/04/02	197,0/197,0 (**)	3,0/ 3,0 (**)	03/05/02	201,0/201,0 (**)	2,3/ 2,3 (**)
	1848	COPARLY	214	21 (*)	26/03/02	183,0/183,0 (**)	2,2/ 2,2 (**)	02/04/02	185,0/185,0 (**)	2,9/ 2,9 (**)	10/04/02	182,0/182,0 (**)	2,2/ 2,2 (**)

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol.

(**) La première valeur correspond à la concentration en NO, la seconde à la concentration en NOx

Commentaires :

- ∅ Pour les concentrations en SO₂ de 100.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, les concentrations déterminées par les niveaux 2 de l'EMD, d'AIRPARIF, de l'ASPA, d'ORAMIP, d'APL et de COPARLY et celles déterminées par le LNE sont comparables.
- ∅ Pour les concentrations en SO₂ de 200.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, la concentration déterminée par le niveau 2 d'APL et celle déterminée par le LNE sont comparables, ce qui n'est pas le cas pour le niveau 2 de l'EMD. Toutefois, des explications ont pu être apportées. La sous-estimation de la concentration par le niveau 2 de l'EMD peut s'expliquer de la manière suivante : contrairement au mélange gazeux à 100.10⁻⁹ mol/mol titré au même moment et sur lequel aucun décalage n'est observé, des difficultés pour obtenir un signal stable (temps de montée et de stabilisation très longs) ont été mises en évidence malgré les 3 purges classiques du mano-détendeur qui avait été retiré de la bouteille du mélange gazeux à 100.10⁻⁹ mol/mol pour être mis sur celle du mélange gazeux à 200.10⁻⁹ mol/mol. Le mano-détendeur a probablement été contaminé par des traces d'humidité résiduelle (piégeage du SO₂).
- ∅ Pour les concentrations en NO de 200.10⁻⁹ mol/mol, compte-tenu des incertitudes, les concentrations déterminées par les niveaux 2 d'ORAMIP, de COPARLY et de l'EMD et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

Toutefois, les concentrations déterminées par le niveau 2 de l'EMD et celles déterminées par le LNE restent tout de même éloignées comme dans la comparaison menée en 2001 : cette nouvelle comparaison NO n'a donc pas permis d'améliorer les résultats.

L'explication donnée par le niveau 2 de l'EMD est que le réglage de leur analyseur de référence a été effectué à 400.10⁻⁹ mol/mol et que la concentration du mélange gazeux à titrer pour cette comparaison est voisine de 200.10⁻⁹ mol/mol : l'analyseur de référence du niveau 2 de l'EMD présenterait donc un défaut de linéarité.

2.5. PLANNING DES AUTRES COMPARAISONS PREVUES A COURS TERME

- ∅ Des comparaisons NO à 200.10⁻⁹ mol/mol et SO₂ à 100.10⁻⁹ mol/mol ont été entreprises en Juin 2002 avec les niveaux 3 suivants : stations de mesure d'APL, d'AIR LR, d'ARPAM, d'AIR BREIZH, d'AREMASSE, d'AMPASEL, d'A2S, d'AIRLOR, d'ATMO PC, d'AIRFOBEP et d'AIR NORMAND.
Les essais se sont terminés en août 2002 et les résultats seront exploités en septembre 2002.
- ∅ Une comparaison CO à 9.10⁻⁶ mol/mol a été commencée en août 2002 avec les niveaux 2.
- ∅ Une comparaison O₃ (générateur ANSYCO) est prévue pour la fin de l'année 2002 avec les niveaux 2.

3. AU NIVEAU INTERNATIONAL

Ces travaux sont effectués dans le cadre du BNM et ne sont rapportés ici qu'à titre d'information

3.1. BUT

Le but de ces comparaisons interlaboratoires organisées au niveau international est d'établir les degrés d'équivalence des étalons nationaux de mesure conservés par les laboratoires nationaux de métrologie de façon à permettre une reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par ces laboratoires.

Ces opérations sont menées dans le cadre d'un accord sur la reconnaissance mutuelle des étalons nationaux de mesure et des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par les laboratoires nationaux de métrologie, accord connu sous l'acronyme MRA et signé en 1999 (pour de plus amples informations sur cet accord, consulter le site www.bipm.fr).

Ces comparaisons peuvent être organisées soit dans le cadre du Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), soit par l'organisation européenne EUROMET, organisation qui rassemble l'ensemble des laboratoires nationaux de métrologie des pays de l'Europe.

3.2. COMPARAISON INTERNATIONALE CO (CCQM-P23)

Le NMI qui est le laboratoire de métrologie hollandais organise une comparaison internationale portant sur le monoxyde de carbone (CCQM-P23) avec les laboratoires nationaux de métrologie suivants : NIST, NPL, LNE, BAM, GUM, VNIMM, KRISS, NMIJ, IPQ, SMU, METAS, CSIRO et CENAM.

Cette comparaison a consisté à faire préparer 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques de CO dans l'azote à $50\,000 \cdot 10^{-6}$ mol/mol, à $1000 \cdot 10^{-6}$ mol/mol et à $10 \cdot 10^{-6}$ mol/mol par chaque laboratoire national de métrologie participant à la comparaison.

Ces mélanges gazeux ont ensuite été envoyés au NMI qui s'est chargé de les analyser par la technique Infra-rouge.

Les résultats sont en cours de traitement au NMI.

3.3. COMPARAISON INTERNATIONALE BENZENE, TOLUENE ET XYLENE (CCQM-K10)

Le NIST qui est le laboratoire de métrologie américain organise une comparaison internationale portant sur le benzène, le toluène et le xylène (CCQM-K10) avec les laboratoires nationaux de métrologie suivants : NMI, UBA, NPL, LNE, VNIMM, KRISS et NMIJ.

Cette comparaison a consisté à faire analyser un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le NIST et contenant du benzène, du toluène et de l'o-xylène par chaque laboratoire national de métrologie participant à la comparaison.

Les résultats obtenus sont résumés dans les pages suivantes.

Ils montrent que les concentrations analytiques déterminées par le LNE sont très proches des concentrations gravimétriques données par le NIST (différence inférieure à 0,5 % pour le benzène et le toluène ; différence voisine de 1 % pour l'o-xylène).

Ceci nous a permis de valider la préparation de nos mélanges gazeux de référence gravimétriques de benzène, de toluène et de xylène pour lesquels est demandée une accréditation lors de l'audit de renouvellement du COFRAC prévu en septembre 2002.

Table 3: Results of CCQM K10: Comparison of Benzene

Laboratory	Submitted Analytical Result (nmol/mol)	K Factor	Submitted Expanded Uncertainty (nmol/mol)	Gravimetric Amount Fraction (nmol/mol)	Gravimetric Expanded Uncertainty (nmol/mol)	% Relative Difference
France (LNE)	4.654	2	0.058	4.64	0.05	0.3%
Germany (UBA)	4.63	2	0.20	4.64	0.05	-0.2%
Japan (NMIJ)	4.624	2	0.817	4.61	0.05	0.2%
Korea (KRISS)	4.63	2	0.25	4.61	0.05	0.4%
Netherlands (NMI)	4.57	2	0.22	4.64	0.05	-1.5%
Russia (VNIIM)	4.76	2	0.14	4.61	0.05	3.2%
United Kingdom (NPL)	4.51	2	0.06	4.64	0.05	-2.8%
USA (NIST)	4.64	2	0.05	4.64	0.05	0.0%

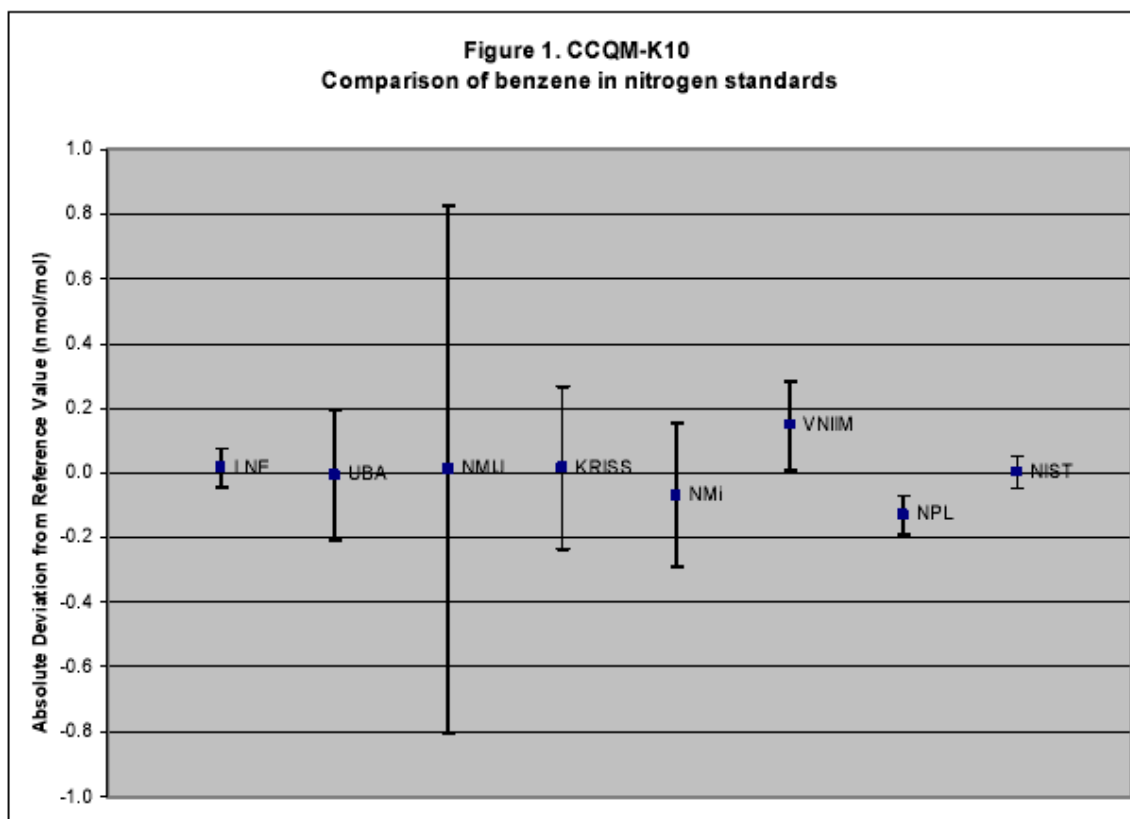


Table 4: Results of CCQM K10: Comparison of Toluene

Laboratory	Submitted Analytical Result (nmol/mol)	k Factor	Submitted Expanded Uncertainty (nmol/mol)	Gravimetric Amount Fraction (nmol/mol)	Gravimetric Expanded Uncertainty (nmol/mol)	% Relative Difference
France (LNE)	8.154	2	0.100	8.12	0.08	0.4%
Germany (UBA)	7.90	2	0.25	8.12	0.08	-2.8%
Japan (NMIJ)	7.348	2	0.642	7.25	0.07	1.3%
Korea (KRISS)	7.17	2	0.38	7.25	0.07	-1.1%
Netherlands (NMI)	8.22	2	0.48	8.12	0.08	1.2%
Russia (VNIIM)	7.56	2	0.23	7.25	0.07	4.3%
United Kingdom (NPL)	7.99	2	0.10	8.12	0.08	-1.7%
USA (NIST)	8.08	2	0.05	8.12	0.08	-0.5%

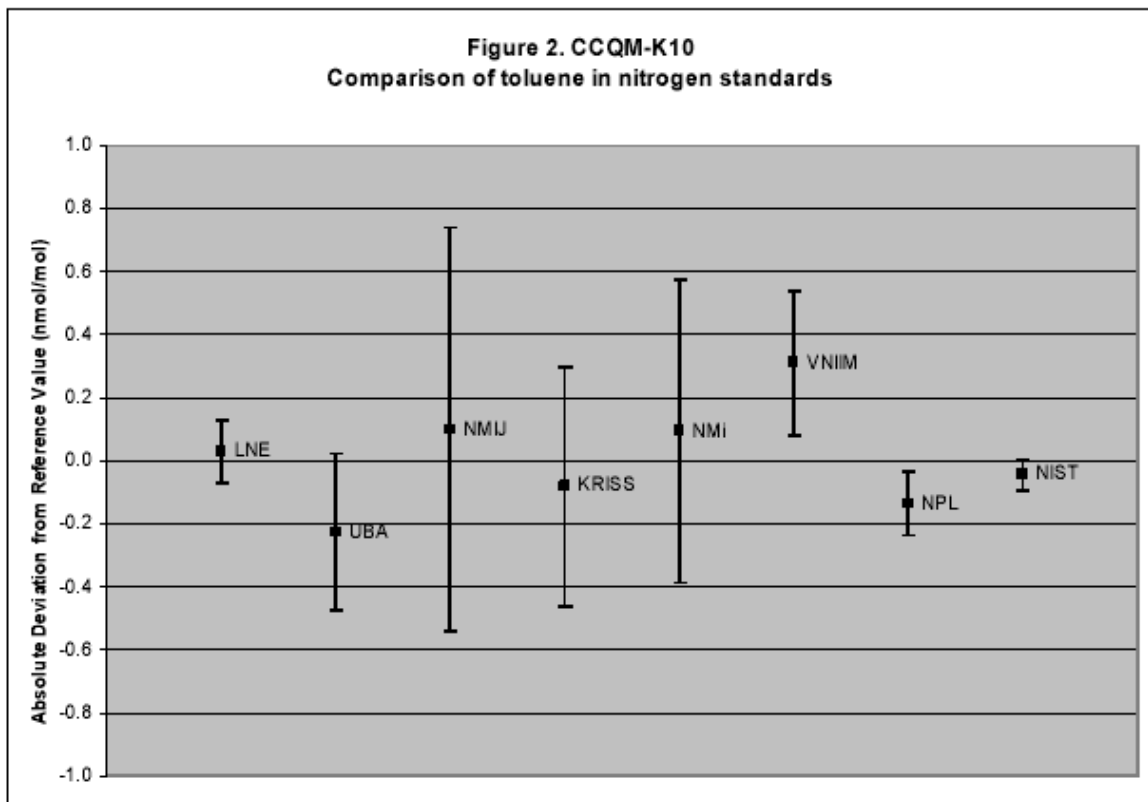
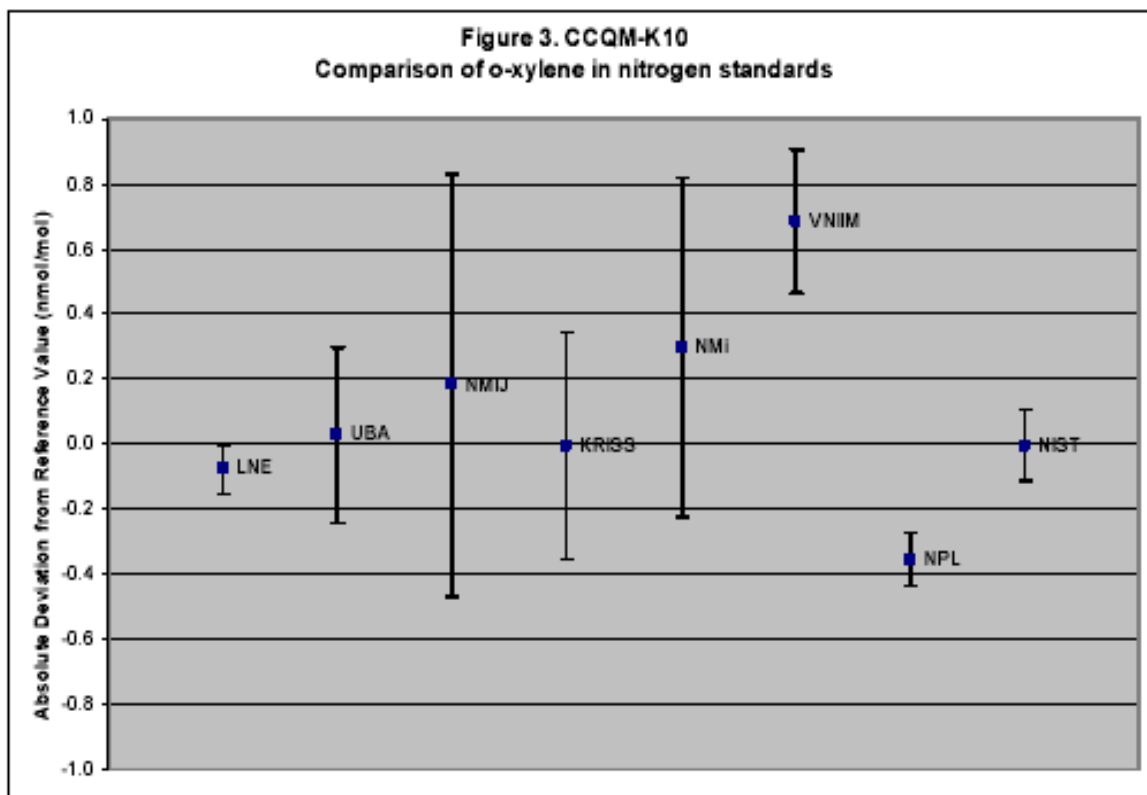


Table 5: Results of CCQM K10: Comparison of o-Xylene

Laboratory	Submitted Analytical Result (nmol/mol)	k Factor	Submitted Expanded Uncertainty (nmol/mol)	Gravimetric Amount Fraction (nmol/mol)	Gravimetric Expanded Uncertainty (nmol/mol)	% Relative Difference
France (LNE)	6.198	2	0.076	6.27	0.06	-1.2%
Germany (UBA)	6.30	2	0.27	6.27	0.06	0.4%
Japan (NMIJ)	6.994	2	0.647	6.81	0.07	2.6%
Korea (KRISS)	6.81	2	0.35	6.81	0.07	-0.1%
Netherlands (NMI)	6.57	2	0.52	6.27	0.06	4.7%
Russia (VNIIM)	7.50	2	0.22	6.81	0.07	10.1%
United Kingdom (NPL)	5.92	2	0.08	6.27	0.06	-5.6%
USA (NIST)	6.27	2	0.11	6.27	0.06	-0.1%



3.4. AUTRES COMPARAISONS INTERNATIONALES PREVUES A COURT TERME

- ∅ Le LNE a repris contact avec le NPL pour réitérer des comparaisons interlaboratoires sur les polluants NO, SO₂ et NO₂ avant la fin de l'année 2002.
- ∅ Le LNE a commandé des mélanges gazeux de NO₂ pour pouvoir faire une comparaison bilatérale avec le laboratoire de métrologie suisse METAS avant la fin de l'année 2002.
- ∅ Le LNE participe à une comparaison européenne (EUROMET) qui consiste à titrer un mélange gazeux de NO à $100 \cdot 10^{-6}$ mol/mol.

**LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS
AU SEIN DU LCSQA**

FICHE 3 :

**ETALONS DE REFERENCE DES NIVEAUX 2, ETALONS DE
TRANSFERT, ETALONS DE TRAVAIL**

Août 2002

**Caroline Chmieliewski, Mayline Peignaux
Tatiana Macé**

RESUME

L'objectif est de réaliser des essais métrologiques sur différents matériels utilisés dans les chaînes nationales d'étalonnage afin de pouvoir définir s'ils peuvent être utilisés en tant qu'étalons de transfert, de travail ou de contrôle.

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

Matériel testé	Conc. de test	Suivi sur deux semaines		Suivi dans le temps			
		S _r	S _R	Période	Conc. Moyenne (10 ⁻⁹ mol/mol)	Concentration minimale Concentration maximale (10 ⁻⁹ mol/mol)	S _R
Valise à perméation Calibrage		0,32	0,39	6/11/2001 au 18/01/2002 et 16/04/2002 au 1/07/2002	135,8 129,5	Mmin = 129 Mmax = 137,4	0,68 0,58
Tube à perméation Interne SF 2000g		0,32	0,52	4/04/2002 au 24/06/2002	113,3	Mmin = 112,7 Mmax = 114,4	0,4
Tube à perméation Interne AF 21M		0,28	0,85	11/02/2002 au 27/06/2002	109,7	Mmin = 106,7 Mmax = 112,3	1,4
Générateur interne 03 41M	A 100	0,46	2,2	4/04/2002 au 1/07/2002	103	Mmin = 98 Mmax = 106	1,9
	A 400	1,28	2,13	5/04/2002 au 2/07/2002	400	Mmin = 397,4 Mmax = 404,7	2,5
Générateur 49 CPS (TEI)	A 100	0,35	0,55	4/04/2002 au 1/07/2002	94,7	Mmin = 93,3 Mmax = 97	0,73
	A 400	Non réalisé	Non réalisé	5/04/2002 au 2/07/2002	382,0	Mmin = 380 Mmax = 384,7	1,04
Valise dilution/perméation Aircal 2000 (Calibrage)	En cours de validation						
Ansyco	En cours de validation						
Générateur interne OZ 2000g	En cours de validation						

Synthèse des résultats obtenus (les valeurs sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol)

Commentaires :

- ∅ Pour la valise à perméation en SO₂ de la société calibrage, il n'a pas été constaté d'effet temps sur deux semaines. Par contre, au bout de quelques mois, une dérive du système de génération a été constatée, ce qui a entraîné une chute de 4% pour une concentration moyenne de 135.10^{-9} mol/mol. Ceci pourrait être du à une chute du débit de perméation du tube à perméation.
- ∅ En ce qui concerne le tube à perméation interne du SF 2000g de la société Seres, un léger effet temps a été mis en évidence sur deux semaines. Une chute a été observée les premiers jours d'essais. Elle est certainement causée par une accumulation de SO₂ au niveau du tube à perméation lorsqu'il n'est pas utilisé.
- ∅ Le tube à perméation interne de l'analyseur AF 21M apparaît instable par rapport aux autres systèmes de génération de SO₂. Cependant, le caractère légèrement sinusoïdal voir instable du tube ne semble pas se confirmer : en effet, les derniers résultats montrent que le système de génération semble se stabiliser.
- ∅ Le générateur d'ozone interne de l'analyseur O3 41M est instable sur deux semaines. Le suivi sur plusieurs mois rappelle un comportement sinusoïdal avec une concentration moyenne de 103.10^{-9} mol/mol et un écart type de $1,9.10^{-9}$ mol/mol. Ces variations pourraient s'expliquer par des variations de courant de lampe ou des variations de débit.
- ∅ Le générateur d'ozone 49CPS de la société TEI présente lui aussi un comportement sinusoïdal mais pas dans les mêmes proportions. En effet, pour une concentration moyenne de $94,7.10^{-9}$ mol/mol, l'écart type est de $0,73.10^{-9}$ mol/mol.
- ∅ En ce qui concerne la valise de dilution AIRCAL 2000, pour le circuit dilution de la bouteille haute teneur, il est difficile de se prononcer du fait des nombreuses pannes.
Pour le circuit perméation, très peu d'essai ont pu être réalisés du fait des nombreuses pannes sur le circuit dilution auquel il est lié.
- ∅ Pour le générateur d'ozone Ansyco, les premiers résultats ne permettent pas de se prononcer pour le moment.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	103
1.1. Objectif	103
1.2. Définitions des étalons	103
2. LES MATERIELS TESTES	103
3. PARAMETRES METROLOGIQUES SELECTIONNES : DEFINITIONS ET MODES OPERATOIRES	104
3.1. Caractéristiques de fidélité	104
3.2. Linéarité	105
3.3. Dérive dans le temps	106
4. RESULTATS OBTENUS SUR LES MATERIELS TESTES	107
4.1. Résultats obtenus sur la valise à perméation en SO₂ de la société calibrage	107
4.1.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines	107
4.1.2. Suivi de la dérive	107
4.2. Résultats obtenus sur le tube à perméation interne de l'analyseur SF 2000g	109
4.2.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines	109
4.2.2. Suivi de la dérive	109
4.3. Résultats obtenus sur le tube à perméation interne de l'analyseur AF 21M	110
4.3.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines	110
4.3.2. Suivi de la dérive	111
4.4. Résultats obtenus sur le générateur d'ozone interne de l'analyseur 03 41M	112
4.4.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines	112
4.4.2. Suivi de la dérive	112
4.5. Résultats obtenus sur le générateur d'ozone 49 CPS (TEI)	114
4.5.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines	114
4.5.2. Suivi de la dérive	115
4.6. Résultats obtenus sur la valise de dilution/perméation AIRCAL 2000 de la société calibrage	117
4.6.1. Essais sur le circuit de dilution de bouteille « haute teneur »	117
4.6.2. Essais sur le circuit de perméation	120
4.7. Résultats obtenus sur le générateur d'ozone interne de l'analyseur OZ2000g	121
4.8. Résultats obtenus sur le générateur d'ozone ANSYCO	122
5. SYNTHESE DES RESULTATS	123

1. INTRODUCTION

1.1. OBJECTIF

L'objectif est de réaliser des essais métrologiques sur différents matériels utilisés dans les chaînes nationales d'étalonnage afin de pouvoir définir s'ils peuvent être utilisés en tant qu'étalons de transfert, de travail ou de contrôle.

1.2. DEFINITIONS DES ETALONS

Etalons de référence (VIM 6.6) :

Etalon, en général de la plus haute qualité métrologique disponible en un lieu donné ou dans une organisation donnée, dont dérivent les mesurages qui y sont faits.

Etalons de transfert (VIM 6.8) :

Etalon utilisé comme intermédiaire pour comparer entre eux des étalons.

Etalons de travail (VIM 6.7) :

Etalon qui est utilisé couramment pour étalonner ou contrôler des mesures matérialisées, des appareils de mesure ou des matériaux de référence.

Notes :

- un étalon de travail est habituellement étalonné par rapport à un étalon de référence
- un étalon de travail est utilisé couramment pour s'assurer que les mesures sont effectuées correctement est appelé **étalon de contrôle**.

Notes (Cf. : Document de référence LNE de novembre 2001-P11 et 12)

« Pour qu'un étalon de travail puisse être utilisé lors du réglage d'un appareil, sa stabilité doit être suffisante et parfaitement connue.

Dans le cas des chaînes nationales d'étalonnage mises en place pour la qualité de l'air le manque de stabilité de l'étalon de travail ne permet pas à l'opérateur de l'utiliser pour régler un appareil.

Par conséquent, à l'heure actuelle, dans le domaine de la qualité de l'air, on ne dispose pas d'étalons de travail fiables, mais d'étalons de contrôle qui ne seront utilisés que pour vérifier le bon fonctionnement d'appareils. »

2. LES MATERIELS TESTES

Les matériels testés sont :

- ∅ une valise à perméation en SO₂ de la société calibrage. Ce système ne peut générer qu'une seule concentration en SO₂.
- ∅ un tube à perméation de SO₂ intégré dans un analyseur SF2000g de la société Seres . Ce système est capable de fournir une seule concentration en SO₂.
- ∅ un tube à perméation de SO₂ intégré dans un analyseur AF 21M de la société Environnement SA. Ce système est capable de fournir une seule concentration en SO₂.

- ∅ un générateur d'ozone interne à l'analyseur O341M de la société Environnement SA; ce générateur fournit plusieurs concentrations d'ozone.
- ∅ un générateur d'ozone 49 CPS de la société TEI. Ce système peut générer différentes concentrations d'ozone.
- ∅ une valise de dilution/perméation Aircal 2000 de la société Calibrage qui est à la fois un générateur de gaz étalon NO, SO₂, CO ... par dilution et par perméation. Cette valise peut fournir plusieurs concentrations pour chaque polluant.
- ∅ un générateur d'ozone interne à l'analyseur OZ 2000 de la société Seres. Ce générateur ne peut générer qu'une seule concentration.
- ∅ un générateur d'ozone de la société Ansyco qui est capable de fournir plusieurs concentrations d'ozone.

3. PARAMETRES METROLOGIQUES SELECTIONNES : DEFINITIONS ET MODES OPERATOIRES

Différentes caractéristiques métrologiques ont été sélectionnées afin de pouvoir comparer les étalons entre eux. Tout d'abord les caractéristiques de fidélité (répétabilité et reproductibilité dans le temps) puis la linéarité lorsque cela est possible. Enfin, un suivi dans le temps de la dérive est réalisé.

3.1. CARACTERISTIQUES DE FIDELITE

Les caractéristiques de fidélité sont en fait, la répétabilité et la reproductibilité.

Répétabilité des résultats de mesurage (Définition VIM 3.6):

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions.

Notes :

1. Ces conditions sont appelées conditions de répétabilité.
2. Les conditions de répétabilité comprennent :
 - même mode opératoire
 - même observateur
 - même instrument de mesure utilisé dans les mêmes conditions
 - même lieu
 - répétition durant une courte période de temps.
3. La répétabilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.

Reproductibilité des résultats de mesurage (Définition VIM 3.7):

Etroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure.

Notes :

1. Pour qu'une expression de la reproductibilité soit valable, il est nécessaire de spécifier les conditions que l'on fait varier.
2. Les conditions que l'on fait varier peuvent comprendre :
 - principe de mesure
 - méthode de mesure
 - observateur
 - instrument de mesure
 - étalon de référence
 - lieu
 - conditions d'utilisation
 - temps.
3. La reproductibilité peut s'exprimer quantitativement à l'aide des caractéristiques de dispersion des résultats.
4. Les résultats considérés ici sont habituellement les résultats corrigés.

Dans le cas présent, les conditions de reproductibilité sont des conditions de reproductibilité dans le temps car seul le facteur temps change.

Mode opératoire :

Pour déterminer la répétabilité, un mélange gazeux généré par le matériel à tester (Cf. paragraphe 2) est injecté dans un analyseur de référence durant trente minutes. Une fois la stabilité atteinte une valeur par minute est relevée pendant dix minutes. La première concentration moyenne journalière est calculée.

Une fois ces valeurs obtenues, un gaz exempt de polluant est injecté au niveau de l'analyseur et au bout de trente minutes, dix valeurs sont relevées.

Ces essais sont répétés trois fois dans une journée.

Traitement statistique :

Dans un premier temps, les valeurs aberrantes sont recherchées par le biais du test de Grubbs. Dans un second temps, l'homogénéité des résultats est vérifiée par un test d'homogénéité des variances : le test de Cochran.

Une fois les valeurs aberrantes éliminées et l'homogénéité des variances vérifiée, le calcul de répétabilité et de reproductibilité dans le temps est réalisé en appliquant la norme NF ISO 5725 (Décembre 1994).

3.2. LINEARITE

Il est important de tester la linéarité des systèmes de génération sur leurs gammes de génération. Pour ce faire, l'étude de plusieurs paramètres de la régression sont nécessaires avant de conclure au modèle linéaire.

Une démarche statistique d'analyse de la régression doit être effectuée.

- Dans un premier temps, une analyse visuelle du graphique doit être réalisée. Si une courbure de la droite est observée, il faudra limiter le domaine d'application de la méthode au domaine de linéarité.
- Dans un second temps, une analyse des graphiques des résidus doit être réalisée.
- Enfin, le test statistique de l'adéquation du modèle linéaire doit être appliqué.

3.3. DERIVE DANS LE TEMPS

Une fois les tests métrologiques réalisés sur deux semaines, un suivi dans le temps est effectué sur plusieurs mois. Dans la mesure du possible le système de génération est suivi tous les trois jours avec le même système d'analyse. Malheureusement de nombreuses pannes nous ont obligés à changer de système d'analyse et quelques fois à interrompre les essais. Par conséquent, il a été décidé de réaliser les analyses avec deux systèmes en parallèle afin de s'affranchir de ce type de panne.

Mode opératoire :

Le mode opératoire de la répétabilité est réalisé tous les trois jours (Cf. mode opératoire paragraphe 3.1). Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées sur le graphique avec leurs intervalles de confiance. L'intervalle de confiance est un indicateur de la dispersion des résultats. En effet, il correspond à la concentration moyenne à laquelle est ajoutée 2 fois l'écart type pour l'intervalle de confiance positif et à laquelle est soustrait 2 fois l'écart type pour l'intervalle de confiance négatif. Le 2 correspondant au t de student avec un niveau de confiance de 95%.

Lorsque les intervalles de confiance de deux concentrations moyennes se chevauchent ; cela signifie que les concentrations moyennes sont comparables et donc ne sont pas significativement différentes.

Lorsque les intervalles de confiance ne se chevauchent pas, cela signifie que les concentrations moyennes sont statistiquement différentes. Dans ce cas, il est nécessaire d'étudier les résultats plus particulièrement car plusieurs cas peuvent se présenter :

- Soit les concentrations moyennes sont statistiquement différentes mais au regard des spécifications techniques, chimiques ou physiques : cette différence n'est pas significative. Les valeurs sont conservées.
- Soit les concentrations moyennes sont statistiquement différentes et un problème technique a été identifié de manière certaine ; dans ce cas, les résultats peuvent être éliminés.
- Soit les concentrations moyennes sont statistiquement différentes, ces écarts sont significatifs aux niveaux physiques et chimiques mais aucune explication technique n'a été trouvée. Il doit donc être porté une attention particulière à ces résultats et continuer les essais en essayant de comprendre le phénomène.

4. RESULTATS OBTENUS SUR LES MATERIELS TESTES

4.1. RESULTATS OBTENUS SUR LA VALISE A PERMEATION EN SO₂ DE LA SOCIETE CALIBRAGE

Il s'agit d'un système intégrant un ensemble composé :

- Pour le débit : de deux régulateurs de pression couplés chacun à une buse sonique,
- Pour le tube à perméation : d'un four thermostaté avec affichage de la température et de la régulation.

4.1.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines

	Valeurs
Répétabilité : S_r (.10 ⁻⁹ mol/mol)	0,32
Reproductibilité : S_R (.10 ⁻⁹ mol/mol)	0,39
Linéarité	Sans objet

Tableau n°1 : Résultats de répétabilité et de reproductibilité dans le temps pour la valise à perméation de la société calibrage

En comparant l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité, il peut être conclu qu'il n'y a pas d'effet temps sur deux semaines.

4.1.2. Suivi de la dérive

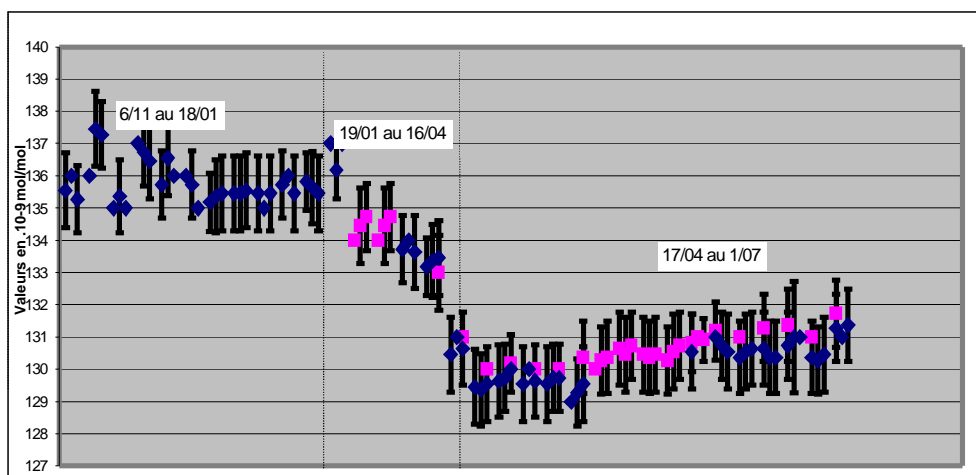


Figure n°1 : Suivi de la dérive du tube à perméation de la valise à perméation de la société Calibrage

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par le tube à perméation. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol.

Deux systèmes d'analyses sont utilisés: l'analyseur SF 2000g et l'analyseur AF 21M

Les losanges correspondent à une analyse du mélange gazeux généré par le tube à perméation par l'analyseur SF 2000g et les rectangles correspondent à celle réalisée par l'analyseur AF 21M.

Comparaison des deux systèmes d'analyse pour une même journée:

- Paramètre de position : la moyenne. Les intervalles de confiance des concentrations moyennes obtenues à partir de l'analyseur SF 2000g et les intervalles de confiance des concentrations moyennes obtenues à partir de l'analyseur AF 21M se chevauchent. En conclusion, il n'y a pas d'effet : système d'analyse.
Les concentrations moyennes sont comparables et les résultats peuvent être traités sans différencier les systèmes d'analyse.
- Paramètre de dispersion : les écart types. Le test de Cochran est réalisé afin de vérifier l'homogénéité des variances entre les résultats obtenus sur l'analyseur SF 2000g et sur l'analyseur AF21M. Le test de Cochran confirme que les dispersions sont comparables. Il n'y a donc pas eu de dégradation des écarts-types due aux systèmes d'analyse.

Conclusion : Il n'y a pas de différence entre les analyses réalisées par l'analyseur SF 2000g et par l'analyseur AF 21M.

Description et validation des résultats :

Ayant montré que les deux systèmes d'analyse étaient identiques, il a été décidé de traiter l'ensemble des résultats sans les différencier.

- Validation de l'ensemble des données :
Statistiquement, les intervalles de confiance se chevauchent chaque jour sur les deux périodes du 6/11/01 au 18/01/02 (période N°1) et du 16/04/02 au 1/07/02 (Période N°3). Aucune valeur aberrante n'a été observée sauf le deuxième jour où la première valeur aurait pu être éliminée. Physiquement, cette valeur n'apparaît pas comme aberrante; il a donc été décidé de la conserver.
- Le test d'homogénéité des variances a été réalisé sur la période n°1 et la période n°3 confondues. Mis à part le deuxième jour, les différentes variances sont considérées comme homogènes. Il a été décidé de calculer un écart type de reproductibilité dans le temps pour la période n°1 et un écart type de reproductibilité dans le temps pour la période n°3.

	Concentration moyenne globale	Ecart-type
Période N°1 : 6/11 au 18/01	135,8.10 ⁻⁹ mol/mol	0,68.10 ⁻⁹ mol/mol
Période N°2 : 18/01 au 16/04	Non représentative	Non représentative
Période n°3 : 16/04 au 1/07	129,5.10 ⁻⁹ mol/mol	0,58.10 ⁻⁹ mol/mol

Tableau n°2 : Concentration moyenne globale et écart-type de reproductibilité dans le temps de la valise à perméation de la société Calibrage

Lorsque les résultats de la période n°1 et de la période n°3 sont comparés, il apparaît que la concentration moyenne globale de la période n°1 et celle de la période n°3 sont différentes mais que les écarts types de reproductibilité dans le temps des deux périodes sont comparables. Il y a eu une dégradation du paramètre de position (la moyenne) qui peut être expliquée par une chute du taux de perméation. Il est important de noter qu'il n'y a pas eu de dégradation du paramètre dispersion (écart type) entre les deux périodes. La période n°2 est difficile à caractériser car cette période correspond à une période d'instabilité de la génération par perméation inexpliquée pour le moment.

4.2. RESULTATS OBTENUS SUR LE TUBE A PERMEATION INTERNE DE L'ANALYSEUR SF 2000G

4.2.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines

	Valeurs
Répétabilité : S_r (.10 ⁻⁹ mol/mol)	0,32
Reproductibilité : S_R (.10 ⁻⁹ mol/mol)	0,52
Linéarité	Sans objet

Tableau n°3 : Résultats de répétabilité et de reproductibilité dans le temps pour le tube à perméation interne de l'analyseur SF 2000g

En comparant l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité, il peut être conclu qu'il n'y a pas d'effet temps sur deux semaines.

4.2.2. Suivi de la dérive

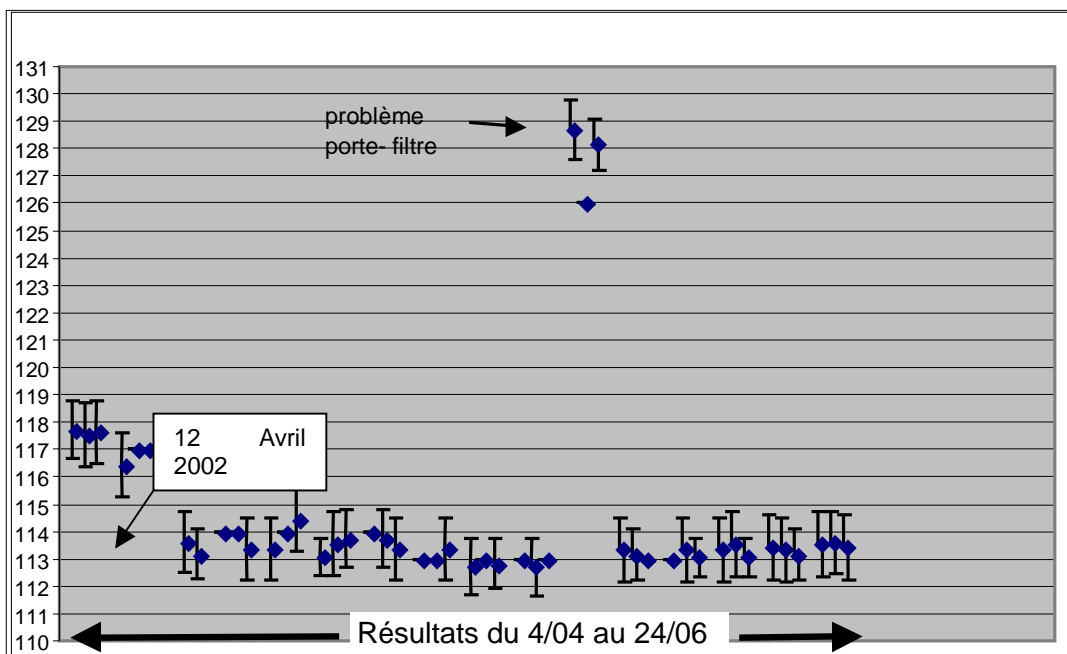


Figure n°2 : Suivi de la dérive du tube à perméation interne de l'analyseur SF 2000g

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par le tube à perméation. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10^{-9} mol/mol. Dans ce cas, un seul système d'analyse est utilisé puisque le tube à perméation est à l'intérieur de l'analyseur.

Description et validation des résultats :

- Validation de l'ensemble des données par jour puis dans la globalité

Lorsque la validation est réalisée jour par jour c'est à dire en comparant les trois concentrations moyennes journalières, les intervalles de confiance se chevauchent. Les concentrations moyennes sont comparables. Cependant, les résultats du 12 avril 2002 (cas n°1) semblaient trop décalés, l'ensemble de l'analyseur a donc été vérifié. Le kicker était dévissé. Les valeurs obtenues jusqu'au 12 avril 2002 ont donc été invalidées.

Une deuxième journée a été éliminée car elle aussi correspondait à un problème technique identifié. En effet, il y avait une fuite au niveau du porte filtre de l'analyseur. L'étalonnage a donc été réalisé en diluant avec de l'air ambiant et donc avec une concentration inférieure à la concentration réelle. Cette erreur d'étalonnage s'est ensuite répercutée lors de la mesure de la concentration du mélange gazeux généré par le tube à perméation. Comme précédemment, le problème technique (fuite du porte filtre) ayant été bien cerné, il a été décidé d'éliminer les valeurs aberrantes.

La concentration moyenne globale est donc représentative des résultats ; elle est de $113,3 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

- Le test d'homogénéité des variances a été réalisé en éliminant les deux jours où des problèmes techniques ont été mis en évidence. Les variances sont homogènes. L'écart type de reproductibilité dans le temps peut donc être calculé pour l'ensemble des valeurs : il est égal à $0,4 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

En conclusion, lorsque les valeurs aberrantes causées par des problèmes techniques sont exclues ; il est observé que pour une concentration moyenne de $113,1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol sur trois mois l'écart type est de $0,4 \cdot 10^{-9}$ mol/mol ce qui semble acceptable.

4.3. RESULTATS OBTENUS SUR LE TUBE A PERMEATION INTERNE DE L'ANALYSEUR AF 21M

4.3.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines

	Valeurs
Répétabilité : S_r ($\cdot 10^{-9}$ mol/mol)	0,28
Reproductibilité : S_R ($\cdot 10^{-9}$ mol/mol)	0,85
Linéarité	Sans objet

Tableau n°4 : Résultats de répétabilité et de reproductibilité dans le temps pour le tube à perméation interne de l'analyseur AF 21M

En comparant l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité, il peut être conclu qu'il y a un effet temps sur deux semaines.

4.3.2. Suivi de la dérive

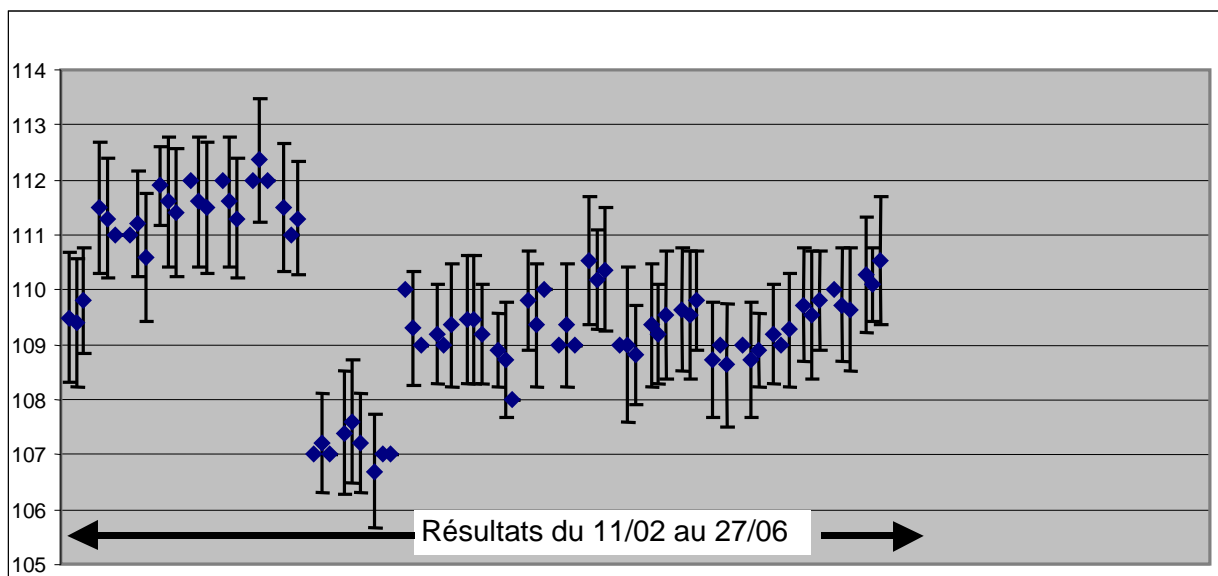


Figure n°3 : Suivi de la dérive du tube à perméation interne de l'analyseur AF 21M

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par le tube à perméation. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

Description et validation des résultats :

- Validation de l'ensemble des données :
Lorsque les trois concentrations moyennes journalières sont comparées entre elles, toutes les valeurs sont validées ce qui n'est pas le cas si une validation sur l'ensemble des données dans le temps est réalisée.
- Le test d'homogénéité des variances est réalisé sur l'ensemble des résultats. Les variances sont comparables. L'écart type de reproductibilité dans le temps est de $1,4 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

En conclusion, sur une période de 4 mois, la concentration moyenne globale est de $109,7 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $1,4 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Au fur et à mesure de son utilisation, le générateur semble se stabiliser. Sur les deux derniers mois, la concentration moyenne est de $109,3 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $0,5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Au vu des résultats actuels, il n'est pas possible de conclure sur le fait que l'analyseur se soit stabilisé ou le fait que l'écart type obtenu sur les 4 mois correspond à une variabilité globale.

4.4. RESULTATS OBTENUS SUR LE GENERATEUR D'OZONE INTERNE DE L'ANALYSEUR O3 41M

4.4.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines

A 100.10^{-9} mol/mol	Valeurs
Répétabilité : S_r ($.10^{-9}$ mol/mol)	0,46
Reproductibilité : S_R ($.10^{-9}$ mol/mol)	2,2
Linéarité	Sans objet

Tableau n°5 : Résultats de répétabilité et de reproductibilité dans le temps à une concentration de 100.10^{-9} mol/mol pour le générateur d'ozone interne de l'analyseur O3 41M

A 400.10^{-9} mol/mol	Valeurs
Répétabilité : S_r ($.10^{-9}$ mol/mol)	1,28
Reproductibilité : S_R ($.10^{-9}$ mol/mol)	2,13
Linéarité	Sans objet

Tableau n°6 : Résultats de répétabilité et de reproductibilité dans le temps à une concentration de 400.10^{-9} mol/mol pour le générateur d'ozone interne de l'analyseur O3 41M

En comparant l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité, il peut être conclu qu'il y a un effet temps sur deux semaines à 100.10^{-9} mol/mol et à 400.10^{-9} mol/mol.

4.4.2. Suivi de la dérive

4.4.2.1. Suivi de la dérive du générateur d'ozone interne à une concentration de 100.10^{-9} mol/mol

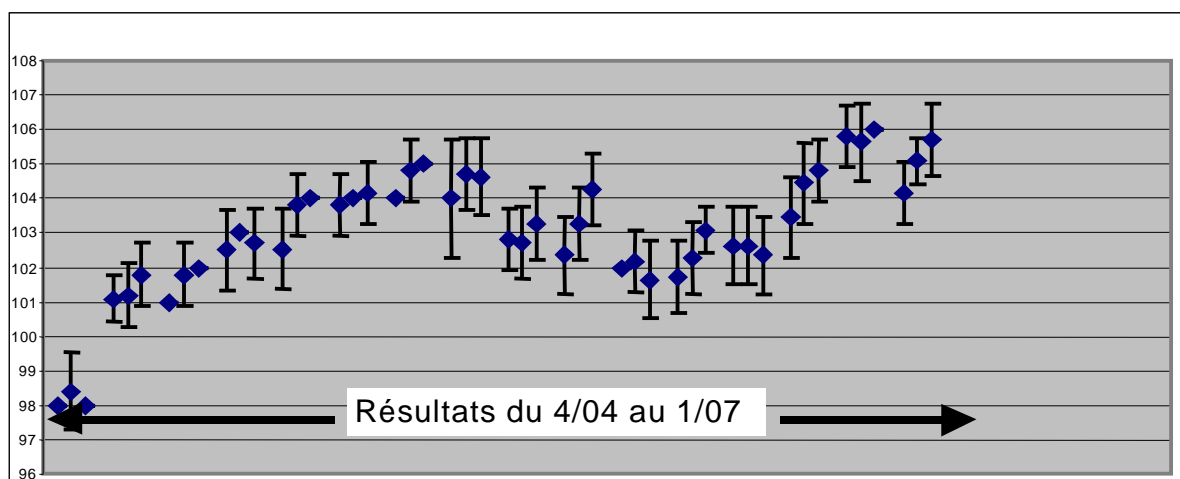


Figure n°4 : Suivi de la dérive du générateur d'ozone interne de l'analyseur O3 41M à une concentration 100.10^{-9} mol/mol

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par le générateur d'ozone. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

Description et validation des résultats :

- Validation de l'ensemble des données :
Lorsque les trois concentrations moyennes journalières sont comparées entre elles, toutes les valeurs sont validées ce qui n'est pas le cas lorsqu'une validation sur l'ensemble des données dans le temps est réalisée.
- Le test d'homogénéité des variances est réalisé sur l'ensemble des résultats. Les variances sont comparables. L'écart type de reproductibilité dans le temps est de $1,9 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Les résultats semblent montrer un comportement pseudo-sinusoidal du générateur d'ozone interne de l'analyseur O3 41M avec une concentration moyenne de $103 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et un écart type de $1,9 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Toutefois, il est nécessaire de continuer à caractériser la génération de ce système.

4.4.2.2. Suivi de la dérive du générateur d'ozone interne à une concentration de $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

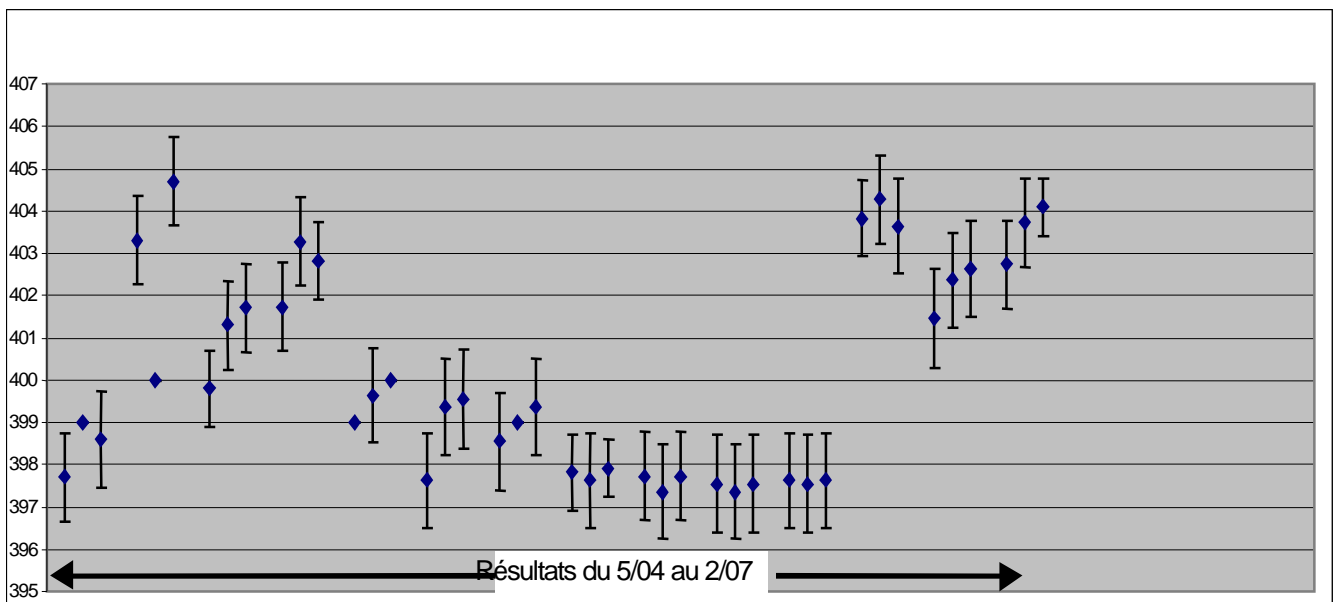


Figure n°5 : Suivi de la dérive du générateur d'ozone interne de l'analyseur O3 41M à une concentration de $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par le générateur d'ozone. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

Description et validation des résultats :

- Validation de l'ensemble des données :
Les trois concentrations moyennes journalières sont comparées entre elles ; toutes les valeurs sont validées ce qui n'est pas le cas lorsqu'une validation sur l'ensemble des données dans le temps est réalisée.
- Le test d'homogénéité des variances est réalisé sur l'ensemble des résultats. Les variances sont comparables sauf pour le deuxième jour. Il a été décidé de ne pas l'éliminer car aucune explication technique n'a été trouvée. L'écart type de reproductibilité dans le temps est de $2,5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Il semblerait que le comportement du générateur d'ozone interne de l'analyseur O3 41M à une concentration de $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et avec un écart type de reproductibilité dans le temps de $2,5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol soit pseudo-sinusoïdal. Cette hypothèse mérite confirmation afin de définir la période mais surtout la variabilité. Ce comportement explique l'écart type de reproductibilité important. Suite aux résultats obtenus sur le générateur d'ozone interne de l'analyseur O3 41M, le constructeur a été contacté mais il n'a pas pu fournir d'explications à ces résultats.

4.5. RESULTATS OBTENUS SUR LE GENERATEUR D'OZONE 49 CPS (TEI)

4.5.1. Evaluation de la répétabilité et de la reproductibilité sur deux semaines

A $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol	Valeurs
Répétabilité : S_r ($\cdot 10^{-9}$ mol/mol)	0,35
Reproductibilité : S_R ($\cdot 10^{-9}$ mol/mol)	0,55
Linéarité	Sans objet

Tableau n°7 : Résultats de répétabilité et de reproductibilité dans le temps pour le générateur d'ozone 49 CPS (TEI)

En comparant l'écart type de répétabilité et l'écart type de reproductibilité, il peut être conclu qu'il n'y a pas d'effet temps sur deux semaines.

4.5.2. Suivi de la dérive

4.5.2.1. Suivi de la dérive du générateur d'ozone 49 CPS (TEI) à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

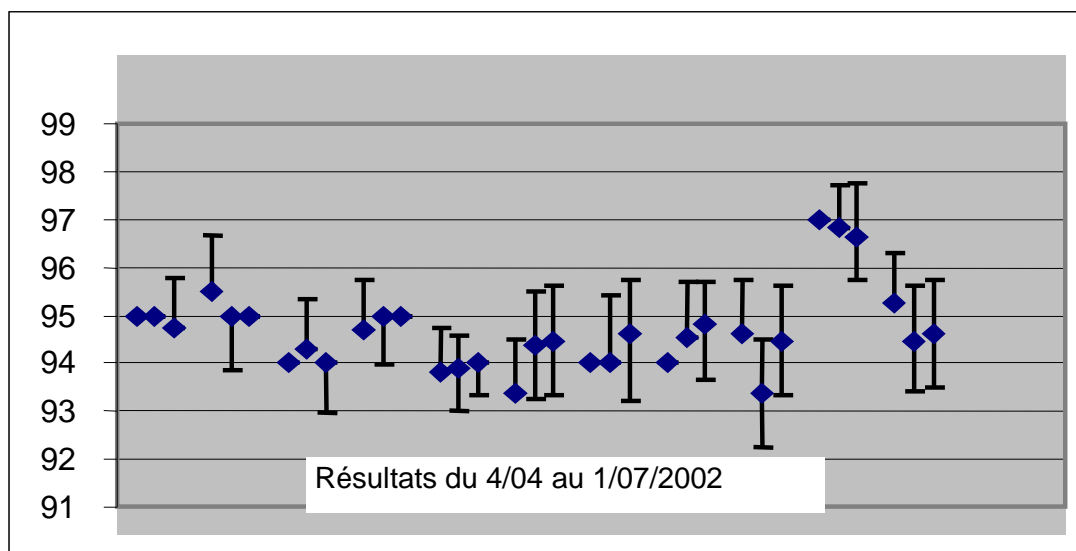


Figure n°6 : Suivi de la dérive du générateur d'ozone 49 CPS (TEI) à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par le générateur d'ozone. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en $\cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Description et validation des résultats :

- Validation de l'ensemble des données :
Lorsque les trois concentrations moyennes journalières sont comparées entre elles, toutes les valeurs sont validées ce qui n'est pas le cas si une validation sur l'ensemble des données dans le temps est réalisée. En effet, l'ensemble des intervalles de confiance ne se chevauche pas.
- Le test d'homogénéité des variances a été réalisé sur l'ensemble des résultats. Toutes les variances sont comparables ; l'écart type de reproductibilité peut donc être calculé. L'écart type de reproductibilité dans le temps à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol est de $0,73 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

En conclusion, sur une période de trois mois, la concentration moyenne du générateur d'ozone 49CPS (TEI) est de $94,7 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et son écart type de $0,73 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Le comportement du générateur d'ozone semble pseudo sinusoïdal mais mérite d'être étudié sur une période plus importante.

4.5.2.2. Suivi de la dérive du générateur d'ozone 49 CPS (TEI) à $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

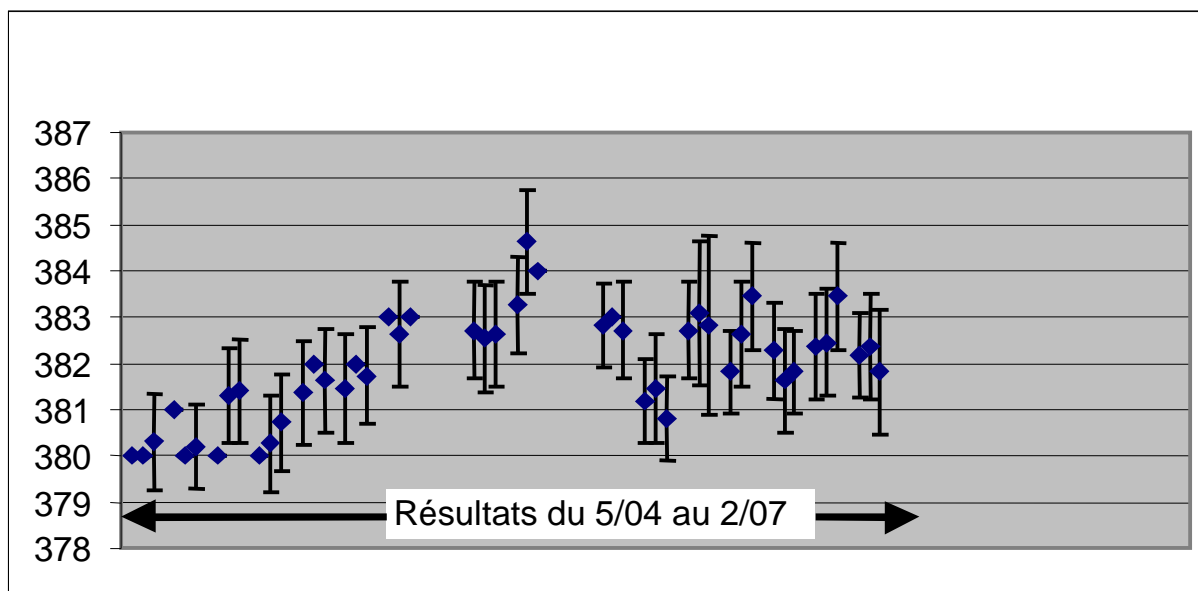


Figure n°7 : Suivi de la dérive du générateur d'ozone 49 CPS (TEI) à $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par le générateur d'ozone. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

Description et validation des résultats :

- Validation de l'ensemble des données :
Lorsque les trois concentrations moyennes journalières sont comparées entre elles, toutes les valeurs sont validées ce qui n'est pas le cas si une validation sur l'ensemble des données dans le temps est réalisée. En effet, l'ensemble des intervalles de confiance ne se chevauche pas.
- Le test d'homogénéité des variances a été réalisé sur l'ensemble des résultats. Toutes les variances sont comparables ; l'écart type de reproductibilité peut donc être calculé. L'écart-type de reproductibilité à $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol est de $1,1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

En conclusion, la concentration moyenne globale est de $382,1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un écart type de $1,1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Le comportement du générateur d'ozone semble pseudo sinusoïdal ; toutefois, cela mérite d'être étudié sur une période longue.

4.6. RESULTATS OBTENUS SUR LA VALISE DE DILUTION/PERMEATION AIRCAL 2000 DE LA SOCIETE CALIBRAGE

Principe :

L'air zéro est généré à partir d'air ambiant aspiré par une pompe et son déverseur. L'air est ensuite séché par un Peltier et épuré par une cartouche de charbon actif/purafil. Le débit d'air zéro est régulé par un Régulateur de Débit Massique et est ensuite utilisé pour diluer soit une bouteille haute concentration soit des tubes à perméation afin de générer un mélange gazeux. Le module dilution met en œuvre un ensemble de manomètre, détendeur de précision, buse sonique pour réguler le débit en provenance d'une bouteille haute teneur. Le module de dilution peut être utilisé seul en absence du module de perméation. Le module de perméation est entièrement alimenté en 12V par une batterie avec chargeur et prise allume cigare intégré.

4.6.1. Essais sur le circuit de dilution de bouteille « haute teneur »

Les premiers essais ont été réalisés en diluant du dioxyde de soufre « haute teneur ». Avant les essais de répétabilité, il a été décidé de tester la valise en plusieurs points et sur l'ensemble de sa gamme de mesure.

Concentrations Théoriques	Concentrations lues			
	8 janvier 2002	9 janvier 2002	10 janvier 2002	11 janvier 2002
55.10 ⁻⁹ mol/mol			45.10 ⁻⁹ mol/mol 46.10 ⁻⁹ mol/mol	
60.10 ⁻⁹ mol/mol		49.10 ⁻⁹ mol/mol 51.10 ⁻⁹ mol/mol	51.10 ⁻⁹ mol/mol 51.10 ⁻⁹ mol/mol	
83.10 ⁻⁹ mol/mol	68.10 ⁻⁹ mol/mol 71.10 ⁻⁹ mol/mol			69.10 ⁻⁹ mol/mol 70.10 ⁻⁹ mol/mol 70.10 ⁻⁹ mol/mol
127.10 ⁻⁹ mol/mol	107.10 ⁻⁹ mol/mol			
236.10 ⁻⁹ mol/mol		209.10 ⁻⁹ mol/mol 212.10 ⁻⁹ mol/mol 213.10 ⁻⁹ mol/mol		

Tableau n°8 : Premiers résultats obtenus pour la partie dilution SO₂ de la valise de dilution/perméation AIRCAL 2000 de la société calibrage

Conclusions :

- Les concentrations théoriques ne sont pas atteintes.
- Une instabilité des valeurs est observée.
- Sur une journée, les valeurs obtenues lors des premiers essais sont toujours inférieures aux valeurs suivantes. Ce comportement est significatif d'un phénomène de passivation.

⇒ Afin d'éviter ce phénomène de passivation, il a été décidé d'ajouter une vanne en amont de la valise et une vanne en aval de la valise.

Concentrations Théoriques	Concentrations lues					
	15 Janvier 2002	16 janvier 2002	17 janvier 2002	28 Janvier 2002	29 Janvier 2002	30 Janvier 2002
55.10 ⁻⁹ mol/mol			45.10 ⁻⁹ mol/mol 45.10 ⁻⁹ mol/mol 45.10 ⁻⁹ mol/mol	45.10 ⁻⁹ mol/mol 46.10 ⁻⁹ mol/mol 46.10 ⁻⁹ mol/mol		45.10 ⁻⁹ mol/mol 45.10 ⁻⁹ mol/mol
60.10 ⁻⁹ mol/mol		50.10 ⁻⁹ mol/mol	50.10 ⁻⁹ mol/mol			
83.10 ⁻⁹ mol/mol						
127.10 ⁻⁹ mol/mol	106.10 ⁻⁹ mol/mol					
170.10 ⁻⁹ mol/mol				145.10 ⁻⁹ mol/mol		
200.10 ⁻⁹ mol/mol					170.10 ⁻⁹ mol/mol	
236.10 ⁻⁹ mol/mol	209.10 ⁻⁹ mol/mol 209.10 ⁻⁹ mol/mol	212.10 ⁻⁹ mol/mol 212.10 ⁻⁹ mol/mol			209.10 ⁻⁹ mol/mol 208.10 ⁻⁹ mol/mol 208.10 ⁻⁹ mol/mol	

Tableau n°9 : Premiers résultats obtenus pour la partie dilution SO₂ de la valise de dilution/perméation AIRCAL 2000 de la société calibrage avec deux vannes en amont et en aval

Conclusions :

- ∅ Les valeurs théoriques ne sont pas atteintes et ne sont pas reproductibles pour les concentrations les plus élevées.
- ∅ A faible concentration (concentration de l'ordre de 50.10-9 mol/mol), des difficultés ont été rencontrées pour stabiliser le débit à 4 l/min.
 - En se renseignant auprès du fournisseur, il est apparu que la valise ne pouvait pas fournir des débits d'air zéro supérieurs à 4l/min, du fait de la limitation de la filtration réalisée par l'effet peltier (contrairement à ce qui était précisé par le fournisseur dans la documentation technique).
 - Si les concentrations théoriques ne sont pas atteintes, cela signifie que la buse sonique est obstruée ou qu'il y a rétention de dioxyde de soufre au niveau du régulateur de pression ou du fritté chargé de filtrer les particules.
 - Dans un premier temps, la buse sonique a été nettoyée mais ceci n'a rien changé.
 - La valise a donc été renvoyée auprès du fournisseur pour qu'il change de place le fritté (chargé de filtrer les particules) afin de ne pas obstruer la buse sonique (envoi le 29 Mars 2002 au fournisseur).

Suite aux résultats obtenus sur la valise AIRCAL 2000 pour le dioxyde de soufre, il a été décidé de réaliser les essais sur le monoxyde d'azote afin de s'affranchir des problèmes de passivation.

Après réception de la valise AIRCAL 2000 le 10 avril 2002, des essais permettant de déterminer la reproductibilité dans le temps ont été réalisés en un seul point pour commencer. Il s'est avéré que les résultats n'étaient pas meilleurs et qu'il y avait une instabilité et une chute dans le temps de la concentration générée.

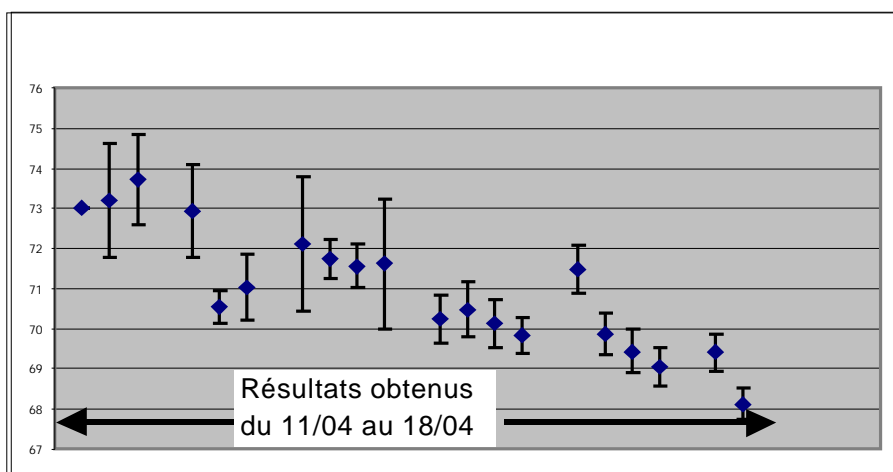


Figure n°8 : Suivi de la dérive de la valise AIRCAL 2000 en dilution NO du 11/04/2002 au 18/04/2002

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par la valise. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

Après une recherche des causes possibles, il est apparu que le problème provenait de la buse sonique. Le débit de la buse sonique était fortement perturbé par la pompe qui est située à l'intérieur de la valise. Suite à cette constatation la valise a été renvoyée au fournisseur le 22 Avril 2002 et il lui avait été demandé de sortir la pompe de la valise. Le constructeur a préféré isoler la pompe du circuit et a renvoyé la valise le 5 Juin 2002.

De nouveaux essais de reproductibilité dans le temps ont été effectués.

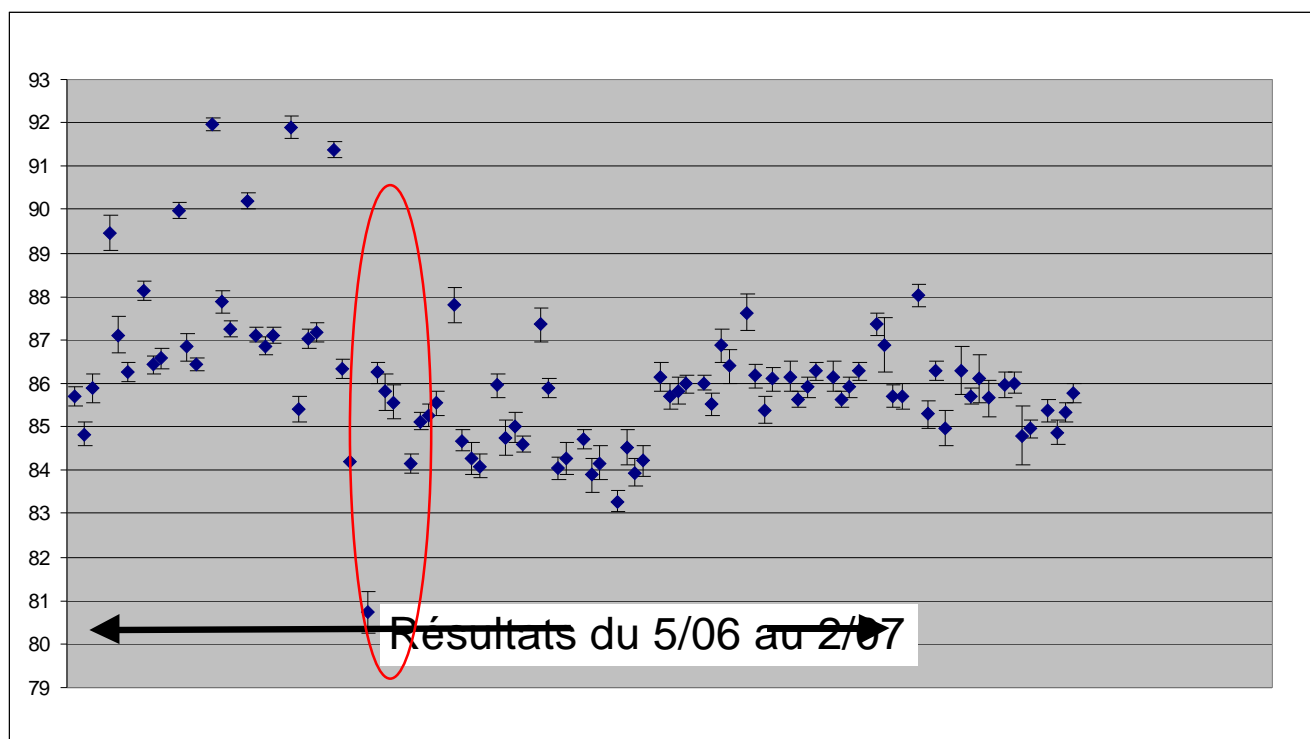


Figure n°9 : Suivi de la dérive de la valise AIRCAL 2000 en dilution NO du 05/06/2002 au 02/07/2002

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par la valise. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

D'une manière générale, les premiers résultats sont toujours supérieurs aux suivants ; ce qui pour le moment paraît inexplicable.

Le 18 juin 2002, les résultats ont montré que les concentrations étaient dispersées. Suite à ces résultats, la valise a dû être démontée et il est apparu que le détendeur était dévissé. Ce phénomène est certainement une conséquence des vibrations de la pompe sur l'ensemble de la valise.

4.6.2. Essais sur le circuit de perméation

Avant de renvoyer la valise pour la première fois au fournisseur, quelques essais préalables avaient été réalisés afin de cibler les phénomènes. Il est important de noter que lorsqu'on passe sur la voie perméation de la valise AIRCAL 2000, les phénomènes de passivation ne sont pas observés.

Les pré-essais ont permis de réaliser une estimation de la répétabilité et de la reproductibilité dans le temps (sur deux semaines) :

A $30 \cdot 10^{-9}$ mol/mol : $u_{\text{Répé}} = 1,57 \cdot 10^{-9}$ mol/mol
 $u_{\text{Repro}} = 1,63 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

A $143 \cdot 10^{-9}$ mol/mol : $u_{\text{Répé}} = 0,42 \cdot 10^{-9}$ mol/mol
 $u_{\text{Repro}} = 1,93 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Les premiers résultats sur le SO₂ en perméation apparaissent comme satisfaisants. Toutefois, les essais sont arrêtés pour le moment, du fait des nombreux renvois chez le fournisseur de la valise.

4.7. RESULTATS OBTENUS SUR LE GENERATEUR D'OZONE INTERNE DE L'ANALYSEUR OZ2000G

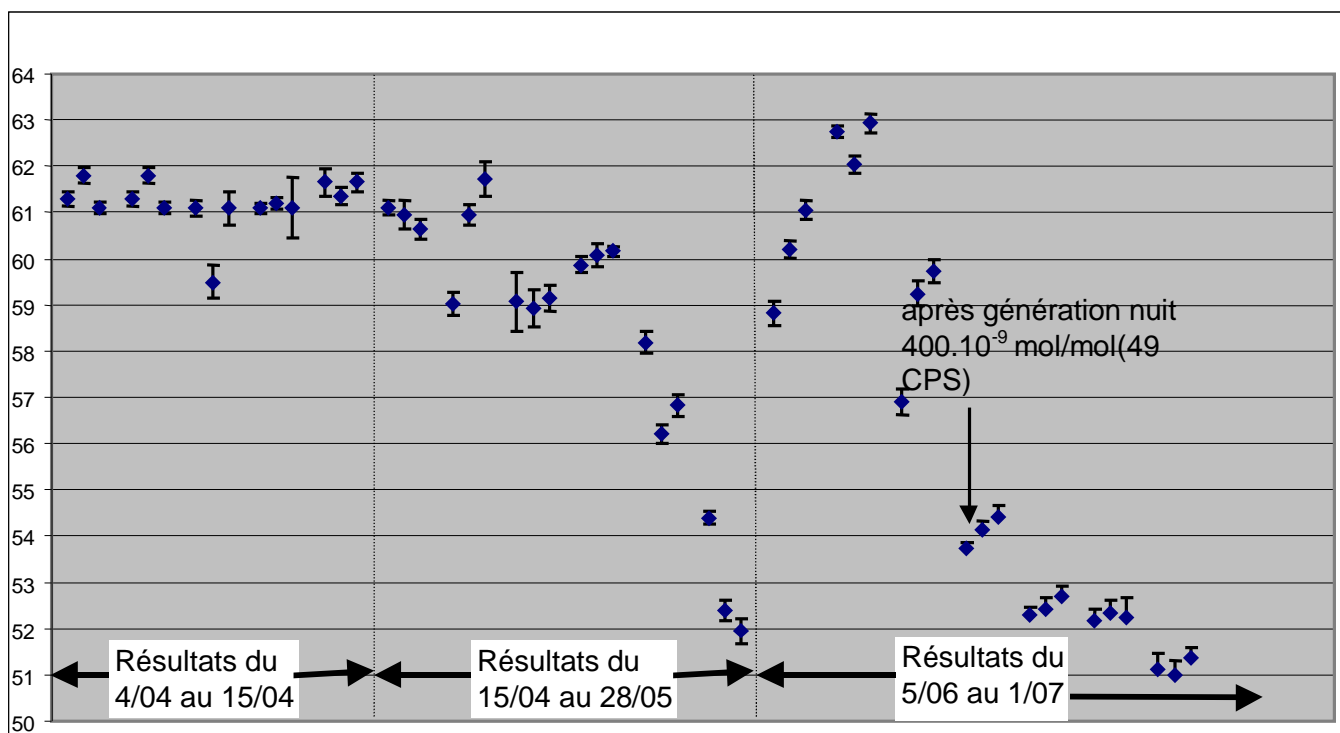


Figure n°10 : Suivi de la dérive du générateur d'ozone interne de l'analyseur Oz 2000g

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par le générateur d'ozone. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

Les résultats obtenus du 4 avril au 15 avril 2002 sont très stables. Par contre, à partir du 15 avril 2002 une dégradation notable apparaît. Le 28 mai 2002, il a été décidé de vérifier l'analyseur dans sa globalité et il est apparu une fuite au niveau des raccords. Le problème de fuite ayant été résolu la concentration est remontée (résultats du 5 juin 2002) mais malheureusement les résultats ne sont pas reproductibles dans le temps. Il a donc été décidé de renvoyer l'analyseur au fournisseur.

4.8. RESULTATS OBTENUS SUR LE GENERATEUR D'OZONE ANSYCO

Les premiers résultats ont montré que le zéro augmentait de $4 \cdot 10^{-9}$ mol/mol sur 8 heures. Après de nombreuses recherches, il s'est avéré qu'il y avait une fuite au niveau d'une électrovanne ce qui causait une pollution par l'ozone au bout des 8 heures.

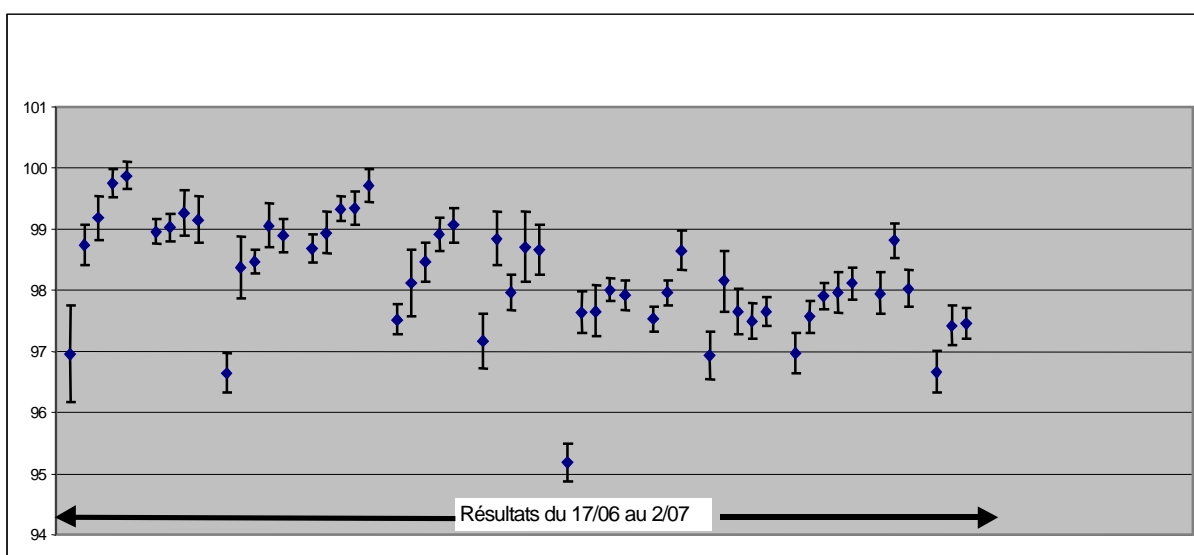


Figure n°11 : Suivi de la dérive du générateur d'ozone Ansyco

Note : Chaque point représente une concentration moyenne de 10 valeurs prises toutes les minutes au bout de trente minutes de génération du mélange gazeux par le générateur d'ozone. Les trois concentrations moyennes journalières sont reportées ainsi que leurs intervalles de confiance. Les concentrations moyennes sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

La première concentration moyenne est toujours inférieure aux concentrations moyennes obtenues le même jour. Il a donc été décidé de générer durant une heure une concentration d'ozone de $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avant toutes manipulations. Il semble que les résultats commencent à se stabiliser mais ceci doit être confirmé dans le temps.

5. SYNTHÈSE DES RESULTATS

Matériel testé	Conc. de test	Suivi sur deux semaines		Suivi dans le temps			
		u_r	u_R	Période	Conc. moyenne	Concentration minimale Concentration maximale	u_R
Valise à perméation Calibrage		0,32	0,39	6/11/2001 au 18/01/2002 et 16/04/2002 au 1/07/2002	135,8 129,5	Mmin = 129 Mmax = 137,4	0,68 0,58
Tube à perméation Interne SF 2000g		0,32	0,52	4/04/2002 au 24/06/2002	113,3	Mmin = 112,7 Mmax = 114,4	0,4
Tube à perméation Interne AF 21M		0,28	0,85	11/02/2002 au 27/06/2002	109,7	Mmin =106,7 Mmax =112,3	1,4
Générateur interne 03 41M	A 100	0,46	2,2	4/04/2002 au 1/07/2002	103	Mmin =98 Mmax =106	1,9
	A 400	1,28	2,13	5/04/2002 au 2/07/2002	400	Mmin =397,4 Mmax =404,7	2,5
Générateur 49 CPS (TEI)	A 100	0,35	0,55	4/04/2002 au 1/07/2002	94,7	Mmin =93,3 Mmax =97	0,73
	A 400	Non réalisé	Non réalisé	5/04/2002 au 2/07/2002	382,0	Mmin =380 Mmax =384,7	1,04
Valise dilution/perméation Aircal 2000 (Calibrage)	En cours de validation						
Ansyco	En cours de validation						
Générateur interne OZ 2000g	En cours de validation						

Tableau n°10 : Synthèse des résultats obtenus
Les valeurs sont exprimées en 10^{-9} mol/mol.

Commentaires :

- ∅ Pour la valise à perméation en SO_2 de la société calibrage, il n'a pas été constaté d'effet temps sur deux semaines. Par contre, au bout de quelques mois, une dérive du système de génération a été constatée, ce qui a entraîné une chute de 4% pour une concentration moyenne de $135 \cdot 10^{-9}$ mol/mol. Ceci pourrait être du à une chute du débit de perméation du tube à perméation.
- ∅ En ce qui concerne le tube à perméation interne du SF 2000g de la société Seres, un léger effet temps a été mis en évidence sur deux semaines. Une chute a été observée les premiers jours d'essais. Elle est certainement causée par une accumulation de SO_2 au niveau du tube à perméation lorsqu'il n'est pas utilisé.
- ∅ Le tube à perméation interne de l'analyseur AF 21M apparaît instable par rapport aux autres systèmes de génération de SO_2 . Cependant, le caractère légèrement sinusoïdal voir instable du tube ne semble pas se confirmer : en effet, les derniers résultats montrent que le système de génération semble se stabiliser.

- ∅ Le générateur d'ozone interne de l'analyseur O3 41M est instable sur deux semaines. Le suivi sur plusieurs mois rappelle un comportement sinusoïdal avec une concentration moyenne de 103.10^{-9} mol/mol et un écart type de $1,9.10^{-9}$ mol/mol. Ces variations pourraient s'expliquer par des variations de courant de lampe ou des variations de débit.
- ∅ Le générateur d'ozone 49CPS de la société TEI présente lui aussi un comportement sinusoïdal mais pas dans les mêmes proportions. En effet, pour une concentration moyenne de $94,7.10^{-9}$ mol/mol, l'écart type est de $0,73.10^{-9}$ mol/mol.
- ∅ En ce qui concerne la valise de dilution AIRCAL 2000, pour le circuit dilution de la bouteille haute teneur, il est difficile de se prononcer du fait des nombreuses pannes.
Pour le circuit perméation, très peu d'essai ont pu être réalisés du fait des nombreuses pannes sur le circuit dilution auquel il est lié.
- ∅ Pour le générateur d'ozone Ansyco, les premiers résultats ne permettent pas de se prononcer pour le moment.

**LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS
AU SEIN DU LCSQA**

FICHE 4 :

MAINTIEN DES ETALONS DE REFERENCE NATIONAUX

Août 2002

**Christophe Sutour
Tatiana Macé**

RESUME

L'objectif de cette fiche est de maintenir et d'améliorer les étalons de référence nationaux : SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et COV (benzène, toluène, xylènes).

Par conséquent, cette fiche fait le point sur l'avancement des travaux de mise en place :

- Ø des systèmes de pesée en continu (balances à suspension électromagnétique) pour les tubes à perméation SO₂ et NO₂,
- Ø de l'analyseur spécifique de dioxyde d'azote (NO₂),
- Ø de la nouvelle rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques

De plus, un point a été fait sur l'étude financée par le BNM sur la redétermination du coefficient d'absorption de l'ozone et la mise au point d'un photomètre basé sur l'absorption infra-rouge avec le Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications de Jussieu.

SOMMAIRE

1. OBJECTIF.....	128
2. MISE EN PLACE DU SYSTEME DE PESEE EN CONTINU DES TUBES A PERMEATION SO₂ ET NO₂.....	128
2.1. Contexte.....	128
2.2. Descriptif et principe de fonctionnement.....	129
2.3. Résultats obtenus.....	130
2.3.1. Balance à suspension électromagnétique n°1.....	130
2.3.2. Balance à suspension électromagnétique n°2.....	133
3. ETUDE DE L'ANALYSEUR SPECIFIQUE DE DIOXYDE D'AZOTE (NO₂).....	134
3.1. Introduction.....	134
3.2. Description de l'appareil.....	135
3.2.1. Schéma.....	135
3.2.2. Principe.....	135
3.2.3. Spécifications.....	135
3.3. Etude de la répétabilité.....	136
3.3.1. Mode opératoire.....	136
3.3.2. Résultats obtenus.....	136
3.4. Etude de la linéarité.....	136
3.4.1. Mode opératoire.....	136
3.4.2. Résultats obtenus pour l'étendue de mesure : 0 à 200.10 ⁻⁹ mol/mol.....	137
3.4.3. Résultats obtenus pour l'étendue de mesure : 0 à 10.10 ⁻⁹ mol/mol.....	139
3.5. Influence de la concentration en oxygène.....	140
3.5.1. Mode opératoire.....	140
3.5.2. Résultats obtenus.....	140
3.6. Limite de détection.....	142
3.7. Conclusion.....	142
3.8. Perspectives.....	142
4. MISE EN PLACE D'UNE NOUVELLE RAMPE DE FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES.....	143
5. MAINTIEN DE L'ETALON DE REFERENCE NATIONAL O₃.....	143
6. ANNEXE 1.....	147

1. OBJECTIF

L'objectif de cette fiche est de maintenir et d'améliorer les étalons de référence nationaux : SO₂, NO, NO₂, CO, O₃ et COV (benzène, toluène, xylènes).

2. MISE EN PLACE DU SYSTEME DE PESEE EN CONTINU DES TUBES A PERMEATION SO₂ ET NO₂

2.1. CONTEXTE

Les étalons de référence nationaux développés par le LNE dans le cadre du LCSQA pour le dioxyde de soufre (SO₂) et le dioxyde d'azote (NO₂) font appel à la méthode de perméation en phase gazeuse.

Lorsque les tubes à perméation SO₂ et NO₂ sont stockés dans un banc à perméation classique à 30°C, ils doivent être sortis chaque mois du banc et pesés à l'aide d'une balance de précision pour déterminer leurs taux de perméation.

Cependant, le fait que les tubes soient pesés à 20°C, puis utilisés à 30°C sous balayage d'air sec, afin de générer des gaz étalons entraîne les inconvénients suivants :

- ∅ la détermination du taux de perméation du tube est entachée d'une erreur liée à la différence de température (20°C / 30°C),
- ∅ à chaque pesée, les tubes subissent des chocs thermiques et des variations d'humidité relative,
- ∅ la réaction entre le gaz contenu dans le tube et l'air ambiant peut entraîner des modifications de la surface de la membrane perméante du tube et donc des modifications du taux de perméation,
- ∅ le taux de perméation du tube calculé est une estimation différée dans le temps du taux réel,
- ∅ le tube ne peut pas être utilisé pendant les deux jours suivant la pesée, car il est nécessaire d'attendre un nouvel équilibre thermique.

Le système classique, de part les inconvénients énumérés précédemment, engendre des erreurs systématiques sur la détermination du taux de perméation des tubes. Par ailleurs, les tubes de NO₂ semblent être très sensibles aux changements de conditions ambiantes (température, humidité). En effet, une décroissance du taux de perméation en fonction du temps a été observée : de ce fait, lors de la génération d'un mélange étalon de NO₂, le taux de perméation réel est obtenu par interpolation.

Par conséquent, tous ces problèmes nous ont amenés à effectuer des études sur un autre système, basé sur le principe de la suspension électromagnétique.

Une balance à suspension électromagnétique a donc été achetée à la société allemande Rubotherm. Elle a été livrée en juillet 1999.

Les résultats ont montré une augmentation de la mesure de la masse au cours du temps, dont l'origine n'avait pas pu être déterminée.

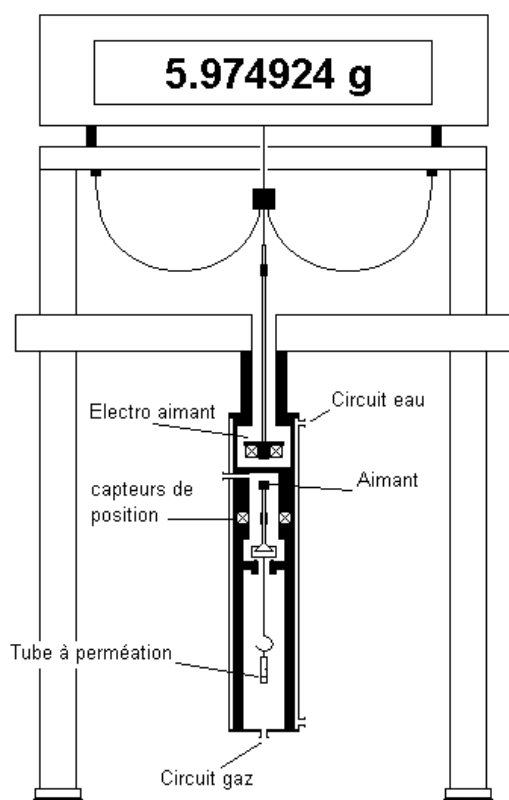
Une nouvelle balance à suspension électromagnétique a été achetée et livrée en janvier 2002.

Suite à des essais préliminaires effectués sur cette nouvelle balance à suspension électromagnétique, il est apparu que l'électro-aimant de la balance à suspension électromagnétique livrée en juillet 1999 était sous-dimensionné, entraînant une légère mais significative surchauffe du système : ceci explique l'augmentation de la mesure de la masse au cours du temps.

Par conséquent, le fabricant a changé l'électro-aimant et l'aimant permanent de l'ancienne balance livrée en juillet 1999 au mois de mai 2002.

2.2. DESCRIPTIF ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

Le système est constitué d'une balance Mettler AT21 ou Sartorius CCC 111 et d'un bâti en verre comprenant une cellule en verre, un électro-aimant, un aimant, un système de régulation de température et un ensemble informatique.



Principe de fonctionnement :

Un électro-aimant est relié au plateau de la balance par son crochet inférieur. Cette partie est complètement isolée du reste du système.

L'élément à peser est relié par l'intermédiaire d'une tige métallique à un aimant permanent.

L'alimentation électrique de l'électro-aimant va générer un champs magnétique qui soulève l'aimant et donc la masse à peser vers le haut. Un système électronique assure une régulation de la force magnétique en fonction de l'information donnée par des capteurs de position afin de maintenir l'ensemble en suspension à l'intérieur de la cellule en verre sans contact avec la partie supérieure.

L'élément à peser est donc relié au plateau de la balance par l'intermédiaire de cette force et sans contact mécanique.

2.3. RESULTATS OBTENUS

2.3.1. Balance à suspension électromagnétique n°1

La balance à suspension électromagnétique n°1 est celle livrée en juillet 1999 et modifiée en mai 2002.

Elle est constituée d'une balance Mettler AT21 et d'un bâti en verre.

2.3.1.1. Détermination du bruit de fond

Les essais ont consisté à peser une masse de 14 g en continu sur plusieurs journées, afin de déterminer le bruit de fond de la balance à suspension électromagnétique n°1. Un exemple représentatif de ces essais est donné en figure 1.

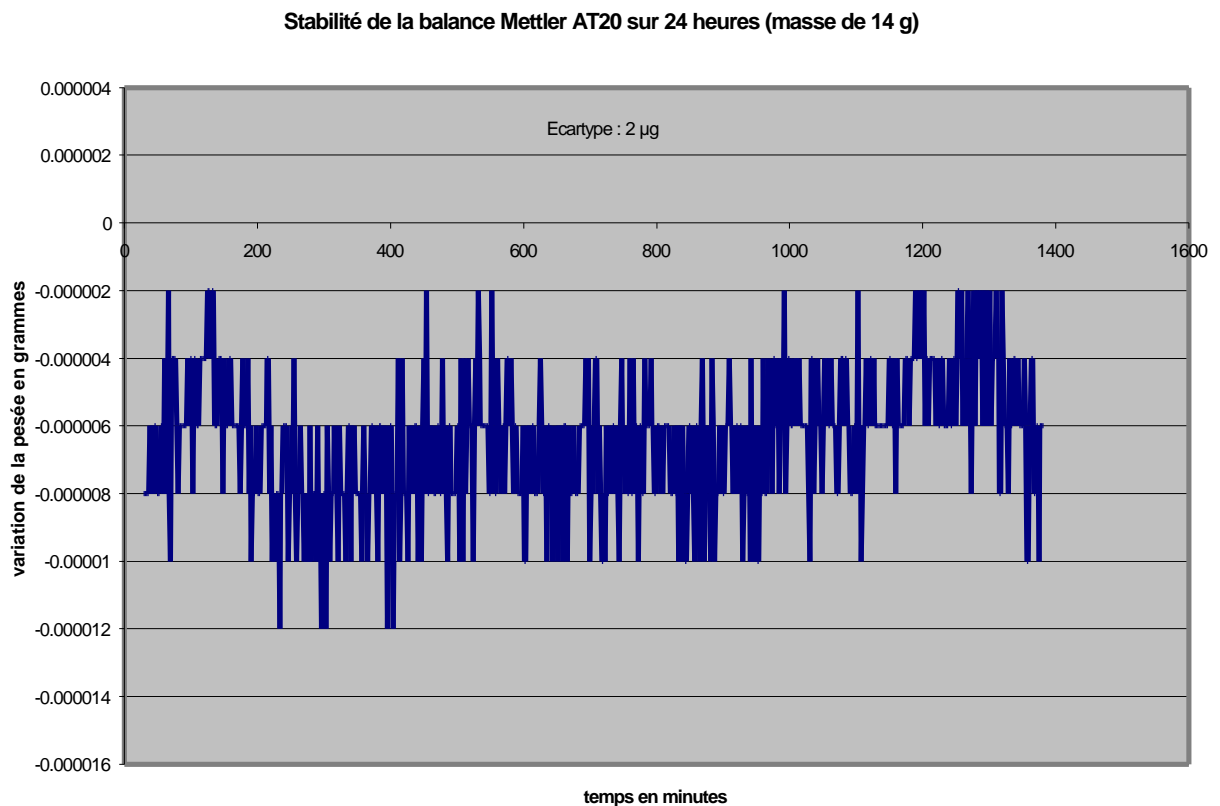


Figure 1 : Détermination du bruit de fond de la balance à suspension électromagnétique n°1

Les essais montrent que le signal a une variation de $\pm 5 \mu\text{g}$ et un écart-type de $2 \mu\text{g}$ sur une journée.

Les résultats de ces essais sont en accord avec les spécifications données par le constructeur.

2.3.1.2. Influence de la pression

La masse de 14 g a ensuite été remplacée par un tube à perméation de dioxyde d'azote (NO_2).

Ce tube à perméation a été pesé en continu pendant 3 semaines. Les résultats sont reportés sur la figure suivante.

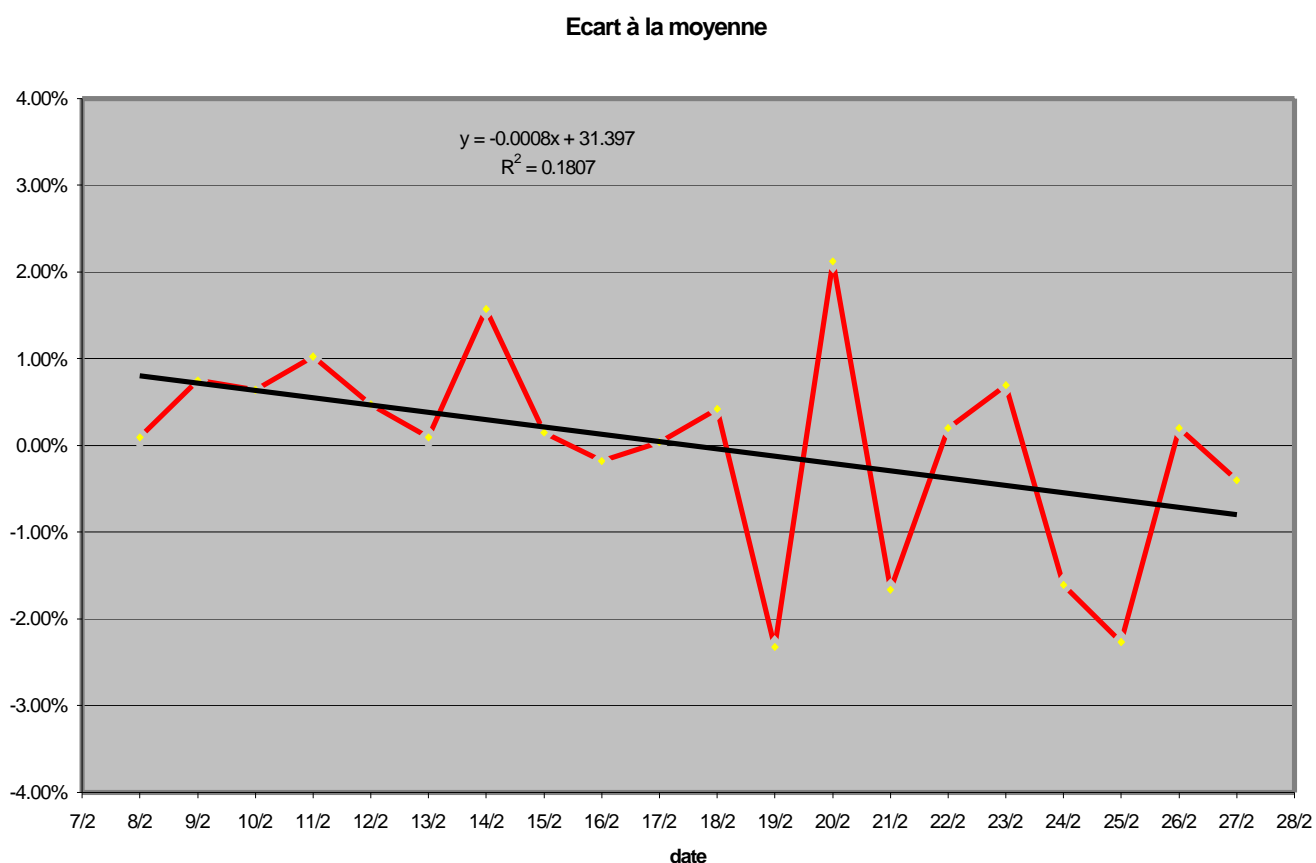


Figure 2 : Pesée d'un tube à perméation NO_2 avec la balance à suspension électromagnétique n°1

Les résultats montrent une variation de $\pm 2 \%$ sur le débit du tube à perméation, qui ne se retrouve pas lorsque le tube à perméation est pesé de façon classique, c'est à dire tous les mois.

Des essais complémentaires ont donc été menés et ont conduit à mettre en évidence le fait que les fluctuations de la pression atmosphérique avaient une influence non négligeable sur la mesure de la perte de masse au cours du temps.

Par conséquent, il a été décidé de réguler la pression à 1040 hPa à l'intérieur du bâti en verre contenant le tube à perméation.

Les résultats sont reportés sur la figure suivante.

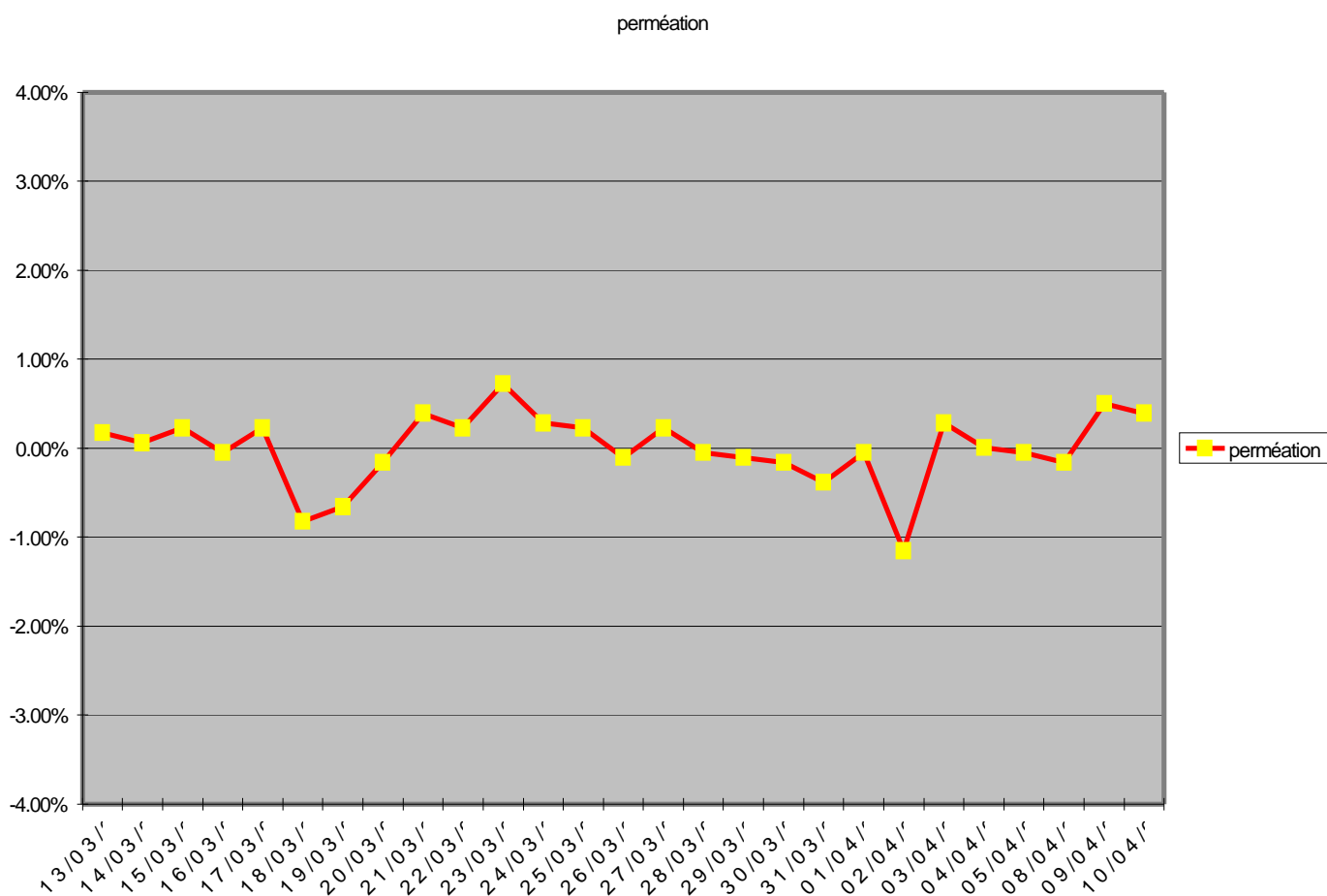


Figure 3 : Pesée d'un tube à perméation NO₂ avec la balance à suspension électromagnétique n°1 en régulant la pression à 1040 hPa à l'intérieur du bâti en verre contenant le tube à perméation

Le fait de réguler la pression à l'intérieur du bâti en verre contenant le tube à perméation a permis d'obtenir des mesures de perte de masse moins dispersées. En effet, les résultats montrent une variation de $\pm 1\%$ sur le débit du tube à perméation.

2.3.1.3. Influence de la température

Des nouveaux essais ont été effectués en thermostatant le bâti en verre à 21 °C, car là encore, il est apparu que les fluctuations de la température ambiante avaient une influence sur la détermination du débit des tubes à perméation.

De nouveaux essais de pesée en continu sur une journée ont été recommencés avec un tube à perméation de NO₂.

Conditions opératoires :

Débit de balayage à 50 ml/min

Régulation de la température à 21°C

Régulation de la pression à 1040 hPa

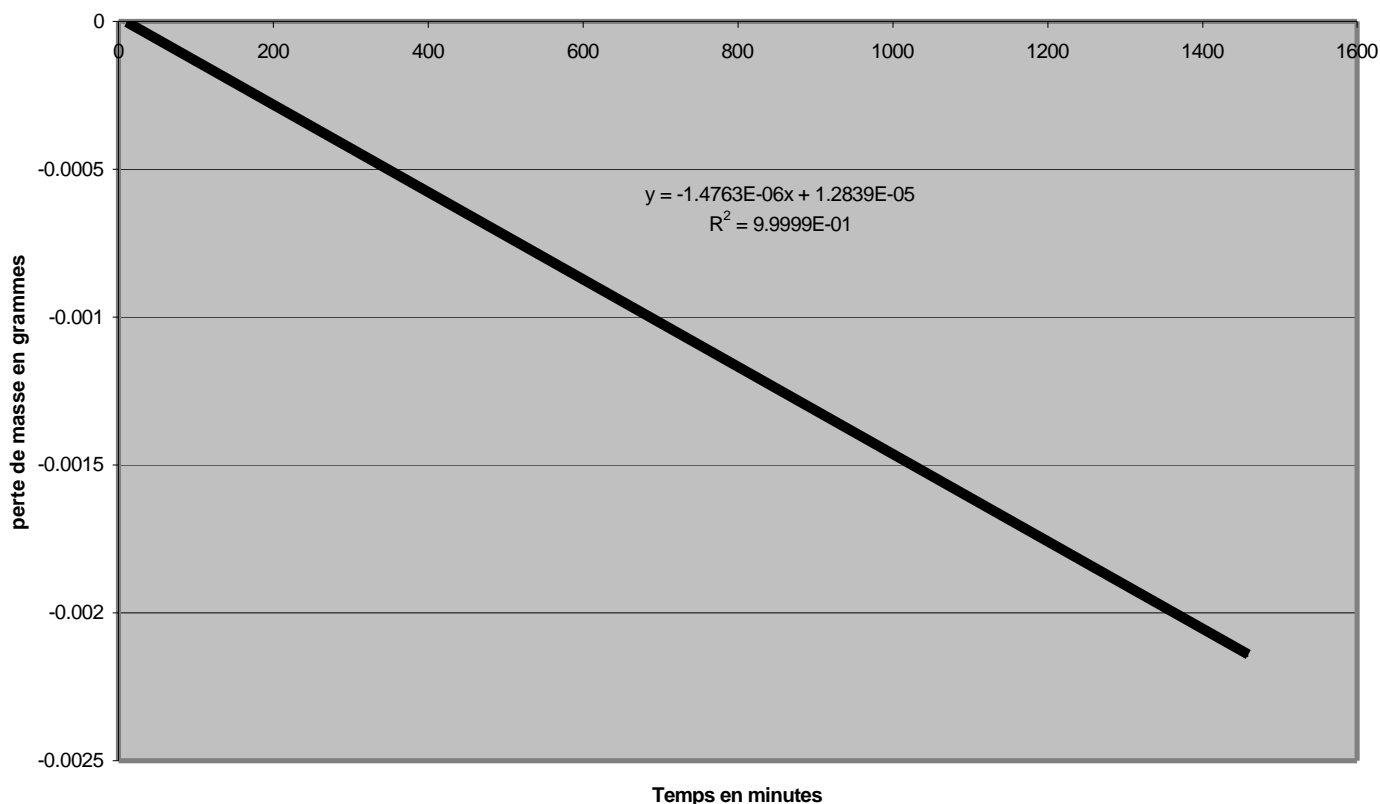
Perte de masse d'un tube à perméation NO₂ en continu

Figure 4 : Pesée d'un tube à perméation NO₂ avec la balance à suspension électromagnétique n°1 en optimisant l'ensemble des paramètres

Les résultats montrent que le débit du tube à perméation est égal à 1476 ng/min.

Toutefois, les essais demandent à être poursuivis pour étudier la reproductibilité dans le temps des mesures.

2.3.2. Balance à suspension électromagnétique n°2

Elle est constituée d'une balance Sartorius CCC 111 et d'un bâti en verre

La balance à suspension électromagnétique n°2 étant en cours de réglage, les résultats seront présentés dans le prochain rapport.

Toutefois, les premiers essais semblent montrer que cette balance est performante en termes de répétabilité et de dérive dans le temps.

3. ETUDE DE L'ANALYSEUR SPECIFIQUE DE DIOXYDE D'AZOTE (NO₂)

3.1. INTRODUCTION

Le dioxyde d'azote (NO₂) fait l'objet d'une réglementation qui oblige les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) à mesurer les concentrations de ce polluant dans l'air ambiant.

Le dioxyde d'azote est donc à ce titre un polluant très important.

Actuellement, la concentration du NO₂ est mesurée à l'aide d'analyseurs dont le principe est basé sur la chimiluminescence de l'ozone (O₃) et du monoxyde d'azote (NO).

Par conséquent, de par leur principe, ces analyseurs ne peuvent mesurer que des concentrations de NO : la concentration du NO₂ est donc mesurée indirectement, puisqu'il est nécessaire de le transformer en NO à l'aide d'un four de conversion au molybdène.

Cependant, ce principe de mesure pose différents problèmes :

- ∅ La traçabilité des mesures de concentrations de NO₂ aux étalons de référence nationaux se fait par l'intermédiaire d'étalons de transfert qui sont des mélanges gazeux de NO et non de NO₂.
- ∅ La mesure de concentration de NO₂ dépend du rendement du four de conversion qui peut être différent de 100%.

Les problèmes énoncés ci-dessus sont donc des sources supplémentaires d'incertitudes sur les mesures de concentrations de NO₂.

Par conséquent, il est apparu comme nécessaire de rechercher un analyseur qui serait capable d'effectuer des mesures de concentrations en NO₂ de manière directe, sans conversion, rendant ainsi possible la traçabilité des mesures de concentrations de NO₂ à l'étalon de référence national de NO₂.

Ces investigations ont permis de trouver un analyseur spécifique de NO₂ (LMA-3D luminor) développé par la société américaine Unisearch Associates et basé sur le principe de la chimiluminescence du NO₂ : cet appareil a donc été acheté et a été livré en avril 2001.

3.2. DESCRIPTION DE L'APPAREIL

3.2.1. Schéma

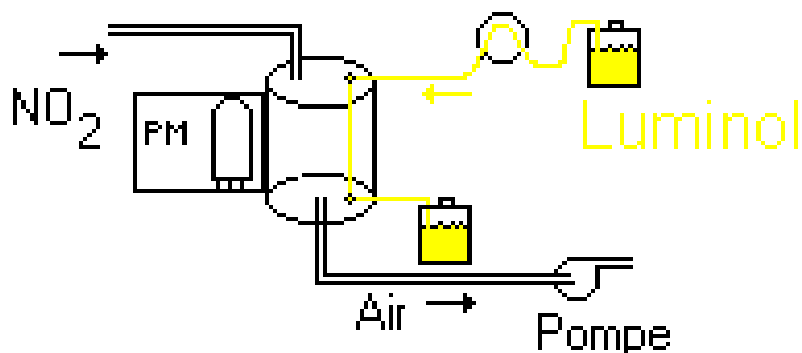


Figure 5 : Schéma de l'analyseur LMA-3D

3.2.2. Principe

L'air à analyser est entraîné par une pompe vers une bandelette saturée par une solution de luminol. Lorsque le NO_2 entre en contact avec cette bandelette, le luminol oxydé produit une chimiluminescence à 425 nm. Un photomultiplicateur (PM) mesure la lumière produite et la convertit en un signal proportionnel à la concentration de NO_2 .

La solution de luminol doit être conservée au froid et à l'abri de la lumière. Dans ces conditions, elle peut être conservée pendant une année sans altération. En utilisation continue, un litre de solution permet d'effectuer des mesures pendant une durée de l'ordre de 15 jours.

3.2.3. Spécifications

La limite de détection est de $10 \cdot 10^{-12}$ mol/mol.
 Le temps de réponse est de 0,2 s.
 La résolution est de $0,5 \cdot 10^{-12}$ mol/mol (échelle $4 \cdot 10^{-9}$ mol/mol).

La réponse de l'analyseur LMA-3D en fonction de la concentration de NO_2 n'est pas linéaire.

Un programme de linéarisation par l'intermédiaire de table de coefficients a été intégré par le fabricant dans l'appareil pour rendre ainsi sa réponse linéaire : ce programme peut être activé ou non par la fonction « Linearisation » (ON ou OFF).

3.3. ETUDE DE LA REPETABILITE

3.3.1. Mode opératoire

Conditions opératoires :

Nombre de décimales : 1

Réglage grossier : 2^{13}

Réglage fin (Tension du PM) : 858 volts

Linéarisation : on

Un mélange de NO_2 dans de l'air est généré par perméation à une concentration de l'ordre de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

10 mesures de concentrations séparées par un retour à zéro de l'appareil sont effectuées.

3.3.2. Résultats obtenus

N° de la mesure	Réponse de l'analyseur (10^{-9} mol/mol)
1	198
2	198
3	198
4	198
5	198,5
6	198
7	198
8	198,5
9	198
10	198
Moyenne	198,1
Ecart type	0,2

Tableau 1 : Etude de la répétabilité de l'analyseur LMA-3D

Les résultats obtenus montrent que l'incertitude élargie de répétabilité ($k=2$) de l'analyseur LMA-3D à une concentration de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol est très faible (0,2 %).

3.4. ETUDE DE LA LINEARITE

3.4.1. Mode opératoire

Différentes concentrations en NO_2 sont générées par dilution dynamique d'une bouteille de NO_2 dans l'air à $186 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

L'analyseur est tout d'abord réglé à $186 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Puis, les réponses de l'analyseur LMA-3D sont relevées en fonction des différentes concentrations.

3.4.2. Résultats obtenus pour l'étendue de mesure : 0 à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Conditions opératoires :

Nombre de décimales : 1

Réglage grossier : 2^{15}

Réglage fin (Tension du PM) : 852 volts

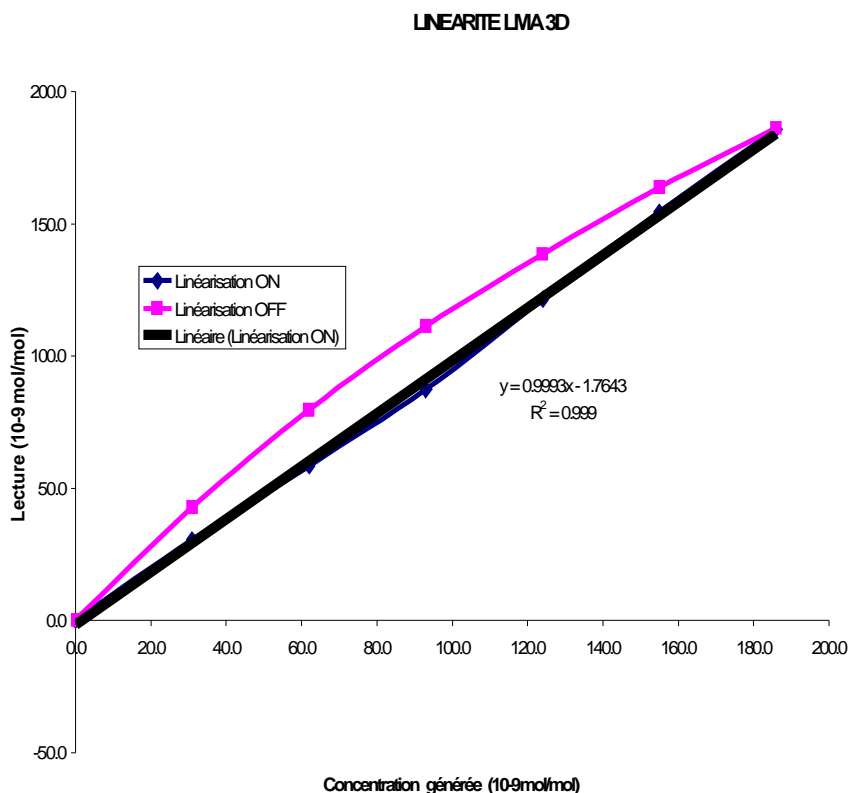
Linéarisation : off

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2 et représentés sur le graphe 1.

Débit de la bouteille de NO ₂ dans l'air en Nml/min	Débit de l'air de dilution en Nml/min	Concentration générée en NO ₂ en 10^{-9} mol/mol	Réponse de l'analyseur en mode LIN ON en 10^{-9} mol/mol	Réponse de l'analyseur en mode LIN OFF en 10^{-9} mol/mol
3000,00	0	186,0	185,7	186,2
2500,00	500	155,0	154,5	163,8
2000,00	1000	124,0	121,4	138,6
1500,00	1500	93,0	87,4	111,3
1000,00	2000	62,0	58,5	79,7
500,00	2500	31,0	30,5	42,8
0,00	3000	0,0	0,2	0,2

Tableau 2 : Etude de la linéarité de l'analyseur LMA-3D sur l'étendue de mesure 0 à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol



Graphie 1 : Tracé des résultats de linéarité obtenus pour l'analyseur LMA-3D sur l'étendue de mesure 0 à 200.10⁻⁹ mol/mol

Le graphique ci-dessus met en évidence la non-linéarité de l'appareil (courbe rose), lorsqu'il est utilisé en mode « Linearisation OFF » : sans linéarisation, la réponse de l'appareil en fonction de la concentration générée est de type polynomiale.

Par contre, lorsque le signal de l'appareil est linéarisé (courbe bleue), la relation entre les réponses de l'appareil et les concentrations générées se rapproche d'une droite. Toutefois, dans certaines zones de concentrations, la réponse de l'appareil en fonction de la concentration générée est très peu linéaire : ceci est plus visible sur la droite de couleur noire qui correspond à la régression des couples de points de couleur bleue.

Cela s'explique par le mode de linéarisation de l'appareil.

En effet, celui-ci fait appel à des coefficients correctifs différents selon les valeurs du signal de l'appareil. Ces coefficients sont stockés dans l'EEPROM de l'appareil et ne peuvent pas à ce jour être modifiés.

3.4.3. Résultats obtenus pour l'étendue de mesure : 0 à $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Conditions opératoires :

Nombre de décimales : 2

Réglage grossier : 2^{14}

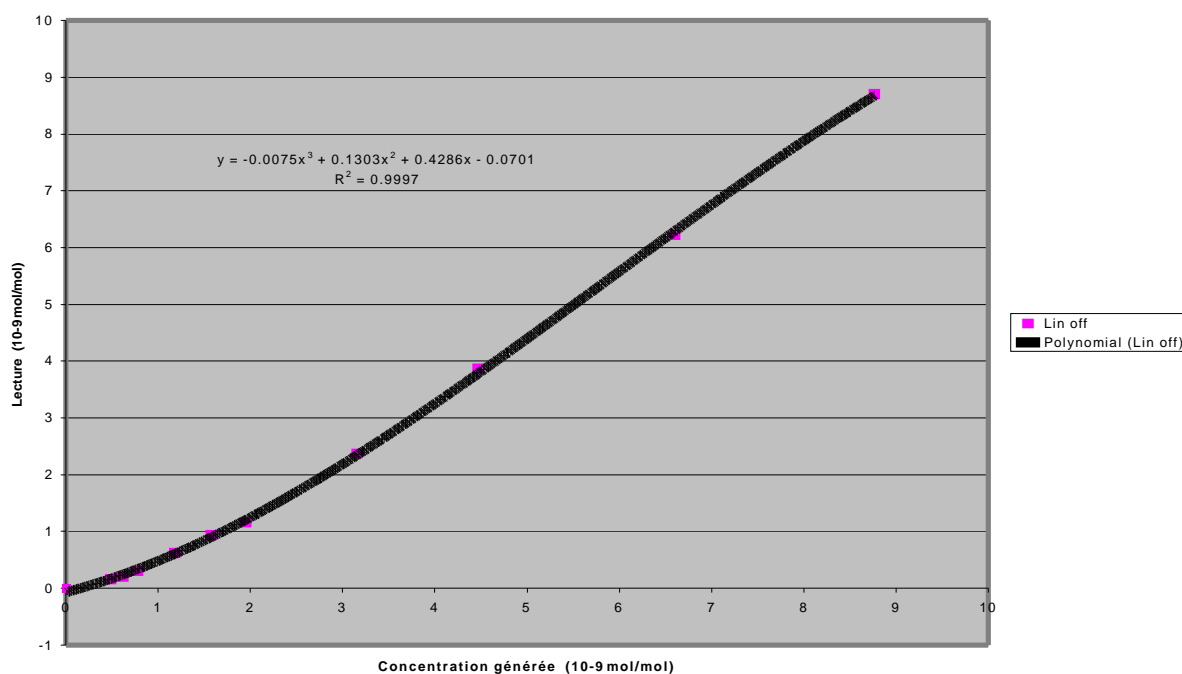
Réglage fin (Tension du PM) : 974 volts

Résultats obtenus :

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 3 et représentés sur le graphe 2.

Concentration générée 10^{-9} mol/mol	Réponse de l'analyseur 10^{-9} mol/mol
0,00	0,00
0,49	0,15
0,62	0,20
0,78	0,30
1,18	0,62
1,58	0,93
3,16	2,37
1,95	1,15
4,47	3,86
6,60	6,22
8,77	8,70

Tableau 3 : Etude de la linéarité de l'analyseur LMA-3D sur l'étendue de mesure 0 à $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol



Graphe 2 : Tracé des résultats de linéarité obtenus pour l'analyseur LMA-3D sur l'étendue de mesure 0 à $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

La courbe de réponse de l'appareil dans la gamme $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol (nombre de décimales : 2) est linéaire de $3 \cdot 10^{-9}$ mol/mol à $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Par contre, dans la gamme de concentration allant de 0 à $3 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, le signal devient de plus en plus faible et l'appareil devrait effectuer une linéarisation du signal : or, il s'avère que cela n'est pas le cas. Les coefficients rentrés dans le software n'entraînent aucune correction du signal.

Afin de résoudre le problème de linéarisation, un nouveau programme de pilotage de l'appareil a été commandé : de cette façon, les coefficients de linéarisation pourront être modifiés en fonction de la courbe de réponse brute obtenue par l'intermédiaire d'un ordinateur.

3.5. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN OXYGENE

3.5.1. Mode opératoire

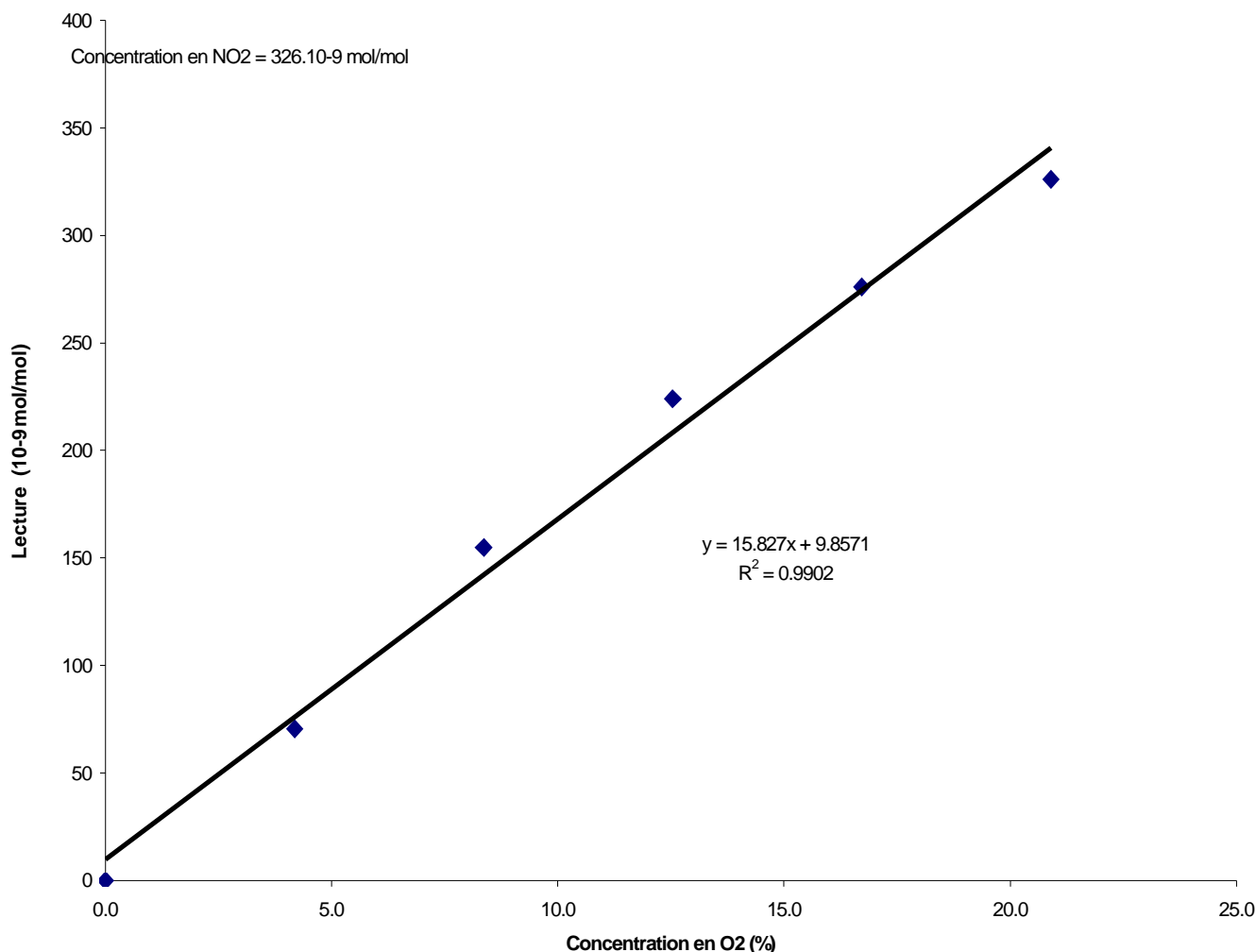
Une concentration constante de $326 \cdot 10^{-9}$ mol/mol en NO_2 est générée dans un mélange d'azote et d'oxygène de proportions variables par perméation. La concentration en oxygène varie de 21% à 0%.

3.5.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4 et représentés sur le graphe 3.

Débit d'air (Nml/min)	Débit d'azote (Nml/min)	Concentration en O_2 (%)	Concentration en NO_2 (10^{-9} mol/mol)	Réponse de l'analyseur (10^{-9} mol/mol)
3000	0	20,9	326,0	326
2400	600	16,7	326,0	276
1800	1200	12,5	326,0	224
1200	1800	8,4	326,0	155
600	2400	4,2	326,0	71
0	3000	0,0	326,0	0

Tableau 4 : Etude de l'influence de la concentration en oxygène sur la réponse de l'analyseur LMA-3D



Grappe 3: Tracé de l'influence de la concentration en oxygène sur la réponse de l'analyseur LMA-3D

En excluant les problèmes de linéarité évoqués précédemment, il apparaît très clairement que la réponse en NO₂ de l'analyseur LMA-3D est fonction de la concentration en oxygène, la réaction de chimiluminescence nécessitant de l'oxygène.

En effet, s'il y a absence totale d'oxygène dans un gaz contenant du NO₂ à n'importe quelle concentration, la réponse de l'appareil est nulle.

Les résultats montrent qu'une variation de 1% de la concentration en oxygène entraîne une variation de la concentration en NO₂ de l'ordre de 1%.

Il est donc impossible avec cet appareil de doser du NO₂ dans une matrice telle que l'azote.

De plus, il est important dans le cas où le NO₂ est dilué dans de l'air, de connaître la concentration en oxygène présente afin d'effectuer le réglage de l'appareil dans les mêmes conditions.

Cependant, cet inconvénient peut être un avantage, car il est ainsi possible d'effectuer le zéro de l'appareil avec de l'azote, ce qui évite toute réaction chimique.

3.6. LIMITE DE DETECTION

La limite de détection annoncée par le fabricant est de l'ordre de $10 \cdot 10^{-12}$ mol/mol. Les problèmes de linéarisation et des problèmes liés à l'approvisionnement et aux dates de péremption des solutions de Luminol n'ont pas encore permis de vérifier ce paramètre à ce jour.

Il semblerait toutefois que cet ordre de grandeur puisse être atteint à terme.

3.7. CONCLUSION

L'intérêt de l'analyseur LMA-3D est de pouvoir effectuer des mesures de concentrations de NO_2 de manière directe, sans conversion, rendant ainsi possible la traçabilité des mesures de concentration de NO_2 à l'étalon de référence national de NO_2 .

Cet appareil convient tout à fait par ses qualités de répétabilité pour doser de très faibles concentrations de NO_2 dans l'air dans la mesure où certaines précautions sont prises.

Effectivement, il convient :

- Ø de connaître la concentration en oxygène du mélange à doser afin d'éliminer son influence,
- Ø d'introduire une concentration d'oxygène parfaitement connue (cf. remarque ci-dessus) pour doser du NO_2 dans une matrice telle que l'azote, puisque la quantification du NO_2 dans une matrice ne contenant pas d'oxygène est impossible.

A l'inverse, le fait que la quantification du NO_2 dans un gaz pur d'azote exempt d'oxygène soit impossible peut s'avérer être un avantage : en effet, dans ces conditions, comme aucune réaction chimique ne peut avoir lieu, ceci est mis à profit pour effectuer le réglage du zéro de l'appareil avec de l'azote.

Toutefois, les problèmes de péremption du Luminol et les défauts de linéarité de l'appareil ont retardé la réalisation de la totalité des essais prévus.

3.8. PERSPECTIVES

A ce jour, de nouvelles solutions de Luminol et un nouveau logiciel ont été commandés et réceptionnés.

De nouveaux essais vont donc pouvoir être effectués.

Ces essais porteront sur les problèmes évoqués précédemment, à savoir la correction de linéarité de la réponse de l'analyseur LMA-3D et la détermination de la limite de détection.

4. MISE EN PLACE D'UNE NOUVELLE RAMPE DE FABRICATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES

Les étalons de référence nationaux mis en place pour les polluants NO, CO et C₆H₆ sont des mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés par le LNE.

En 2002, le LNE a mis en place une nouvelle rampe de fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques.

- Ø Tous les éléments constitutifs de cette nouvelle rampe de fabrication tels que les réservoirs, les tuyauteries, les raccords et les vannes (sauf les joints) sont électropolisés.
- Ø Pour éviter des contaminations à l'oxygène, il a été conçu plusieurs possibilités d'entrée du gaz de dilution (azote, air).
- Ø Enfin, il a été prévu de pouvoir utiliser 3 réservoirs de volume différent, afin de pouvoir optimiser les pesées des composés gazeux en fonction des concentrations ciblées. De plus, ces 3 réservoirs peuvent également être utilisés en parallèle, ce qui permet de préparer des mélanges gazeux multi-constituants.

Le fait de disposer de 2 rampes de fabrication va permettre de séparer les composés pour éviter de polluer les différents éléments, et de réduire ainsi les risques de pollution et de réaction entre les différents composés.

5. MAINTIEN DE L'ETALON DE REFERENCE NATIONAL O₃

Concernant le photomètre NIST, un nouveau logiciel qui permet de programmer des procédures de routine a été mis en place en avril 2002.

Des procédures de routine ont donc été programmées et mises en œuvre pour chaque valeur de consigne d'un générateur d'ozone à étalonner (par exemple, un générateur d'ozone 49CPS). Deux séries de mesures sont alors effectuées pour chaque valeur de consigne : seule la deuxième série de mesures est prise en compte.

Concernant l'étude financée par le BNM sur la redétermination du coefficient d'absorption de l'ozone et la mise au point d'un photomètre basé sur l'absorption infra-rouge avec le Laboratoire de Physique Moléculaire et Applications de Jussieu, un rapport intermédiaire a été rédigé et est joint en annexe 1.

ANNEXE 1



**Etat d'avancement des travaux à la fin de la 2^{ème}
phase**

Paris le 15 mars 2002

Auteurs : Claude Camy-Peyret
Alain Valentin
Annie Henry
Gaëlle Dufour

Objectifs de la deuxième phase

Nous avons reporté ici les différentes étapes prévues au cours de cette phase du contrat sur la comparaison entre les mesures de la concentration de l'ozone dans l'air, dans la gamme 600 à 1200 10^{-9} mol/mol, par absorption infrarouge et les mesures par absorption ultraviolette. L'ordre des étapes correspond à la chronologie de l'arrivée des matériels nécessaires à cette comparaison.

Etat d'avancement des travaux à la fin de la deuxième phase.

- Ø Mise en place du système d'injection du gaz à pression constante et tests.
- Ø Couplage optique de la cuve d'Herriot avec le spectromètre à diodes laser.
- Ø Nouveau système d'acquisition des données.
- Ø Sélection de la diode laser fabriquée par Laser Components.
- Ø Vérification des domaines spectraux d'émission monomode.
- Ø Programme de traitement multi-spectres.

Mesures de décembre 2001.

Synthèse et prospective.

Etat d'avancement des travaux à la fin de la deuxième phase.

A- Mise en place du système d'injection du gaz à pression constante et tests.

Le contrôle du flux de gaz à l'aide de la vanne à commande proportionnelle s'est révélé particulièrement performant. Une stabilité sur la pression meilleure que 0,01 hPa entre 10 et 30 hPa est atteinte sans difficulté pour des débits de l'ordre de 0,05 litre par minute à la pression atmosphérique (soit quelques litres par minute dans la cuve). Nous avons porté ce débit à 0,5 litre par minute (50 litres par minute dans la cuve) pour réduire le temps de stationnement du gaz et minimiser les risques de décomposition ; ce débit est par ailleurs compatible avec celui du générateur 49PS (TEI) fourni par le LNE.

Il en résulte une précision sur la pression du mélange air - ozone dans la cuve limitée par la précision du capteur de pression meilleure que 0,15% (spécification de ce type de manomètre) comme en témoigne sa courbe de calibration.

B- Cuve d'Herriot et couplage optique avec le spectromètre à diode laser.

Nous avons choisi une distance, entre les miroirs (1468,4 cm de rayon de courbure), égale à 151,5 cm pour disposer d'un trajet de 145,40 mètres après 48 réflexions sur chaque miroir.

Le couplage de la cuve au spectromètre a été réalisé sans difficulté et a permis de constater le très bon pouvoir réflecteur des couches d'or déposées sur les miroirs ; la transmission globale de la cuve après les 48 réflexions sur chaque miroir est supérieure à 30%. Une transmission aussi élevée, associée à une diode laser relativement puissante (environ 0,2 milliwatt) permet d'obtenir un rapport signal sur bruit supérieur à 2500 sur le rapport I_i / I_0 avec le nouveau système d'acquisition des données.

C- Nouveau système d'acquisition des données.

Les spécifications du cahier des charges proposé à EGF devaient permettre d'obtenir les moyennes simultanées sur les intensités incidente et transmise au cours du balayage du spectre en mode pas à pas et de conserver l'avantage décisif du spectromètre.

Les tests de détermination de la moyenne des signaux montrent que celle-ci pourrait être définie avec une incertitude proche de quelques 10^{-5} si le rapport signal sur bruit fourni par les détecteurs le permettait. Les performances du système d'acquisition n'introduisent donc pas de limitations à la précision des mesures.

D- Sélection de la diode laser fabriquée par Laser-Components.

Nous avons prévu d'utiliser les raies intenses de la branche R (entre 1050 et 1055 cm^{-1}) de la bande ν_3 de l'ozone car elles ne sont pas perturbées par les raies des bandes chaudes et des variétés isotopiques. Les cartes de modes envoyées par Laser Components, pour les 4 diodes qu'il nous proposait, nous avaient permis de

choisir la diode 405-HV-1-16 qui présentait une émission monomode centrée vers 1052 cm^{-1} s'étendant sur près de 4 cm^{-1} . La température de la diode est alors comprise entre 80 K et 84 K et le courant de polarisation entre 1,2 et 1,3 A.

Le courant maximum fourni par le contrôleur L5830 de Laser Photonics étant limité à 1 A, nous avons dû le faire modifier par le fabricant. Cette modification a nécessité un long temps d'immobilisation du contrôleur chez Aero-Laser pour venir à bout d'une panne aléatoire sur l'informatique qui gère son fonctionnement.

E- Vérification des domaines spectraux d'émission monomode.

En contradiction avec le bulletin de contrôle fourni par Laser Components nous n'avons pas trouvé d'émission monomode dans la fenêtre spectrale sélectionnée autour de 1052 cm^{-1} et les seuls domaines d'émission monomode que nous avons repérés sont situés autour de 1026 cm^{-1} et de 1038 cm^{-1} , qui correspondent aux raies de la branche P, région où sont situées de nombreuses raies des bandes chaudes et des variétés isotopiques comme on peut le constater sur les figures 1 et 2. La comparaison entre les spectres fournis par le spectromètre de Fourier et ceux obtenus avec cette diode laser permet de vérifier le fonctionnement de la diode : dans la partie centrale les intensités relatives sont conservées, dans les régions tracées en vert l'émission de la diode laser n'est plus monomode; on peut en outre observer un décrochage de l'asservissement du nombre d'onde dans la partie droite de la fenêtre centrée sur 1038 cm^{-1} . L'exploration de ces deux domaines n'a pas permis de trouver une raie intense isolée, c'est à dire pour laquelle l'intensité des raies parasites dans l'intervalle spectral occupé par la raie utilisée soit inférieure à 0.1% de celle de la raie intense. L'intensité de la raie située à $1026,47 \text{ cm}^{-1}$ (en rouge sur la figure) est proche de celle des raies sélectionnées initialement vers 1052 cm^{-1} ce qui la rend bien adaptée aux mesures envisagées, par contre elle est constituée par un doublet avec à proximité des raies de bandes chaudes et de variétés isotopiques ce qui augmente la difficulté des mesures.

Le fournisseur est prêt à expertiser notre diode et à la remplacer conformément aux spécifications de notre commande mais cette procédure nous aurait privé de celle-ci pendant un temps long et indéterminé et nous l'avons remise à plus tard.

Il nous a paru néanmoins intéressant d'effectuer à l'aide du doublet à $1026,47 \text{ cm}^{-1}$ une première série de mesures pour valider la procédure de comparaison prévue dans ce contrat. L'utilisation de ce doublet pour mesurer l'absorption infrarouge de l'ozone dans l'air nous a conduit à rechercher une raie isolée d'un autre gaz mais de nombre d'onde proche pour définir le profil d'émission de la diode dans cette région spectrale. Nous montrerons plus loin le résultat de cette détermination à l'aide de la raie P 30 de la transition ($00^{01} - 02^{00}$) du protoxyde d'azote située à $1026,71501 \text{ cm}^{-1}$.

F- Programme de traitement « multi-spectres »

La collaboration avec D. Hurtmans (Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, U.L.B. Belgique) nous permet de disposer d'un programme très élaboré qui est capable d'ajuster (procédure d'ajustement par moindres carrées non linéaire) les paramètres spectraux associés aux raies étudiées, simultanément sur un grand nombre d'enregistrements. Dans le cas présent, le paramètre à mesurer est la concentration, celle-ci peut être déterminée soit pour chaque enregistrement (mise en évidence de la dispersion des mesures) soit de façon globale pour rendre compte de l'ensemble des enregistrements correspondant à une concentration donnée.

Mesures de décembre 2001

La concentration d'ozone est déduite de l'ajustement par moindres carrés d'un spectre calculé au spectre observé. Le spectre calculé est le produit de convolution d'un spectre théorique par la fonction d'appareil du spectromètre qui est définie par la forme de l'émission de la diode.

Il est alors nécessaire de déterminer d'abord les paramètres associés au spectromètre (forme et largeur de l'émission de la diode), ensuite ceux qui définissent le spectre théorique du doublet de l'ozone (position, intensité et élargissement par la pression). Si ces paramètres sont connus et fixés, la concentration d'ozone devient le seul paramètre ajustable.

Etude du profil d'émission de la diode laser et de sa pureté spectrale.

Le profil d'émission de la diode peut être déterminé avec la meilleure précision si l'on enregistre une raie isolée d'un gaz à très faible pression de sorte que son profil est décrit par une fonction de Gauss dont la largeur est parfaitement connue à une température donnée (effet Doppler). Nous avons choisi la raie P30 de la transition ($00^0_1 - 02^0_0$) du protoxyde d'azote située à $1026,71501 \text{ cm}^{-1}$. La figure 3 montre le spectre observé à faible pression et l'ajustement du spectre calculé, les écarts obs.-calc sont comme on peut le constater proches du bruit. Pour reproduire le spectre observé il est nécessaire de décrire l'émission de la diode par une fonction de Voigt. Les demi-largeurs à mi-hauteur des parties gaussienne, A_G , et lorentzienne, A_L , de la fonction de Voigt s'ajustent respectivement à $16,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ et $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Le spectre calculé permet alors de rendre compte du spectre observé avec un résidu inférieur à 0,2% dans le corps de la raie et 0,05% dans les ailes. La position de chaque point du spectre est connue à 10^{-5} cm^{-1} près par rapport à l'origine de l'enregistrement ; la valeur absolue de cette origine pouvant être déterminée à l'aide d'une raie de référence (la raie de N_2O) dans ce cas.

Ce résultat est une illustration des possibilités du nouveau système d'acquisition réalisé par EGF.

L'émission d'une diode laser infrarouge se compose d'une partie cohérente dont la largeur spectrale a été déterminée plus haut et d'une émission incohérente s'étendant sur un domaine spectral beaucoup plus large que celui occupé par la raie. Le rapport entre les intensités correspondant aux deux émissions cohérente et incohérente définit la pureté spectrale de la diode. Cette pureté spectrale est déterminée à l'aide d'une raie, dont la transmission au sommet dans le spectre théorique est nulle, on l'obtient en remplissant la cuve d'Herriott (trajet 145 m) avec un mélange à faible pression ayant une concentration de l'ordre de 10^{-3} mol/mol . Pour rendre compte du spectre observé avec cette diode nous devons considérer que $2\% \pm 0,1\%$ de son intensité est émise en dehors du domaine de la raie. Cette valeur doit être introduite dans le programme d'ajustement pour calibrer le zéro de l'échelle des absorptions. La linéarité de cette échelle est assurée par celle des détecteurs photovoltaïques et de la chaîne de traitement des données.

Les raies de l'ozone situées à $1026,3888 \text{ cm}^{-1}$ et $1026,5587 \text{ cm}^{-1}$ encadrant le doublet étudié ont permis de vérifier la dispersion du spectromètre au voisinage du doublet.

Ø Détermination des paramètres spectraux du doublet de l'ozone.

Ces paramètres sont les positions, les intensités et les coefficients d'élargissement des deux composantes du doublet de l'ozone. Pour les déterminer, les paramètres qui définissent la fonction d'appareil sont maintenant fixés dans l'ajustement du spectre calculé.

Intensité

Pour mesurer les intensités des composantes de ce doublet dans les meilleures conditions, nous avons réalisé une cuve d'absorption de 4,938 cm de long; l'absorption au maximum du doublet est alors de l'ordre de 50%, pour une pression d'ozone pur de 0,400 hPa. Dans ces conditions le profil de chaque composante du doublet est décrit par une fonction de Voigt pour laquelle la composante Gaussienne est largement prépondérante. Les positions et les intensités des deux composantes sont ajustées dans le spectre calculé pour rendre compte du spectre expérimental. On observe un écart maximum dix fois plus grand que le bruit (figure 4). Ce résidu de l'ordre de 1% est probablement dû à la présence de raies très faibles qu'il n'est pas possible d'introduire de façon significative dans le spectre calculé. Cette signature, comme on le constatera, reste visible (proportionnellement à la hauteur des raies) sur les spectres des mélanges utilisés pour déterminer les concentrations d'ozone et ne devrait pas introduire de biais systématique sur les mesures de concentration. A partir de ces mesures nous obtenons pour les 2 composantes du doublet de l'ozone les positions et intensités moyennes (à 296 K) ci dessous :

Raie située à 1026,47418 : $S^\circ = 0,0644 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \pm 0.0021 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$.

Raie située à 1026,47600 : $S^\circ = 0,9596 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1} \pm 0.0030 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$

Ces mesures sont à comparer aux valeurs récentes de l'intensité des raies de l'ozone calculées à partir des mesures par spectrométrie de Fourier effectuées dans trois laboratoires : LPMA (Paris), GSMA (Reims) et DLR (Allemagne) avec une incertitude absolue inférieure à 2 %. Ces valeurs sont respectivement :

Raie située à 1026,474 : $S^\circ = 0,0619 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$.

Raie située à 1026,476 : $S^\circ = 0,9657 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$.

On peut remarquer pour la composante principale un écart inférieur à 0,7 % entre les deux valeurs; en outre la différence entre les sommes des intensités des deux composantes non résolues est inférieure à 0.4 %. La cohérence entre ces valeurs obtenues par des méthodes totalement différentes est une bonne confirmation de leur précision.

Paramètres d'élargissement

Les mélanges fournis par le générateur 49PS sont analysées dans la cuve d'Herriott sous des pressions totales comprises entre 10 hPa et 20 hPa. Il en résulte qu'une connaissance assez précise du coefficient d'élargissement par l'air est nécessaire. La structure particulièrement serrée de ce doublet nous a conduit à supposer que les coefficients d'élargissement des deux composantes étaient égaux. Des spectres de mélanges d'ozone avec de l'oxygène ou de l'azote dans une cuve de 19,9 cm ont permis de déterminer le coefficient d'élargissement par ces deux gaz. Une détermination de l'élargissement par l'air a en outre été effectuée à l'aide de mélanges fournis par le générateur 49PS (TEI) dans la cuve d'Herriott jusqu'à des

pressions égales à 50 hPa. Les résultats de ces mesures à 296,5 K sont reportés dans le tableau suivant avec l'élargissement par l'air calculé par la relation:

$$\gamma^0(\text{air}) = 0,78 \gamma^0(\text{N}_2) + 0,22 \gamma^0(\text{O}_2)$$

$\gamma^0(\text{N}_2)$	$\gamma^0(\text{O}_2)$	$\gamma^0(\text{air})$ calculé	$\gamma^0(\text{air})$ mesuré
76,7	65,2	74,2	74,8

Ces deux séries de mesures donnent la même valeur aux incertitudes expérimentales près soit

$$\gamma^0(\text{air}) = 74,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}.$$

Ø Chronologie des mesures de concentration.

Ces mesures ont été effectuées au cours des journées 03, 10, 12, 13,14 décembre 2001, les journées du 06 et 07 ayant permis de vérifier les paramètres spectraux et instrumentaux nécessaires. Ceux-ci ont en outre été contrôlés après le 14 décembre.

Le 03 décembre

Concentration affichée $(1200 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Pression totale : 13,33 hPa

Température : 297,15 K

Concentrations correspondant aux 5 mesures infrarouges comprises entre :

$1186 \cdot 10^{-9}$ et $1205 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Le 10 décembre

Concentration affichée $(1198 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Pression totale : 20,00 hPa

Température : 296,95 K

Concentrations correspondant aux 7 mesures infrarouges comprises entre :

$1198 \cdot 10^{-9}$ et $1207 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Le 12 décembre

Concentration affichée $(900 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Pression totale : 20,00 hPa

Température : 297,45 K

Concentrations correspondant aux 7 mesures infrarouges comprises entre :

$890 \cdot 10^{-9}$ et $905 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Concentration affichée $(899 \pm 2) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

Pression totale : 15,00 hPa

Température : 296,95 K

Concentrations correspondant aux 7 mesures infrarouges comprises entre :

891.10^{-9} et 895.10^{-9} mol/mol

Le 13 décembre

Concentration affichée (899 ± 2) $.10^{-9}$ mol/mol

Pression totale : 15,00 hPa

Température : 297,45 K

Concentrations correspondant aux 8 mesures infrarouges comprises entre :

893.10^{-9} et 905.10^{-9} mol/mol

Concentration affichée (898 ± 2) $.10^{-9}$ mol/mol

Pression totale : 10,00 hPa

Température : 296.95 K

Concentrations correspondant aux 7 mesures infrarouges comprises entre :

886.10^{-9} et 896.10^{-9} mol/mol

Le 14 décembre

Concentration affichée (599 ± 2) $.10^{-9}$ mol/mol

Pression totale : 20,00 hPa

Température : 297,45 K

Concentrations correspondant aux 12 mesures infrarouges comprises entre :

594.10^{-9} et 602.10^{-9} mol/mol

Concentration affichée (599 ± 2) $.10^{-9}$ mol/mol

Pression totale : 15,00 hPa

Température : 296.95 °C

Concentrations correspondant aux 8 mesures infrarouges comprises entre :

587 et 600.10^{-9} mol/mol

Concentration affichée (599 ± 2) $.10^{-9}$ mol/mol

Pression totale : 10,00 hPa

Température : 296.95 K

Concentrations correspondant aux 7 mesures infrarouges comprises entre :

602.10^{-9} et 611.10^{-9} mol/mol

Ø Illustrations des mesures aux 3 concentrations utilisées.

Les figures 5, 6 et 7 présentent un exemple, pour chaque concentration (1200 , 900 et $600 \cdot 10^{-9}$ mol/mol), des spectres enregistrés et leur comparaison au spectre calculé. La partie inférieure des figures montre après dilatation les écarts entre les spectres observé et calculé (le résidu présente comme nous l'avons signalé plus haut une signature proche de celle observée sur les spectres du doublet dans la cuve de 5 cm). Sur chaque figure, on a indiqué la concentration affichée par le générateur avec l'amplitude de ses fluctuations et la valeur obtenue par absorption infrarouge avec une incertitude égale à trois fois l'écart type.

La traject dans la cuve d'Herriott est égal à 145,60 mètres et les pressions totales des mélanges sont comprises entre 10 et 20 hPa.

Synthèse et prospective.

Ø Synthèse des mesures effectuées en décembre 2001

L'ensemble des mesures se répartit de la façon suivante : 12 mesures autour de 1200.10^{-9} mol/mol, 29 mesures autour de 900.10^{-9} mol/mol et 27 mesures autour de 600.10^{-9} mol/mol. Le nombre plus réduit de mesures à 1200.10^{-9} mol/mol est dû à une variation de la pression d'alimentation du générateur qui nous a conduit à éliminer une série de 7 mesures.

Les écarts-types des mesures infrarouges sont proches des fluctuations de concentration du générateur 49PS (TEI). Nous n'avons pas pu établir de corrélation car le temps de réponse de la cuve compte tenu du débit du gaz est de quelques minutes ce qui intègre presque complètement les fluctuations du générateur.

Les incertitudes choisies, égales rappelons-le à trois fois l'écart type, prennent correctement en compte les incertitudes expérimentales et semblent significatives.

Les sources d'erreurs systématiques ont pour principale origine l'utilisation d'un doublet non résolu ; ce choix reste néanmoins justifié compte tenu du rapport des intensités des deux composantes qui permet une détermination simultanée de leur intensité en très bon accord avec les meilleures analyses de l'ensemble des intensités des raies de cette bande.

La technique du flux de gaz à pression constante nous paraît particulièrement bien adaptée à la connaissance de la quantité d'ozone présente dans la cuve. En effet nous avons constaté une stabilité très proche de la dispersion des mesures expérimentales, en considérant uniquement la limitation imposée par le rapport signal sur bruit, à condition de commencer les mesures après une demi-heure de balayage à la pression et à la concentration choisies. On dispose ainsi d'un mélange air-ozone bien homogène et en équilibre avec les gaz adsorbés par les parois de la cuve.

Ce tableau résume l'ensemble des résultats obtenus par absorption infrarouge :

Date	Pression (hPa) Cuve d'Herriott	Concentration (10^{-9} mol/mol)			
		lue sur le 49PS	<u>corrigée</u> <u>par le NIST</u>	mesurée <u>par absorption</u> IR	moyenne
03/12/01	13.33	1200	1205.2	1199 ± 6	1199 ± 6
10/12/01	20	1198	1203.2	1201 ± 3	1201 ± 3
12/12/01	20	900	904.2	899 ± 3	896 ± 2
	15	899	903.2	893 ± 3	
13/12/01	15	899	903.2	899 ± 3	896 ± 2
	10	898	902.2	891 ± 4	
14/12/01	20	599	602.2	597 ± 2	$599 \pm 1,5$
	15	599	602.2	597 ± 2	
	10	599	602.2	607 ± 3	

La cinquième colonne donne la concentration mesurée par absorption infrarouge à partir de l'analyse simultanée des enregistrements pour une pression et une concentration

La dernière colonne contient la concentration résultant de l'analyse simultanée des enregistrements pour une concentration

Comme on peut le constater, les valeurs moyennes des concentrations obtenues à partir des spectres infrarouges sont en très bon accord avec celles du générateur 49PS (TEI). Les corrections apportées par le spectrophotomètre NIST introduisent un décalage de l'ordre de 0,4 % entre les concentrations « UV » et « IR ».

Compte tenu des difficultés créées par l'utilisation de ce doublet, imposée par l'émission monomode de la diode, notre conclusion à ce stade de l'étude est que la cohérence entre les mesures de concentration par absorption ultraviolette et infrarouge est vérifiée avec une précision meilleure que 1,5%.

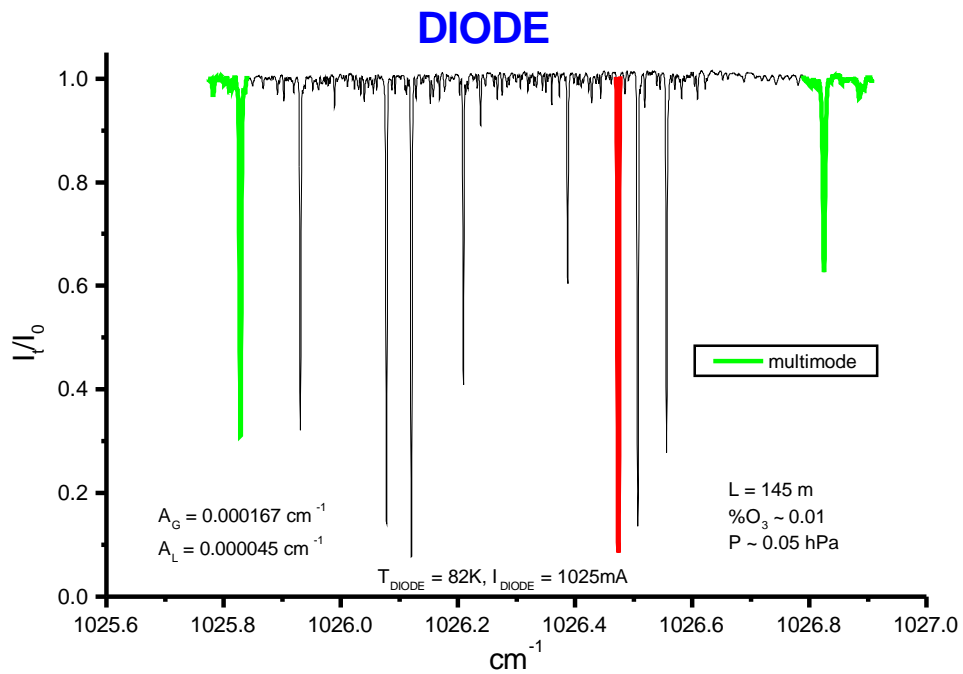
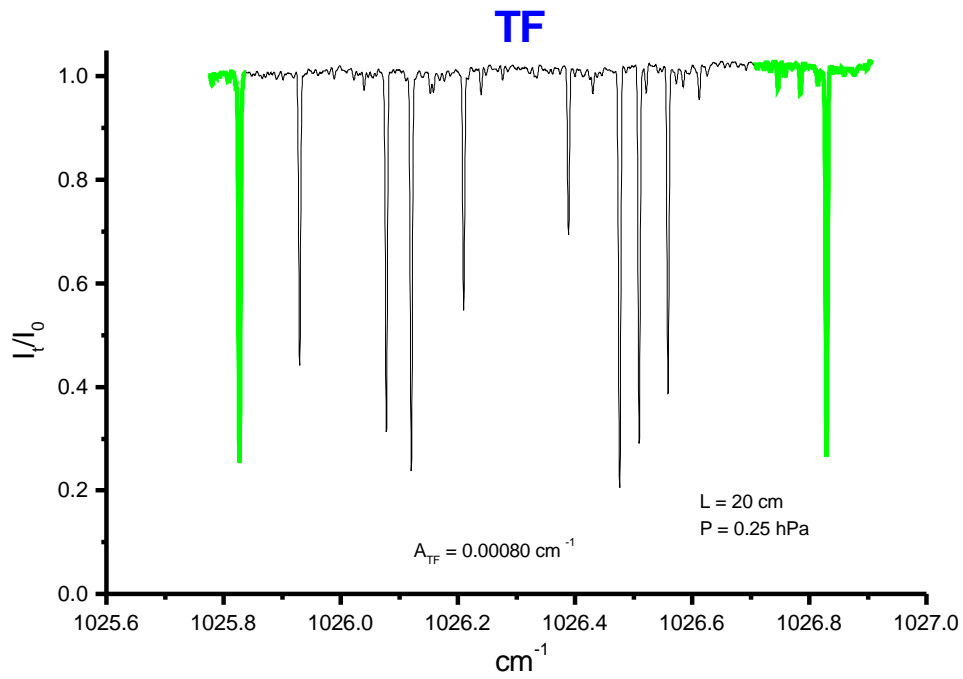
Ø **Prospective.**

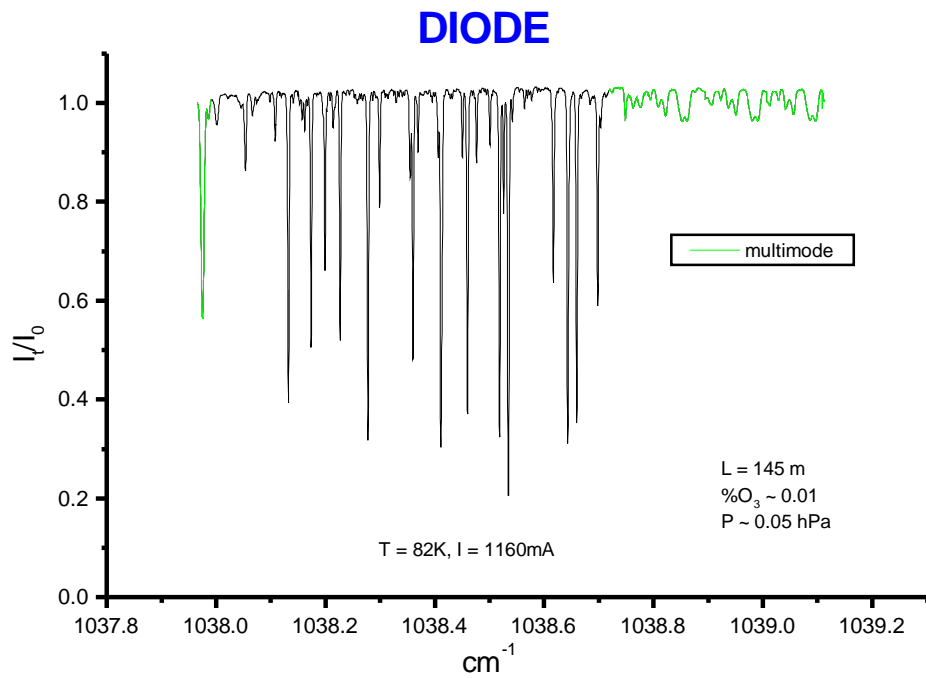
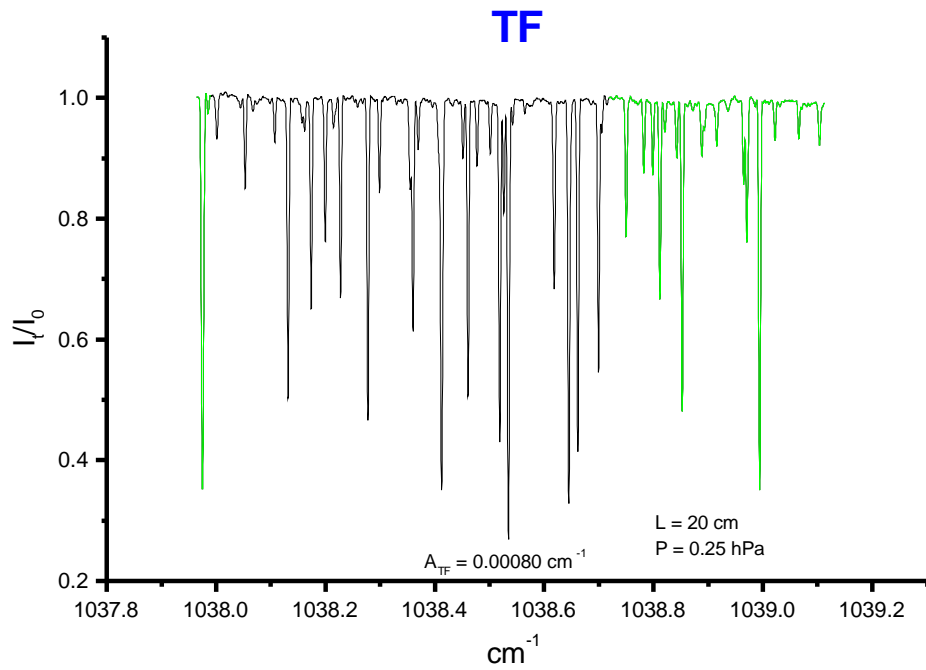
La diode laser avec laquelle ces mesures ont été effectuées est à présent chez Laser-Components qui doit nous renvoyer une diode laser correspondant aux spécifications.

La poursuite de ce travail s'effectuera avec une diode dont l'émission se situera dans la région spectrale sélectionnée de la branche R pour supprimer les incertitudes introduites par la complexité du spectre de l'ozone, en particulier pouvoir étudier la forme de l'émission de la diode laser sur la raie choisie pour les mesures.

D'autre part la réalisation de la cuve d'Herriott permettant d'accéder à un trajet supérieur à 500 mètres nous permettra d'étendre la comparaison des mesures de concentration d'ozone par absorption infrarouge et ultraviolette à des rapports de mélange dans l'air compris entre 100 et 600 10^{-9} mol/mol.

Avec les diodes laser adaptées un travail similaire sur NO et NO₂ pourra alors être entrepris.

**FIGURE 1**

**FIGURE 2**

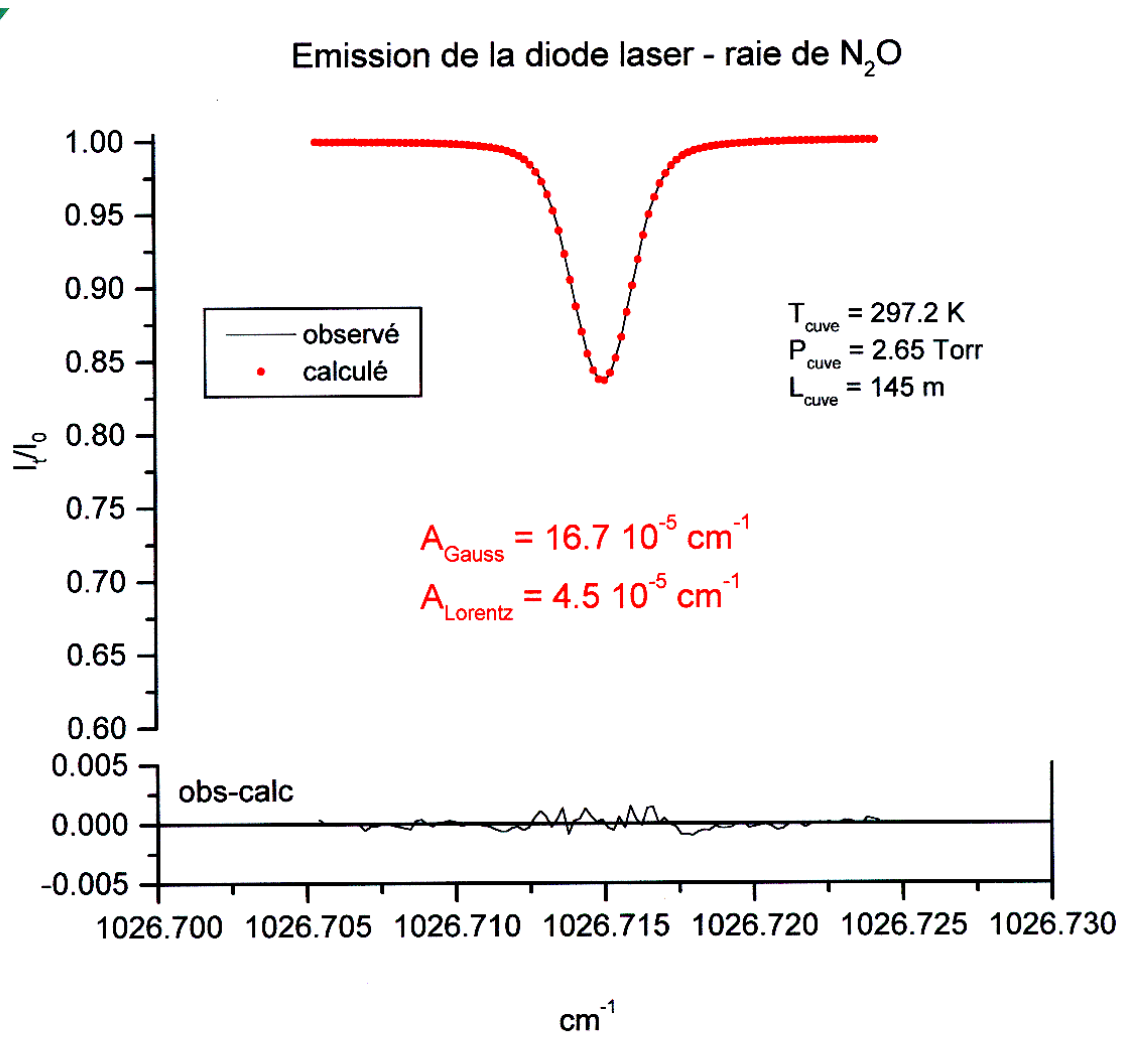


Figure 3

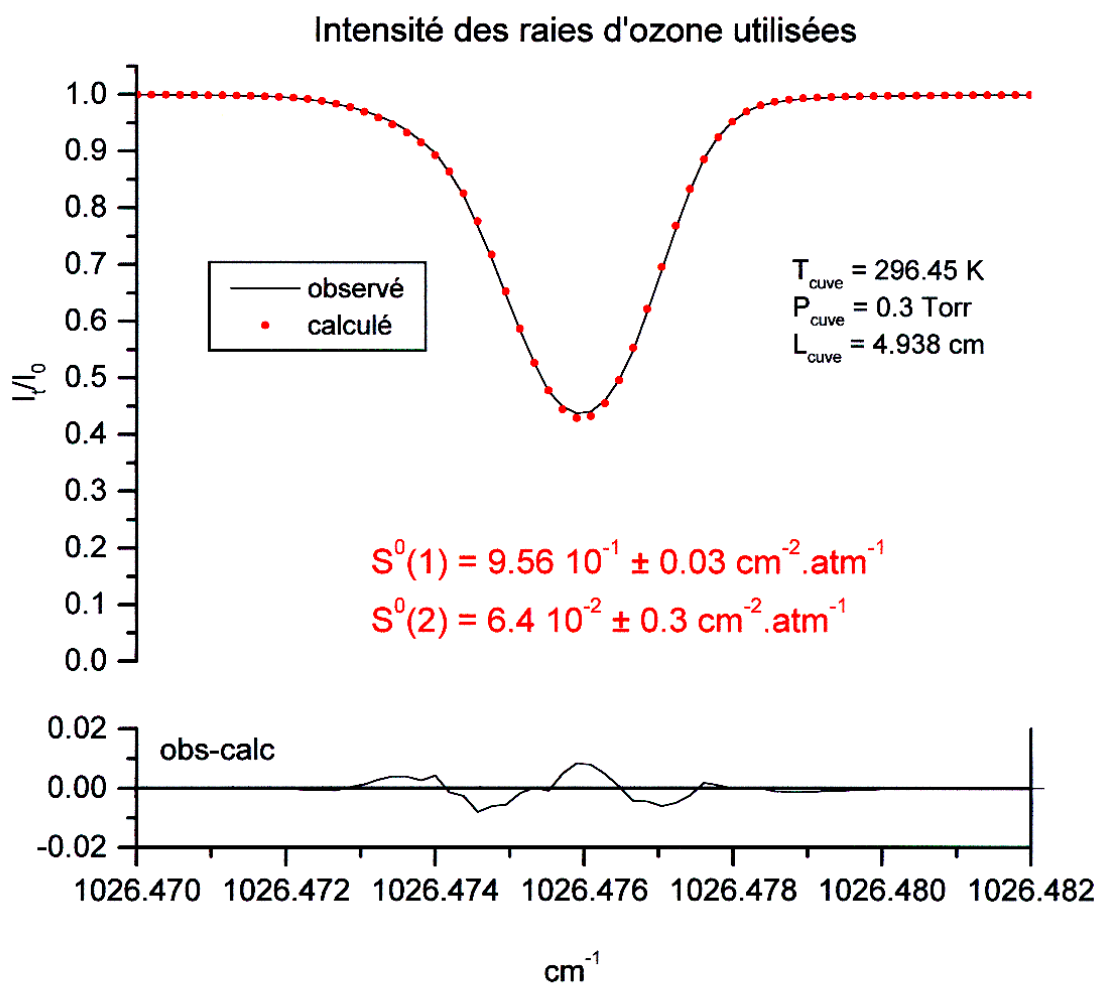


Figure 4

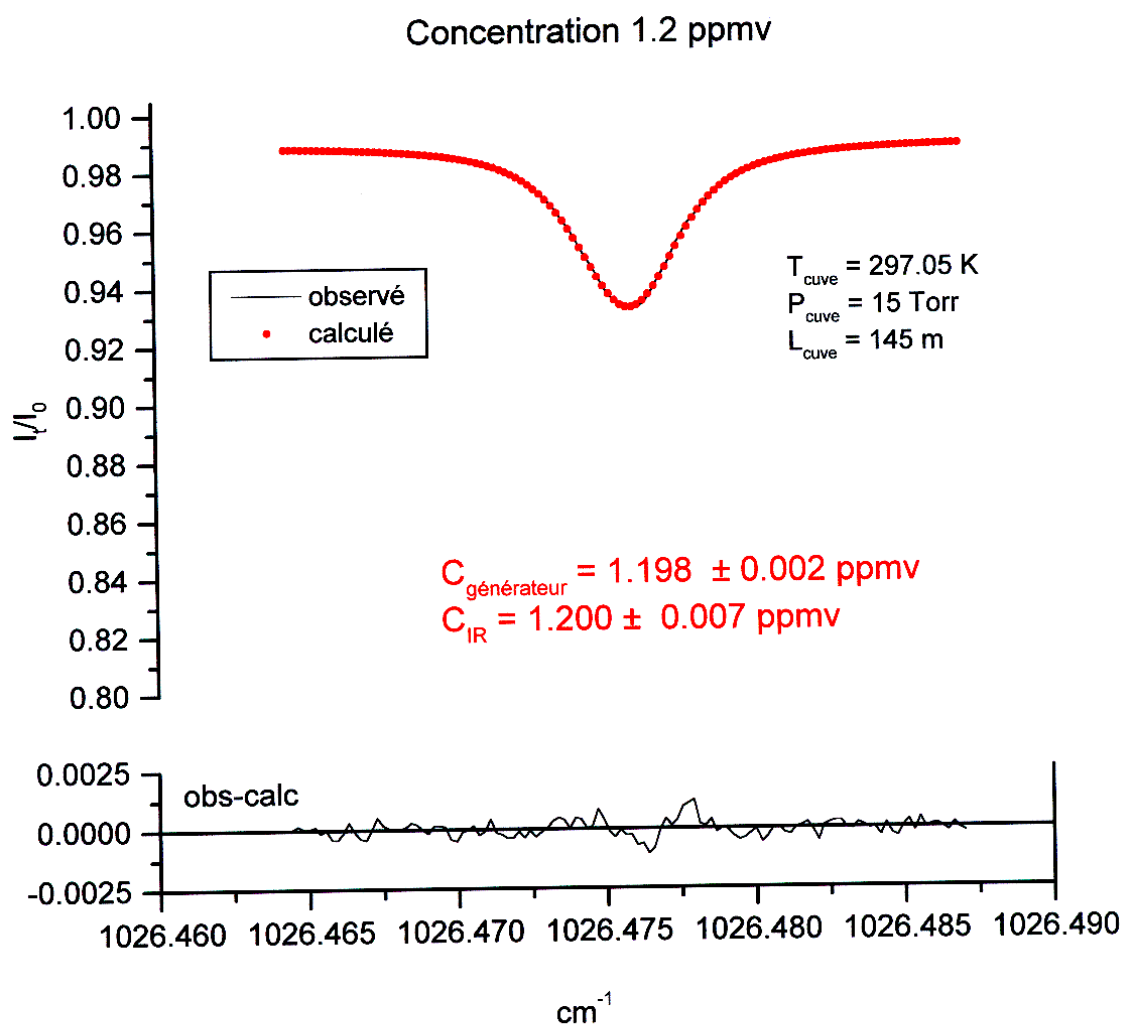


Figure 5

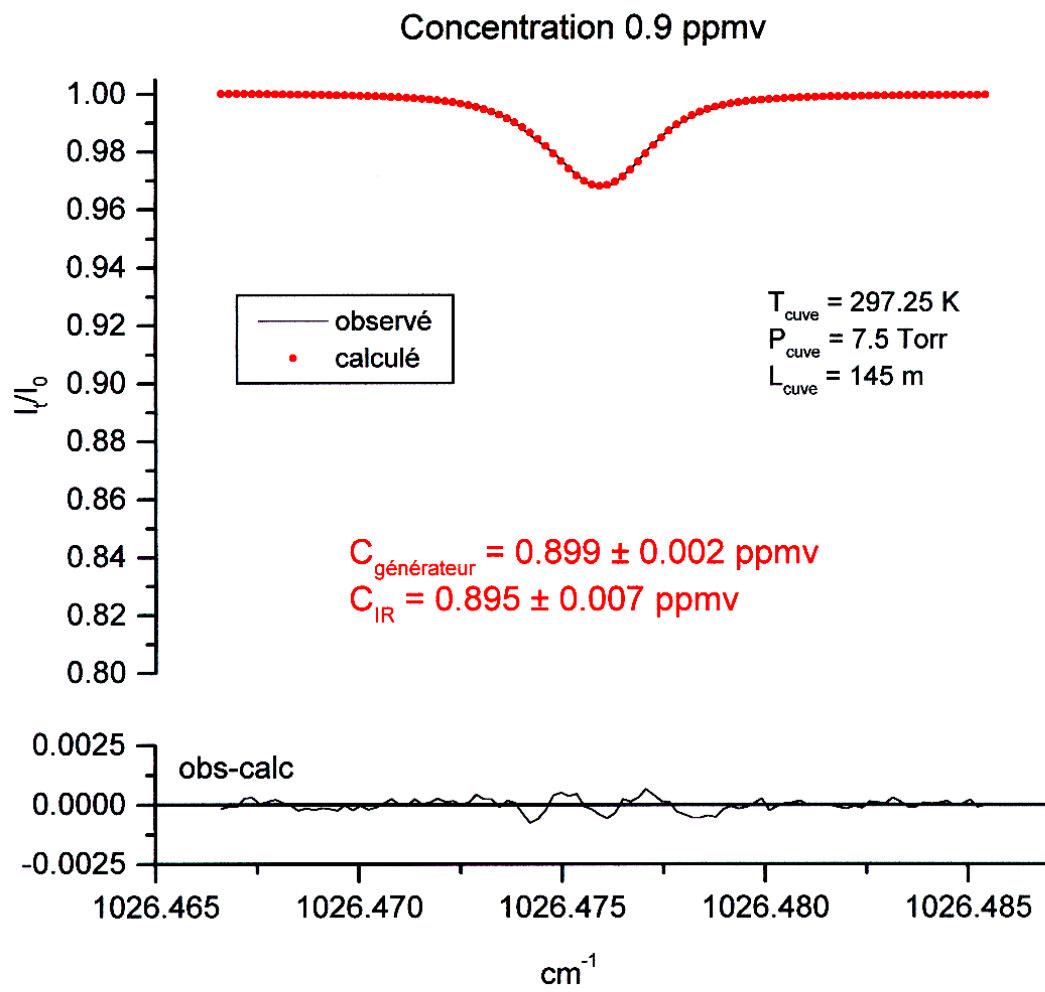


Figure 6

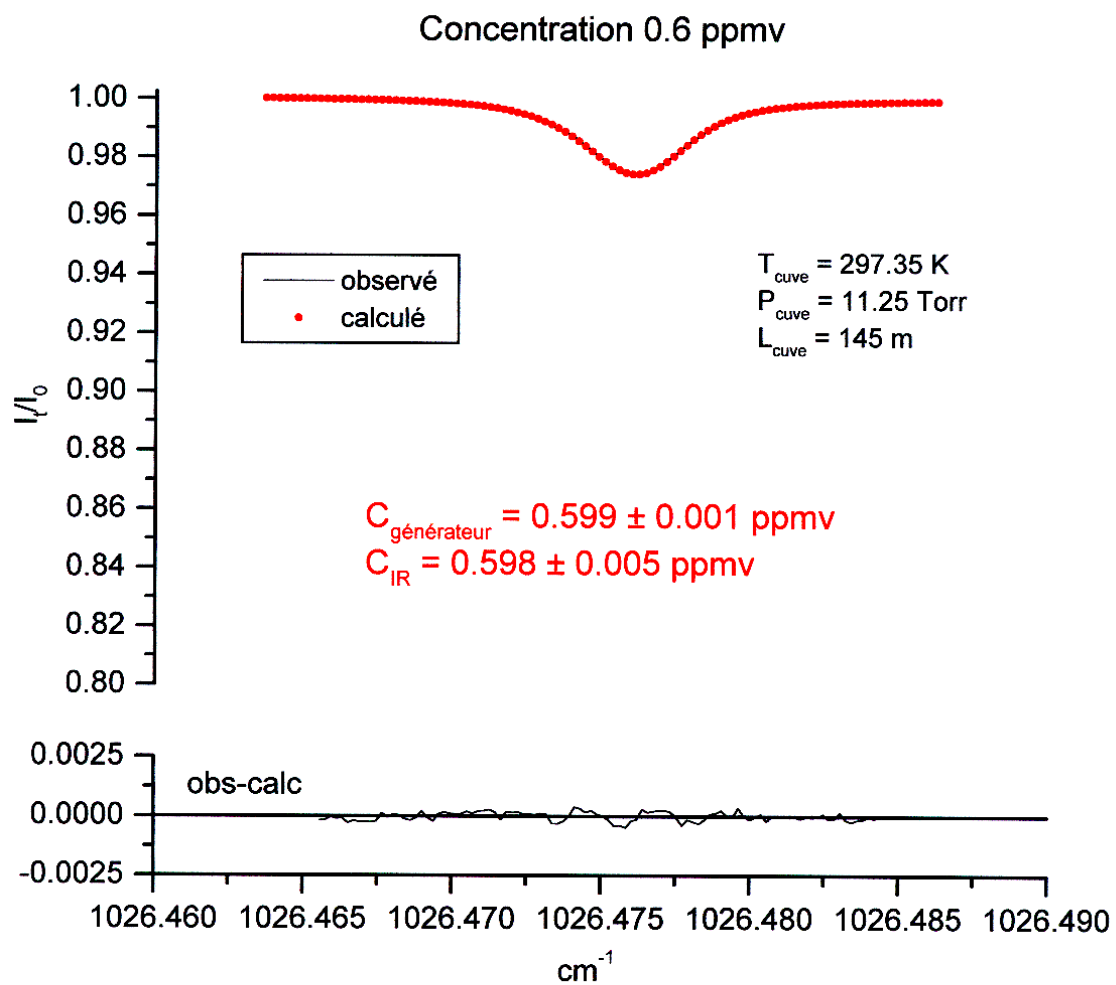


Figure 7

LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS
AU SEIN DU LCSQA

**FICHE 5 : POURSUITE DE LA MISE AU POINT D'UN SYSTEME
D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO ET DANS LES
GAZ PURS**

**FICHE 7 : INVESTIGATION SUR LA MISE EN PLACE DE CHAINES
NATIONALES D'ETALONNAGE POUR LES POLLUANTS
CONCERNES PAR LA DIRECTIVE 96/62/CE**

Août 2002

**Christophe Sutour, Caroline Chmieliewski
Tatiana Macé**

RESUME

Cette partie du rapport a pour objectif de faire le point sur l'état d'avancement des travaux prévus dans les fiches suivantes :

- Ø FICHE 5 : Poursuite de la mise au point d'un système d'analyse des impuretés dans les gaz zéro et dans les gaz purs

- Ø FICHE 7 : Investigation sur la mise en place de chaînes nationales d'étalonnage pour les polluants concernés par la directive 96/62/CE

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	165
2. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO ET DANS LES GAZ PURS ..	165
3. TRAVAUX EN COURS SUR LA MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO ET DANS LES GAZ PURS.....	166
4. PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DANS LE CADRE DE L'ANALYSE DES IMPURETES DES GAZ ZERO ET DES GAZ PURS ET DE LA MISE EN PLACE DE REFERENCES NATIONALES POUR LA DIRECTIVE 96/62/CE	167

1. CONTEXTE

La fabrication des mélanges gazeux de référence gravimétriques implique l'utilisation de gaz purs (NO, CO...) et de gaz zéro (azote ou air).

Une des sources d'erreur dans le calcul de la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique préparé est la pureté des gaz purs et des gaz zéro utilisés.

En tant que laboratoire accrédité, le LNE doit pouvoir être capable de déterminer la pureté des gaz utilisés.

Pour cette raison, l'objectif de cette étude est de mettre en place des moyens techniques pour la caractérisation et la quantification des impuretés présentes dans les gaz zéro et dans les gaz purs.

Par ailleurs, pour le réglage des analyseurs de station de mesure, les réseaux de mesure utilisent également des gaz zéro. Une fois les méthodes d'analyse mises en place et validées, il pourra être envisagé d'élaborer une chaîne nationale d'étalonnage pour les gaz zéro.

2. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LA MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO ET DANS LES GAZ PURS

De nombreux fabricants de matériels avaient été contactés pour déterminer quelle technique analytique était la plus adaptée à la quantification des impuretés dans les gaz zéro et dans les gaz purs.

Après synthèse, il avait été décidé de retenir la technique de spectroscopie par absorption infra-rouge avec une cellule à long trajet optique.

L'avantage de ce système est que l'on peut obtenir un zéro absolu en faisant un vide poussé (10^{-6} mbar) dans la cellule de mesure.

De cette façon, les impuretés dans un gaz zéro sont quantifiées par rapport au vide et non par rapport à un gaz qui n'est jamais véritablement exempt d'impuretés.

De plus, ce choix était apparu comme judicieux au vu des techniques mises en œuvre par les laboratoires nationaux de métrologie européens les plus avancés sur ce problème de la quantification des impuretés dans les gaz zéro et dans les gaz purs.

∅ **En effet, le NPL qui est le laboratoire national de métrologie au Royaume-Uni met en œuvre un système basé sur la spectroscopie par absorption infra-rouge : spectrophotomètre de marque BOMEM couplé à une cellule à long trajet optique.**

∅ **De même, le NMI qui est le laboratoire national de métrologie en Hollande utilise un spectrophotomètre avec un interféromètre de Mickaelson couplé à une cellule à long trajet optique : cette technique fait partie des nombreuses techniques analytiques mises en œuvre par le NMI (une quinzaine de chromatographes en phase gazeuse avec différents détecteurs spécifiques FID, MS..., un spectrophotomètre infra-rouge NICOLET pour doser les impuretés de NO₂...).**

Par conséquent, un spectrophotomètre FTIR (BIO-RAD) avec une cellule à gaz ayant un long trajet optique de 100 mètres (INFRARED ANALYSIS) a été acheté et livré en mars 1999. Or, il s'est avéré que l'appareil livré n'était pas celui commandé. Il a donc fallu attendre juin 1999 pour pouvoir être en possession du bon spectrophotomètre FTIR.

Les travaux antérieurs ont montré :

- ∅ que la banque spectrale livrée avec le spectrophotomètre FTIR était inutilisable pour faire de la quantification dans nos conditions opératoires, d'où la constitution de notre propre base de données de spectres de référence,
- ∅ qu'il y avait un problème d'adsorption de l'eau sur les parois internes de la cellule nécessitant des balayages avec des gaz secs, des mises sous vide ainsi qu'un chauffage de la cellule jusqu'à 60°C afin d'éliminer les traces d'eau,
- ∅ qu'il était nécessaire de choisir et d'acheter de nouvelles cellules ayant des trajets optiques différents pour pouvoir analyser des concentrations plus importantes (concentrations des mélanges gazeux de référence gravimétriques), ceci n'étant pas possible avec la cellule à long trajet optique,
- ∅ d'améliorer les procédures d'analyse en achetant une nouvelle pompe à vide pour avoir un meilleur « Background »,
- ∅ de déterminer les limites de détection :
 CO_2 : 1.10^{-9} mol/mol ; CO : 5.10^{-9} mol/mol ; NO : 8.10^{-9} mol/mol ; NO_2 : 1.10^{-9} mol/mol ; H_2O : 8.10^{-9} mol/mol ; SO_2 : 1.10^{-9} mol/mol ; CH_4 : 4.10^{-9} mol/mol ; O_3 : 4.10^{-9} mol/mol

3. TRAVAUX EN COURS SUR LA MISE AU POINT D'UN SYSTEME D'ANALYSE DES IMPURETES DANS LES GAZ ZERO ET DANS LES GAZ PURS

Les travaux antérieurs ont permis d'obtenir des limites de détection qui conviennent à l'analyse des impuretés dans les gaz purs.

Par contre, dans le cadre de l'analyse des impuretés dans les gaz zéro, bien que de nombreuses améliorations aient été apportées au système de mesure, la limite de détection reste trop élevée pour le polluant NO (8.10^{-9} mol/mol).

Par conséquent, le LNE recherche des solutions d'amélioration du système analytique spectrophotomètre FTIR (BIO-RAD)/cellule à gaz ayant un long trajet optique afin d'obtenir une limite de détection plus faible (de l'ordre de 1.10^{-9} mol/mol) pour le polluant NO.

Les nombreuses recherches effectuées et les discussions avec les fabricants de matériels ont montré que ce système de mesure pourrait être amélioré pour les mesures en NO en lui adjoignant un autre détecteur beaucoup plus sensible qui est le détecteur INSB.

Ce détecteur fonctionne à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 1000 cm^{-1} , ce qui permet de mesurer avec une bonne limite de détection des polluants tels que NO, CO, CO_2 , H_2O , mais pas des polluants tels que SO_2 et NO_2 : pour ces derniers, c'est le détecteur MCT (500 à 4000 cm^{-1}) utilisé actuellement qui convient le mieux.

Comme la configuration du spectrophotomètre FTIR de marque BIORAD permet de coupler deux détecteurs, on pourrait envisager d'installer les 2 détecteurs MCT et INSB.

Toutefois, un problème se pose en terme d'installation sur le spectrophotomètre BIORAD.

En effet, ce spectrophotomètre BIO-RAD peut recevoir 2 détecteurs, mais un seul peut être refroidi à l'azote liquide, l'autre devant obligatoirement fonctionner à température ambiante.

Or, le détecteur MCT utilisé actuellement nécessite un refroidissement à l'azote liquide, comme le détecteur INSB qui pourrait être installé.

Par conséquent, le fait d'équiper le spectrophotomètre d'un second détecteur impliquera de démonter les détecteurs pour pouvoir mesurer l'ensemble des polluants.

Pour cette raison, aucune décision n'a été encore prise à ce sujet.

Par ailleurs, d'autres fournisseurs (MIDAC, Nicolet) ont été contactés et pourraient nous apporter d'autres solutions techniques.

En complément, le LNE a étudié la possibilité de mettre en place un autre système analytique qui serait composé d'un système de pré-concentration couplé à un GC/MS pour l'analyse des impuretés de NO dans les gaz zéro.

4. PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DANS LE CADRE DE L'ANALYSE DES IMPURETES DES GAZ ZERO ET DES GAZ PURS ET DE LA MISE EN PLACE DE REFERENCES NATIONALES POUR LA DIRECTIVE 96/62/CE

Le LNE envisage donc de s'équiper d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur MS et d'un détecteur FID pour plusieurs raisons :

- ∅ Il est nécessaire de diminuer la limite actuelle de détection actuelle pour le polluant NO, afin de pouvoir quantifier les impuretés de NO dans les gaz zéro (air et azote) et ainsi pouvoir répondre aux besoins des réseaux de mesure qui souhaitent disposer d'une chaîne d'étalonnage "Air zéro".
- ∅ Par ailleurs, jusqu'à présent, le LNE a certes développé des références nationales pour les polluants classiques, mais il semble maintenant nécessaire de travailler sur les polluants concernés par la directive 96/62/CE (COV) afin de disposer des références nationales lorsque ces polluants seront réglementés.
Certes, la fiche 7 "Investigation sur la mise en place de chaînes nationales d'étalonnage pour les polluants concernés par la directive 96/62/CE" a été retirée du futur programme 2003 en tant que fiche individuelle. Par contre, cette étude fait partie intégrante de la future fiche 4 sur le maintien et le développement des références nationales dans la thématique "COV".
- ∅ De plus, le fait de mettre en place des références nationales pour les COV permettra de quantifier les impuretés dans le benzène, toluène et xylène liquides purs utilisés pour préparer les mélanges gazeux de référence gravimétriques du LNE.

Ces différents points montrent donc que la mise en place des matériaux de référence implique de quantifier les impuretés présentes dans les composés et pour cela de disposer de systèmes analytiques performants.

Le cahier des charges pour l'achat de ce système analytique est le suivant dans les grandes lignes:

- Ø Chromatographe en phase gazeuse avec plusieurs injecteurs : injection liquide SPLIT/SPLITLESS programmable en température, injection gazeuse (vanne à gaz pour les impuretés de NO dans les gaz zéro : air et azote),
- Ø Chromatographe en phase gazeuse avec plusieurs détecteurs (MS, FID et autres détecteurs spécifiques, d'autres injecteurs pouvant être rajoutés),
- Ø Désorbeur thermique pour préconcentrer et diminuer les limites de détection (impuretés de NO dans les gaz zéro : air et azote, autres composés organiques à l'état de traces).

Enfin, ce type de matériel étant très évolutif, le LNE disposerait ainsi d'un potentiel de développement prometteur pour d'autres composés.

Des contacts ont été pris avec deux fournisseurs de matériels : PERKIN-ELMER et VARIAN.