





## PREAMBULE

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

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

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

## **RESUME**

***L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires au niveau national pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.***

### **Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en NO/NO<sub>x</sub>, en CO et en SO<sub>2</sub> :**

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue (NO/NO<sub>x</sub> de l'ordre de 200 nmol/mol, CO de l'ordre de 9 µmol/mol et SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol) dans les niveaux 2 et 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

En 2010, des mélanges gazeux de NO<sub>2</sub> de l'ordre de 200 nmol/mol ont été rajoutés.

Ces mélanges gazeux ont été titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3.

Ces niveaux 3 ont ensuite déterminé la concentration de ces mélanges gazeux avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, puis les ont renvoyés au LNE qui les a titrés de nouveau.

En 2010, 3 campagnes d'intercomparaison ont été réalisées :

- ü Avec les réseaux de mesure ATMO PC, LIG'AIR, ATMO Drôme Ardèche, ATMO Lorraine Nord et AIRBREIZH de mars à juin 2010,
- ü Avec les réseaux de mesure ATMOSF'air Bourgogne, AIR NORMAND, ATMO CA, ATMO PACA, ATMO Franche Comté et AIRAQ de juin à novembre 2010,
- ü Avec les réseaux de mesure LIMAIR, ORAMIP, ATMO Auvergne, ASPA et AIR COM de septembre à novembre 2010.

En règle générale, les AASQA communiquent au LNE les concentrations mesurées soit sans les incertitudes élargies associées, soit avec des incertitudes de mesure inexploitable (inférieures à celles du LNE, valeurs très élevées...). Dans ces conditions, il n'est pas possible de traiter les résultats par des méthodes statistiques.

Par conséquent, dans le présent document, le traitement des données est effectué en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus depuis 2002 lors des campagnes précédentes qui ont conduit à définir des intervalles maximum dans lesquels doivent se trouver les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Globalement, en 2010, lorsque les concentrations aberrantes sont éliminées, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 restent dans ces intervalles qui sont les suivants :

- ü  $\pm 7$  % avant et après réglage pour une concentration en SO<sub>2</sub> voisine de 100 nmol/mol ;
- ü  $\pm 6$  % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO<sub>x</sub> voisines de 200 nmol/mol ;
- ü  $\pm 6$  % avant réglage et  $\pm 4$  % après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9 µmol/mol.

Les résultats montrent que :

- ü Globalement la chaîne nationale d'étalonnage mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de SO<sub>2</sub>, de NO/NO<sub>x</sub> et de CO aux étalons de référence fonctionne correctement.
- ü Le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs au cours du temps.

Concernant le composé NO<sub>2</sub>, les intervalles n'ont pas pu être définis, car les comparaisons n'ont débutées qu'en 2010.

Les résultats obtenus en 2010 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 sont globalement de  $\pm 7\%$  avant et après réglage de l'analyseur, ce qui est comparable à l'intervalle de  $\pm 6\%$  défini pour les composés NO/NO<sub>x</sub>.

### **Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en O<sub>3</sub> :**

Comme pour les composés SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub>, CO et NO<sub>2</sub>, le but est de faire circuler, dans les niveaux 3, un générateur d'ozone portable délivrant un mélange gazeux à une concentration voisine de 100 nmol/mol pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

La présente campagne d'intercomparaison a été effectuée avec 7 niveaux 3 en 2009, à savoir : MADININAIR, AIR PL, AIRPARIF, AIR COM, AIRFOBEP, ATMO NPDC et ATMO Auvergne.

Les résultats obtenus en 2010 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O<sub>3</sub> déterminées par les 7 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre +3% et -9%.

La plage dans laquelle se situent les écarts est plus faible que celle obtenue en 2009 ; par contre, l'écart maximum constaté est légèrement supérieur (écarts 2009 de  $\pm 7\%$ ).

De plus, les résultats d'étalonnage montrent que durant la comparaison, les écarts de concentration sont globalement négatifs : ceci pourrait s'expliquer par des mesures effectuées pour des temps de génération inférieurs à celui spécifié dans le protocole (soit 1h30).

Pour pouvoir argumenter ce point, il sera demandé aux participants de spécifier le temps de génération lors de la prochaine comparaison en 2011.

## SOMMAIRE

<b>1. OBJECTIF GENERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO.....</b>	<b>1</b>
<b>2.1. But _____</b>	<b>1</b>
<b>2.2. Mode opératoire _____</b>	<b>1</b>
<b>2.3. Critères de traitement des données _____</b>	<b>2</b>
<b>2.4. Planification des essais _____</b>	<b>2</b>
<b>2.5. Résultats de l'ensemble des campagnes _____</b>	<b>2</b>
2.5.1. Comparaison SO <sub>2</sub> _____	2
2.5.2. Comparaison NO/NO <sub>x</sub> _____	8
2.5.3. Comparaison CO _____	14
2.5.4. Comparaison NO <sub>2</sub> _____	19
<b>3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O<sub>3</sub>.....</b>	<b>24</b>
<b>3.1. But _____</b>	<b>24</b>
<b>3.2. Matériel utilisé _____</b>	<b>24</b>
<b>3.3. Mode opératoire _____</b>	<b>24</b>
<b>3.4. Résultats bruts obtenus _____</b>	<b>25</b>
<b>3.5. Exploitation des résultats obtenus _____</b>	<b>25</b>
<b>3.6. Conclusion _____</b>	<b>28</b>
<b>4. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010 .....</b>	<b>29</b>

## 1. OBJECTIF GENERAL

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires au niveau national pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

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

## 2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO

### 2.1. BUT

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

Des mélanges gazeux de NO/NO<sub>x</sub> de l'ordre de 200 nmol/mol, de SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol, de NO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol et de CO de l'ordre de 9 µmol/mol ont donc été titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3.

Les niveaux 3 ont ensuite déterminé la concentration de ces mélanges gazeux, puis les ont renvoyés au LNE qui les a titrés de nouveau.

### 2.2. MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- ∅ Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage aller).
- ∅ Au niveau 3 :
  - Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison par le niveau 3 avant réglage de l'analyseur de station
    - Injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C1)
    - Retour à zéro
    - Nouvelle injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C'1)
  - Réglage de l'analyseur de station avec un étalon de transfert 2-3 par le niveau 3
  - Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison par le niveau 3 après réglage de l'analyseur de station
    - Injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C2)
    - Retour à zéro
    - Nouvelle injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C'2)
- ∅ Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage retour)

### 2.3. CRITERES DE TRAITEMENT DES DONNEES

En règle générale, les AASQA communiquent au LNE uniquement les concentrations mesurées sans les incertitudes élargies associées. Dans ces conditions, il n'est pas possible de traiter les résultats par des méthodes statistiques.

Par conséquent, dans le présent document, le traitement des données est effectué en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus lors des campagnes précédentes qui ont conduit à définir des intervalles maximums dans lesquels doivent se trouver les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Les valeurs de ces intervalles sont les suivantes :

- ü ± 7 % avant et après réglage pour une concentration en SO<sub>2</sub> voisine de 100 nmol/mol ;
- ü ± 6 % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO<sub>x</sub> voisines de 200 nmol/mol ;
- ü ± 6 % avant réglage et ± 4 % après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9 µmol/mol.

Ces valeurs d'intervalle ne sont pas encore déterminées pour le NO<sub>2</sub>, car c'est la première année qu'est effectuée une campagne d'intercomparaison pour ce polluant.

### 2.4. PLANIFICATION DES ESSAIS

3 campagnes ont été réalisées cette année :

- Ø Avec les réseaux de mesure ATMO PC, LIG'AIR, ATMO Drôme Ardèche, ATMO Lorraine Nord et AIRBREIZH de mars à juin 2010,
- Ø Avec les réseaux de mesure ATMOSF'air Bourgogne, AIR NORMAND, ATMO CA, ATMO PACA, ATMO Franche Comté et AIRAQ de juin à septembre 2010,
- Ø Avec les réseaux de mesure LIMAIR, ORAMIP, ATMO Auvergne, ASPA et AIR COM de septembre à novembre 2010.

A cause d'une surcharge de travail, ATMO Drôme Ardèche n'a pas pu participer à cette comparaison.

Pour préserver l'anonymat de chacun des laboratoires, un code confidentiel leur a été attribué.

### 2.5. RESULTATS DE L'ENSEMBLE DES CAMPAGNES

#### 2.5.1. Comparaison SO<sub>2</sub>

##### 2.5.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 1 ci-après.

Le LNE a étalonné les mélanges gazeux en juin 2010 à la fin de la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure, mais un dysfonctionnement de l'analyseur de SO<sub>2</sub> a été constaté à la suite de ces étalonnages : ceci a conduit le LNE à invalider l'ensemble de ses résultats, ce

qui explique l'absence de résultats d'étalonnage à la fin de la première campagne et au début de la seconde.

Les réseaux A et K n'ont pas rendu de résultats pour le composé SO<sub>2</sub>, car leurs étalons de transfert 2-3 présentaient des dysfonctionnements.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. Avant réglage (*)	Conc. Après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
320100	09/04/10	96,6	1,3	B	17/05/10	90	75	AF21M (Env. SA) – 2001	-	-	-
					18/05/10	74	80	AF21M (Env. SA)			
320101	31/03/10	93,4	1,3	C	30/04/10	95 ± 12,9	95 ± 12,9	APSA370 (Horiba) – 2010	-	-	-
					30/04/10	92 ± 12,6	93 ± 12,6	100 <sup>E</sup> (API) – 2006			
					18/05/10	93 ± 12,6	93 ± 12,6	APSA370 (Horiba) – 2008			
					18/05/10	95 ± 12,9	94 ± 12,7	100 <sup>E</sup> (API) – 2008			
596346	30/03/10	98,0	1,4	D	03/05/10	101,0 ± 3,0	102,0 ± 3,0	AF21M (Env. SA) – 1998	-	-	-
					04/05/10	101,25 ± 3,0	101,5 ± 3,0	43i (TEI) – 2007			
320050	-	-	-	E	24/06/10	85,85	85,4	AF21M (Env. SA) – 1996	21/07/10	96,7	1,5
					09/07/10	87	87	43i (TEI) – 2009			
320101	-	-	-	F	23/06/10	92	95	43i (TEI) – 2006	22/07/10	91,0	1,2
					02/07/10	91,3	92,55	43i (TEI) – 2008			
					05/07/10	90,5	92	AF21M (Env. SA) – 1990			
					06/07/10	92,2	93	43C (TEI) – 1997			
596345	-	-	-	G	08/07/10	87,5	92,5	AF21M (Env. SA) – 1992	27/07/10	94,2	1,2
					12/07/10	97	93,5	AF21M (Env. SA) – 1998			
487368	-	-	-	H	07/07/10	100,5	94	SF2000 (SERES) – 1998	20/08/10	90,4	1,4
596346	-	-	-	I	18/06/10	93 ± 14	93 ± 14	AF21M (Env. SA) – 1994	27/07/10	96,0	1,3
					29/06/10	92 ± 12	95 ± 13	AF21M (Env. SA) – 1997			
320100				J	23/06/10	95,5	96,6	AF22M (Env. SA) – 2008	22/07/10	94,4	1,3
235053	23/09/10	100,9	1,4	L	17/11/10	95	102	AF21M (Env. SA) – 1996	01/12/10	101,0	1,3
					09/11/10	96,5	99,5	AF21M (Env. SA) – 1992			

**Tableau 1 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

(\*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol



N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. Avant réglage (*)	Conc. Après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
596345	24/09/10	93,7	1,4	M	27/10/10	93,0	93,0	AF21M (Env, SA) - 1993	09/11/10	94,1	1,5
					29/10/10	95,5	92,5	AF21M (Env, SA) - 1996			
596346	28/09/10	96,8	1,4	N	27/10/10	93,5 +/- 7,3	94,0 +/- 4,9	AF21M (Env, SA) - 1996	04/11/10	96,6	1,3
					27/10/10	99,0 +/- 7,9	95,0 +/- 5,0	AF21M (Env, SA) - 1995			
487368	29/09/10	90,7	1,2	O	07/10/10	92,5	89,5	SF2000G (SERES) - 2002	09/11/10	90,7	1,2

**Tableau 1 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010**

(\*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

### 2.5.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés de la façon suivante :

- ∅ Calcul de la moyenne des concentrations aller et retour du LNE,
- ∅ Calcul de l'écart relatif entre les concentrations données par les niveaux 3 (avant et après réglage) et les concentrations moyennes du LNE, soit :

$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

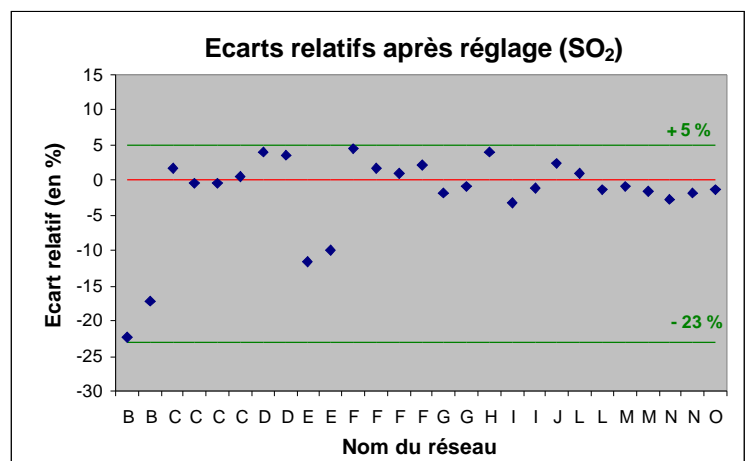
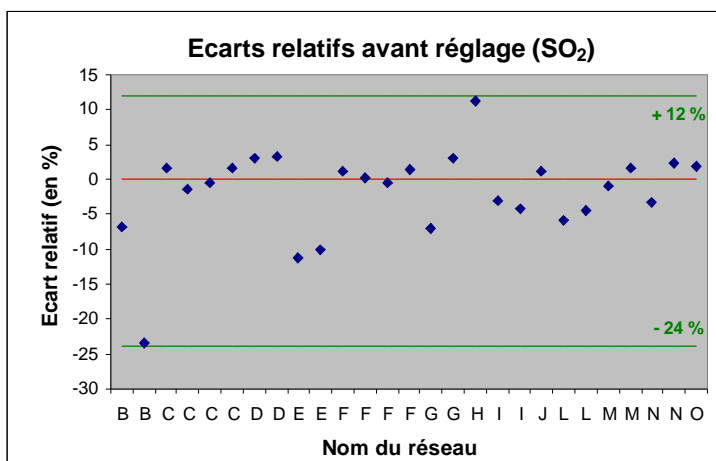
Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
B	96,6	90	-6,8	75	-22,4
		74	-23,4	80	-17,2
C	93,4	95	1,7	95	1,7
		92	-1,5	93	-0,4
		93	-0,4	93	-0,4
		95	1,7	94	0,6
D	98,0	101	3,1	102	4,1
		101,25	3,3	101,5	3,6

**Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 10 niveaux 3 de mars à novembre 2010**

Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
E	96,7	85,85	-11,2	85,4	-11,7
		87	-10,0	87	-10,0
F	91,0	92	1,1	95	4,4
		91,3	0,3	92,55	1,7
		90,5	-0,5	92	1,1
		92,2	1,3	93	2,2
G	94,2	87,5	-7,1	92,5	-1,8
		97	3,0	93,5	-0,7
H	90,4	100,5	11,2	94	4,0
I	96,0	93	-3,1	93	-3,1
		92	-4,2	95	-1,0
J	94,4	95,5	1,2	96,6	2,3
L	100,95	95	-5,9	102	1,0
		96,5	-4,4	99,5	-1,4
M	93,9	93,0	-1,0	93,0	-1,0
		95,5	1,7	92,5	-1,5
N	96,7	93,5	-3,3	94	-2,8
		99	2,4	95	-1,8
O	90,7	92,5	2,0	89,5	-1,3

**Tableau 2 (suite) :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 10 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



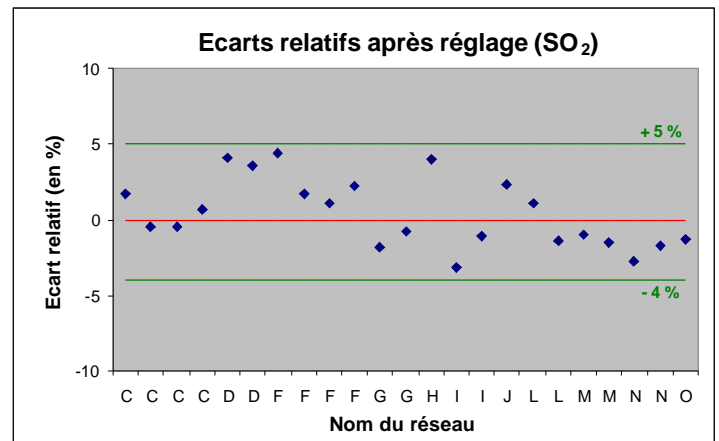
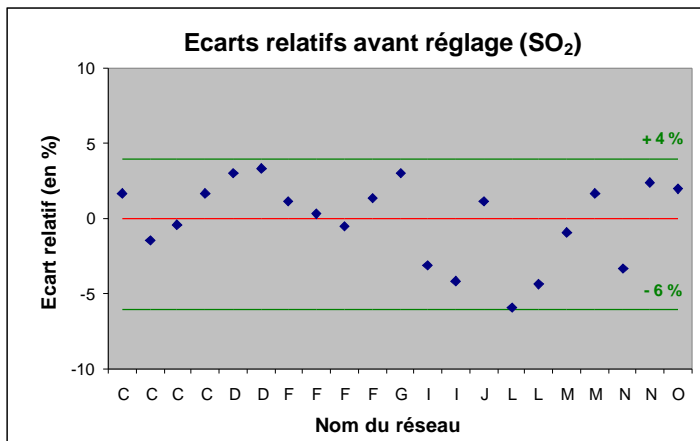
**Figures 1 et 2 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour certaines mesures avant et après réglage soient relativement élevés, à savoir :

- Ü Les 2 mesures du réseau B avant et après réglage,
- Ü Les 2 mesures du réseau E avant et après réglage,
- Ü La première mesure du réseau G avant réglage,
- Ü La mesure du réseau H avant réglage.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte ces mesures, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.



**Figures 3 et 4 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010, sans tenir compte de certaines mesures

### 2.5.1.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 3 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	-24% à +12%	-6% à +4%
Après réglage	-23% à +5%	-4% à +5%

**Tableau 3 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 2 mesures du réseau B avant et après réglage, les 2 mesures du réseau E avant et après réglage, la première mesure du réseau G avant réglage et la mesure du réseau H avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de  $\pm 6\%$  avant et  $\pm 5\%$  après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des autres résultats élargit de 25% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 20% après réglage.

#### 2.5.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent, sachant que les réseaux A et K n'ont pas rendu de résultats pour le composé SO<sub>2</sub>, car leurs étalons de transfert 2-3 présentaient des dysfonctionnements :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure C, D, F, G (2<sup>ème</sup> mesure), I, J, L, M, N et O et celles déterminées par le LNE sont de ±6%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (±7%).

Par contre, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure B, E, G (1<sup>ère</sup> mesure) et H et celles déterminées par le LNE sont plus élevés.

Le réseau B estime que les écarts importants observés sont dus à leur étalon de transfert 2-3 qui est une valise à perméation VE3M. Cet appareil qui est relativement ancien génère des mélanges gazeux dont la concentration est susceptible de varier de façon importante dans le temps, ce qui peut entraîner des biais non négligeables sur l'étalonnage de leurs analyseurs. Suite à la comparaison, le réseau B a décidé de changer la pompe de balayage ainsi que le tube à perméation qui présentait également des problèmes de stabilité.

Le réseau E indique que les écarts constatés pourraient provenir de leur étalon de transfert 2-3 qui est une valise VE3M relativement ancienne et présentant des instabilités : des dysfonctionnements ont déjà été observés par le passé sur cet appareil.

Le réseau G n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de l'écart.

Le réseau H a constaté un écart de 10% sur la concentration de son étalon de transfert 2-3 (valise VE3M) sans dysfonctionnement apparent du matériel, ce qui explique les écarts relatifs plus élevés.

- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure C, D, F, G, H, I, J, L, M, N et O et celles déterminées par le LNE sont de ±5%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (±7%).

Par contre, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure B et E et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (respectivement de -20% et -10%).

Le réseau B estime que les écarts importants observés sont dus à leur étalon de transfert 2-3 qui est une valise à perméation VE3M. Cet appareil qui est relativement ancien génère des mélanges gazeux dont la concentration est susceptible de varier de façon importante dans le temps, ce qui peut entraîner des biais non négligeables sur l'étalonnage de leurs analyseurs. Suite à la comparaison, le réseau B a décidé de changer la pompe de balayage ainsi que le tube à perméation qui présentait également des problèmes de stabilité.

Le réseau E indique que les écarts constatés pourraient provenir de leur étalon de transfert 2-3 qui est une valise VE3M relativement ancienne et présentant des instabilités : des dysfonctionnements ont déjà été observés par le passé sur cet appareil.

## 2.5.2. Comparaison NO/NO<sub>x</sub>

### 2.5.2.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
320208	09/04/10	201,8/201,8	1,9/2,0	A	29/04/10	205/205	202/199	42I (TEI) - 2004	26/05/10	202,1/202,2	2,2/2,2
					29/04/10	190,5/190,5	202/198	200E (API) - 2008			
					04/05/10	204,7/202,8	200/200,7	AC32M (ENV SA) - 2003			
726749	02/04/10	197,4/197,6	1,9/2,0	B	06/05/10	194±0,9/ 198,5±1,4	196,5±0,5/ 198±0,9	AC31M (ENV SA) - 2001	31/05/10	197,6/197,6	2,1/2,1
					10/05/10	189,5±1,4/ 194±1,9	200,5±0,5/201	AC31M (ENV SA) - 2001			
726721	31/03/10	198,8/198,8	1,9/2,0	C	18/05/10	202±24,9/ 201±23,9	200±24,7/ 199±23,6	APNA370 (Horiba) - 2009	03/06/10	198,8/198,8	2,0/2,0
					18/05/10	201±24,8/ 200±23,7	202±24,9/ 201±23,9	200E (API) - 2008			
					30/04/10	203±25,0/ 202±24,0	205±25,3/ 204±24,2	200E (API) - 2006			
					30/04/10	205±25,3/ 204±24,2	206±25,4/ 204±24,2	APNA370 (Horiba) - 2010			
726722	30/03/10	198,1/198,1	1,9/1,9	D	05/05/10	202,25±5,0/ 203,55±5,0	201,9±5,0/ 203,55±5,0	AC31M (ENV SA) - 1999	31/05/10	198,8/198,8	1,9/2,0
					05/05/10	202,3±5,0/ 203,6±5,0	200,9±5,0/ 204,55±5,0	200E (API) - 2007			
726721	03/06/10	198,8/198,8	2,0/2,0	E	24/06/10	199,25/199,25	198,75/199	42I (TEI) - 2009	27/07/10	197,7/197,9	2,0/2,1
					09/07/10	200/201	201/202	42I (TEI) - 2009			
43353	02/06/10	200,6/200,7	2,8/2,8	F	23/06/10	205/205	203/203,5	42I (TEI) - 2006	28/07/10	199,4/199,6	1,9/2,1
					01/07/10	202,5/203,5	208/209	42I (TEI) - 2005			
					05/07/10	211,5/212,5	211/211,5	AC31M (ENV SA) - 1992			
					06/07/10	201,5/207	205/206	AC31M (ENV SA) - 1997			

**Tableau 4 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

(\*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol.

(\*\*) La première valeur correspond à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO, la seconde à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO<sub>x</sub>.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
320208	26/05/10	202,1/202,2	2,2/2,2	G	06/07/10	201,5/203	205/205	42I (TEI) - 2008	28/07/10	200,6/200,9	1,9/2,0
					09/07/10	206,5/207,5	204/204,5	AC31M (ENV SA) - 2001			
235066	04/06/10	210,2/210,2	1,9/2,0	H	23/06/10	210/210	211/212	200E (API) - 2009	19/08/10	211,3/211,4	2,0/2,0
					07/07/10	208,5/208,5	211/211	AC32M (ENV SA) - 2003			
726722	31/05/10	198,8/198,8	1,9/2,0	I	17/06/10	204±25/ 204±26	200±25/ 200±25	AC32M (ENV SA) - 2005	29/07/10	197,8/197,8	1,9/1,9
					22/06/10	193±24/ 194±24	197±24/ 196±25	AC32M (ENV SA) - 2002			
					29/06/10	197±24/ 203±25	196±24/ 196±25	AC32M (ENV SA) - 2002			
					29/06/10	195±24/ 196±24	200±25/ 201±25	42I (TEI) - 2007			
726749	31/05/10	197,6/197,6	2,1/2,1	J	23/06/10	199/199	196,5/196,5	AC32M (ENV SA) - 2006	29/07/10	196,8/197,0	2,1/2,1
320208	21/09/10	200,4/200,8	2,0/2,0	K	10-11/10	190,5/187	192,5/188,5	AC31M (ENV SA)	24/11/10	200,5/200,9	2,1/2,1
					10-11/10	191,5	192/190	AC31M (ENV SA)			
235066	21/09/10	210,7/210,7	1,9/1,9	L	17/11/10	221,65/223,1	208,8/211,5	AC32M (ENV SA) - 2008	02/12/10	211,1/211,1	2,1/2,1
					04/11/10	211,5/213	211,5/211,5	42I (TEI) - 2008			
726749	20/09/10	197,3/197,3	1,9/2,0	M	03/11/10	194,5/187,5	200,5/200,5	AC31M (ENV) - 1998	09/11/10	198,2/198,2	2,0/2,1
					27/10/10	199,0/200,0	199,0/200,0	42I (TEI) - 2009			
					29/10/10	215,5/211,0	199,0/198,5	AC31M (ENV) - 1999			
320199	22/09/10	199,4/199,4	1,9/1,9	N	22/10/10	196,5±13,6/ 197,5±13,8	197,5±8,0/ 198,5±8,2	APNA370 (Horiba) - 2010	04/11/10	200,0/200,0	1,9/1,9
					22/10/10	197,5±13,7/ 200,0±14,0	199,0±8,1/ 198,5±8,2	AC31M (ENV) - 2005			
320135	23/09/10	202,7/202,7	2,3/2,3	O	08/10/10	199,5/200	205,9/206,5	APNA370 (Horiba) - 2009	08/11/10	203,1/203,1	1,9/2,1

**Tableau 4 (suite) :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

(\*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol.

(\*\*) La première valeur correspond à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO, la seconde à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO<sub>x</sub>.

### 2.5.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans les tableaux ci-après.

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	201,95	205	1,5	202	0,0
		190,5	-5,7	202	0,0
		204,7	1,4	200	-1,0
B	197,50	194	-1,8	196,5	-0,5
		189,5	-4,1	200,5	1,5
C	198,80	202	1,6	200	0,6
		201	1,1	202	1,6
		203	2,1	205	3,1
		205	3,1	206	3,6
D	198,45	202,25	1,9	201,9	1,7
		202,3	1,9	200,9	1,2
E	198,25	199,25	0,5	198,75	0,3
		200	0,9	201	1,4
F	200,00	205	2,5	203	1,5
		202,5	1,3	208	4,0
		211,5	5,8	211	5,5
		201,5	0,8	205	2,5
G	201,35	201,5	0,1	205	1,8
		206,5	2,6	204	1,3
H	210,75	210	-0,4	211	0,1
		208,5	-1,1	211	0,1
I	198,30	204	2,9	200	0,9
		193	-2,7	197	-0,7
		197	-0,7	196	-1,2
		195	-1,7	200	0,9
J	197,20	199	0,9	196,5	-0,4
K	200,45	190,5	-5,0	192,5	-4,0
		191,5	-4,5	192	-4,2
L	210,90	221,65	5,1	208,8	-1,0
		211,5	0,3	211,5	0,3
M	197,75	194,5	-1,6	200,5	1,4
		199,0	0,6	199,0	0,6
		215,5	9,0	199,0	0,6
N	199,70	196,5	-1,6	197,5	-1,1
		197,5	-1,1	199	-0,4
O	202,90	199,5	-1,7	205,9	1,5

**Tableau 5 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

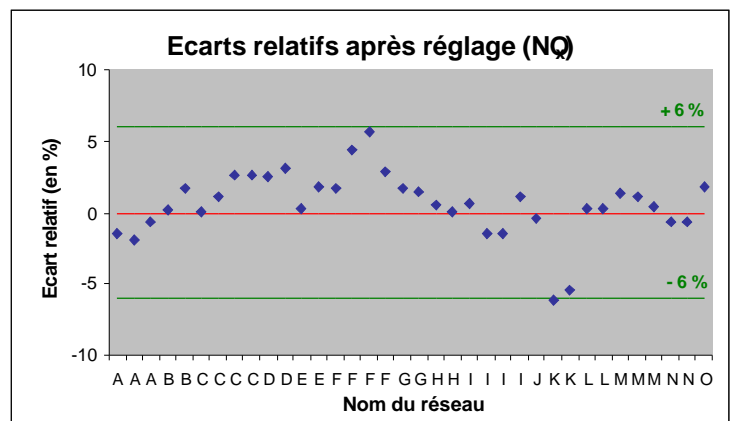
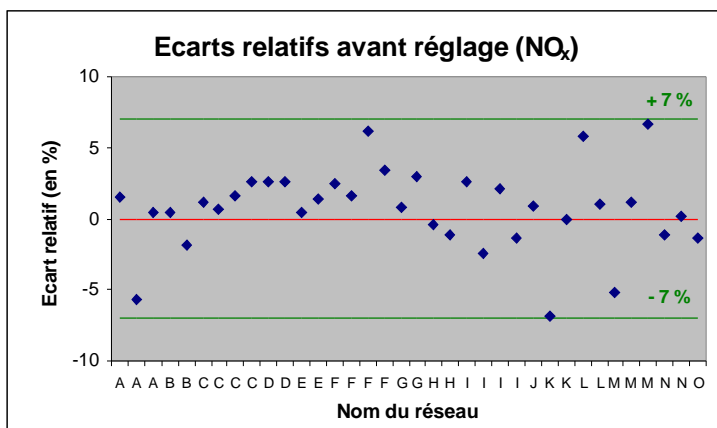
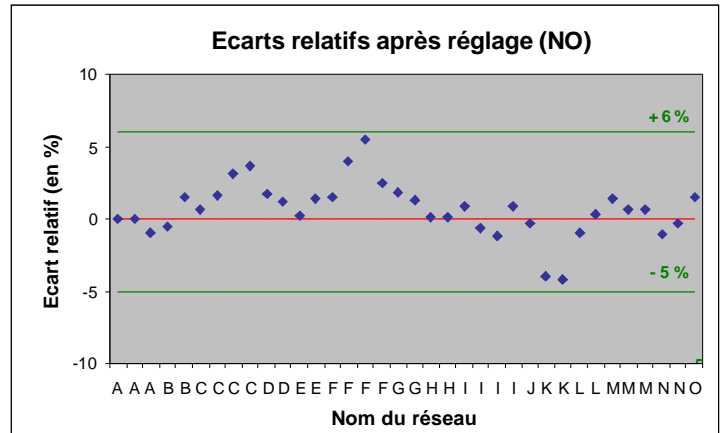
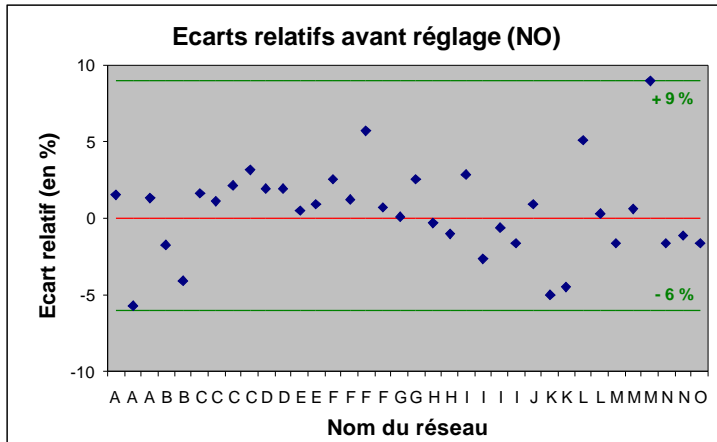
Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	202	205	1,5	199	-1,5
		190,5	-5,7	198	-2,0
		202,8	0,4	200,7	-0,6
B	197,6	198,5	0,5	198	0,2
		194	-1,8	201	1,7
C	198,8	201	1,1	199	0,1
		200	0,6	201	1,1
		202	1,6	204	2,6
		204	2,6	204	2,6
D	198,45	203,55	2,6	203,55	2,6
		203,6	2,6	204,55	3,1
E	198,35	199,25	0,5	199	0,3
		201	1,3	202	1,8
F	200,15	205	2,4	203,5	1,7
		203,5	1,7	209	4,4
		212,5	6,2	211,5	5,7
		207	3,4	206	2,9
G	201,55	203	0,7	205	1,7
		207,5	3,0	204,5	1,5
H	210,8	210	-0,4	212	0,6
		208,5	-1,1	211	0,1
I	198,8	204	2,6	200	0,6
		194	-2,4	196	-1,4
		203	2,1	196	-1,4
		196	-1,4	201	1,1
J	197,3	199	0,9	196,5	-0,4
K	200,85	187	-6,9	188,5	-6,1
		-	-	190	-5,4
L	210,9	223,1	5,8	211,5	0,3
		213	1,0	211,5	0,3
M	197,75	187,5	-5,2	200,5	1,4
		200,0	1,1	200,0	1,1
		211,0	6,7	198,5	0,4
N	199,7	197,5	-1,1	198,5	-0,6
		200	0,2	198,5	-0,6
O	202,9	200	-1,4	206,5	1,8

**Tableau 6 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

Suite du rapport page suivante





**Figures 5, 6, 7 et 8 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

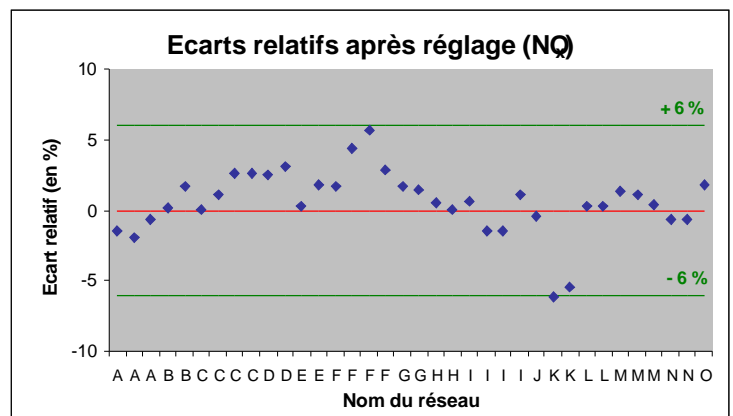
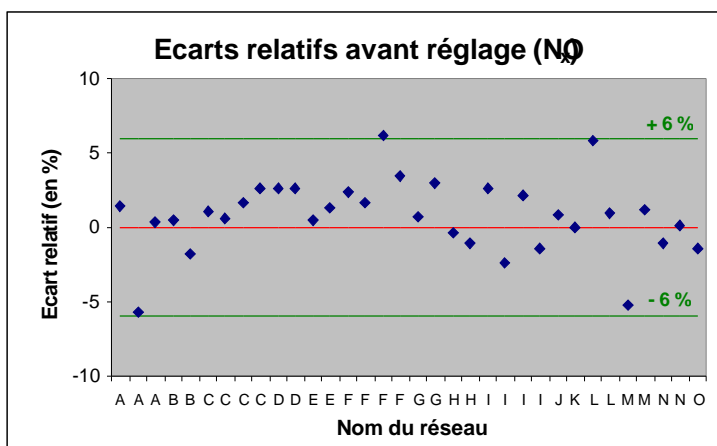
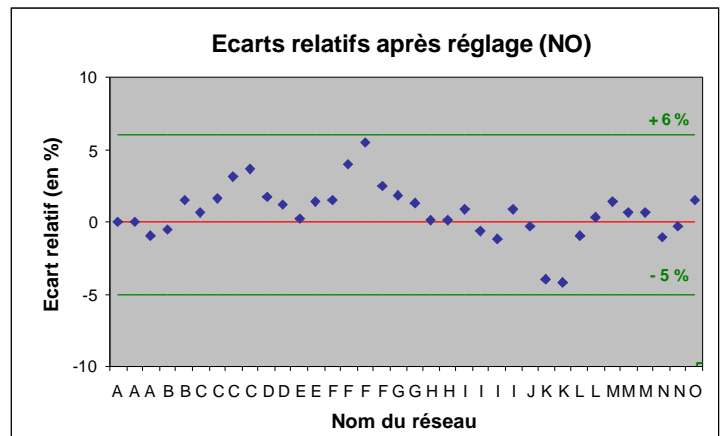
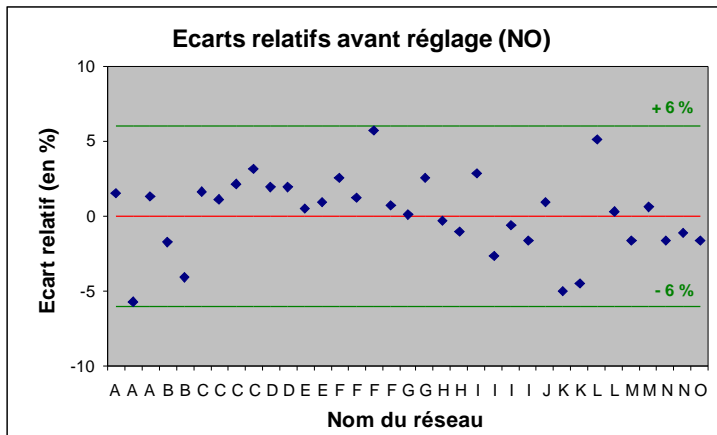
Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour certaines mesures avant réglage soient relativement élevés, à savoir :

- ü La 3<sup>ème</sup> mesure du réseau M pour NO et NO<sub>x</sub>,
- ü La 1<sup>ère</sup> mesure du réseau K pour NO<sub>x</sub>.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte ces mesures, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.

Suite du rapport page suivante



**Figures 9, 10, 11 et 12 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010, sans tenir compte de certaines mesures

### 2.5.2.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
	NO	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>x</sub>
Avant réglage	-6% à +9%	-7% à +7%	-6% à +6%	-6% à +6%
Après réglage	-5% à +6%	-6% à +6%	-5% à +6%	-6% à +6%

**Tableau 7 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 3<sup>ème</sup> mesure du réseau M pour NO et NO<sub>x</sub> et la 1<sup>ère</sup> mesure du réseau K pour NO<sub>x</sub> avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont  $\pm 6\%$  avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour NO et NO<sub>x</sub>.

La prise en compte des autres résultats élargit de 3% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs pour NO et de 1% pour NO<sub>x</sub> avant réglage.

#### 2.5.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K (la 1<sup>ère</sup> mesure pour NO et la 2<sup>ème</sup> mesure pour NO/NO<sub>x</sub>), L, M (les 2 premières mesures pour NO/NO<sub>x</sub>), N et O et celles déterminées par le LNE sont de  $\pm 6\%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6\%$ ).

Par contre, les écarts entre la 3<sup>ème</sup> mesure du réseau M en NO/NO<sub>x</sub> et celle déterminée par le LNE d'une part, et entre la concentration en NO<sub>x</sub> du réseau K (1<sup>ère</sup> mesure) et celle du LNE d'autre part, sont plus élevés.

Le réseau K a fait raccorder ses mélanges gazeux de référence de NO/NO<sub>x</sub> à 800 nmol/mol le 16/09/2010 par le niveau 2. L'analyseur a été ensuite étalonné le 29/09/2010 et la comparaison a été effectuée le 08/10/2010. Au regard des valeurs lues avant et après réglage des analyseurs, les concentrations de NO/NO<sub>x</sub> sont très proches, mais sont inférieures à celles du LNE. Les écarts pourraient donc s'expliquer par un problème lors du raccordement des mélanges gazeux de référence de NO/NO<sub>x</sub>.

Le réseau M indique que le dernier raccordement de l'analyseur datait du 29/07/2010, alors que la comparaison avait été effectuée le 29/10/2010. La dérive de 8% de la réponse de l'analyseur pendant ce laps de temps de 3 mois peut expliquer les écarts observés. Il est à noter que le réseau M intervient sur les analyseurs lorsque la dérive constatée est de  $\pm 10\%$  de la concentration de l'étalon de contrôle et que les raccordements sont réalisés obligatoirement tous les 3 mois avec une tolérance de  $\pm 15$  jours. Ces 2 critères étaient respectés lors de la comparaison.

- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les 15 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de  $\pm 6\%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6\%$ ).

### 2.5.3. Comparaison CO

#### 2.5.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 8 ci-après.

Suite du rapport page suivante

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
SMG5148	31/03/10	8,897	0,067	A	06/05/10	8,78	8,910	48C (TEI) - 2004	26/05/10	8,898	0,067
SGG3178	30/03/10	9,196	0,069	B	07/05/10	9,71±0,0289	9,07	CO12M (ENV SA) - 2006	27/05/10	9,196	0,069
					12/05/10	9,065±0,00482	9,19 ± 0,0192	48i (TEI) - 2009			
622267	26/03/10	9,341	0,070	C	17/05/10	9,3±1,4	9,3±1,4	CO11M (ENV SA) - 1998	03/06/10	9,344	0,070
					17/05/10	9,3±1,4	9,3±1,4	CO11M (ENV SA) - 2005			
					30/04/10	9,3±1,4	9,3±1,4	300E (API) - 2010			
313443	25/03/10	9,161	0,070	D	20/05/10	9,29	9,21	APMA370 (Horiba) - 2008	31/05/10	9,137	0,068
SGG2694	02/06/10	9,200	0,069	E	25/06/10	8,975	9,040	48i (TEI) - 2006	22/07/10	9,134	0,069
					09/07/10	9,1	9,1	48i (TEI) - 2009			
622267	03/06/10	9,344	0,070	F	01/07/10	9,195	9,475	APMA370 (Horiba) - 2009	22/07/10	9,294	0,069
					06/07/10	9,44	9,36	APMA370 (Horiba) - 2009			
SMG5148	26/05/10	8,898	0,067	G	12/07/10	8,610	8,850	APMA370 (Horiba) - 2010	27/07/10	8,860	0,066
313443	31/05/10	9,137	0,068	H	23/06/10	9,500	9,200	CO11M (ENV SA) - 1998	19/08/10	9,110	0,068
SGG3178	27/05/10	9,196	0,069	I	17/06/10	9,3±1,3	9,0±1,3	CO11M (ENV SA) - 1995	23/07/10	9,153	0,069
6399	07/06/10	9,111	0,068	J	23/06/10	9,600	9,600	CO12M (ENV SA) - 2009	26/07/10	9,093	0,068
313443	21/09/10	9,107	0,068	K	10-11/10	10,04	9,13	CO12M (ENV SA)	22/11/10	9,108	0,069
					10-11/10	9,31	9,18	CO11M (ENV SA)			
SGG 3178	21/09/10	9,144	0,068	L	03/11/10	9,035	9,015	APMA370 (Horiba) - 2009	01/12/10	9,162	0,069
SMG 5148	20/09/10	8,851	0,066	M	03/11/10	9,00	9,00	CO11M (ENV SA) - 1998	09/11/10	8,856	0,067
622267	23/09/10	9,304	0,070	N	26/10/10	9,20±0,80	9,40±0,60	APMA370 (Horiba) - 2010	04/11/10	9,316	0,070
					19/10/10	9,05±0,80	9,40±0,60	APMA370 (Horiba) - 2009			
6399	24/09/10	9,079	0,070	O	07/10/10	9,15	9,00	CO2000G (SERES - 2006)	08/11/10	9,106	0,069

**Tableau 8 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

(\*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en µmol/mol.

**2.5.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus**

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

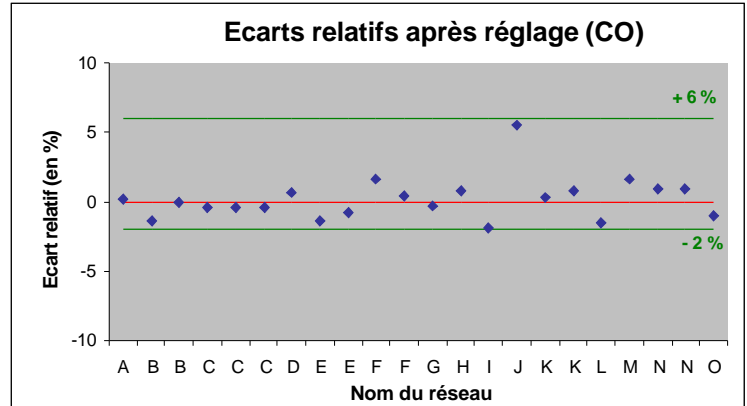
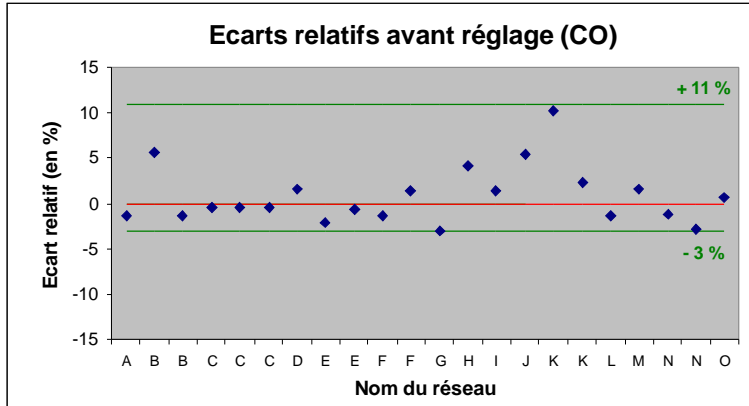
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	8,8975	8,78	-1,3	8,91	0,1
B	9,196	9,71	5,6	9,07	-1,4
		9,065	-1,4	9,19	-0,1
C	9,3425	9,3	-0,5	9,3	-0,5
		9,3	-0,5	9,3	-0,5
		9,3	-0,5	9,3	-0,5
D	9,149	9,29	1,5	9,21	0,7
E	9,167	8,975	-2,1	9,04	-1,4
		9,1	-0,7	9,1	-0,7
F	9,319	9,195	-1,3	9,475	1,7
		9,44	1,3	9,36	0,4
G	8,879	8,61	-3,0	8,85	-0,3
H	9,1235	9,5	4,1	9,2	0,8
I	9,1745	9,3	1,4	9	-1,9
J	9,102	9,6	5,5	9,6	5,5
K	9,1075	10,04	10,2	9,13	0,2
		9,31	2,2	9,18	0,8
L	9,153	9,035	-1,3	9,015	-1,5
M	8,8535	9,00	1,7	9,00	1,7
N	9,31	9,2	-1,2	9,4	1,0
		9,05	-2,8	9,4	1,0
O	9,0925	9,15	0,6	9	-1,0

**Tableau 9 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

Suite du rapport page suivante



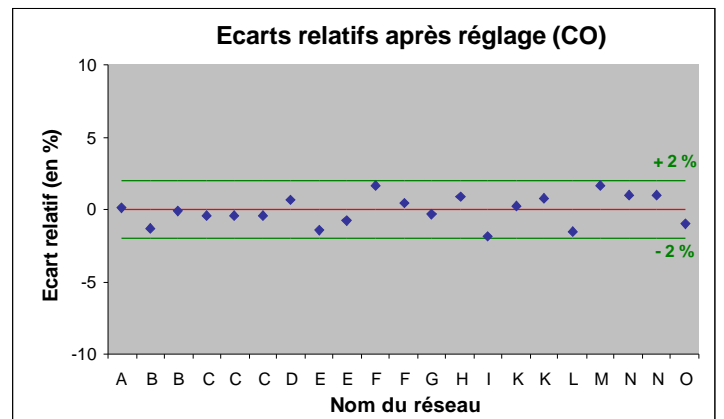
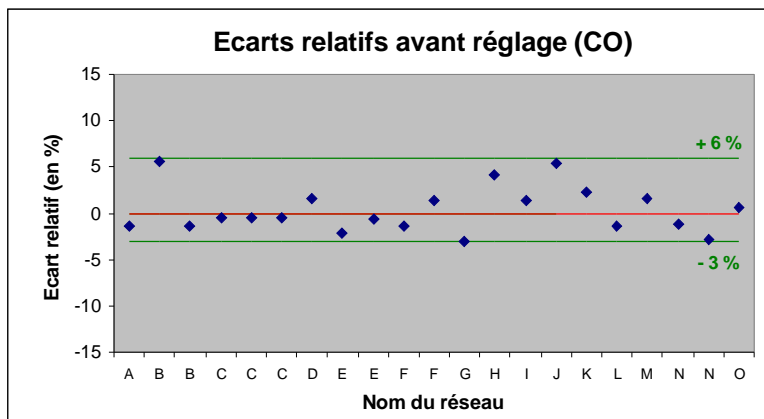
**Figures 13 et 14 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour certaines mesures soient relativement élevés, à savoir :

- ü la première mesure du réseau K avant réglage,
- ü la mesure du réseau J après réglage.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte ces mesures, pour déterminer son influence sur la dispersion.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.



**Figures 15 et 16 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010, sans tenir compte de certaines mesures

### 2.5.3.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 10 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	-3% à +11%	-3% à +6%
Après réglage	-2% à +6%	-2% à +2%

**Tableau 10 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la première mesure du réseau K avant réglage et celle du réseau J après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre -3% et +6% avant réglage et sont de  $\pm 2\%$  après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte du premier résultat du réseau K avant réglage et de celui du réseau J après réglage élargit de 5 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

#### 2.5.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K (2<sup>ème</sup> mesure), L, M, N et O et celles déterminées par le LNE sont compris entre -3% et +6%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6\%$ ).

Par contre, l'écart entre la concentration en CO déterminée par le réseau de mesure K et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour la première mesure (+10%). Comme pour le NO/NO<sub>x</sub>, le réseau K estime que les écarts observés sont probablement dus à un problème lors du raccordement par le niveau 2 du mélange gazeux de référence de CO qui a ensuite été utilisé pour étalonner l'analyseur.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I, K, L, M, N et O et celles déterminées par le LNE sont de  $\pm 2\%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 4\%$ ).

Par contre, l'écart entre la concentration en CO déterminée par le réseau de mesure J et celle déterminée par le LNE est plus élevé (+6%).

Le réseau J n'a pas trouvé d'explications pour l'écart relatif observé. En effet, l'étalon de transfert 2-3 (mélange gazeux en bouteille) ayant servi pour le réglage de l'analyseur avait été raccordé le 17/06/10 par le niveau 2 : la concentration mesurée lors du raccordement était de  $8,4 \pm 0,29 \mu\text{mol/mol}$ . Lors de l'intercomparaison, une valeur de  $8,5 \mu\text{mol/mol}$  avait été trouvée, ce qui ne nécessitait donc pas de correction du coefficient d'étalonnage. Les deux étalonnages précédents de l'appareil ont donné des concentrations de  $9,48 \mu\text{mol/mol}$  et  $9,56 \mu\text{mol/mol}$  pour une concentration du mélange gazeux en bouteille de  $9,4 \mu\text{mol/mol}$ . De même, au vu des faibles écarts observés, le coefficient de l'analyseur n'avait pas été modifié. Ces différents éléments montrent que les différents contrôles réalisés sur l'analyseur sont corrects, même si effectivement, il y a une légère tendance à la surestimation.

## 2.5.4. Comparaison NO<sub>2</sub>

### 2.5.4.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 11 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
721893	01/06/10	196,8	1,6	A	10/08/10	201,50	194,25	42C (TEI) - 2004	02/09/10	195,7	1,7
					10/08/10	183	192,1	200E (API) - 2007			
					11/08/10	192,30	194,45	AC32M (ENV SA) - 2003			
487213	30/03/10	203,4	2,1	B	06/05/10	206	201	AC31M (ENV SA) - 2001	02/06/10	202,2	1,8
					06/05/10	216,35±0,0011	211,85±0,00024	AC31M (ENV SA) - 2002			
721890	26/03/10	197,6	1,7	C	30/04/10	191±13,9	191±13,9	200E (API) - 2006	01/06/10	195,5	1,7
					30/04/10	196±14,1	196±14,1	APNA370 (Horiba) - 2010			
					18/05/10	195±14,0	196±14,1	APNA370 (Horiba) - 2009			
					18/05/10	190±13,9	190±13,9	200E (API) - 2008			
496656	25/03/10	201,0	1,6	D	05/05/10	202,25	203,95	AC31M (ENV SA) - 1999	03/06/10	199,2	2,7
					05/05/10	203,25	203,35	200E (API) - 2007			
487213	02/06/10	202,2	1,8	E	24/06/10	202,50	203,50	42I (TEI) - 2009	04/08/10	200,9	1,5
					09/07/10	204,5	204,5	42I (TEI) - 2009			
721882	02/06/10	199,3	2,2	F	23/06/10	202,00	201,50	42I (TEI) - 2006	05/08/10	198,2	2,1
					01/07/10	205	212	42I (TEI) - 2005			
					05/07/10	209,00	210,50	AC31M (ENV SA) - 1992			
					06/07/10	202,5	203,5	AC31M (ENV SA) - 1997			
496554	02/06/10	199,3	1,9	G	09/07/10	198	195,5	AC31M (ENV SA) - 2001	05/08/10	198,5	1,5
					20/07/10	193,5	197	AC32M (ENV SA) - 2003			

**Tableau 11 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

(\*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol.



N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
721890	01/06/10	195,5	1,7	H	23/06/10	186	194	200E (API) – 2009	02/09/10	187,9	2,1
					07/07/10	190	190,5	AC32M (ENV SA) - 2003			
496656	03/06/10	199,2	2,7	I	17/06/10	201±31	198±30	AC32M (ENV SA) - 2005	30/07/10	198,4	1,6
					22/06/10	191±29	193±29	AC32M (ENV SA) – 2002			
					29/06/10	197±30	192±29	AC31M (ENV SA) – 2002			
					29/06/10	192±30	198±30	42I (TEI) – 2007			
721893	01/06/10	196,8	1,6	J	23/06/10	194,50	196,50	AC32M (ENV SA) - 2006	29/07/10	194,3	1,6
496554	28/09/10	197,9	2,1	K	10-11/10	179,50	181,00	AC31M (ENV SA)	24/11/10	197,9	1,9
					10-11/10	176,5	177	200E (API)			
721882	29/09/10	201,3	1,6	L	17/11/10	205,3	194,1	AC32M (ENV SA) - 2008	02/12/10	199,9	2,0
					04/11/10	199,5	198,4	42I (TEI) – 2008			
721893	30/09/10	192,6	3,3	M	03/11/10	179,0	189,0	AC31M (ENV SA) - 1998	19/11/10	192,9	1,8
					27/10/10	191,0	191,0	42I (TEI) – 2009			
					29/10/10	198,5	188,0	AC31M (ENV SA) - 1999			
721890	30/09/10	187,3	1,7	N	22/10/10	185,5± 18,5	184,0± 16,0	AC31M (ENV SA) – 2005	24/11/10	186,4	1,8
					22/10/10	178,5± 17,8	181± 15,6	APNA370 (Horiba) – 2010			
496656	01/10/10	199,2	1,8	O	08/10/10	193,90	193,60	APNA370 (Horiba) – 2009	18/11/10	199,0	1,9

**Tableau 11 (suite) :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010  
(\* ) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol.

#### 2.5.4.2. Traitement des résultats bruts obtenus

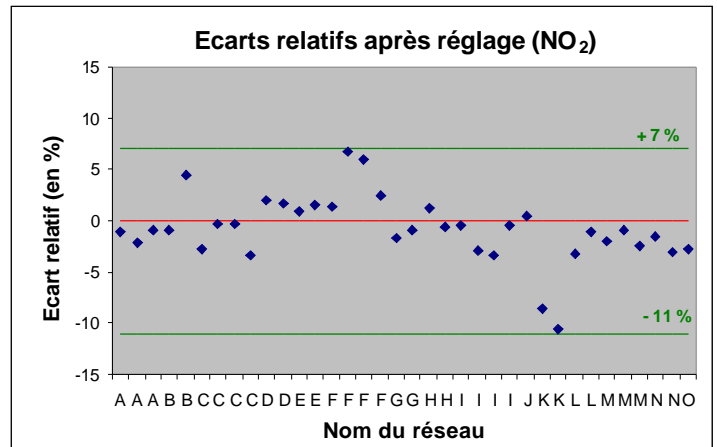
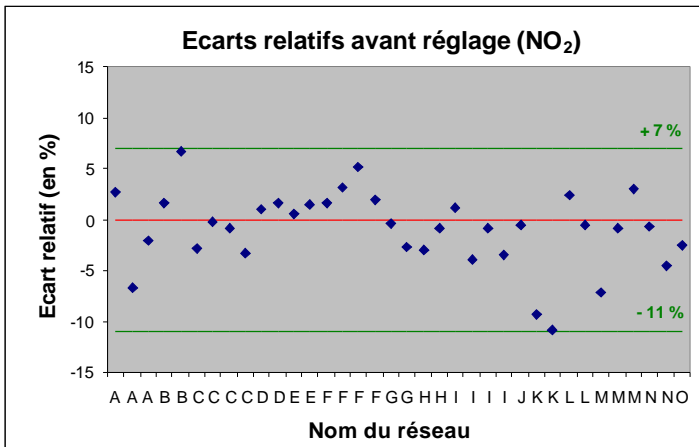
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (µmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	196,25	201,5	2,7	194,25	-1,0
		183	-6,8	192,1	-2,1
		192,3	-2,0	194,45	-0,9
B	202,8	206	1,6	201	-0,9
		216,35	6,7	211,85	4,5
C	196,55	191	-2,8	191	-2,8
		196	-0,3	196	-0,3
		195	-0,8	196	-0,3
		190	-3,3	190	-3,3
D	200,1	202,25	1,1	203,95	1,9
		203,25	1,6	203,35	1,6
E	201,55	202,5	0,5	203,5	1,0
		204,5	1,5	204,5	1,5
F	198,75	202	1,6	201,5	1,4
		205	3,1	212	6,7
		209	5,2	210,5	5,9
		202,5	1,9	203,5	2,4
G	198,9	198	-0,5	195,5	-1,7
		193,5	-2,7	197	-1,0
H	191,7	186	-3,0	194	1,2
		190	-0,9	190,5	-0,6
I	198,8	201	1,1	198	-0,4
		191	-3,9	193	-2,9
		197	-0,9	192	-3,4
		192	-3,4	198	-0,4
J	195,55	194,5	-0,5	196,5	0,5
K	197,9	179,5	-9,3	181	-8,5
		176,5	-10,8	177	-10,6
L	200,6	205,3	2,3	194,1	-3,2
		199,5	-0,5	198,4	-1,1
M	192,75	179,0	-7,1	189,0	-1,9
		191,0	-0,9	191,0	-0,9
		198,5	3,0	188,0	-2,5
N	186,85	185,5	-0,7	184	-1,5
		178,5	-4,5	181	-3,1
O	199,1	193,9	-2,6	193,6	-2,8

**Tableau 12 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

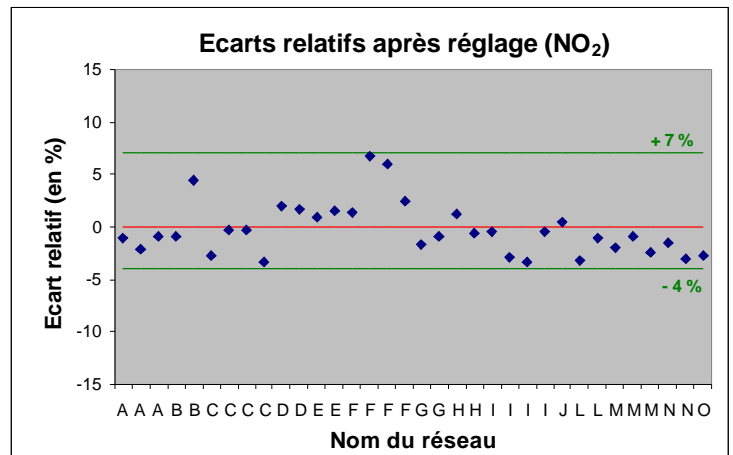
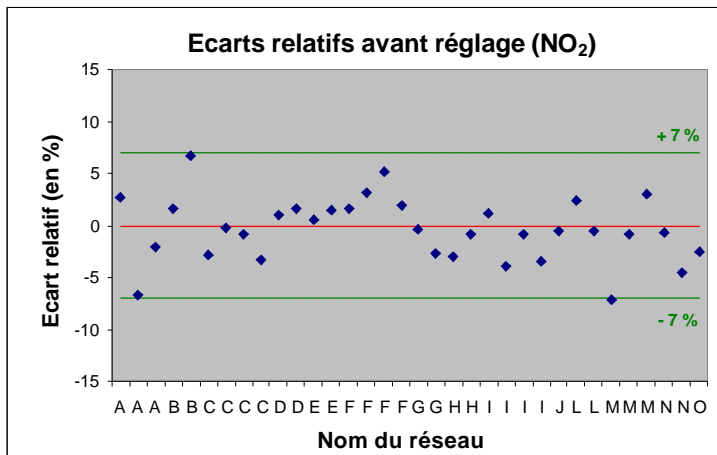


**Figures 17 et 18 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour les mesures du réseau K avant et après réglage soient relativement élevés.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte ces mesures, pour déterminer son influence sur la dispersion.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.



**Figures 19 et 20 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010 sans tenir compte de certaines mesures

### 2.5.4.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 13 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]		
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	-11% à +7%	-7% à +7%
Après réglage	-11% à +7%	-4% à +7%

**Tableau 13 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 15 niveaux 3 de mars à novembre 2010

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les mesures du réseau K avant et après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont de  $\pm 7\%$  avant réglage et sont compris entre -4% et +7% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des résultats du réseau K avant et après réglage élargit de 4% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 7% après réglage.

#### 2.5.4.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, L, M, N et O et celles déterminées par le LNE sont de  $\pm 7\%$ .  
Par contre, les écarts entre les concentrations en NO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure K et celles déterminée par le LNE sont plus élevés (- 9% et - 11%).
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, L, M, N et O et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 4 % et + 7 %.  
Par contre, les écarts entre les concentrations en NO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure K et celles déterminée par le LNE sont plus élevés (- 9% et - 11%).

Le réseau K ne réalise pas de titration en phase gazeuse (TPG) sur les analyseurs de NO/NO<sub>x</sub>, par manque de temps et de moyens : pour cette raison, le molybdène des fours de conversion est remplacé suivant les recommandations des constructeurs. Deux analyseurs ont été choisis pour cette comparaison, à savoir un analyseur AC31M (Environnement SA) de 10 ans et un analyseur 200E (API) de moins d'un an. Les concentrations lues avant et après le réglage des analyseurs sont quasiment identiques, mais inférieures à la concentration moyenne du LNE. Même, si la valeur du rendement du four de conversion de l'AC31M peut être mise en doute de part son âge, celle de l'analyseur API ne devrait pas être remise en cause, puisqu'il est neuf. Comme pour le CO et les NO/NO<sub>x</sub>, le réseau K estime que les écarts observés sont probablement dus à un problème lors du raccordement par le niveau 2 des mélanges gazeux de référence utilisés ensuite pour étalonner les analyseurs.

### **3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O<sub>3</sub>**

#### **3.1. BUT**

Comme pour les composés SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> et CO, le but est de faire circuler, dans les niveaux 3, un générateur d'ozone portable délivrant un mélange gazeux à une concentration voisine de 100 nmol/mol pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

#### **3.2. MATERIEL UTILISE**

Le générateur d'ozone portable utilisé est un générateur modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO.

Les résultats obtenus lors de l'étude menée en 2005 montrent que ce générateur est linéaire et reproductible dans le temps pour des concentrations supérieures à 50 nmol/mol.

Par conséquent, au vu des résultats obtenus, il a été décidé d'utiliser ce générateur pour vérifier le bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage.

#### **3.3. MODE OPERATOIRE**

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- Ø Au LNE : Détermination de la concentration en ozone délivrée par le générateur réglé à une consigne de 90 nmol/mol, à un débit de 2,5 l/min et une durée de génération de 1h30 (Etalonnage aller),
- Ø Au niveau 3 : Détermination de la concentration en ozone générée, selon la procédure suivante :
  - Vérification de la couleur du silicagel et de l'étanchéité de la cartouche avant étalonnage (si nécessaire, utiliser le silicagel supplémentaire),
  - Branchement de l'appareil sur secteur et non sur batterie,
  - Utilisation d'un débit d'air de 2,5 l/min,
  - Utilisation du mode automatique dans lequel il conviendra de rentrer le débit et la consigne de 90 nmol/mol,
  - Relevé de la valeur indiquée par l'analyseur après un temps de stabilisation suffisant d'au minimum 1h30.
- Ø Au LNE : Détermination de la concentration en ozone générée (étalonnage retour).

La circulation de ce générateur SYCOS KT O3M a été planifiée pour l'ensemble de l'année 2009 avec les niveaux 3 concernés, à savoir MADININAIR, AIR PL, AIRPARIF, AIR COM, AIRFOBEP, ATMO NPDC et ATMO Auvergne.

Pour préserver l'anonymat de chacun des laboratoires, un code confidentiel leur a été attribué.

### 3.4. RESULTATS BRUTS OBTENUS

Les résultats obtenus lors de cette campagne d'intercomparaison sont reportés dans le tableau ci-après.

Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage AASQA				Etalonnage LNE (retour)		
Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Identification	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)
18/02/2010	85,6	2,1	Réseau 1 (*)	1 <sup>er</sup> site	03/03/2010	83,0 ± 3,0	31/03/2010	87,2	2,1
31/03/2010	87,2	2,1	Réseau 2	1 <sup>er</sup> site	30/04/2010	81,3 ± 11,7	10/05/2010	87,6	2,1
				2 <sup>ème</sup> site	03/05/2010	87,9 ± 11,8			
				3 <sup>ème</sup> site	03/05/2010	82,4 ± 12,6			
10/05/2010	87,6	2,1	Réseau 3	1 <sup>er</sup> site	18/05/2010	84,0 ± 4,8	08/06/2010	87,1	2,1
				2 <sup>ème</sup> site	25/05/2010	81,0 ± 4,7			
				3 <sup>ème</sup> site	01/06/2010	80,0 ± 3,9			
08/06/2010	87,1	2,1	Réseau 4	1 <sup>er</sup> site	25/06/2010	79,5	05/08/2010	86,0	2,1
				2 <sup>ème</sup> site	25/06/2010	82,0			
				3 <sup>ème</sup> site	30/06/2010	80,5			
05/08/2010	86,0	2,1	Réseau 5	1 <sup>er</sup> site	11/08/2010	81,0	06/09/2010	86,3	2,0
				2 <sup>ème</sup> site	13/08/2010	83,0			
06/09/2010	86,3	2,0	Réseau 6	1 <sup>er</sup> site	14/09/2010	87,0	09/11/2010	83,2	2,0
				2 <sup>ème</sup> site	15/09/2010	86,5			
				3 <sup>ème</sup> site	15/09/2010	83,5			
				4 <sup>ème</sup> site	16/09/2010	85,9			
				5 <sup>ème</sup> site	16/09/2010	86,9			
				6 <sup>ème</sup> site	21/09/2010	85,6			
				7 <sup>ème</sup> site	22/09/2010	83,7			
				8 <sup>ème</sup> site	23/09/2010	86,0			
				9 <sup>ème</sup> site	29/09/2010	82,8			
10 <sup>ème</sup> site	30/09/2010	82,0							
09/11/2010	83,2	2,0	Réseau 7	1 <sup>er</sup> site	02/12/2010	80,2 ± 2,4	20/12/2010	82,2	2,0

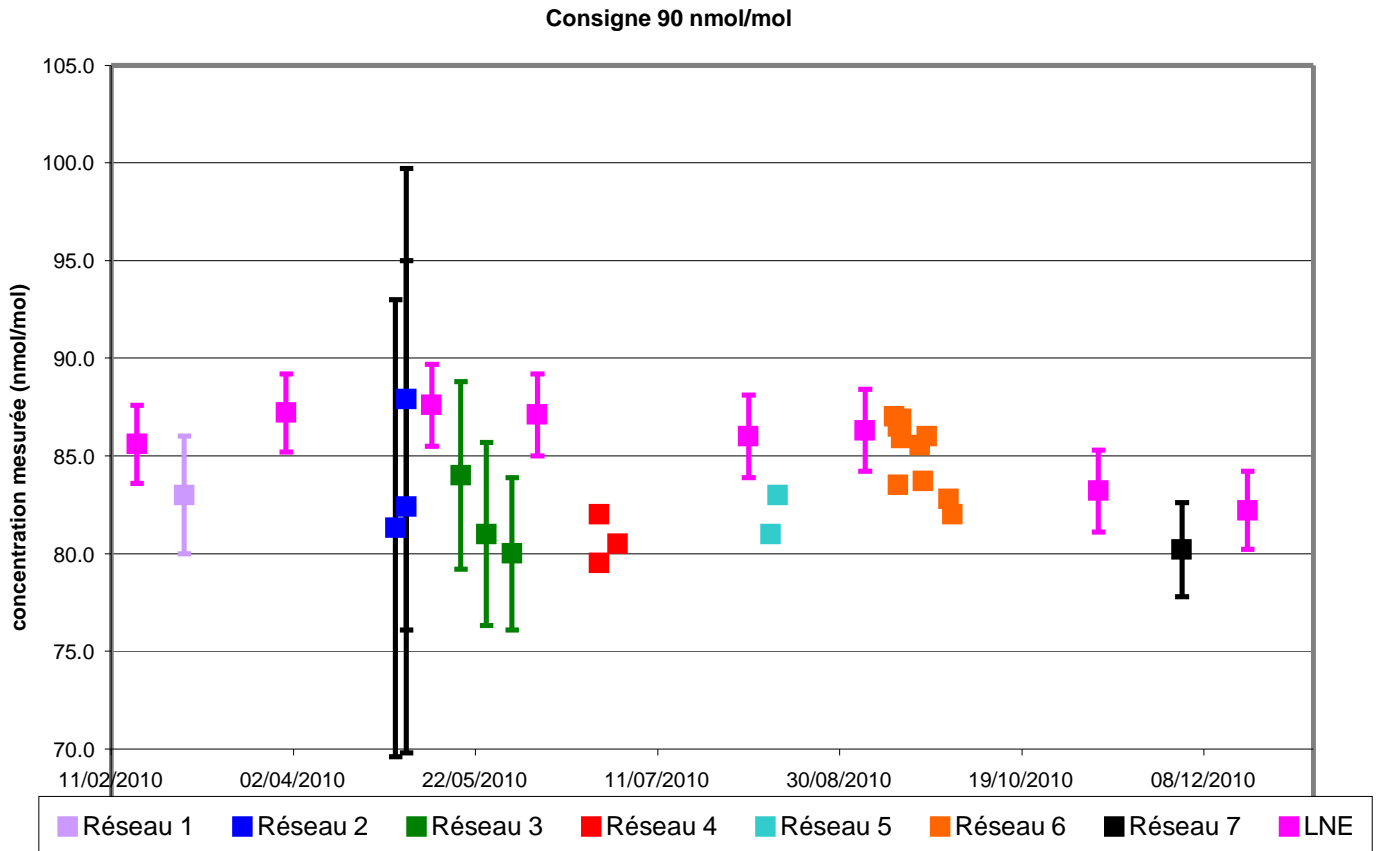
**Tableau 14 :** Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2010

\* Le réseau 1 a constaté à réception du générateur SYCOS KT O3M que son débit de génération était paramétré à 2,7 l/min au lieu de 2,5 l/min. Le débit a donc été réglé à 2,5 l/min avant étalonnage.

### 3.5. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

#### 3.5.1. Exploitation graphique des résultats obtenus

Les résultats ont été reportés sur le graphique ci-après.



**Figure 21 :** Représentation graphique des concentrations d'ozone obtenues par les AASQA lors de la comparaison organisée par le LNE de février à décembre 2010

### 3.5.2. Exploitation des résultats obtenus

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés de la façon suivante :

- ∅ Calcul de la moyenne des concentrations aller et retour du LNE,
- ∅ Calcul de l'écart relatif entre les concentrations données par les niveaux 3 et les concentrations moyennes du LNE, soit :

$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

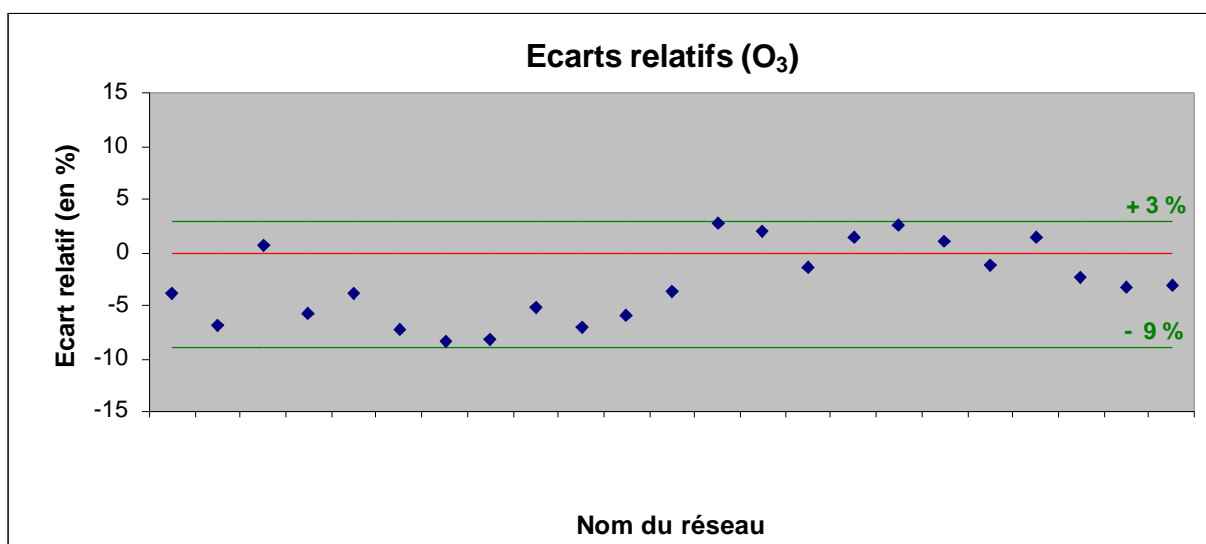
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

**Suite du rapport page suivante**

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 1	86,4	83,0	-3,9
Réseau 2	87,4	81,3	-7,0
		87,9	0,6
		82,4	-5,7
Réseau 3	87,35	84,0	-3,8
		81,0	-7,3
		80,0	-8,4
Réseau 4	86,55	79,5	-8,1
		82,0	-5,3
		80,5	-7,0
Réseau 5	86,15	81,0	-6,0
		83,0	-3,7
Réseau 6	84,75	87,0	2,1
		86,5	2,7
		83,5	-1,5
		85,9	1,4
		86,9	2,5
		85,6	0,9
		83,7	-1,2
		86,0	1,5
		82,8	-2,3
		82,0	-3,2
Réseau 7	82,7	80,2	-3,0

**Tableau 15 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2010

Les écarts relatifs sont représentés sur la figure ci-après.



**Figure 22 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2010



### **3.6. CONCLUSION**

Les résultats obtenus en 2010 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O<sub>3</sub> déterminées par les 7 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre +3% et -9%.

La plage dans laquelle se situent les écarts est plus faible que celle obtenue en 2009 ; par contre, l'écart maximum constaté est légèrement supérieur (écarts 2009 de  $\pm 7\%$ ).

De plus, les résultats d'étalonnage montrent que durant la comparaison, les écarts de concentration sont globalement négatifs : ceci pourrait s'expliquer par des mesures effectuées pour des temps de génération inférieurs à celui spécifié dans le protocole (soit 1h30).

Pour pouvoir argumenter ce point, il sera demandé aux participants de spécifier le temps de génération lors de la prochaine comparaison en 2011.

#### 4. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010

### ETUDE N° 1/3 : CONTROLE QUALITE DE LA CHAINE D'ETALONNAGE

**Responsable de l'étude : LNE**

#### **Objectif**

L'objectif de cette étude est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue dans les AASQA pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

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

#### **Contexte et travaux antérieurs**

##### 1. Composés Dioxyde de soufre, Oxydes d'azote et Monoxyde de carbone

Depuis 2002, le LNE fait circuler des mélanges gazeux en bouteille de SO<sub>2</sub>, de NO et de CO de concentration inconnue dans les AASQA. Le mode opératoire est le suivant :

- Détermination de la concentration du mélange gazeux en bouteille par le LNE (étalonnage aller).
- Détermination de la concentration du mélange gazeux en bouteille par l'AASQA.
- Détermination de la concentration du mélange gazeux en bouteille par le LNE (étalonnage retour).

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

Depuis 2005, le LNE organise, chaque année, 3 campagnes d'intercomparaison comprenant chacune 6 AASQA pour les polluants NO, CO et SO<sub>2</sub>.

Cette procédure permet de couvrir l'ensemble des AASQA sur 2 ans.

##### 2. Composé Ozone

Depuis 2007, le LNE fait circuler un générateur d'ozone portable dans les AASQA. Le mode opératoire est le suivant :

- Détermination de la concentration du mélange gazeux délivré par le générateur d'ozone par le LNE (étalonnage aller).
- Détermination de la concentration du mélange gazeux délivré par le générateur d'ozone par l'AASQA.
- Détermination de la concentration du mélange gazeux délivré par le générateur d'ozone par le LNE (étalonnage retour).

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

En 2009, 7 AASQA ont participé à cette campagne d'intercomparaison.

### Travaux proposés pour 2010

En 2010, le LNE propose de poursuivre les campagnes d'intercomparaison pour les polluants NO, CO et SO<sub>2</sub>, à savoir 3 campagnes comprenant chacune 6 AASQA, selon un planning défini permettant de couvrir l'ensemble des AASQA sur 2 ans. Le polluant NO<sub>2</sub> étant réglementé dans la directive 2008/50/CE, le LNE propose d'inclure ce composé dans les campagnes d'intercomparaison dès 2010.

Concernant l'ozone, le LNE propose de poursuivre les campagnes d'intercomparaison en faisant circuler ses 2 générateurs d'ozone portables dans 14 AASQA.

Le LNE étudiera la possibilité de planifier ces intercomparaisons pour l'ozone sur 2-3 ans.

### **Renseignements synthétiques**

Titre de l'étude	<b>Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage</b>
Personne responsable de l'étude	Tatiana Macé
Travaux	Pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	Ensemble des AASQA
Heures d'ingénieur	LNE : 160
Heures de technicien	LNE : 550
Document de sortie attendu	Rapport d'étude
Lien avec le tableau de suivi CPT	-
Lien avec un groupe de travail LCSQA	-
Matériel acquis pour l'étude	Caisses de transport Mano-détendeur Bouteilles de gaz Générateur d'ozone