



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Contrôle Qualité de la chaîne nationale d'étalonnage

NOVEMBRE 2011
Convention : 2200460202

*Jérôme Couette, Thomas Venault,
Julien Grenouillet, Fabien Mary,
Carine Fallot, Christophe Sutour,
Tatiana Macé*



LNE
Le progrès, une passion à partager



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'École 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 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_x, en CO et en SO₂ :

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue (NO/NO_x de l'ordre de 200 nmol/mol, CO de l'ordre de 9 µmol/mol et SO₂ 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 NO₂ 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 2011, 3 campagnes d'intercomparaison ont été réalisées :

- ✓ Avec les réseaux de mesure ATMO RA, AIRPARIF, AIR PL, AIRFOBEP et AIRLOR de mars à mai 2011,
- ✓ Avec les réseaux de mesure ATMO NPDC, Qualitair Corse, ATMO Picardie et AIR LR de mai à juillet 2011,
- ✓ Avec les réseaux de mesure LIG'AIR, ORA (La Réunion), ATMO PC, ORA (Guyane) et MADININAIR de septembre à décembre 2011.

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 2011, lorsque les concentrations aberrantes sont éliminées, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 restent dans ces intervalles qui sont les suivants :

- ✓ ± 7 % avant et après réglage pour une concentration en SO₂ voisine de 100 nmol/mol ;
- ✓ ± 6 % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO_x et en NO₂ voisines de 200 nmol/mol ;
- ✓ ± 6 % avant réglage et ± 4 % après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9 µmol/mol.

Les résultats montrent que :

- ✓ Globalement la chaîne nationale d'étalonnage mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de SO₂, de NO/NO_x et de CO aux étalons de référence fonctionne correctement.
- ✓ 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.

Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en O₃ :

Comme pour les composés SO₂, NO/NO_x, CO et NO₂, 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 13 niveaux 3 en 2011, à savoir : ATMO Picardie, Atmos'air Bourgogne, AIRAQ, AIR NORMAND, ATMO PC, AIR LORRAINE, AIR LR, ORA – La Réunion, ATMO FC, ATMO RA, ATMO CA, QUALITAIR Corse et ORA - Guyane.

Les résultats obtenus en 2011 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 13 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de $\pm 8\%$, excepté pour un réseau qui a obtenu des écarts relatifs beaucoup plus élevés (de l'ordre de - 16 %).

Les écarts importants obtenus par le laboratoire 14 s'expliquent par une variation du titre de l'étalon de transfert 2-3 lors de son raccordement : en effet, après raccordement sur l'analyseur de référence en conservant les mêmes réglages, il avait été constaté une augmentation du titre de l'étalon de transfert 2-3 d'environ 6 %, ce qui n'était pas le cas de leur deuxième étalon de transfert 2-3 dont le titre avait diminué d'environ 1%. L'augmentation du titre pourrait s'expliquer par une chute du débit de dilution ou par une diminution de l'efficacité de la cartouche d'air zéro. Le laboratoire 14 a donc entrepris des investigations pour rechercher les raisons de la variation du titre de l'étalon de transfert ou d'éventuels problèmes pouvant survenir lors des raccordements.

Les écarts relatifs observés entre les valeurs des AASQA et du LNE sont aléatoirement répartis de part et d'autre de zéro.

En 2010, pour expliquer les écarts négatifs, il avait été émis l'hypothèse que les mesures étaient relevées par les réseaux pour des temps de génération inférieurs à celui spécifié dans le protocole (soit 1h30) : les résultats obtenus en 2011 montrent que cette hypothèse ne peut pas être retenue, car la quasi-totalité des réseaux de mesure a attendu au moins 1h30 pour relever les concentrations d'ozone.

SOMMAIRE

1. OBJECTIF GENERAL.....	1
2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO.....	1
2.1. But	1
2.2. Mode opératoire	1
2.3. Critères de traitement des données	2
2.4. Planification des essais	2
2.5. Résultats de l'ensemble des campagnes	2
2.5.1. Comparaison SO ₂	2
2.5.2. Comparaison NO/NO _x	7
2.5.3. Comparaison CO	14
2.5.4. Comparaison NO ₂	17
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃.....	23
3.1. But	23
3.2. Matériel utilisé	23
3.3. Mode opératoire	23
3.4. Résultats bruts obtenus	24
3.5. Exploitation des résultats obtenus	25
3.6. Conclusion	33
4. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011	34

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 2011 est fourni en annexe 1.

2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO_x, NO₂, SO₂ 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_x de l'ordre de 200 nmol/mol, de SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol, de NO₂ 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 :

- ✓ ± 7 % avant et après réglage pour une concentration en SO_2 voisine de 100 nmol/mol ;
- ✓ ± 6 % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO_x et en NO_2 voisines de 200 nmol/mol ;
- ✓ ± 6 % avant réglage et ± 4 % après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9 $\mu\text{mol}/\text{mol}$.

2.4. PLANIFICATION DES ESSAIS

3 campagnes ont été réalisées cette année :

- Avec les réseaux de mesure ATMO RA, AIRPARIF, AIR PL, AIRFOBEP et AIR LORRAINE de mars à mai 2011,
- Avec les réseaux de mesure ATMO NPDC, Qualitair Corse, ATMO Picardie et AIR LR de mai à juillet 2011,
- Avec les réseaux de mesure LIG'AIR, ORA (La Réunion), ATMO PC, ORA (Guyane) et MADININAIR de septembre à décembre 2011.

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_2

2.5.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 1 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) (*)
487368	22/03/11	87,7	1,3	A	08/04/11	88	88,5	AF21M (Env, SA) – 1994	20/05/11	87,7	1,3
					14/04/11	86,5	88	AF21M (Env, SA) – 2001			
596345	22/03/11	91,5	1,3	B	19/04/11	94,4±10,9	94,7±4,9	100E (API) – 2008	24/05/11	92,4	1,3
					10/05/11	94,3±10,9	93,6±4,9	100E (API) – 2008			
1738	25/03/11	120,3	1,4	C	20/04/11	119±6,3	121±4,4	AF21M (Env, SA) – 1999	10/05/11	122,2	1,5
320050	01/04/11	94,1	1,4	D	21/04/11	93,0±9,0	95,0±4,0	AF21M (Env. SA) – 1998	03/05/11	94,7	1,3
235053	04/04/11	98,4	1,3	E	02/05/11	100±12	100±9,9	AF21M (Env. SA) – 1998	27/05/11	97,7	1,5
					10/05/11	104±13	99±9,8	AF21M (Env. SA) – 1997			
320050	03/05/11	94,7	1,3	F	15/06/11	97,0	95,0	100E (API) – 2008	01/07/11	94,0	1,4
					15/06/11	94	95	100E (API) – 2009			
487368	20/05/11	87,7	1,3	G	14/06/11	87,7	87,4	43i (TEI) – 2007	27/07/11	87,2	1,4
					08/06/11	87,6	87,35	43i (TEI) – 2011			
1738	10/05/11	122,2	1,5	H	09/06/11	109,5	123	AF22M (Env. SA) – 2004	12/07/11	121,7	1,5
					16/06/11	121,5	123,5	2000G (SERES) – 2002			
235053	27/05/11	97,7	1,5	I	13/07/11	103	101,5	AF22M (Env. SA) – 2010	29/07/11	97,3	2,1
1743	16/09/11	118,5	1,9	J	16/11/11	123,8±2,0	123,4±2,0	43i (TEI) – 2007	14/12/11	118,5	1,6
					17/11/11	126,5±2,9	123,5±3	2000G (SERES) – 2002			
721873	15/09/11	103,2	1,3	K	14/11/11	104±0,57	106±0,57	100E (API) – 2011	02/02/12	102,5	1,8
					23/11/11	109±1,56	107±0,42	100E (API) – 2011			
1738	15/09/11	121,1	1,4	L	28/10/11	99	105,5	2000G (SERES) – 2003	30/11/11	122,1	1,5
					07/11/11	96	102	2000G (SERES) – 2002			
721874	13/09/11	98,6	1,6	M	04/10/11	100,6	101,5	43i (TEI) – 2009	03/11/11	100,1	1,3
					19/10/11	103	101,5	AF21M (Env. SA) – 1995			

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

(*) 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 :

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

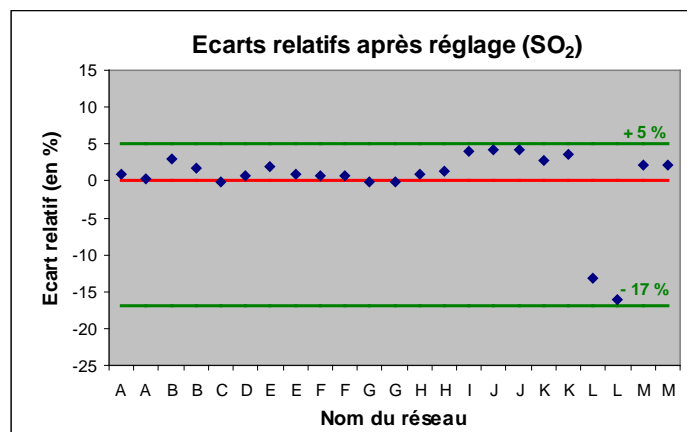
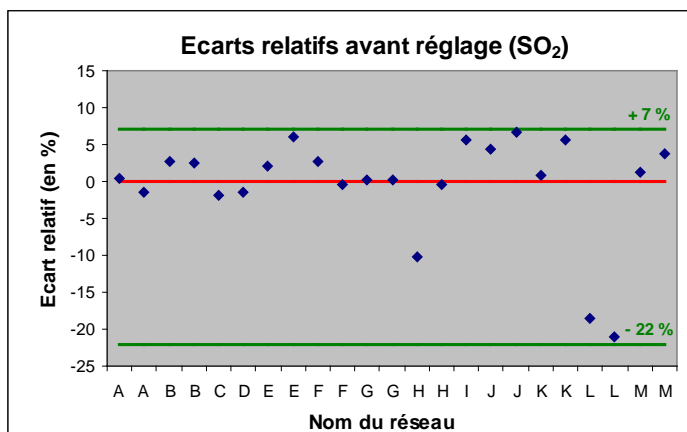
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

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 (%)
A	87,7	88	0,3	88,5	0,9
		86,5	-1,4	88	0,3
B	91,95	94,4	2,7	94,7	3,0
		94,3	2,6	93,6	1,8
C	121,25	119	-1,9	121	-0,2
D	94,4	93	-1,5	95	0,6
E	98,05	100	2,0	100	2,0
		104	6,1	99	1,0
F	94,35	97	2,8	95	0,7
		94	-0,4	95	0,7
G	87,45	87,7	0,3	87,4	-0,1
		87,6	0,2	87,35	-0,1
H	121,95	109,5	-10,2	123	0,9
		121,5	-0,4	123,5	1,3
I	97,5	103	5,6	101,5	4,1
J	118,5	123,8	4,5	123,4	4,1
		126,5	6,8	123,5	4,2
K	102,85	104	1,1	106	3,1
		109	6,0	107	4,0
L	121,6	99	-18,6	105,5	-13,2
		96	-21,1	102	-16,1
M	99,35	100,6	1,3	101,5	2,2
		103	3,7	101,5	2,2

Tableau 2 :

Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

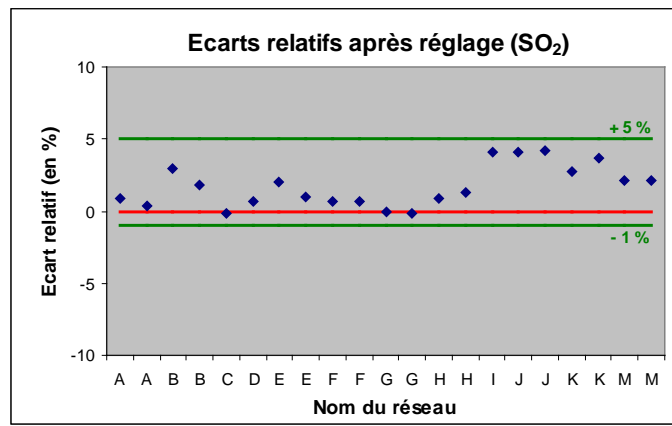
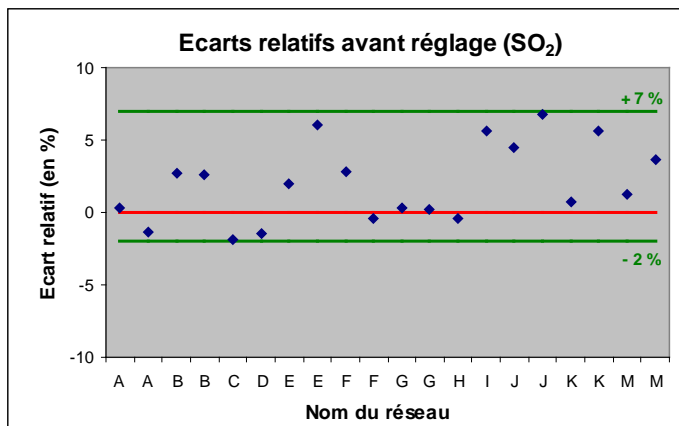


Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour la 1^{ère} mesure du réseau H avant réglage et les 2 mesures du réseau L avant et après réglage soient plus élevés.

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 des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011, sans tenir compte de la 1^{ère} valeur du réseau H avant réglage et des 2 valeurs du réseau L avant et après réglage

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	-22% à +7%	-2% à +7%
Après réglage	-17% à +5%	-1% à +5%

Tableau 3 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 1^{ère} mesure du réseau H avant réglage et les 2 mesures du réseau L avant et après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre -2% et +7% avant réglage et entre -1% et +5% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte du premier résultat du réseau H et des 2 mesures du réseau L élargit de 20 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage ; la prise en compte des 2 mesures du réseau L élargit de 16 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

2.5.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent, sachant que le réseau N n'a pas rendu de résultats pour le composé SO₂ :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H (2^{ème} mesure), I, J, K et M celles déterminées par le LNE sont compris entre -2% et +7%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ($\pm 7\%$).

Par contre, l'écart entre la première concentration en SO₂ déterminée par le réseau de mesure H et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-11%).

Il s'avère qu'au cours du réglage précédent (soit trois mois avant), une correction au niveau de l'analyseur de -9,7 % (identifiée par l'écart entre l'ancien et le nouveau coefficient d'étalonnage) se soit produite sans raison apparente, puisque l'écart entre la valeur de l'étalon de transfert 2-3 et la valeur lue par l'analyseur n'était que de 1,1 % entraînant aussi une chute de la valeur de la consigne de l'étalon de contrôle. Ceci a conduit à un décalage systématique des mesures de SO₂ au cours de ces trois mois jusqu'au moment du réglage de l'analyseur lors de l'exercice avec les mélanges gazeux du LNE d'où l'écart de -9 % constaté.

De même, les écarts entre les 2 concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure L et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (-19 à -21 %).

Le réseau L s'était fixé un écart maximum toléré de $\pm 5\%$ pour le contrôle du bon fonctionnement de l'analyseur entre 2 étalonnages. Cependant, les résultats ont rapidement montré que certains analyseurs ne le respectaient pas : le seuil a donc été réajusté à $\pm 15\%$, ce qui est important et peut expliquer les écarts de justesse observés. Le réseau L ne possède actuellement que des analyseurs de gaz de la marque SERES avec des temps de réponse relativement longs et

présentant des problèmes de sensibilité et de dérive : toutefois, le renouvellement de ces analyseurs par des appareils certifiés conformes à la méthode de référence et approuvés par le LCSQA est en cours. Par ailleurs, pour déterminer la concentration des mélanges gazeux du LNE, le réseau L a relevé les valeurs seulement 15 min environ après l'injection, ce qui est trop court pour obtenir la stabilité des valeurs.

- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K et M et celles déterminées par le LNE sont compris entre -1% et +5%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ($\pm 7\%$). Par contre, les écarts entre les 2 concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure L et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (-13 à -16 %). Les explications aux écarts obtenus sont identiques à celles explicitées ci-dessus.

2.5.2. Comparaison NO/NO_x

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) (*) (**)
235066	22/03/11	210,4/210,4	2,0/2,0	A	08/04/11	215,5/215,5	216/216	42I (TEI) - 2005	19/05/11	210,9/210,9	2,0/2,0
					13/04/11	216/215	216/216,5	42I (TEI) - 2006			
					26/04/11	215,5/216	215,5/215	200E (API) - 2008			
320135	24/03/11	202,2/202,2	1,9/1,9	B	19/04/11	215,6 \pm 35,4/ 214,5 \pm 33,5	203,1 \pm 12,3/ 203,1 \pm 12,3	AC32M (ENV SA) - 2010	20/05/11	202,1/202,6	2,0/2,0
					20/04/11	206,2 \pm 15,4/ 205,6 \pm 15	205,7 \pm 10,4/ 205,9 \pm 10,4	200E (API) - 2008			
					21/04/11	198 \pm 28/ 195 \pm 29	202 \pm 13/ 201 \pm 13	AC31M (ENV SA) - 2006			
320208	25/03/11	199,7/200,2	1,9/2,1	C	20/04/11	196,5 \pm 9,2/ 192 \pm 15	200,5 \pm 5,8/ 201,5 \pm 6	AC31M (ENV SA) - 1997	10/05/11	201,6/201,6	1,9/2,0
1734	28/03/11	201,9/202,0	1,9/1,9	D	21/04/11	197 \pm 14/ 197 \pm 14	204 \pm 7,9/ 203 \pm 8,2	AC31M (ENV SA) - 2002	02/05/11	200,4/200,4	2,0/2,1
320199	28/03/11	199,2/199,3	1,9/1,9	E	20/05/11	197 \pm 20/ 198 \pm 20	196 \pm 16/ 197 \pm 16	AC32M (ENV SA) - 2001	25/05/11	198,8/199,1	1,9/2,1
					27/04/11	195 \pm 19/ 196 \pm 23	197 \pm 16/ 198 \pm 16	AC32M (ENV SA) - 2001			

Tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

(*) 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_x.

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) (*) (**)
1734	02/05/11	200,4/200,4	2,0/2,1	F	15/06/11	200/200	198/198	AC32M (ENV SA) - 2008	28/06/11	199,1/199,2	1,9/1,9
					16/06/11	198,5/198,5	198/199	200E (API) - 2010			
235066	19/05/11	210,9/210,9	2,0/2,0	G	08/06/11	207,5/209	209/210	42I (TEI) - 2007	21/07/11	210,0/210,1	2,1/2,1
					14/06/11	207,5/208,5	207/208	42I (TEI) - 2007			
320135	20/05/11	202,1/202,6	2,0/2,0	H	09/06/11	189,65/189,7	202,1/201,45	200E (API) - 2009	11/07/11	202,9/202,9	2,1/2,1
					09/06/11	197,8/198,05	202,25/202,9	200E (API) - 2006			
320199	25/05/11	198,8/199,1	1,9/2,1	I	13/07/11	193,5/190,5	203,5/203,5	AC31M (ENV SA) - 2000	22/07/11	198,3/198,4	1,9/2,0
					18/07/11	197,0/195,5	203,0/203,5	200E (API) - 2006			
235066	13/09/11	208,3/208,3	2,5/2,5	J	16/11/11	212,2±3,3/ 211,6±3,2	213,1±3,2/ 212,6±3,1	42I (TEI) - 2007	14/12/11	208,8/208,8	2,2/2,2
					16/11/11	210,3±2,6/ 211,1±2,5	212,5±2,6/ 214,2±2,5	42I (TEI) - 2011			
320135	13/09/11	199,7/199,9	2,4/2,5	K	14/11/11	201,4±0,57/ 200,8±0,14	201,5±0,14/ 201,9±0,42	200E (API) - 2011	31/01/12	200,2/200,2	2,1/2,1
					23/11/11	196,6±0,57/ 198,3±0,28	201,1±0,57/ 201,8±0,42	AC31M (ENV SA) - 2003			
D43353	15/09/11	196,5/196,5	2,0/2,1	L	04/11/11	212/212	201/207	2000G (SERES) - 2003	30/11/12	196,1/196,2	2,0/2,3
					08/11/11	209/210	199,5/200	2000G (SERES) - 2005			
1734	13/09/11	195,0/195,0	2,0/2,0	M	04/10/11	194,85/195,25	195,3/196,5	AC32M (ENV SA) - 2009	09/11/11	193,8/193,9	2,1/2,1
					13/10/11	194,24/193,95	199,75/198,5	AC32M (ENV SA) - 2008			
320199	15/09/11	196,5/196,6	2,0/2,1	N	17/10/11	195,5±28,3/ 196±22	193,6±28,1 194±22	APNA 370 (HORIBA) - 2011	09/11/11	197,3/197,5	2,2/2,2
					18/10/11	194,7±27,8/ 193,6±21,9	198,6±28,4/ 199,4±22,5	AC32M (ENV SA) - 2002			

Tableau 4 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

- (*) 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_x.

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.

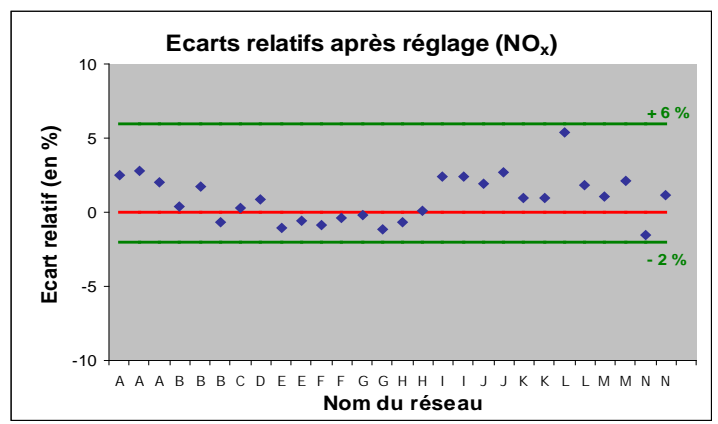
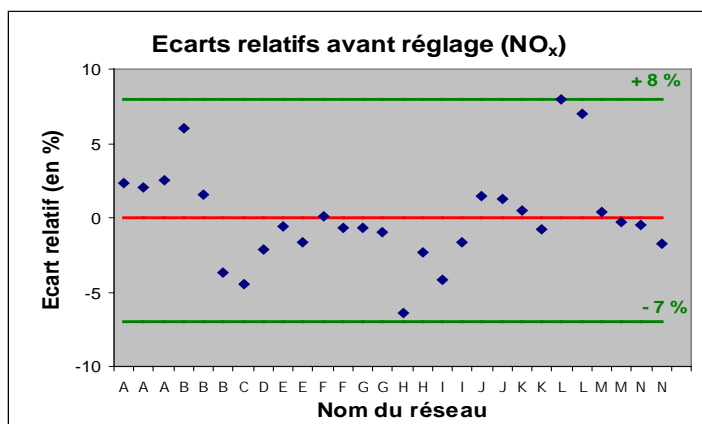
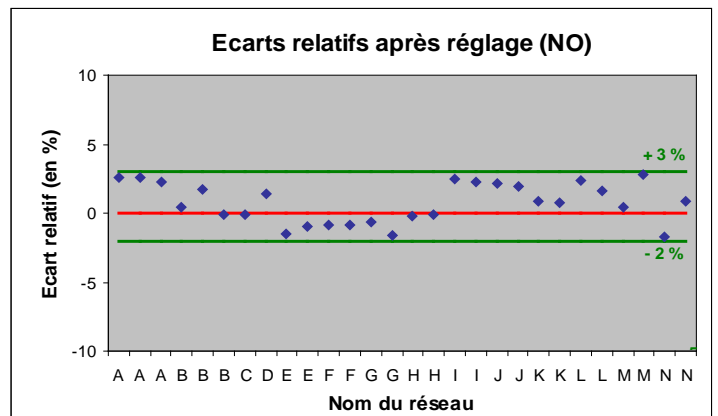
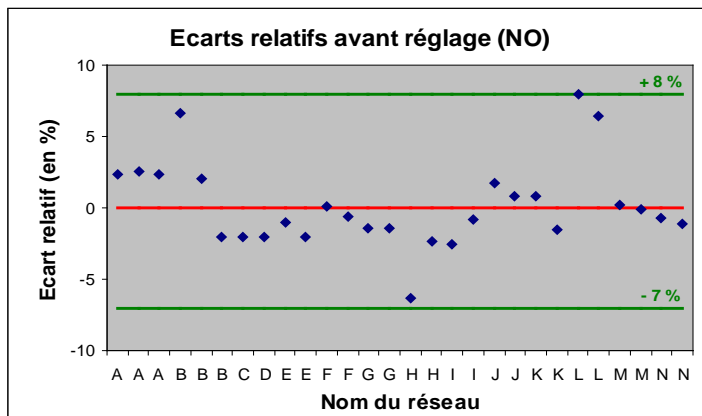
Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	210,65	215,5	2,3	216	2,5
		216	2,5	216	2,5
		215,5	2,3	215,5	2,3
B	202,15	215,6	6,7	203,1	0,5
		206,2	2,0	205,7	1,8
		198	-2,1	202	-0,1
C	200,65	196,5	-2,1	200,5	-0,1
D	201,15	197	-2,1	204	1,4
E	199,00	197	-1,0	196	-1,5
		195	-2,0	197	-1,0
F	199,75	200	0,1	198	-0,9
		198,5	-0,6	198	-0,9
G	210,45	207,5	-1,4	209	-0,7
		207,5	-1,4	207	-1,6
H	202,50	189,65	-6,3	202,1	-0,2
		197,8	-2,3	202,25	-0,1
I	198,55	193,5	-2,5	203,5	2,5
		197	-0,8	203	2,2
J	208,55	212,2	1,8	213,1	2,2
		210,3	0,8	212,5	1,9
K	199,95	201,4	0,7	201,5	0,8
		196,6	-1,7	201,1	0,6
L	196,30	212	8,0	201	2,4
		209	6,5	199,5	1,6
M	194,40	194,85	0,2	195,3	0,5
		194,24	-0,1	199,75	2,8
N	196,90	195,5	-0,7	193,6	-1,7
		194,7	-1,1	198,6	0,9

Tableau 5 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

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	210,65	215,5	2,3	216	2,5
		215	2,1	216,5	2,8
		216	2,5	215	2,1
B	202,40	214,5	6,0	203,1	0,3
		205,6	1,6	205,9	1,7
		195	-3,7	201	-0,7
C	200,90	192	-4,4	201,5	0,3
D	201,20	197	-2,1	203	0,9
E	199,20	198	-0,6	197	-1,1
		196	-1,6	198	-0,6
F	199,8	200	0,1	198	-0,9
		198,5	-0,7	199	-0,4
G	210,5	209	-0,7	210	-0,2
		208,5	-1,0	208	-1,2
H	202,75	189,7	-6,4	201,45	-0,6
		198,05	-2,3	202,9	0,1
I	198,75	190,5	-4,2	203,5	2,4
		195,5	-1,6	203,5	2,4
J	208,55	211,6	1,5	212,6	1,9
		211,1	1,2	214,2	2,7
K	200,05	200,8	0,4	201,9	0,9
		198,3	-0,9	201,8	0,9
L	196,35	212	8,0	207	5,4
		210	7,0	200	1,9
M	194,45	195,25	0,4	196,5	1,1
		193,95	-0,3	198,5	2,1
N	197,05	196	-0,5	194	-1,5
		193,6	-1,8	199,4	1,2

Tableau 6 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



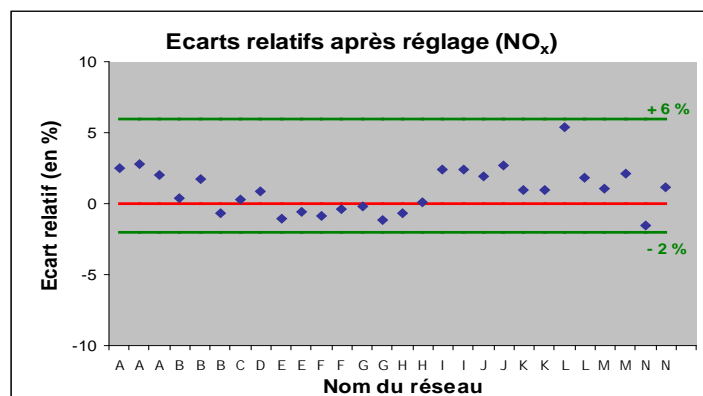
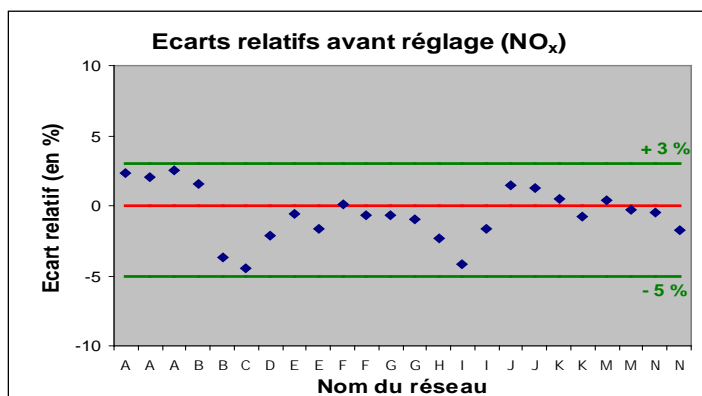
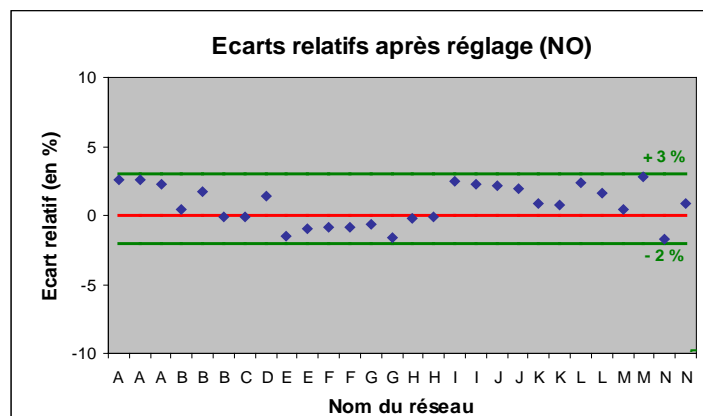
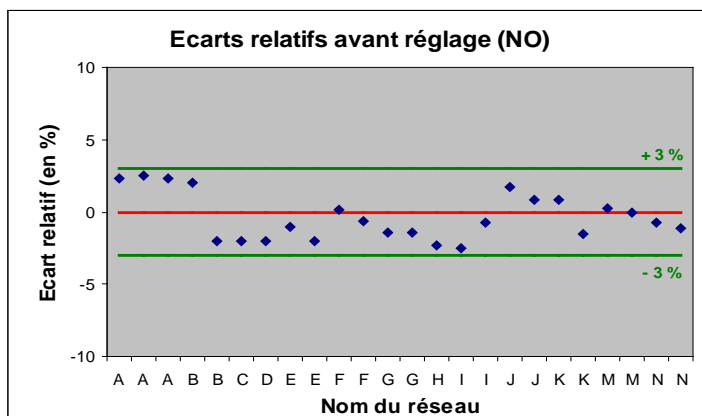
Figures 5, 6, 7 et 8 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour les 1^{ères} mesures des réseaux B et H et les 2 mesures du réseau L pour NO et NO_x soient plus élevés 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.

suite du rapport page suivante



Figures 9, 10, 11 et 12 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011, sans tenir compte des 1^{ères} valeurs des réseaux B et H et des 2 valeurs du réseau L avant réglage

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 _x	NO	NO _x
Avant réglage	-7% à +8%	-7% à +8%	-3% à +3%	-5% à +3%
Après réglage	-2% à +3%	-2% à +6%	-2% à +3%	-2% à +6%

Tableau 7 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 1^{ères} mesures des réseaux B et H et les 2 mesures du réseau L pour NO et NO_x avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 3\%$ pour NO et de $\pm 5\%$ pour NO_x avant réglage de l'analyseur avec

un étalon de transfert 2-3 et de $\pm 3\%$ pour NO et compris entre -2% et +6 % pour NO_x après réglage.

La prise en compte des 1^{ères} mesures des réseaux B et H et des 2 mesures du réseau L élargit de 8% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs pour NO et NO_x avant réglage.

2.5.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure A, B (2^{ème} et 3^{ème} mesures pour NO/NO_x), C, D, E, F, G, H (2^{ème} mesure pour NO/NO_x), I, J, K, M et N et celles déterminées par le LNE sont de $\pm 3\%$ pour NO et de $\pm 5\%$ pour NO_x, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ($\pm 6\%$).

Par contre, les écarts relatifs calculés pour les 1^{ère} mesures des réseaux B et H pour NO et NO_x sont plus élevés.

L'écart observé pour la 1^{ère} mesure du réseau B peut s'expliquer par une dérive de l'analyseur qui n'avait pas été raccordé depuis presque 3 mois (du 25/01/2011 au 19/04/2011). Le suivi à l'aide d'un étalon de travail (mélange gazeux en bouteille d'Air Liquide à environ 200 nmol/mol) durant cette période entre deux raccordements n'avait pas montré de tendance particulière de dérive (légère baisse de 195 et 197 nmol/mol pour une détermination initiale à 200 nmol/mol soit -2% à -2,8 % et en dessous des seuils d'intervention fixés par les normes CEN à $\pm 5\%$). Par contre, il est à noter une chute de -13 nmol/mol de cet étalon de travail après le réglage du 19/04/2011 (Passage de 200 nmol/mol à 187 nmol/mol, soit - 6 %). Cette chute de l'étalon de travail a probablement masqué la dérive positive de l'analyseur lors du suivi entre les deux raccordements. Malheureusement, ces chutes de concentration pour les mélanges gazeux de NO en bouteille sont assez fréquentes.

Concernant l'écart observé pour la 1^{ère} mesure du réseau H, l'analyseur avait été réglé deux mois auparavant (le 18/04/2011) avec l'étalon de transfert 2-3 (de l'ordre de 400 nmol/mol) après avoir constaté un écart de -3,4 %. Le fait d'effectuer une mesure à 200 nmol/mol alors que l'appareil a été réglé à 400 nmol/mol peut induire un décalage dû à la linéarité de l'analyseur ; toutefois, aucun problème de linéarité n'avait été détecté lors des tests métrologiques en laboratoire le 08/03/2011.

De même, les écarts entre les 2 concentrations en NO et NO_x déterminées par le réseau de mesure L et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (+7 à +8 %).

Le réseau L s'était fixé un écart maximum toléré de $\pm 5\%$ pour le contrôle du bon fonctionnement de l'analyseur entre 2 étalonnages. Cependant, les résultats ont rapidement montré que certains analyseurs ne le respectaient pas : le seuil a donc été réajusté à $\pm 15\%$, ce qui est important et peut expliquer les écarts de justesse observés. Le réseau L ne possède actuellement que des analyseurs de gaz de la marque SERES avec des temps de réponse relativement longs et présentant des problèmes de sensibilité et de dérive : toutefois, le renouvellement de ces analyseurs par des appareils certifiés conformes à la méthode de référence et approuvés par le LCSQA est en cours. Par ailleurs, pour déterminer la concentration des mélanges gazeux du LNE, le réseau L a relevé les valeurs seulement 15 min environ après l'injection, ce qui est trop court pour obtenir la stabilité des valeurs.

- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les 14 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de ±3% pour NO et compris entre -2% et +6% pour NO_x, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (±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.

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) (*)
SMG 5148	22/03/11	8,871	0,068	A	26/04/11	8,85	8,85	48i (TEI) - 2008	20/05/11	8,895	0,067
					13/04/11	8,85	8,85	48i (TEI) - 2006			
SGG 3178	22/03/11	9,168	0,069	B	21/04/11	9,09±0,97	9,19±0,73	CO12M (ENV SA) - 2011	23/05/11	9,184	0,071
					11/05/11	8,74±1,25	9,27±0,74	CO12M (ENV SA) - 2006			
6399	24/03/11	9,100	0,069	C	20/04/11	9,19±0,44	9,2±0,44	CO11M (ENV SA) - 2003	10/05/11	9,085	0,068
38316	24/03/11	9,405	0,071	D	22/04/11	8,96±0,71	8,92±0,35	CO11M (ENV SA) - 2002	02/05/11	9,417	0,072
SMG 3551	25/03/11	9,003	0,068	E	27/04/11	9,23±0,79	9,13±0,60	48i (TEI) - 2008	26/05/11	9,012	0,069
					03/05/11	9,00±0,77	8,93±0,59	48C (TEI) - 2001			
SGG 3178	23/05/11	9,184	0,071	H	09/06/11	9,06	9,2	CO12M (ENV SA) - 2006	12/07/11	9,174	0,072
					16/06/11	9,13	9,155	CO11M (ENV SA) - 1997			
6399	10/05/11	9,085	0,068	I	13/07/11	9,00	9,08	CO11M (ENV SA) - 2000	22/07/11	9,111	0,069
SMG 5148	13/09/11	8,862	0,067	J	15/11/11	8,783±0,083	8,799±0,086	48i (TEI) - 2007	Bouteille vide à son retour		
38316	15/09/11	9,412	0,071	K	14/11/11	9,44±0,04	9,53±0,02	300E (API) - 2011	31/01/12	9,389	0,071
					23/11/11	9,88±0,04	9,68	48C (TEI) - 2007			
SGG2694	15/09/11	9,169	0,069	L	Analyseur défectueux			30/11/11	9,166	0,070	
622267	16/09/11	9,313	0,070	M	10/10/11	9,03	9,27	CO12M (ENV SA) - 2011	03/11/11	9,308	0,070
					10/10/11	9,16	9,26	48C (TEI) - 2004			

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en µmol/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) (*)
6399	14/09/11	9,092	0,069	N	13/10/11	8,55	9,30	CO12M (ENV SA) - 2006	09/11/11	9,111	0,069
					13/10/11	8,92	9,03	CO12M (ENV SA) - 2008			

Tableau 8 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en $\mu\text{mol/mol}$.

2.5.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

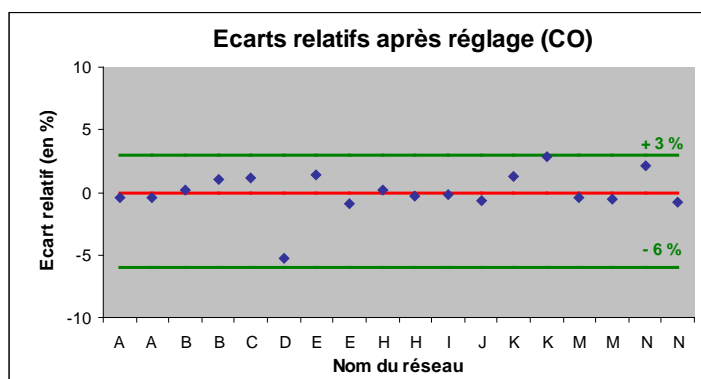
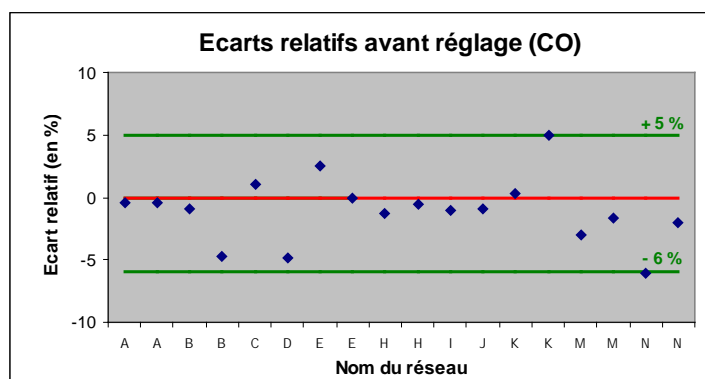
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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	8,883	8,85	-0,4	8,85	-0,4
		8,85	-0,4	8,85	-0,4
B	9,176	9,09	-0,9	9,19	0,2
		8,74	-4,8	9,27	1,0
C	9,0925	9,19	1,1	9,2	1,2
D	9,411	8,96	-4,8	8,92	-5,2
E	9,0075	9,23	2,5	9,13	1,4
		9,00	-0,1	8,93	-0,9
H	9,179	9,06	-1,3	9,2	0,2
		9,13	-0,5	9,155	-0,3
I	9,098	9	-1,1	9,08	-0,2
J	8,862	8,783	-0,9	8,799	-0,7
K	9,4005	9,44	0,4	9,53	1,4
		9,88	5,1	9,68	3,0
M	9,3105	9,03	-3,0	9,27	-0,4
		9,16	-1,6	9,26	-0,5
N	9,1015	8,55	-6,1	9,3	2,2
		8,92	-2,0	9,03	-0,8

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

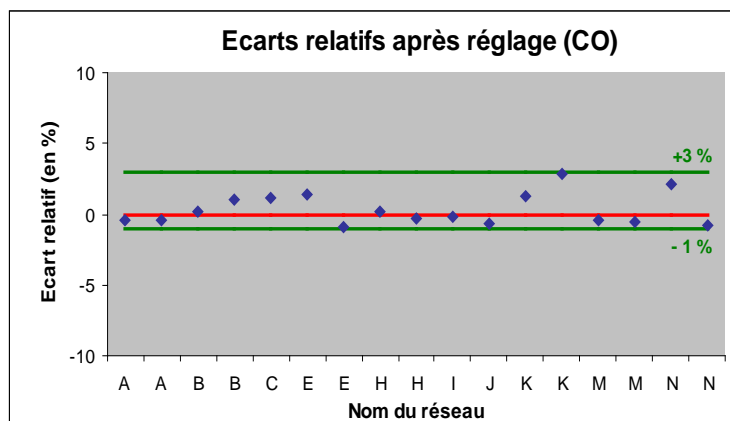
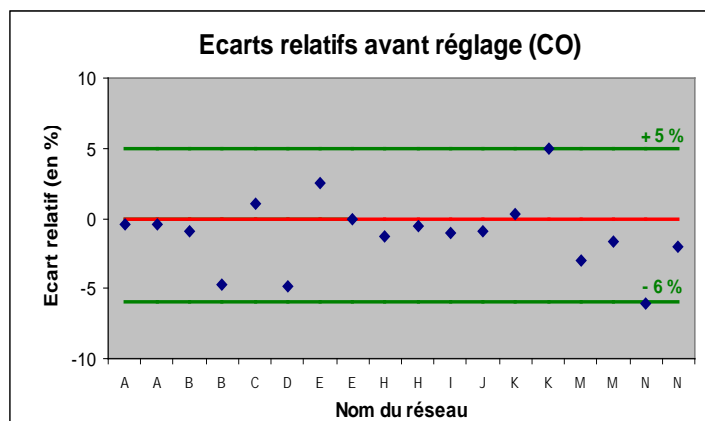


Figures 13 et 14 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que l'écart relatif calculé pour la mesure du réseau D soit relativement élevé après réglage.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte cette mesure, 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 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011, sans tenir compte de la mesure du réseau D après réglage

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	-6% à +5%	-6% à +5%
Après réglage	-6% à +3%	-1% à +3%

Tableau 10 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

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

La prise en compte du résultat du réseau D élargit de 5 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

2.5.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent, sachant que les réseaux F, G et L n'ont pas rendu de résultats pour le composé CO :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les 11 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 ($\pm 6\%$).
- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par l'ensemble des réseaux de mesure A, B, C, E, H, I, J, K, M et N celles déterminées par le LNE sont de $\pm 3\%$, 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 D et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-6%).
L'écart observé s'explique par une forte instabilité de la réponse de l'analyseur utilisé dans la station de mesure (variations d'environ 0,5 $\mu\text{mol/mol}$) qui rendait difficile le réglage de cet analyseur avec l'étalon de transfert 2-3.

2.5.4. Comparaison NO₂

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) (*)
D721893	29/03/11	187,4	1,6	A	08/04/11	185	186	42C (TEI) - 2005	31/05/11	183,0	1,5
					13/04/11	186,5	187	42I (TEI) - 2006			
					26/04/11	186	185	200E (API) - 2008			
D496656	29/03/11	193,6	2	B	19/04/11	199,2±29,5	191,1±9,4	AC32M (ENV SA) - 2010	20/05/11	190,2	1,6
					20/04/11	188,9±13	190,9±7,1	200E (API) - 2008			
					21/04/11	181±25	186±11	AC31M (ENV SA) - 2006			
D721890	29/03/11	177,9	1,7	C	20/04/11	-	173	AC31M (ENV SA) - 1997	12/05/11	172,7	1,5
D496554	29/03/11	193,2	2,3	D	21/04/11	191±11,5	194,5±8,9	AC31M (ENV SA) - 2002	06/05/11	190,6	1,5
1733	30/03/11	200,8	2,1	E	04/05/11	194±17	195±14	AC32M (ENV SA) - 2001	26/05/11	197,4	1,9
					16/05/11	197±17	196±14	AC32M (ENV SA) - 2001			
D496554	06/05/11	190,6	1,5	F	15/06/11	189,5	189	AC32M (ENV SA) - 2008	27/07/11	189,2	1,8
					16/06/11	185	184,5	200E (API) - 2010			
1733	26/05/11	197,4	1,9	G	08/06/11	194,35	-	42i (TEI) - 2007	27/07/11	197,8	1,6
					14/06/11	193,2	-	42i (TEI) - 2007			
D496656	20/05/11	190,2	1,6	H	09/06/11	176,85	182,95	200E (API) - 2009	27/07/11	188,5	2,1
					09/06/11	182	185,25	200E (API) - 2006			
D721890	12/05/11	172,7	1,5	I	13/07/11	160	171,5	AC31M (ENV SA) - 2000	25/07/11	169,4	1,4
					18/07/11	168	172	200E (API) - 2006			
1737	22/09/11	203,9	2,1	J	16/11/11	204,6±3,3	203,3±3,2	42i (TEI) - 2007	12/12/11	207,2	1,7
					16/11/11	201±2,4	203,3±2,5	42i (TEI) - 2011			

Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011
(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol.

N° de la bouteille	Étalonnage LNE (aller)			Étalonnage du niveau 3					Étalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
D496554	21/09/11	185,6	1,5	K	17/11/11	-	179,9±2,26	200E (API) – 2011	02/02/12	188,2	1,7
					23/11/11	-	187,2±2,83	AC31M (ENV SA) - 2003			
D721890	22/09/11	164,4	1,9	L	03/11/11	190	193	2000G (SERES) - 2003	30/11/11	166,0	1,6
					07/11/11	208,5	203,3	2000G (SERES) - 2005			
496656	22/09/11	185	1,9	M	04/10/11	187,85	189	AC32M (ENV SA) - 2009	09/11/11	190,2	1,5
					26/10/11	187,2	187,15	AC32M (ENV SA) - 2003			
1733	22/09/11	197,4	2,3	N	17/10/11	194,2±26,8	194,1±26,8	APNA 370 (Horiba) - 2011	09/11/11	199,9	2,3
					18/10/11	194,4±26,8	199,9±27,6	AC32M (ENV SA) - 2002			

Tableau 11 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

(*) 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.

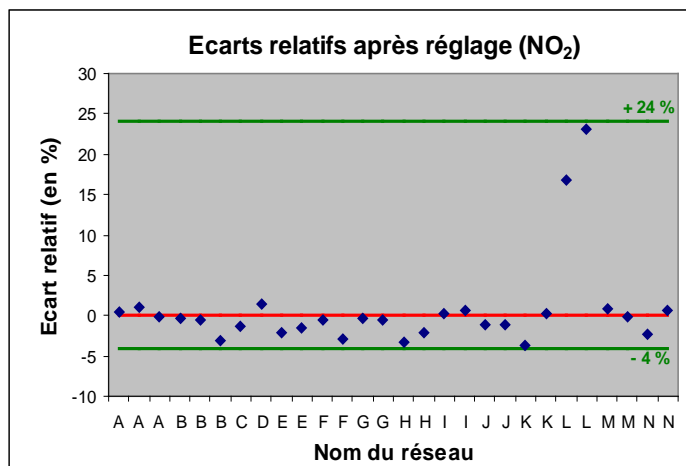
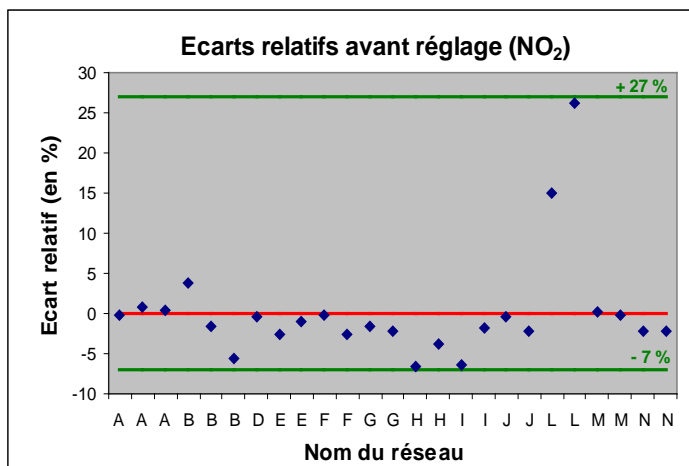
suite du rapport page suivante

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE ($\mu\text{mol/mol}$)	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	185,2	185	-0,1	186	0,4
		186,5	0,7	187	1,0
		186	0,4	185	-0,1
B	191,9	199,2	3,8	191,1	-0,4
		188,9	-1,6	190,9	-0,5
		181	-5,7	186	-3,1
C	175,3	-	-	173	-1,3 (*)
D	191,9	191	-0,5	194,5	1,4
E	199,1	194	-2,6	195	-2,1
		197	-1,1	196	-1,6
F	189,9	189,5	-0,2	189	-0,5
		185	-2,6	184,5	-2,8
G	197,6	194,35	-1,6	197	-0,3
		193,2	-2,2	196,4	-0,6
H	189,35	176,85	-6,6	182,95	-3,4
		182	-3,9	185,25	-2,2
I	171,05	160	-6,5	171,5	0,3
		168	-1,8	172	0,6
J	205,55	204,6	-0,5	203,3	-1,1
		201	-2,2	203,3	-1,1
K	186,9	-	-	179,9	-3,7
		-	-	187,2	0,2
L	165,2	190	15,0	193	16,8
		208,5	26,2	203,3	23,1
M	187,6	187,85	0,1	189	0,7
		187,2	-0,2	187,15	-0,2
N	198,65	194,2	-2,2	194,1	-2,3
		194,4	-2,1	199,9	0,6

Tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_2 effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

(*) Sachant que l'analyseur a été réglé au préalable en NO et NO_x

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

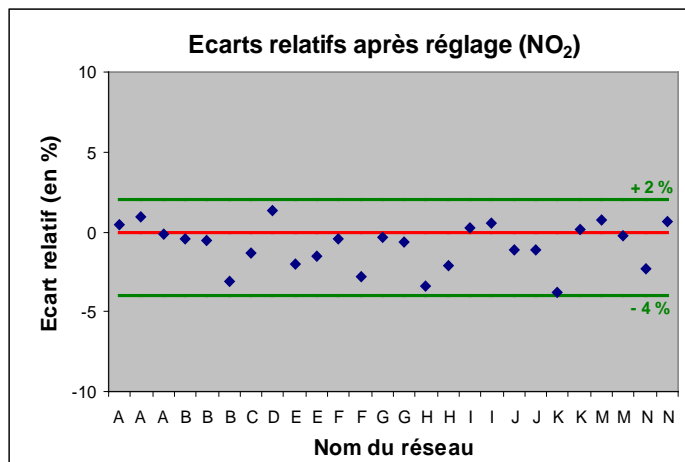
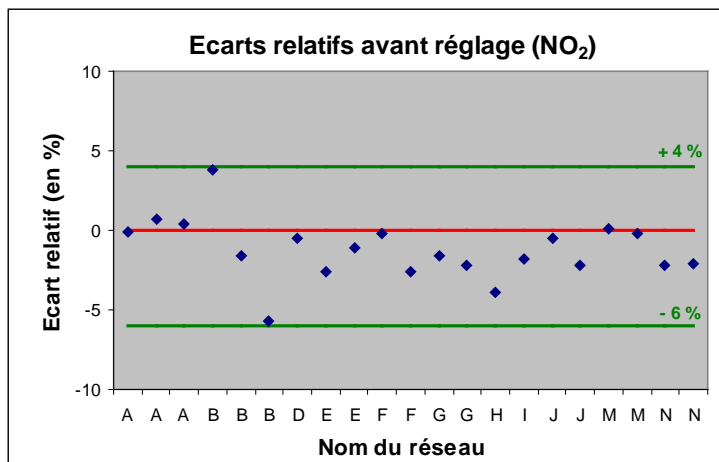


Figures 17 et 18 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour les 1^{ères} mesures des réseaux H et I avant réglage et les 2 mesures du réseau L avant et après réglage soient relativement élevés.

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 19 et 20 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011 sans tenir compte des 1^{ères} mesures des réseaux H et I avant réglage et des 2 mesures du réseau L avant et après réglage

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	-7% à +27%	-6% à +4%
Après réglage	-4% à +24%	-4% à +2%

Tableau 13 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de mars à novembre 2011

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 1^{ères} mesures des réseaux H et I avant réglage et les 2 mesures du réseau L avant et après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 6\%$ avant réglage et de $\pm 4\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des 1^{ères} mesures des réseaux H et I et des 2 mesures du réseau L élargit de 24 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et la prise en compte des 2 mesures du réseau L l'élargit de 22 % après réglage.

2.5.4.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, D, E, F, G, H (2^{ème} mesure), I (2^{ème} mesure), J, M et N 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 les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux H et I pour leur première mesure et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (-7%).

Concernant la 1^{ère} mesure du réseau H, le rendement de conversion a été déterminé en laboratoire au cours des tests métrologiques du 08/03/2011 à 99,4 % par titration en phase gazeuse aux alentours de 400 nmol/mol (avec 380 nmol/mol de NO). Il semble donc que cela ne puisse pas s'expliquer par un mauvais taux de rendement de conversion. Les écarts avant réglage étant relativement constants entre le NO, NO_x et NO₂ pour les 2 mesures, on peut peut-être supposer qu'une entrée d'air au niveau de l'entrée échantillon se soit produite (tuyau mal raccordé pendant les deux lectures avant réglage).

La première mesure de NO₂ du réseau I a été effectuée avec un analyseur AC31M datant de 2000. Cet appareil n'est plus sur le réseau et sert d'appareil de secours. Son dernier réglage en NO/NO_x datait du mois de février 2011 ; son dernier contrôle en NO et NO_x (tolérances $\pm 5\%$) et sa dernière détermination du rendement du four de conversion (rendement à 98,5 %) avaient été effectués en avril 2011. Lors de la comparaison, l'analyseur AC31M a été allumé le 11 juillet 2011 sans aucune autre intervention que le changement du filtre sur l'entrée échantillon. Le fait que l'analyseur AC31M n'ait pas fonctionné depuis plusieurs mois et l'absence de tests de bon fonctionnement de l'appareil lors de sa remise en service peuvent expliquer l'écart observé lors de la comparaison.

De même, les écarts entre les 2 concentrations en NO₂ déterminées par le réseau L et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (+15 à +26%).

Le réseau L s'était fixé un écart maximum toléré de $\pm 5\%$ pour le contrôle du bon fonctionnement de l'analyseur entre 2 étalonnages. Cependant, les résultats ont rapidement montré que certains analyseurs ne le respectaient pas : le seuil a donc été réajusté à $\pm 15\%$, ce qui est important et peut expliquer les écarts de justesse observés. Le réseau L ne possède actuellement que des analyseurs de gaz de la marque SERES avec des temps de réponse relativement longs et présentant des problèmes de sensibilité et de dérive : toutefois, le renouvellement de ces analyseurs par des appareils certifiés conformes à la méthode de référence et approuvés par le LCSQA est en cours. Par ailleurs, pour déterminer la concentration des mélanges gazeux du LNE, le réseau L a relevé les valeurs seulement 15 min environ après l'injection, ce qui est trop court pour obtenir la stabilité des valeurs.

- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, M et N et celles déterminées par le LNE sont de $\pm 4\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ($\pm 6\%$).

Par contre, les écarts entre les 2 concentrations en NO₂ déterminées par le réseau L et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (+17 à +23%). Les explications aux écarts obtenus sont identiques à celles explicitées ci-dessus.

3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃

3.1. BUT

Comme pour les composés SO₂, NO/NO_x, NO₂ et CO, le but est de faire circuler, dans les niveaux 3, des générateurs d'ozone portables 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

Les générateurs d'ozone portables utilisés sont des générateurs modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO.

Les résultats obtenus lors des précédentes études montrent que ces générateurs sont linéaires et reproductibles dans le temps pour des concentrations supérieures à 50 nmol/mol.

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

3.3. MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- 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),

- 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.
- Au LNE : Détermination de la concentration en ozone générée (étalonnage retour).

3.4. LISTE DES PARTICIPANTS

La circulation de 2 générateurs d'ozone SYCOS KT O3M a été planifiée pour l'ensemble de l'année 2011 avec 13 niveaux 3, à savoir ATMO Picardie, Atmos'air Bourgogne, AIRAQ, AIR NORMAND, ATMO PC, AIR LORRAINE, AIR LR, ORA – La Réunion, ATMO FC, ATMO RA, ATMO CA, QUALITAIR Corse et ORA - Guyane.

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

3.5. RESULTATS BRUTS OBTENUS

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

suite du rapport page suivante

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Identification	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Conc. (nmol/mol)
15/02/11	92,0±2,2	Réseau 1	1 ^{er} site	03/03/11	89,4	1h30	O342M (ENV SA) - 2002	25/02/11	Sonimix	25/03/11	90,5±2,1
			2 ^{ème} site	03/03/11	89,6	1h30	O342M (ENV SA) - 2007	14/02/11	Sonimix		
			3 ^{ème} site	18/03/11	89,6	2h	O342M (ENV SA) - 2005	10/03/11	Ansyco		
25/03/11	90,5±2,1	Réseau 3	1 ^{er} site (*)	22/04/11	84,1±6,8	1h	O341M (ENV SA) - 2000	25/02/11	Sonimix	04/05/11	91,0±2,2
			1 ^{er} site (**)	22/04/11	91,2±4,6	2h10	O341M (ENV SA) - 2000	25/02/11	Sonimix		
04/05/11	91,0±2,2	Réseau 5	1 ^{er} site	18/05/11	90±13,5	2h	O342M (ENV SA) - 2004	08/03/11	49CPS	22/06/11	90,0±2,2
			2 ^{ème} site	18/05/11	88±13,2	2h	400E (API) - 2006	22/12/10	49CPS		
			3 ^{ème} site	20/05/11	89±13,3	1h30	O341M (ENV SA) - 2001	12/03/10	49CPS		
			4 ^{ème} site	23/05/11	88,85±13,3	2h30	O342M (ENV SA) - 2006	12/05/11	49CPS		
			5 ^{ème} site	24/05/11	87,4±13,1	2h	O342M (ENV SA) - 2006	27/04/11	49CPS		
			6 ^{ème} site	30/05/11	94,08±14,1	2h15	O342M (ENV SA) - 2006	02/05/11	49CPS		
22/06/11	90,0±2,2	Réseau 8	1 ^{er} site	04/07/11	87,6	3h	49i (TEI) - 2007	04/07/11	Ansyco	02/08/11	89,1±2,1
			2 ^{ème} site	05/07/11	88,8	3h20	49i (TEI) - 2006	05/07/11	Ansyco		
02/08/11	89,1±2,1	Réseau 9	1 ^{er} site	02/09/11	88,6	1h45	49i (TEI) - 2007	03/06/11	Ansyco	22/09/11	88,2±2,1
			2 ^{ème} site	08/09/11	87,6	2h	49i (TEI) - 2007	18/07/11	Ansyco		
			3 ^{ème} site	09/09/11	87,7	1h45	O342M (ENV SA) - 2007	14/06/11	Ansyco		
			4 ^{ème} site	09/09/11	87,2	1h45	49C (TEI) - 2004	07/07/11	Ansyco		
22/09/11	88,2±2,1	Réseau 13	1 ^{er} site	28/10/11	94,6	3h	2000G (SERES)- 2003	03/10/11	Sonimix	01/12/11	87,6±2,0
			2 ^{ème} site	02/11/11	93,0	4h	2000G (SERES)- 2005	20/09/11	Sonimix		

Tableau 14 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de février à décembre 2011 (Générateur d'ozone GEG 010)
 (*) Avant réglage de l'analyseur
 (**) Après réglage de l'analyseur

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Identification	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Conc. (nmol/mol)
16/02/11	81,8±2,0	Réseau 2 (*)	1 ^{er} site	03/03/11	81±11,6	1h30	O341M (ENV SA) - 1997	02/03/11	ER-OZ NO-193	29/03/11	77,8±2,0
			2 ^{ème} site	03/03/11	82±11,7	2h00	O342M (ENV SA) - 2008	02/03/11	ER-OZ NO-193		
			3 ^{ème} site	21/03/11	80±11,4	1h30	49i (TEI) - 2006	02/03/11	ER-OZ NO-193		
30/03/11	91,7±2,2	Réseau 4 (**)	1 ^{er} site	12/04/11	86,4±11	30 min	O341M (ENV SA) - 2000	12/04/11	Ansyco	05/05/11	91,1±2,2
			2 ^{ème} site	21/04/11	88,5±11	1h30	O342M (ENV SA) - 2000	21/04/11	Ansyco		
			3 ^{ème} site	28/04/11	88,4±11	20 min	O341M (ENV SA) - 1997	03/01/11	Ansyco		
05/05/11	91,1±2,2	Réseau 6 (**)	1 ^{er} site	16/05/11	88,0	1h30	O341M (ENV SA) - 1997	11/03/11	49CPS	21/06/11	90,7±2,1
			2 ^{ème} site	16/05/11	91,0	1h30	O342M (ENV SA) - 2005	17/03/11	49CPS		
			3 ^{ème} site	19/05/11	90,7	1h35	O341M (ENV SA) - 1997	17/03/11	49CPS		
			4 ^{ème} site	20/05/11	92,0	1h30	O341M (ENV SA) - 1995	12/04/11	49CPS		
			5 ^{ème} site	20/05/11	92,4	1h30	O341M (ENV SA) - 1997	11/03/11	49CPS		
21/06/11	90,7±2,1	Réseau 7 (**)	1 ^{er} site	30/06/11	90,9	1h10	49i (TEI) - 2007	27/05/11	Sonimix 4001	29/07/11	90,1±2,1
			2 ^{ème} site	30/06/11	88,5	1h10	49C (TEI) - 2000	06/06/11	Ansyco		
			3 ^{ème} site	06/07/11	87,7	1h30	O342M (ENV SA) - 2011	27/05/11	Sonimix 4001		
			4 ^{ème} site	07/07/11	88,7	1h20	O341M (ENV SA) - 1999	31/05/11	Sonimix 4001		
29/07/11	90,1±2,1	Réseau 10 (**)	1 ^{er} site	24/08/11	88	1h40	O342M (ENV SA) - 2005	04/08/11	Ansyco	19/09/11	90,1±2,1
			2 ^{ème} site	25/08/11	88	1h55	400E (API) - 2007	02/08/11	Ansyco		

Tableau 15 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de février à décembre 2011
 (*) Générateur d'ozone GEG 0007
 (**) Générateur d'ozone GEG 0010

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Identification	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Conc. (nmol/mol)
19/09/11	90,1±2,1	Réseau 11 (**)	1 ^{er} site	07/10/11	90±12,7	1h45	49i (TEI) - 2008	17/08/11	Ansyco	14/11/11	90,5±2,1
			2 ^{ème} site	27/09/11	92±13	1h45	O341M (ENV SA) - 2005	01/09/11	Ansyco		
			3 ^{ème} site	03/10/11	92±13	1h30	O341M (ENV SA) - 1997	03/10/11	Ansyco		
			4 ^{ème} site	07/10/11	93±13,2	1h30	O341M (ENV SA) - 2003	22/08/11	Ansyco		
			5 ^{ème} site	28/09/11	94±13,3	1h30	O341M (ENV SA)	-	-		
			6 ^{ème} site	07/10/11	91±12,9	1h45	49i (TEI) - 2006	17/08/11	Ansyco		
			7 ^{ème} site	10/10/11	91±12,9	1h45	49i (TEI) - 2009	22/09/11	Ansyco		
			8 ^{ème} site	07/10/11	94±13,3	1h45	O341M (ENV SA) - 1997	22/08/11	Ansyco		
			9 ^{ème} site	08/10/11	91±12,9	1h45	49C (TEI) - 2004	22/08/11	Ansyco		
			10 ^{ème} site	08/10/11	91±12,9	1h45	O341M (ENV SA) - 2000	22/08/11	Ansyco		
14/11/11	90,5±2,1	Réseau 14 (**)	1 ^{er} site	16/12/11	75,7±1,13	1h30	O342M (ENV SA) - 2004	09/11/11	Ansyco	12/01/12	89,9±2,2
			2 ^{ème} site	12/12/11	76,2±0,71	1h30	O342M (ENV SA) - 2011	27/09/11	Ansyco		

Tableau 15 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de février à décembre 2011

(*) Générateur d'ozone GEG 0007

(**) Générateur d'ozone GEG 0010

3.6. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

3.6.1. Exploitation graphique des résultats obtenus

Les résultats ont été reportés sur les 2 graphiques ci-après.

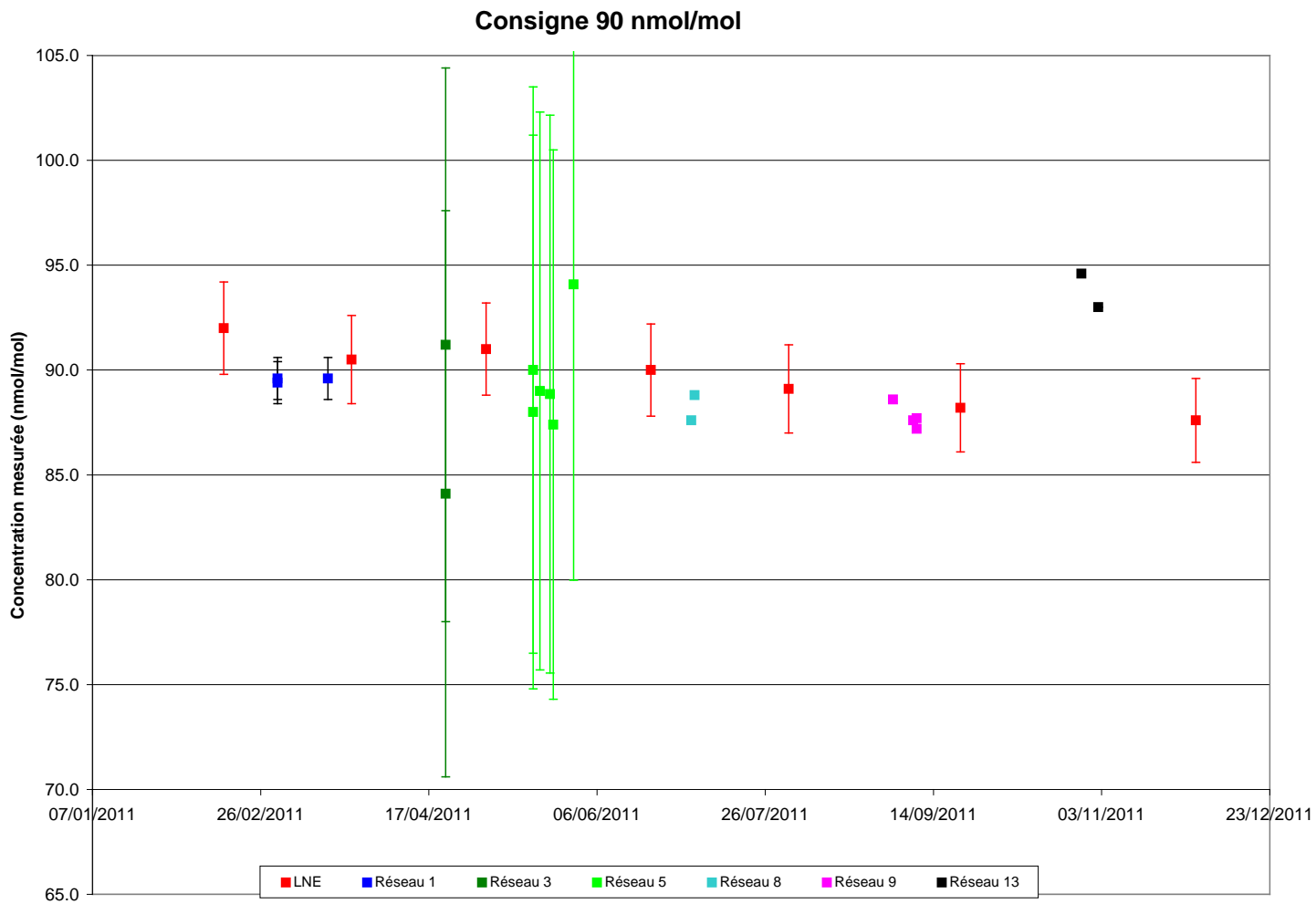


Figure 21 : Représentation graphique des concentrations d'ozone obtenues par les AASQA lors de la comparaison organisée par le LNE de février à décembre 2011 (Générateur d'ozone GEG 010)

suite du rapport page suivante

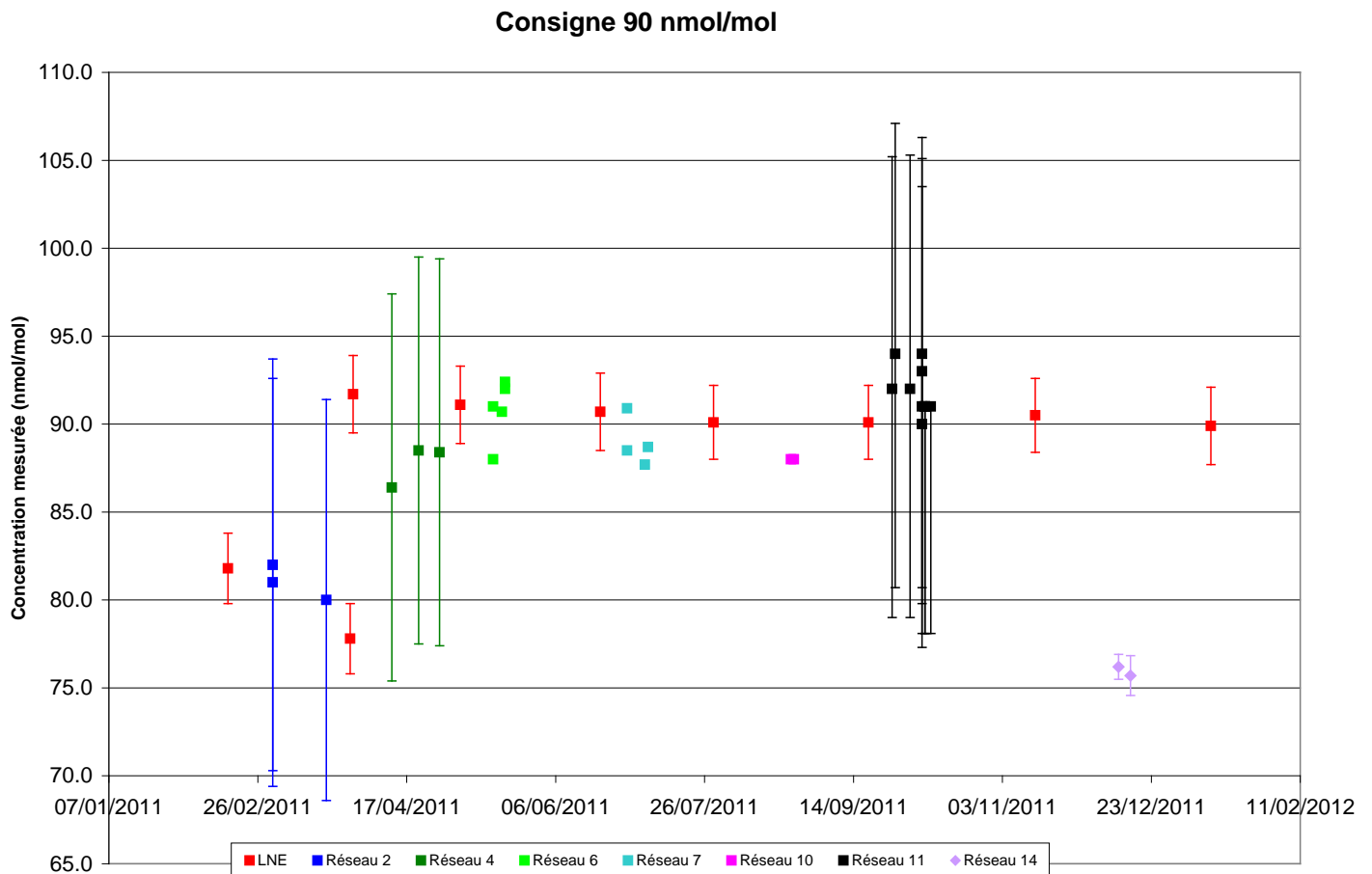


Figure 22 : Représentation graphique des concentrations d'ozone obtenues par les AASQA lors de la comparaison organisée par le LNE de février à décembre 2011 (Générateurs d'ozone GEG 0007 et GEG 0010)

3.6.2. Exploitation statistique 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 ($C_{niveau\ 3}$) et les concentrations moyennes du LNE (\bar{C}_{LNE}), soit :

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

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

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 1	91,25	89,4	-2,0
		89,6	-1,8
		89,6	-1,8
Réseau 2	79,8	81	1,5
		82	2,8
		80	0,3
Réseau 3	90,75	84,1	-7,3
		91,2	0,5
Réseau 4	91,4	86,4	-5,5
		88,5	-3,2
		88,4	-3,3
Réseau 5	90,5	90	-0,6
		88	-2,8
		89	-1,7
		88,85	-1,8
		87,4	-3,4
Réseau 6	90,9	94,08	4,0
		88	-3,2
		91	0,1
		90,7	-0,2
		92	1,2
Réseau 7	90,4	92,4	1,7
		90,9	0,6
		88,5	-2,1
		87,7	-3,0
Réseau 8	89,55	88,7	-1,9
		87,6	-2,2
		88,8	-0,8
Réseau 9	88,65	88,6	-0,1
		87,6	-1,2
		87,7	-1,1
		87,2	-1,6
Réseau 10	90,1	88	-2,3
		88	-2,3

Tableau 16 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de février à décembre 2011

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 11	90,3	90	-0,3
		92	1,9
		92	1,9
		93	3,0
		94	4,1
		91	0,8
		91	0,8
		94	4,1
		91	0,8
Réseau 13	87,9	94,6	7,6
		93	5,8
Réseau 14	90,2	75,7	-16,1
		76,2	-15,5

Tableau 16 (suite) : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de février à décembre 2011

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

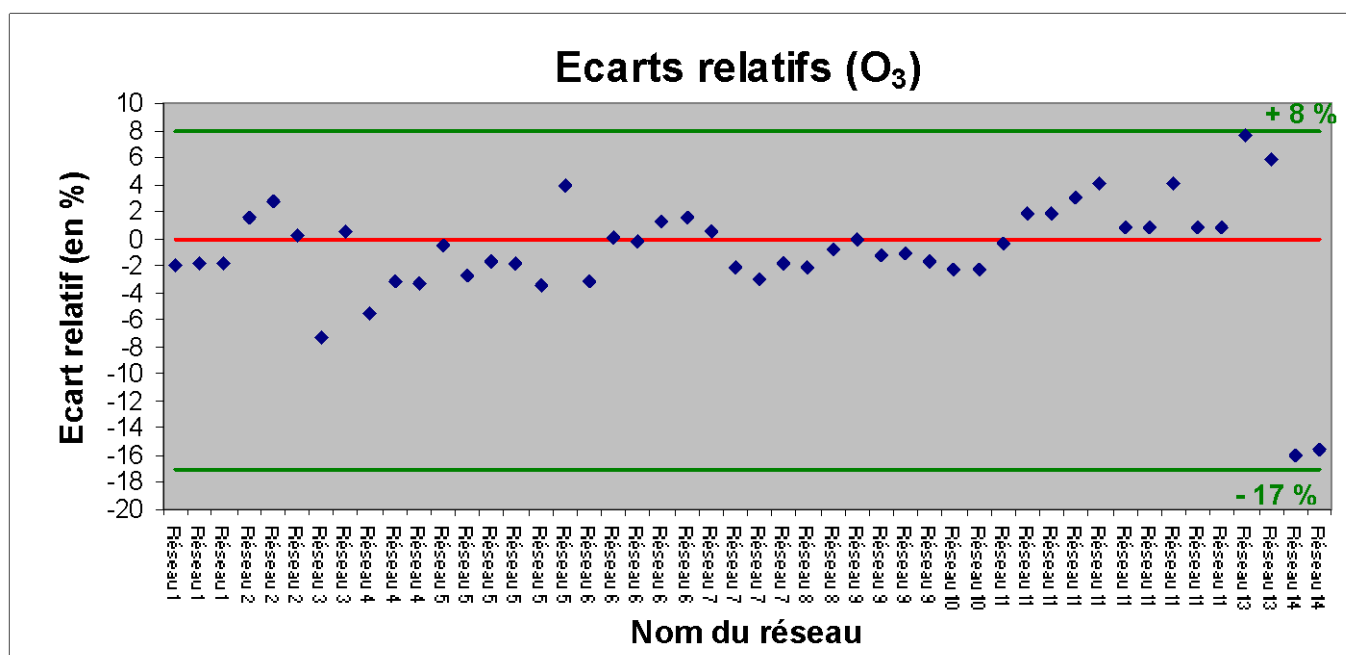


Figure 22 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de février à décembre 2011

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour les 2 mesures du réseau 14 soient relativement élevés.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte ces 2 mesures, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-après.

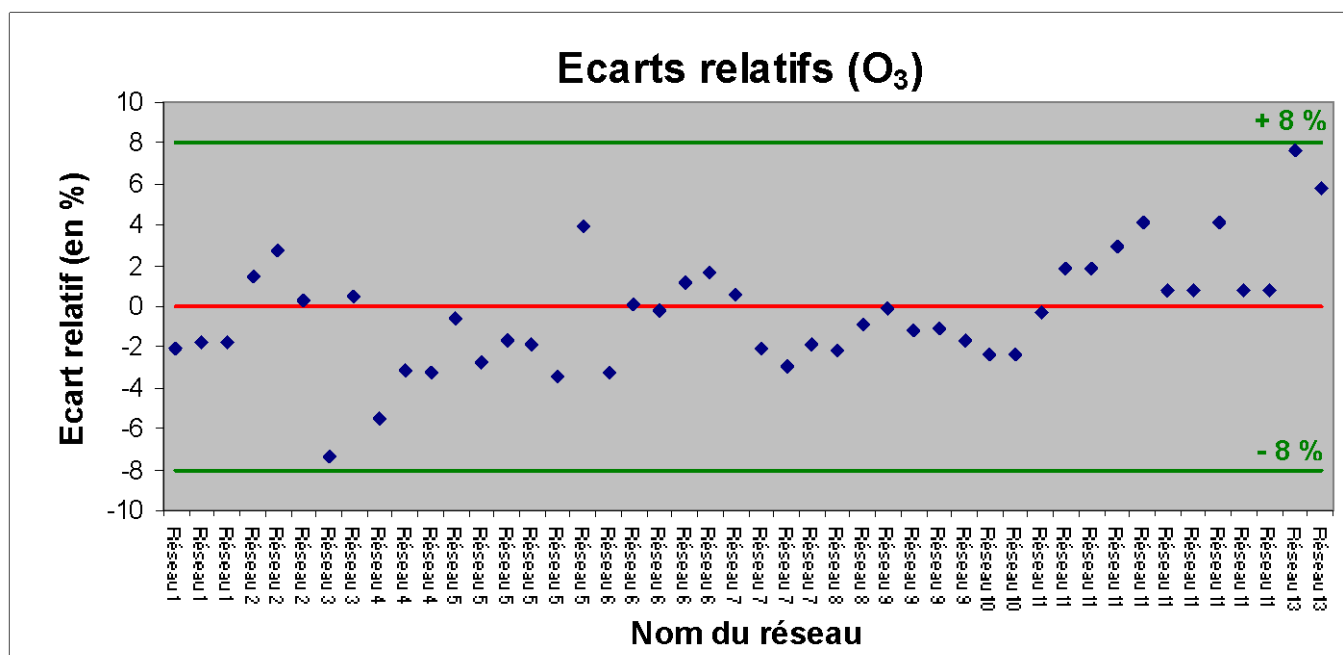


Figure 23 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de février à décembre 2011 sans tenir compte des 2 mesures du réseau 14.

3.7. CONCLUSION

Les résultats obtenus en 2011 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 13 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de $\pm 8\%$, excepté pour un réseau qui a obtenu des écarts relatifs beaucoup plus élevés (de l'ordre de -16%).

Les écarts importants obtenus par le laboratoire 14 s'expliquent par une variation du titre de l'étalon de transfert 2-3 lors de son raccordement : en effet, après raccordement sur l'analyseur de référence en conservant les mêmes réglages, il avait été constaté une augmentation du titre de l'étalon de transfert 2-3 d'environ 6 %, ce qui n'était pas le cas de leur deuxième étalon de transfert 2-3 dont le titre avait diminué d'environ 1%. L'augmentation du titre pourrait s'expliquer par une chute du débit de dilution ou par une diminution de l'efficacité de la cartouche d'air zéro. Le laboratoire 14 a donc entrepris des investigations pour rechercher les raisons de la variation du titre de l'étalon de transfert ou d'éventuels problèmes pouvant survenir lors des raccordements.

Les écarts relatifs observés entre les valeurs des AASQA et du LNE sont aléatoirement répartis de part et d'autre de zéro.

En 2010, pour expliquer les écarts négatifs, il avait été émis l'hypothèse que les mesures étaient relevées par les réseaux pour des temps de génération inférieurs à celui spécifié dans le protocole (soit 1h30) : les résultats obtenus en 2011 montrent que cette hypothèse ne peut pas être retenue, car la quasi-totalité des réseaux de mesure a attendu au moins 1h30 pour relever les concentrations d'ozone.

4. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011

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 SO₂, 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 SO₂ : en 2010, il a été décidé de rajouter le polluant NO₂.

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 2010, 7 AASQA ont participé à cette campagne d'intercomparaison.

Travaux proposés pour 2011

En 2011, le LNE propose de poursuivre les campagnes d'intercomparaison pour les polluants NO, NO₂, CO et SO₂, à savoir 3 campagnes comprenant chacune 6 AASQA, selon un planning défini permettant de couvrir l'ensemble des AASQA sur 2 ans.

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 (report de l'action 2010).

Remarque : La circulation d'un second générateur d'ozone qui devait être réalisée en 2010 a été reportée en 2011, En effet, en raison du retard de la signature de la convention en 2010, le 2^{ème} générateur n'a pas pu être acheté et caractérisé en début d'année : en conséquence, un seul générateur a circulé dans le cadre des intercomparaisons en 2010.

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude	Contrôle qualité de la chaîne d'étalonnage
Personne responsable de l'étude	Tatiana Macé
Travaux	Pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	Ensemble des AASQA
Heures d'ingénieur	LNE : 250
Heures de technicien	LNE : 450
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	Mano-détendeurs Fourniture de gaz