



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Contrôle Qualité de la chaîne nationale d'étalonnage

NOVEMBRE 2013
Convention : 2200784778

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



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 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 et de l'Énergie (MEDDE) 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 entre le LCSQA-LNE et les AASQA 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, NO₂, CO et 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 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 LCSQA-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 LCSQA-LNE qui les a titrés de nouveau.

En 2013, 3 comparaisons interlaboratoires ont été réalisées :

- Avec les réseaux de mesure QUALITAIR CORSE, ATMO NPDC, AIR PL, AIRPARIF et AIR LR de mars à mai 2013,
- Avec les réseaux de mesure ATMO PC, LIGAIR, ORA (Guyane) et ATMO Picardie d'avril à août 2013,
- Avec les réseaux de mesure AIR LORRAINE, MADININAIR, AIR BREIZH et ORA (La Réunion) de septembre à janvier 2014.

En règle générale, les AASQA communiquent au LCSQA-LNE les concentrations mesurées soit sans les incertitudes élargies associées, soit avec des incertitudes de mesure inexploitables (inférieures à celles du LCSQA-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 maximums dans lesquels doivent se trouver les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LCSQA-LNE et celles déterminées par les niveaux 3 après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Globalement, en 2013, lorsque les concentrations aberrantes sont éliminées, les écarts relatifs entre le LCSQA-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 comparaison interlaboratoires a été effectuée avec 12 niveaux 3 en 2013, à savoir : AIRAQ, ORA (La Réunion), AIR LR, AIR RA, QUALITAIR CORSE, AIR NORMAND, ATMOSFAIR, ATMO FC, AIR LORRAINE, ORA (Guyane), ATMO PC et ATMO PICARDIE.

Les résultats obtenus en 2013 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 12 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 8 % et + 4%.

Cependant, la première valeur du réseau 13 présente un écart relatif plus important (- 7,1%) avec la concentration moyenne du LNE. En enlevant la valeur de cet écart, les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 12 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris dans un intervalle de ±4 %.

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

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 OPERATOIRE	1
2.3. CRITERES DE TRAITEMENT DES DONNEES	2
2.4. PLANIFICATION DES ESSAIS	2
2.5. RESULTATS DE L'ENSEMBLE DES CAMPAGNES	2
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃.....	22
3.1. BUT	22
3.2. MATERIEL UTILISE	22
3.3. MODE OPERATOIRE	23
3.4. LISTE DES PARTICIPANTS	23
3.5. RESULTATS BRUTS OBTENUS	23
3.6. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS	26
3.7. CONCLUSION	29

1. OBJECTIF GENERAL

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires entre le niveau national (LCSQA-LNE) et les AASQA 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.

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 QUALITAIR CORSE, ATMO NPDC, AIR PL, AIRPARIF et AIR LR de mars à mai 2013,
- Avec les réseaux de mesure ATMO PC, LIGAIR, ORA (Guyane) et ATMO Picardie d'avril à août 2013,
- Avec les réseaux de mesure AIR LORRAINE, MADININAIR, AIR BREIZH et ORA (La Réunion) de septembre à janvier 2014.

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) (*)
496395	13/03/13	117,8	1,5	A	27/03/13	117,5	117,7	100E (API) – 2008	14/05/13	118,5	1,5
					10/04/13	124	117,2	AF22M (ENV SA) – 2003			
721878	12/03/13	90,1	1,3	B	05/04/13	91±10,2	90,5±8,8	AF21M (ENV SA) – 1998	14/05/13	89,1	1,3
					09/04/13	91,5±12,5	90,5±11,4	43i (TEI) – 2012			
3284	14/03/13	104,5	1,6	C	17/04/13	104	105	AF22M (ENV SA) – 2004	15/05/13	103,4	1,5
					18/04/13	104	105,5	AF22M (ENV SA) – 2004			
496485	14/03/13	110,2	2,6	D	08/04/13	107,0	107,5	43i (TEI) – 2011	15/05/13	109,7	1,4
					09/04/13	109,5	110,5	43i (TEI) – 2012			
721873	12/03/13	99,4	1,3	E	06/05/13	99,5	98	AF22M (ENV SA) – 2008	29/05/13	97,3	1,5
					06/05/13	95,5	99	AF21M (ENV SA) – 1991			
496395	14/05/13	118,5	1,5	F	28/06/13	120,5	121	AF22M (ENV SA) – 2010	25/07/13	119,3	1,6
3284	15/05/13	103,4	1,5	G	11/07/13	109,4	101	43i (TEI) - 2011	12/08/13	103,0	1,3
721878	14/05/13	89,1	1,3	H	01/07/13	94,4±13,7	91,3±13,3	APSA 370 (Horiba) - 2012	10/07/13	88,5	1,4
					27/06/13	90,6±13,2	89,6±13,0	43i (TEI) - 2009			
					17/06/13	90,0±13,1	90,0±13,1	AF21M (ENV SA) - 1992			
496485	15/05/13	109,7	1,4	I	-	-	-	-	02/07/13	109,8	2,2
235053	12/09/13	97,8	2,1	J	12/11/13	100,5±3,0	100,8±3,0	43i (TEI) - 2007	08/01/14	97,8	1,4
496395	12/09/13	119,4	1,4	K	30/10/13	109,5	111	100E (API) - 2011	17/12/13	120,1	1,4
					18/11/13	114,1	112,6	43i (TEI) - 2008			
721878	10/09/13	87,5	1,3	L	08/10/13	85,5±11,8	86,5±11,9	43i (TEI) - 2011	14/11/13	87	1,3
					16/10/13	86,0±11,8	87,0±11,9	APSA 370 (Horiba) - 2010			
					17/10/13	86,0±11,8	86,5±11,9	APSA 370 (Horiba) - 2012			
					01/10/13	86,0±11,8	87,0±11,9	43C (TEI) - 2001			
3284	11/09/13	102,2	1,4	M	30/10/13	100,2	99,9	43i (TEI) - 2007	26/11/13	100,8	1,5
					30/10/13	102	100,4	APSA 370 (Horiba) - 2010			

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014
 (*) 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 :

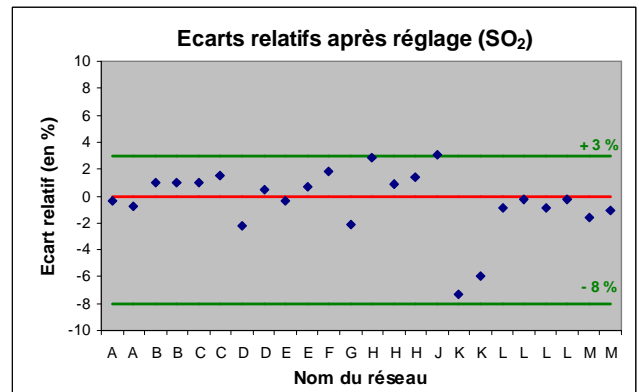
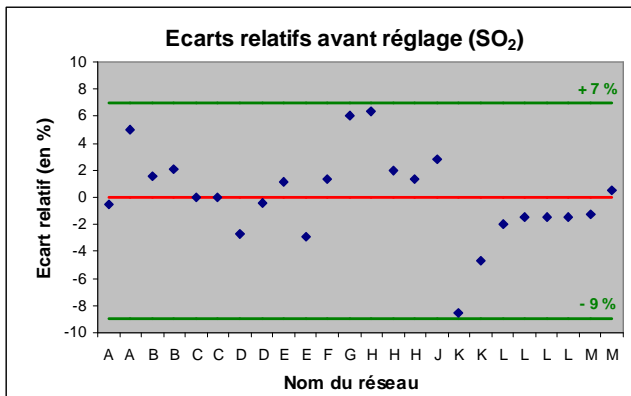
$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

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	118,15	117,5	-0,6	117,7	-0,4
		124	5,0	117,2	-0,8
B	89,6	91	1,6	90,5	1,0
		91,5	2,1	90,5	1,0
C	103,95	104	0,0	105	1,0
		104	0,0	105,5	1,5
D	109,95	107	-2,7	107,5	-2,2
		109,5	-0,4	110,5	0,5
E	98,35	99,5	1,2	98	-0,4
		95,5	-2,9	99	0,7
F	118,9	120,5	1,3	121	1,8
G	103,2	109,4	6,0	101	-2,1
H	88,8	94,4	6,3	91,3	2,8
		90,6	2,0	89,6	0,9
		90	1,4	90	1,4
I	109,75	-	-	-	-
J	97,8	100,5	2,8	100,8	3,1
K	119,75	109,5	-8,6	111	-7,3
		114,1	-4,7	112,6	-6,0
L	87,25	85,5	-2,0	86,5	-0,9
		86,0	-1,4	87,0	-0,3
		86,0	-1,4	86,5	-0,9
		86,0	-1,4	87,0	-0,3
M	101,5	100,2	-1,3	99,9	-1,6
		102	0,5	100,4	-1,1

Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

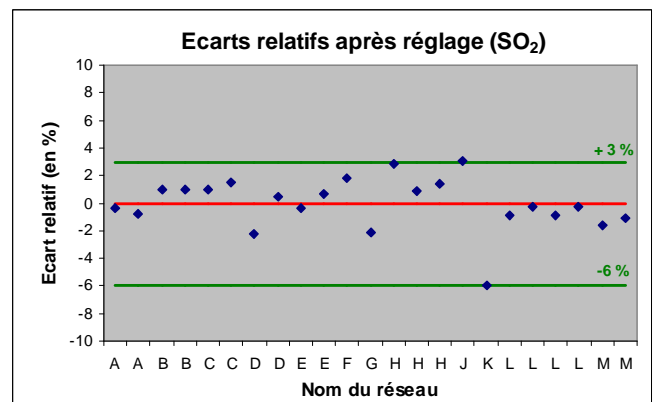
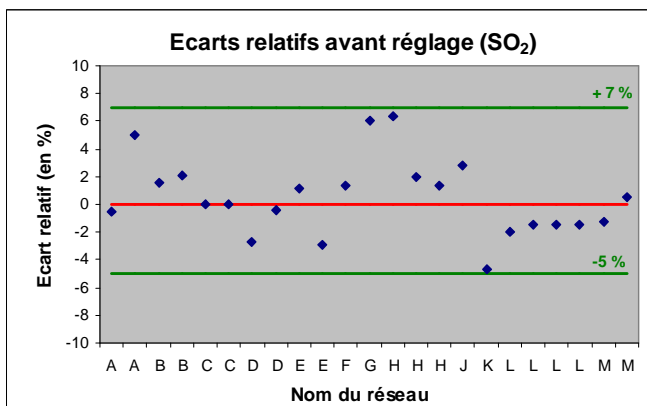


Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

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 K 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 de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014, sans tenir compte de la 1^{ère} mesure du réseau K avant et 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 3 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]		
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	-9% à +7%	-5% à +7%
Après réglage	-8% à +3%	-6% à +3%

Tableau 3 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 1^{ère} mesure du réseau K avant et après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre -5% et +7% avant réglage et entre -6% et +3% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de la 1^{ère} mesure du réseau K élargit globalement de 3% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

2.5.3.4. Conclusion

En conclusion, sachant que le réseau I n'a pas rendu de mesures, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, J, K (2^{ème} mesure), L et M et celles déterminées par le LNE sont compris entre -5% et +7%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires (±7%). Par contre, l'écart relatif calculé pour la 1^{ère} mesure du réseau K est plus élevé (-8,6%). L'écart observé s'explique par la dérive de l'étalon de transfert 2-3 liée à un envoi tardif au LNE pour la réalisation de son raccordement.
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, J, K (2^{ème} mesure), L et M et celles déterminées par le LNE sont compris entre -6% et +3%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires (±7%). Par contre, l'écart relatif calculé pour la 1^{ère} mesure du réseau K est plus élevé (-7,3%). L'écart observé s'explique par la dérive de l'étalon de transfert 2-3 liée à un envoi tardif au LNE pour la réalisation de son raccordement.

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) (*) (**)
4678	13/03/13	198,7/198,7	2,1/2,1	A	27/03/13	199,8/200,7	198,3/197,6	AC32M (ENV SA) - 2010	02/05/13	197,7/197,8	2,0/2,1
					10/04/13	199,3/198,0	198,8/199,2	200E (API) - 2008			
					18/04/13	199,7/199,9	200,7/201,1	T200 (API) - 2011			
1734	11/03/13	176,0/176,0	1,8/1,9	B	09/04/13	176,0±18,1/ 176,5±18,1	175,5±14,9/ 175,5±14,9	42i (TEI) - 2006	02/05/13	175,6/175,6	1,9/1,9
					05/04/13	176,5±18,1/ 176,5±18,1	177,8±15,0/ 177,0±15,0	42i (TEI) - 2008			
16107	12/03/13	213,6/213,8	2,1/2,2	C	05/04/13	213,0/214,0	215,0/215,0	AC32M (ENV SA) - 2008	14/05/13	213,7/213,7	2,2/2,2
					08/04/13	219,0/221,0	215,0/215,0	200E (API) - 2010			
722400	12/03/13	208,5/208,5	2,1/2,1	D	08/04/13	202,0/203,5	208,5/209,5	42i (TEI) - 2006	14/05/13	208,6/208,6	2,1/2,1
					09/04/13	208,5/208,5	208,0/209,5	42i (TEI) - 2007			
D320212	13/03/13	181,5/181,6	1,9/2,0	E	07/05/13	184,5/185,0	181,5/183,0	AC32M (ENV SA) - 2004	29/05/13	182,7/182,7	2,4/2,4
					07/05/13	167,0/166,9	179,45/179,0	42i (TEI) - 2006			
583362	21/05/13	195,4/197,1	2,1/2,1	F	06/06/13	194/194	194,0/195,0	200E (API) - 2006	25/07/13	195,3/196,5	2,0/2,1
					28/06/13	197,5/197,5	200,0/200,0	200E (API) - 2006			
					06/06/13	189/192	195,0/194,0	AC32M (ENV SA) - 2010			
					19/06/13	193/193	192,5/193,0	AC32M (ENV SA) - 2010			
16107	14/05/13	213,7/213,7	2,2/2,2	G	24/06/13	212/211,1	218/216,8	42i (TEI) - 2011	13/08/13	212,6/212,7	2,1/2,1
					10/07/13	203/202,8	208,5/208	42i (TEI) - 2012			
1725	17/05/13	185,7/185,7	1,9/2,0	H	01/07/13	185,0±27,6/ 182,6±26,7	188,6±28,2/ 187,3±27,4	AC32M (ENV SA) - 2011	10/07/13	184,9/184,9	1,9/1,9
					27/06/13	192,4±28,7/ 187,9±27,5	189,1±28,2/ 189,6±27,7	AC32M (ENV SA) - 2003			
					19/06/13	187,4±28/ 185±27,1	188,6±28,2/ 188,6±27,4	AC32M (ENV SA) - 2011			
722400	14/05/13	208,6/208,6	2,1/2,1	I	19/06/13	198,5±9,2/ 201,5±7,9	205,5±9,5/ 205,0±8,0	AC32M (ENV SA) - 2004	03/07/13	207,6/207,6	2,1/2,1
					20/06/13	199,1±9,2/ 197,7±7,7	206,3±9,5/ 207,2±8,1	AC32M (ENV SA) - 2003			

Tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

(*) 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) (*) (**)
1725	12/09/13	183,3/183,3	2,0/2,0	J	06/11/13	186,6±3,5/ 189,3±3,5	184,8±3,5/ 188,2±3,5	42i (TEI) - 2011	08/01/14	181,5/181,5	1,9/1,9
					05/11/13	186,6±3,2/ 185,1±3,1	184,1±3,2/ 183,8±3,1	42i (TEI) - 2013			
D320212	12/09/13	179,2/179,5	2,1/2,3	K	30/10/13	166,6/168,4	167,7/167,8	200E (API) - 2011	17/12/13	179,1/179,6	2,2/2,2
					20/11/13	159,2/161,5	160,7/162,2	T200 (API) - 2013			
722400	13/09/13	205,7/205,7	2,3/2,3	L	16/10/13	206,0±25,4/ 206,5±25,5	207,0±25,5/ 207,0±24,5	APNA370 (Horiba) - 2010	19/11/13	206,0/206,2	2,1/2,2
					17/10/13	206,0±25,4/ 206,0±24,4	205,5±25,3/ 205,5±25,4	200E (API) - 2011			
583362	13/09/13	194,3/194,3	2,1/2,1	M	30/10/13	198,6/199,8	199,6/200,3	42i (TEI) - 2006	26/11/13	195,3/195,3	2,0/2,0
					30/10/13	199,2/200,8	199,4/201,1	42C (TEI) - 2006			

Tableau 4 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

(*) 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.

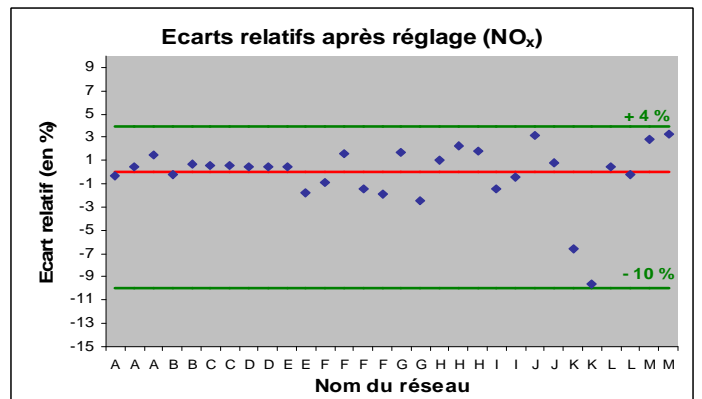
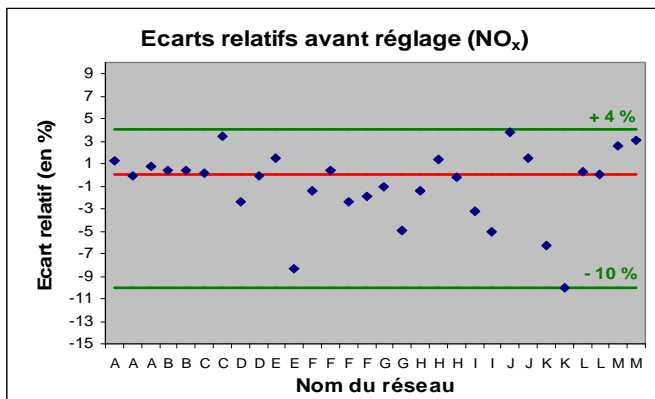
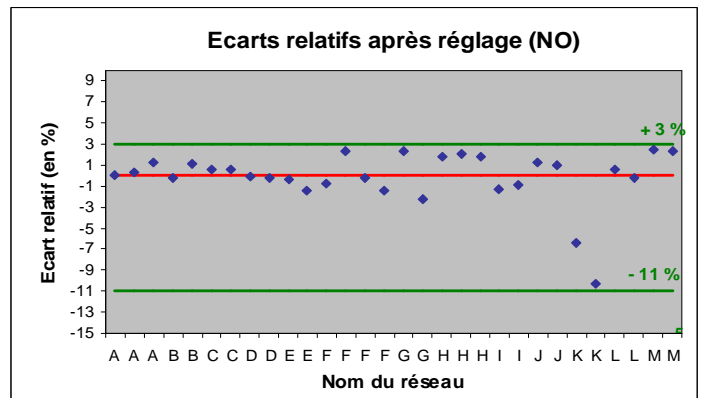
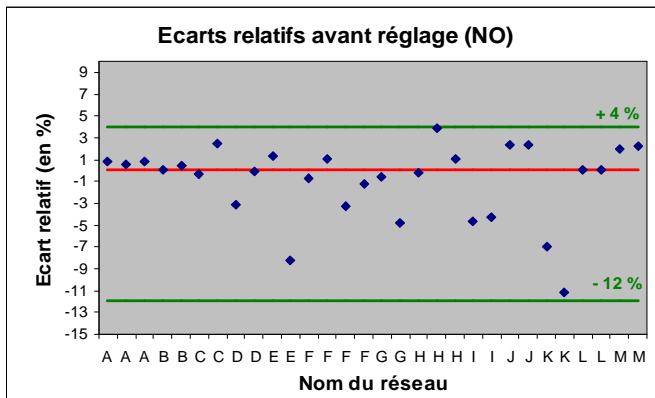
Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	198,20	199,8	0,8	198,3	0,1
		199,3	0,6	198,8	0,3
		199,7	0,8	200,7	1,3
B	175,80	176	0,1	175,5	-0,2
		176,5	0,4	177,8	1,1
C	213,65	213	-0,3	215	0,6
		219	2,5	215	0,6
D	208,55	202	-3,1	208,5	0,0
		208,5	0,0	208	-0,3
E	182,10	184,5	1,3	181,5	-0,3
		167	-8,3	179,45	-1,5
F	195,35	194	-0,7	194	-0,7
		197,5	1,1	200	2,4
		189	-3,3	195	-0,2
		193	-1,2	192,5	-1,5
G	213,15	212	-0,5	218	2,3
		203	-4,8	208,5	-2,2
H	185,30	185	-0,2	188,6	1,8
		192,4	3,8	189,1	2,1
		187,4	1,1	188,6	1,8
I	208,10	198,5	-4,6	205,5	-1,2
		199,1	-4,3	206,3	-0,9
J	182,40	186,6	2,3	184,8	1,3
		186,6	2,3	184,1	0,9
K	179,15	166,6	-7,0	167,7	-6,4
		159,2	-11,1	160,7	-10,3
L	205,85	206	0,1	207	0,6
		206	0,1	205,5	-0,2
M	194,80	198,6	2,0	199,6	2,5
		199,2	2,3	199,4	2,4

Tableau 5 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

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	198,25	200,7	1,2	197,6	-0,3
		198	-0,1	199,2	0,5
		199,9	0,8	201,1	1,4
B	175,8	176,5	0,4	175,5	-0,2
		176,5	0,4	177	0,7
C	213,75	214	0,1	215	0,6
		221	3,4	215	0,6
D	208,55	203,5	-2,4	209,5	0,5
		208,5	0,0	209,5	0,5
E	182,15	185	1,6	183	0,5
		166,9	-8,4	179	-1,7
F	196,8	194	-1,4	195	-0,9
		197,5	0,4	200	1,6
		192	-2,4	194	-1,4
		193	-1,9	193	-1,9
G	213,2	211,1	-1,0	216,8	1,7
		202,8	-4,9	208	-2,4
H	185,3	182,6	-1,5	187,3	1,1
		187,9	1,4	189,6	2,3
		185	-0,2	188,6	1,8
I	208,1	201,5	-3,2	205	-1,5
		197,7	-5,0	207,2	-0,4
J	182,4	189,3	3,8	188,2	3,2
		185,1	1,5	183,8	0,8
K	179,55	168,4	-6,2	167,8	-6,5
		161,5	-10,1	162,2	-9,7
L	205,95	206,5	0,3	207	0,5
		206	0,0	205,5	-0,2
M	194,8	199,8	2,6	200,3	2,8
		200,8	3,1	201,1	3,2

Tableau 6 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

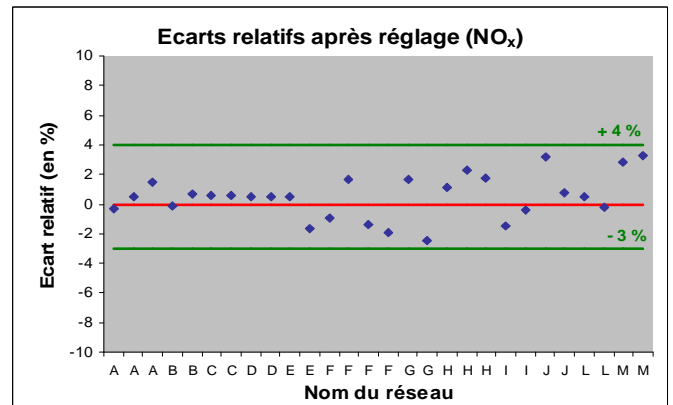
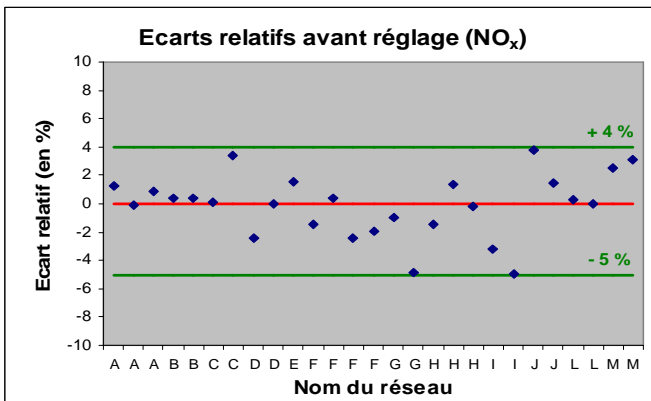
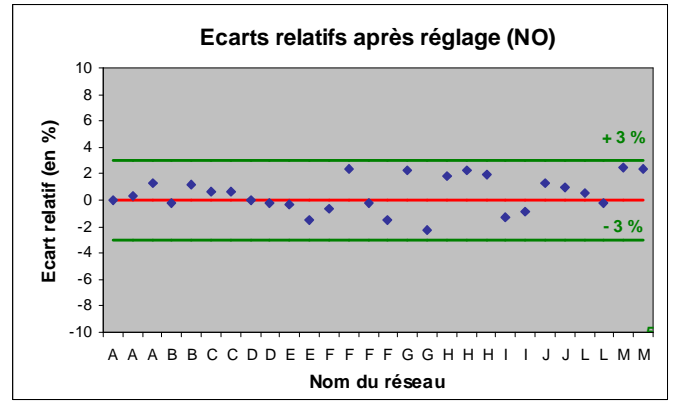
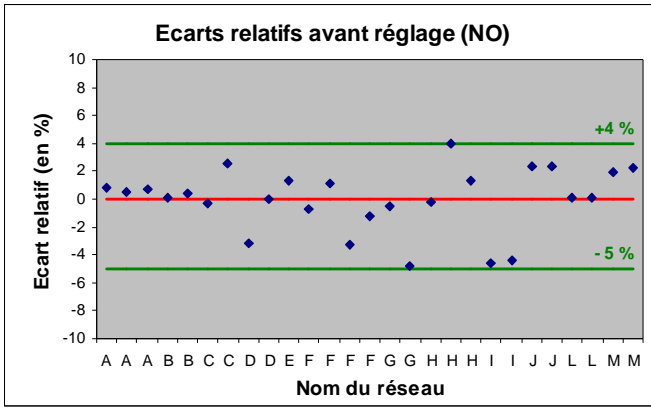


Figures 5, 6, 7 et 8 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

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 2^{ème} mesure du réseau E avant réglage et les 2 mesures du réseau K 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 9, 10, 11 et 12 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014, sans tenir compte de la 2^{ème} valeur du réseau E avant réglage et des 2 mesures du réseau K avant et après 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	-12% à +4%	-10% à +4%	-5% à +4%	-5% à +4%
Après réglage	-11% à +3%	-10% à +4%	-3% à +3%	-3% à +4%

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 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 2^{ème} mesure du réseau E pour NO et NO_x avant réglage et les 2 mesures du réseau K avant et après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de ± 5% pour NO et NO_x avant réglage et sont globalement de ± 3% pour NO et NO_x après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de la 2^{ème} mesure du réseau E avant réglage et des 2 mesures du réseau K avant et après réglage élargit globalement de 7% les intervalles dans lesquels se situe l'ensemble des écarts relatifs pour NO et NO_x avant et après réglage.

2.5.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E (1^{ère} mesure), F, G, H, I, J, L et M et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 5\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, l'écart relatif calculé pour la 2^{ème} mesure du réseau E pour NO et NO_x est plus élevé (-8,5%). Jusqu'à la comparaison, il n'avait pas été constaté de problèmes sur l'analyseur. En effet, les résultats des différents tests métrologiques effectués depuis 2008, ont toujours conduit à la conformité de cet appareil (acquis en 2006 soit dans sa 7^e année de mise en service). De même, le suivi régulier des paramètres de fonctionnement de l'analyseur sur site depuis 6 mois ne pouvait pas laisser présager un tel écart par rapport à la concentration du LNE (l'analyseur avait été réglé un mois auparavant) mise à part une légère baisse du débit ainsi qu'une légère augmentation de la pression dans la chambre de réaction qui sont des paramètres influant sur la sensibilité de l'analyseur : néanmoins, ces paramètres se situaient dans les limites acceptables. Cependant, le réseau E indique qu'au moment de l'exercice proprement dit, l'appareil ne devait pas être dans un état de bon fonctionnement, puisque les jours suivants, une alarme « défaut débit » a été constatée. Un nettoyage des capillaires a permis de retrouver le débit nominal de l'analyseur et une meilleure sensibilité. Malheureusement, faute de temps, le réseau E n'a pas pu refaire la comparaison avec un autre analyseur.

De même, les écarts relatifs calculés pour les 2 mesures du réseau K sont plus élevés pour NO et NO_x (1^{ère} mesure : -7,0% en NO et -6,2% en NO_x ; 2^{ème} mesure : -11,1% en NO et -10,1% en NO_x). Les écarts observés pour le NO et le NO_x s'expliquent par la dérive de l'étalon de transfert 2-3 liée à un envoi tardif au LNE pour la réalisation de son raccordement.

- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, L et M et celles déterminées par le LNE sont globalement compris dans l'intervalle de $\pm 3\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, les écarts relatifs calculés pour les 2 mesures du réseau K sont plus élevés pour NO et NO_x (1^{ère} mesure : -6,4% en NO et -6,5% en NO_x ; 2^{ème} mesure : -10,3% en NO et -9,7% en NO_x). Les écarts observés pour le NO et le NO_x s'expliquent par la dérive de l'étalon de transfert 2-3 liée à un envoi tardif au LNE pour la réalisation de son raccordement.

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.
Les réseaux C et D n'ont pas rendu de résultats pour le composé CO.

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) (*)
1342	12/03/13	9,346	0,070	A	18/04/13	9,41	9,23	CO12M (ENV SA) - 2011	02/05/13	9,342	0,070
10079	11/03/13	9,390	0,070	B	05/04/13	9,52±0,62	9,52±0,29	48I (TEI) - 2008	02/05/13	9,384	0,071
					11/04/13	9,91±0,64	9,41±0,29	48I (TEI) - 2011			
975943	11/03/13	9,322	0,070	E	06/05/13	8,84	9,295	CO12M (ENV SA) - 2008	29/05/13	9,333	0,072
					06/05/13	9,3	9,35	CO11M (ENV SA) - 1998			
1342	02/05/13	9,342	0,070	F	28/06/13	9,60	9,4	APMA 370 (Horiba) - 2011	25/07/13	9,364	0,070
10079	17/05/13	9,059	0,068	G	20/06/13	8,6	8,55	48I (TEI) - 2013	12/08/13	9,069	0,070
30222	02/05/13	9,384	0,071	H	18/06/13	9,52	9,43	CO12M (ENV SA) - 2011	10/07/13	9,409	0,070
SMG 3551	22/05/13	9,054	0,073	I	12/06/13	8,99±0,97	9,05±0,93	48I (TEI) - 2009	02/07/13	9,045	0,068
					13/06/13	9,28±1,0	8,83±0,95	CO12M (ENV SA) - 2007			
1342	12/09/13	9,364	0,070	J	14/11/13	9,324±0,100	9,333±0,101	48I (TEI) - 2007	08/01/14	9,333	0,070
10079	12/09/13	9,368	0,072	K	06/10/13	8,95	8,96	300E (API) - 2011	17/12/13	9,413	0,071
					19/11/13	9,3	9,14	48C (TEI) - 2004			
30222	10/09/13	9,057	0,073	L	07/10/13	9,0±1,3	9,0±1,3	48I (TEI) - 2008	14/11/13	9,066	0,680
					16/10/13	9,0±1,3	9,05±1,3	300E (API) - 2010			
975943	09/09/13	9,316	0,070	M	30/10/13	9,17	9,38	APMA 370 (Horiba) - 2008	26/11/13	9,329	0,070

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

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

2.5.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

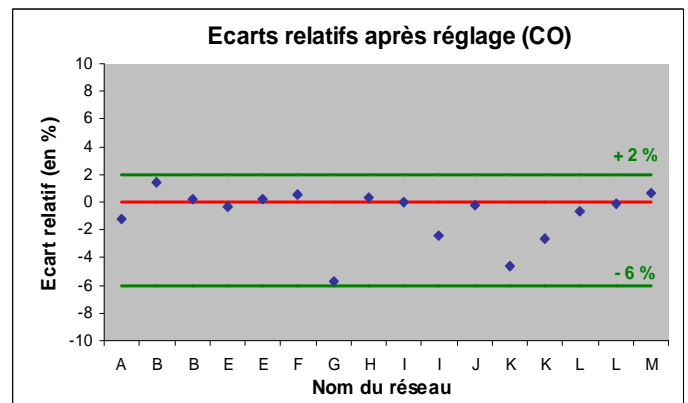
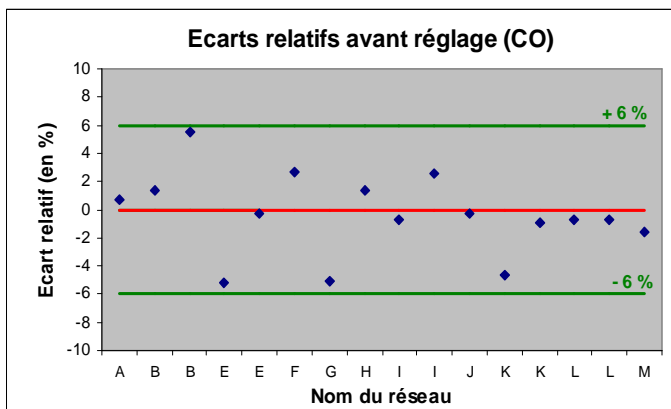
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (µmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (µmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (µmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	9,344	9,41	0,7	9,23	-1,2
B	9,387	9,52	1,4	9,52	1,4
		9,91	5,6	9,41	0,2
E	9,3275	8,84	-5,2	9,295	-0,3
		9,3	-0,3	9,35	0,2
F	9,353	9,6	2,6	9,4	0,5
G	9,064	8,6	-5,1	8,55	-5,7
H	9,3965	9,52	1,3	9,43	0,4
I	9,0495	8,99	-0,7	9,05	0,0
		9,28	2,5	8,83	-2,4
J	9,3485	9,324	-0,3	9,333	-0,2
K	9,3905	8,95	-4,7	8,96	-4,6
		9,3	-1,0	9,14	-2,7
L	9,0615	9	-0,7	9	-0,7
		9,00	-0,7	9,05	-0,1
M	9,3225	9,17	-1,6	9,38	0,6

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

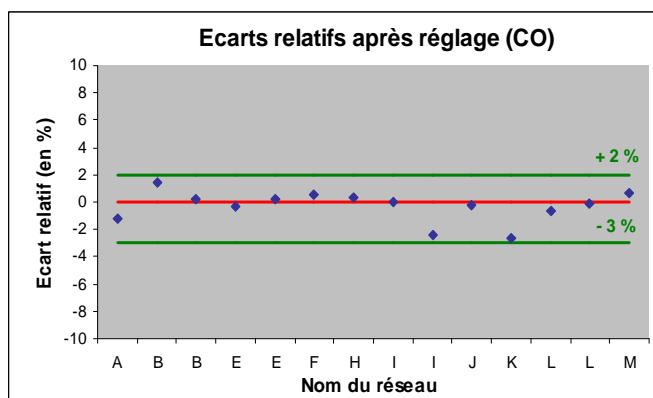
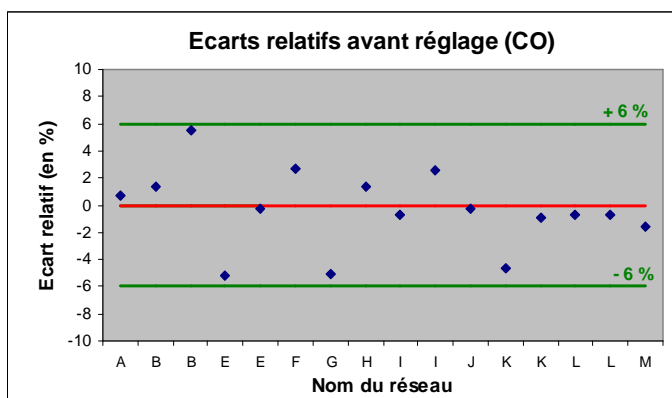


Figures 13 et 14 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

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 G et la 1^{ère} mesure du réseau K après réglage soit plus élevé.

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 15 et 16 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014, sans tenir compte de la valeur du réseau G et de la 1^{ère} valeur du réseau K 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 +6%	-6% à +6%
Après réglage	-6% à +2%	-3% 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 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la mesure du réseau G et la 1^{ère} valeur du réseau K après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 6\%$ avant réglage et de $\pm 3\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de la mesure du réseau G et de la 1^{ère} valeur du réseau K élargit de 3% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

2.5.3.4. Conclusion

En conclusion, sachant que les réseaux C et D n'ont pas rendu de mesures, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en CO déterminées par l'ensemble des réseaux de mesure A, B, E, F, G, H, I, J, K, L et M et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 6\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure A, B, E, F, H, I, J, K (2^{ème} mesure), L et M et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 3\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 4\%$).

Par contre, l'écart relatif calculé pour la mesure du réseau G est plus élevé (-6%). L'écart relatif élevé est dû à une erreur lors de la comparaison interlaboratoires. En effet, le filtre à particules installé à l'entrée échantillon n'a pas été vérifié avant le test : or, ce dernier était endommagé. Il est à noter que l'analyseur n'était utilisé qu'en laboratoire et de façon ponctuelle ; le problème n'a donc pas été détecté à temps pour réitérer la comparaison. De même, l'écart relatif calculé pour la 1^{ère} mesure du réseau K est plus élevé (-4,6%). L'écart observé s'explique par la dérive de l'étalon de transfert 2-3 liée à un envoi tardif au LNE pour la réalisation de son raccordement.

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) (*)
487213	12/03/13	183,7	1,6	A	27/03/13	184,7	182,9	AC32M (ENV SA) - 2010	16/05/13	186,2	1,8
					10/04/13	179,1	178,9	200E (API) - 2008			
					18/04/13	181,5	183,3	T200 (API) - 2011			
1737	12/03/13	206,6	1,7	B	09/04/13	205,5±28,6	205,5±26,0	42i (TEI) - 2006	16/05/13	209,7	1,9
					08/04/13	204,5±28,5	205,5±26,0	42i (TEI) - 2008			
1728	13/03/13	198,9	1,9	C	05/04/13	196,5	198	AC32M (ENV SA) - 2008	16/05/13	201,0	1,9
					08/04/13	193	193	200E (API) - 2010			
1718	11/03/13	193,1	1,7	D	08/04/13	188,5	-	42i (TEI) - 2006	16/05/13	194,4	2,2
					09/04/13	189	-	42i (TEI) - 2007			
3240	11/03/13	192,3	2,3	E	07/05/13	191,5	189	AC32M (ENV SA) - 2004	29/05/13	195,9	1,8
					07/05/13	151,4	180,2	42i (TEI) - 2006			

Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

(*) 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) (*)
1742	21/05/13	197,2	1,6	F	28/06/13	190	193	200E (API) - 2006	25/07/13	196,8	2,6
					06/06/13	189,2	193,5	AC32M (ENV SA) - 2010			
					19/06/13	186,0	189,9	AC32M (ENV SA) - 2010			
1728	16/05/13	201,0	1,9	G	25/06/13	195,7	200	42i (TEI) - 2011	20/08/13	205,0	2,5
					09/07/13	183,4	192,4	42i (TEI) - 2012			
1737	16/05/13	209,7	1,9	H	01/07/13	204,3	210,2	AC32M (ENV SA) - 2011	10/07/13	213,9	1,7
					20/06/13	206,7	207,3	AC32M (ENV SA) - 2011			
					27/06/13	206,1	209,1	AC32M (ENV SA) - 2003			
1718	16/05/13	194,4	2,2	I	19/06/13	182,5±11,9	183,5±12	AC32M (ENV SA) - 2004	02/07/13	195,5	2,6
					20/06/13	186,8±12,2	188±12,2	AC32M (ENV SA) - 2003			
1742	10/09/13	195,7	2,1	J	05/11/13	198,3±3,1	194,9±3,1	42i (TEI) - 2013	08/01/14	199,5	2,1
					06/11/13	197,7±3,5	194,9±3,5	42i (TEI) - 2011			
1718	10/09/13	194,3	1,7	K	30/10/13	-	171,5	200E (API) - 2011	17/12/13	196,4	2,2
					20/11/13	-	165,2	T200 (API) - 2013			
3240	09/09/13	192,4	1,5	L	07/10/13	187,0±12,1	188,0±12,1	42i (TEI) - 2006	19/11/13	191,0	1,6
					16/10/13	186,0±12,1	186,0±12,1	200E (API) - 2011			
					16/10/13	187,0±12,1	187,0±12,1	APNA 370 (Horiba) - 2010			
1723	09/09/13	188,9	1,9	M	30/10/13	191,9	193	42i (TEI) - 2006	26/11/13	189,4	2,5
					30/10/13	191,3	193,5	42C (TEI) - 2006			

Tableau 11 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014
 (*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

2.5.4.2. Traitement des résultats bruts obtenus

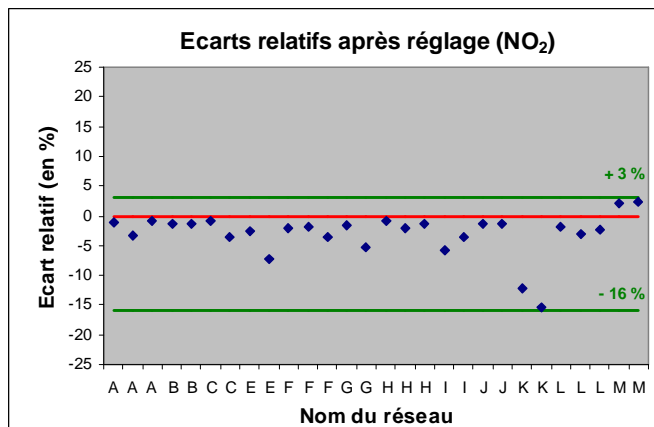
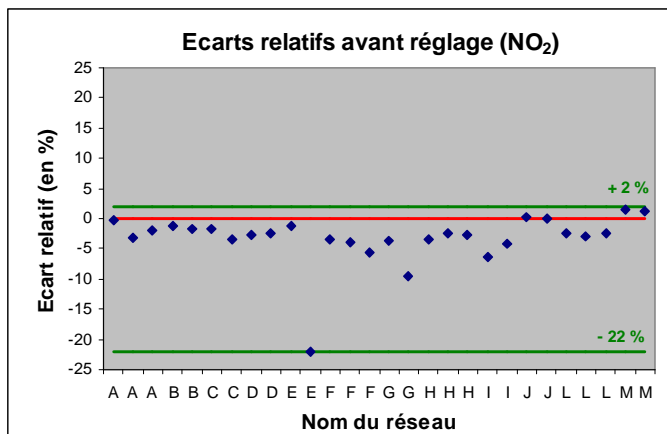
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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	184,95	184,7	-0,1	182,9	-1,1
		179,1	-3,2	178,9	-3,3
		181,5	-1,9	183,3	-0,9
B	208,15	205,5	-1,3	205,5	-1,3
		204,5	-1,8	205,5	-1,3
C	199,95	196,5	-1,7	198	-1,0
		193	-3,5	193	-3,5
D	193,75	188,5	-2,7	-	-
		189	-2,5	-	-
E	194,1	191,5	-1,3	189	-2,6
		151,4	-22,0	180,2	-7,2
F	197	190	-3,6	193	-2,0
		189,2	-4,0	193,5	-1,8
		186	-5,6	189,9	-3,6
G	203	195,7	-3,6	200	-1,5
		183,4	-9,7	192,4	-5,2
H	211,8	204,3	-3,5	210,2	-0,8
		206,7	-2,4	207,3	-2,1
		206,1	-2,7	209,1	-1,3
I	194,95	182,5	-6,4	183,5	-5,9
		186,8	-4,2	188	-3,6
J	197,6	198,3	0,4	194,9	-1,4
		197,7	0,1	194,9	-1,4
K	195,35	-	-	171,5	-12,2
		-	-	165,2	-15,4
L	191,7	187	-2,5	188	-1,9
		186	-3,0	186	-3,0
		187	-2,5	187	-2,5
M	189,15	191,9	1,5	193	2,0
		191,3	1,1	193,5	2,3

Tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

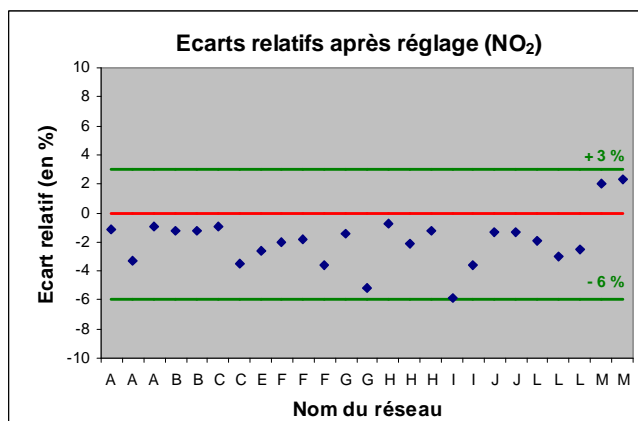
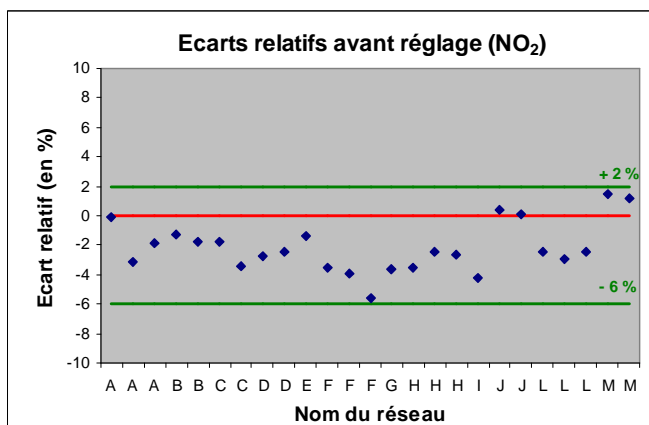


Figures 17 et 18 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

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 2^{ème} mesure du réseau E avant et après réglage, pour la 2^{ème} mesure du réseau G et la 1^{ère} mesure du réseau I avant réglage ainsi que pour les 2 mesures du réseau K 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 des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014 sans tenir compte de la 2^{ème} mesure du réseau E avant et après réglage, de la 2^{ème} mesure du réseau G et de la 1^{ère} mesure du réseau I avant réglage ainsi que des 2 mesures du réseau K 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	-22% à +2%	-6% à +2%
Après réglage	-16% à +3%	-6% à +3%

Tableau 13 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à janvier 2014

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 2^{ème} mesure du réseau E avant et après réglage, la 2^{ème} mesure du réseau G et la 1^{ère} mesure du réseau I avant réglage ainsi que les 2 mesures du réseau K après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre -6% et +3% avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de ces mesures élargit de 16% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 10% après réglage.

2.5.4.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E (1^{ère} mesure), F, G (1^{ère} mesure), H, I (2^{ème} mesure), J, L et M et celles déterminées par le LNE sont compris entre -6% et +2%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires (±6%). Le réseau K n'a pas rendu de résultats.

Par contre, l'écart relatif entre la 2^{ème} mesure en NO₂ du réseau E et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-22%). Jusqu'à la comparaison, il n'avait pas été constaté de problèmes sur l'analyseur. En effet, les résultats des différents tests métrologiques effectués depuis 2008, ont toujours conduit à la conformité de cet appareil (acquis en 2006 soit dans sa 7^e année de mise en service). De même, le suivi régulier des paramètres de fonctionnement de l'analyseur sur site depuis 6 mois ne pouvait pas laisser présager un tel écart par rapport à la concentration du LNE (l'analyseur avait été réglé un mois auparavant) mise à part une légère baisse du débit ainsi qu'une légère augmentation de la pression dans la chambre de réaction qui sont des paramètres influant sur la sensibilité de l'analyseur : néanmoins, ces paramètres se situaient dans les limites acceptables. Cependant, le réseau E indique qu'au moment de l'exercice proprement dit, l'appareil ne devait pas être dans un état de bon fonctionnement, puisque les jours suivants, une alarme « défaut débit » a été constatée. Un nettoyage des capillaires a permis de retrouver le débit nominal de l'analyseur et une meilleure sensibilité. Malheureusement, faute de temps, le réseau E n'a pas pu refaire la comparaison avec un autre analyseur.

De même, l'écart relatif entre la 2^{ème} mesure du réseau G et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-10%). L'écart relatif élevé constaté peut s'expliquer par le fait que le calibrateur utilisé lors du dernier étalonnage de l'analyseur génère une concentration inférieure à la concentration réelle ; le problème a été détecté lors de la comparaison interlaboratoires pendant laquelle un autre calibrateur a été utilisé pour le réglage. Par conséquent, le calibrateur défectueux a été renvoyé chez le constructeur.

Enfin, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure du réseau I et celle déterminée par le LNE est également plus élevé (-6,5%). Cet écart peut être expliqué soit par le four qui est assez ancien, soit par un temps de stabilisation trop faible de la concentration du mélange gazeux analysé.

- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E (1^{ère} mesure), F, G, H, I, J, L et M et celles déterminées par le LNE sont compris entre -6% et +3%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, l'écart relatif entre la 2^{ème} mesure en NO₂ du réseau E et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-8%). Jusqu'à la comparaison, il n'avait pas été constaté de problèmes sur l'analyseur. En effet, les résultats des différents tests métrologiques effectués depuis 2008, ont toujours conduit à la conformité de cet appareil (acquis en 2006 soit dans sa 7^e année de mise en service). De même, le suivi régulier des paramètres de fonctionnement de l'analyseur sur site depuis 6 mois ne pouvait pas laisser présager un tel écart par rapport à la concentration du LNE (l'analyseur avait été réglé un mois auparavant) mise à part une légère baisse du débit ainsi qu'une légère augmentation de la pression dans la chambre de réaction qui sont des paramètres influant sur la sensibilité de l'analyseur : néanmoins, ces paramètres se situaient dans les limites acceptables. Cependant, le réseau E indique qu'au moment de l'exercice proprement dit, l'appareil ne devait pas être dans un état de bon fonctionnement, puisque les jours suivants, une alarme « défaut débit » a été constatée. Un nettoyage des capillaires a permis de retrouver le débit nominal de l'analyseur et une meilleure sensibilité. Malheureusement, faute de temps, le réseau E n'a pas pu refaire la comparaison avec un autre analyseur.

De même, les écarts relatifs entre les 2 mesures du réseau K et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (-12,2% et -15,4%). Les écarts observés s'expliquent par la dérive de l'étalon de transfert 2-3 liée à un envoi tardif au LNE pour la réalisation de son raccordement.

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 gel de silice (orange),
 - Enlever les bouchons à chaque extrémité du système de filtration et connecter la sortie de système de filtration sur l'entrée « zéro air externe » du générateur Ansyco,
 - Branchement de l'appareil sur secteur et non sur batterie,
 - Utilisation d'un débit d'air de 3 l/min,
 - Utilisation du mode automatique dans lequel il conviendra de rentrer le débit et la consigne de 90 nmol/mol,
 - Relever la valeur indiquée par l'analyseur après un temps de stabilisation suffisant soit au minimum 1h30,
 - Reboucher le système de filtration externe avant réexpédition de l'ensemble dans la caisse de transport.
- 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 2013 avec 12 niveaux 3, à savoir AIRAQ, ORA (La Réunion), AIR LR, AIR RA, QUALITAIR CORSE, AIR NORMAND, ATMOSFAIR, ATMO FC, AIR LORRAINE, ORA (Guyane), ATMO PC et ATMO PICARDIE.

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 la comparaison interlaboratoires sont reportés dans le tableau ci-après.

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)
01/02/13	84,5±2,0	Réseau 1	1 ^{er} site	01/03/13	82,0±11	1h40	O342M (ENV SA) - 2003	12/02/13	Ansyco	12/03/13	85,3±2,0
			2 ^{ème} site	26/02/13	82,0±11	1h30	400E (API) - 2011	25/02/13	Ansyco		
			3 ^{ème} site	28/02/13	83,0±11	2h	O342M (ENV SA) - 2002	28/02/13	Ansyco		
			4 ^{ème} site	28/02/13	83,0±11	1h45	O342M (ENV SA) - 2009	28/02/13	Ansyco		
12/03/13	85,3±2,0	Réseau 2	1 ^{er} site	04/04/13	86	2h	400T (API) - 2012	13/03/13	49CPS	13/05/13	84,9±2,0
			2 ^{ème} site	25/03/13	83,5	2h	400T (API) - 2012	26/02/13	49CPS		
			3 ^{ème} site	27/03/13	83,5	2h15	400E (API) - 2006	25/02/13	49CPS		
			4 ^{ème} site	25/03/13	83,5	2h30	400E (API) - 2006	21/02/13	49CPS		
			5 ^{ème} site	09/04/13	83	2h30	400E (API) - 2006	15/03/13	49CPS		
			6 ^{ème} site	21/03/13	84	1h45	O341M (ENV SA) - 2000	18/02/13	49CPS		
			7 ^{ème} site	28/03/13	82,2	2h	O342M (ENV SA) - 2005	27/02/13	49CPS		
			8 ^{ème} site	26/03/13	83,8	1h30	O342M (ENV SA) - 2010	14/03/13	49CPS		
			9 ^{ème} site	03/04/13	86,2	3h	O342M (ENV SA) - 2006	20/03/13	49CPS		
			10 ^{ème} site	09/04/13	87	2h30	O342M (ENV SA) - 2006	27/03/13	49CPS		
13/05/13	84,9±2,0	Réseau 3	1 ^{er} site	25/06/13	82,8	15min	49i (TEI) - 2011	30/05/13	Sonimix 3022 (LNI)	07/08/13	84,5±2,1
			2 ^{ème} site	10/07/13	84,82	1h30	49i (TEI) - 2012	24/05/13	Sonimix 3022 (LNI)		
20/06/13	91,4±2,2	Réseau 11	1 ^{er} site	02/07/13	91±11	3h	49i (TEI) - 2008	27/06/13	Ansyco	22/07/13	90,9±2,1
22/07/13	90,9±2,1	Réseau 12	1 ^{er} site	26/08/13	89,7±4,7	1h33	49i (TEI) - 2012	22/08/13	Ansyco	25/09/13	91,7±2,2
			2 ^{ème} site	27/08/13	89,0±4,1	1h31	49i (TEI) - 2007	22/08/13	Ansyco		
13/09/13	84,6±2,1	Réseau 13	1 ^{er} site	15/11/13	78	1h30	O342M (ENV SA) - 2004	20/09/13	Ansyco	17/12/13	83,3±2,0
			2 ^{ème} site	19/11/13	83,5	1h30	O342M (ENV SA) - 2012	21/08/13	Ansyco		

Tableau 14 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de février à décembre 2013 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 011)

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)
13/03/13	88,7±2,1	Réseau 9	1 ^{er} site	02/04/13	90,0±11,7	1h30	O342M (ENV SA) - 2006	27/02/13	Ansyco	19/04/13	86,4±2,1
			2 ^{ème} site	03/04/13	89,0±11,6	1h30	O342M (ENV SA) - 2011	26/02/13	Sonimix 4001 (LNI)		
			3 ^{ème} site	04/04/13	91,0±11,8	1h30	49i (TEI) - 2007	28/02/13	Sonimix 4001 (LNI)		
			4 ^{ème} site	08/04/13	88,0±11,4	1h30	O342M (ENV SA) - 2006	18/03/13	Sonimix 4001 (LNI)		
			5 ^{ème} site	10/04/13	87,0±11,3	1h30	O342M (ENV SA) - 2011	11/03/13	Sonimix 4001 (LNI)		
19/04/13	86,4±2,1	Réseau 10	1 ^{er} site	21/05/13	88±12,4	1h35	400E (API) - 2007	21/05/13	Ansyco	19/06/13	87,0±2,1
			2 ^{ème} site	21/05/13	87±12,3	1h30	400T (API) - 2011	21/05/13	Ansyco		
			3 ^{ème} site	06/06/13	90±12,7	1h30	49i (TEI) - 2012	06/06/13	Ansyco		
19/06/13	87,0±2,1	Réseau 4	1 ^{er} site	28/06/13	86±12,3	1h30	O342M (ENV SA) - 2008	28/06/13	Ansyco	06/08/13	86,8±2,1
			2 ^{ème} site	28/06/13	87±12,3	1h30	O342M (ENV SA) - 2010	28/06/13	Ansyco		
			3 ^{ème} site	03/07/13	86±12,3	1h30	O342M (ENV SA) - 2010	03/07/13	Ansyco		
			4 ^{ème} site	10/07/13	85±12,2	1h30	O342M (ENV SA) - 2012	10/07/13	Ansyco		
06/08/13	86,8±2,1	Réseau 5	1 ^{er} site	21/08/13	83,7	1h30	49i (TEI) - 2012	10/06/13	49CPS	12/09/13	87,3±2,2
			2 ^{ème} site	22/08/13	84,1	1h30	O342M (ENV SA) - 2005	17/06/13	49CPS		
			3 ^{ème} site	30/08/13	84,1	1h30	O342M (ENV SA) - 2005	29/08/13	49CPS		
12/09/13	87,3±2,2	Réseau 6	1 ^{er} site	24/09/13	88	1h30	O342M (ENV SA) - 2005	29/07/13	Ansyco	04/10/13	87,2±2,1
			2 ^{ème} site	24/09/13	86	1h50	400E (API) - 2009	31/07/13	Ansyco		
04/10/13	87,2±2,1	Réseau 8	1 ^{er} site	18/10/13	85	1h45	O341M (ENV SA) - 1999	24/09/13	Ansyco	12/11/13	87,5±2,1
			2 ^{ème} site	21/10/13	86,2	3h15	49i (TEI) - 2007	07/10/13	Ansyco		

Tableau 15 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de février à décembre 2013 (Générateur d'ozone GEG 0012)

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.

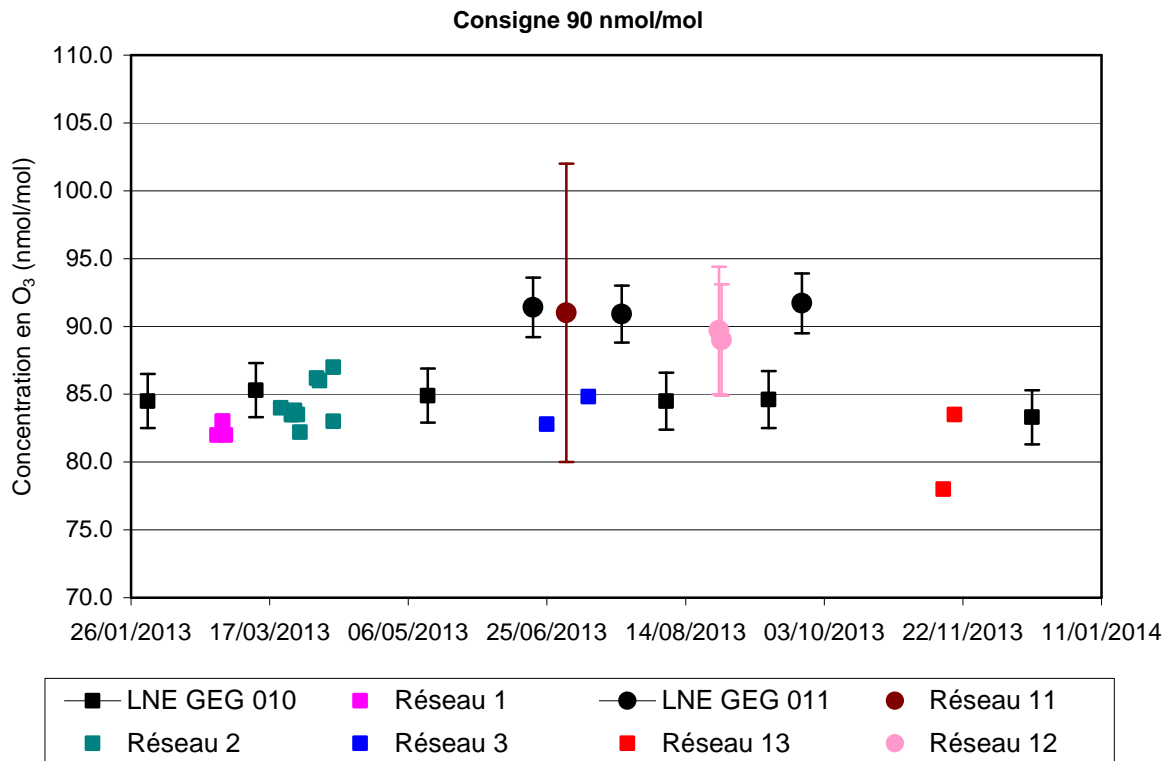


Figure 21 : Représentation graphique des concentrations d'ozone obtenues par les AASQA lors de la comparaison organisée par le LNE de février à décembre 2013 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 011)

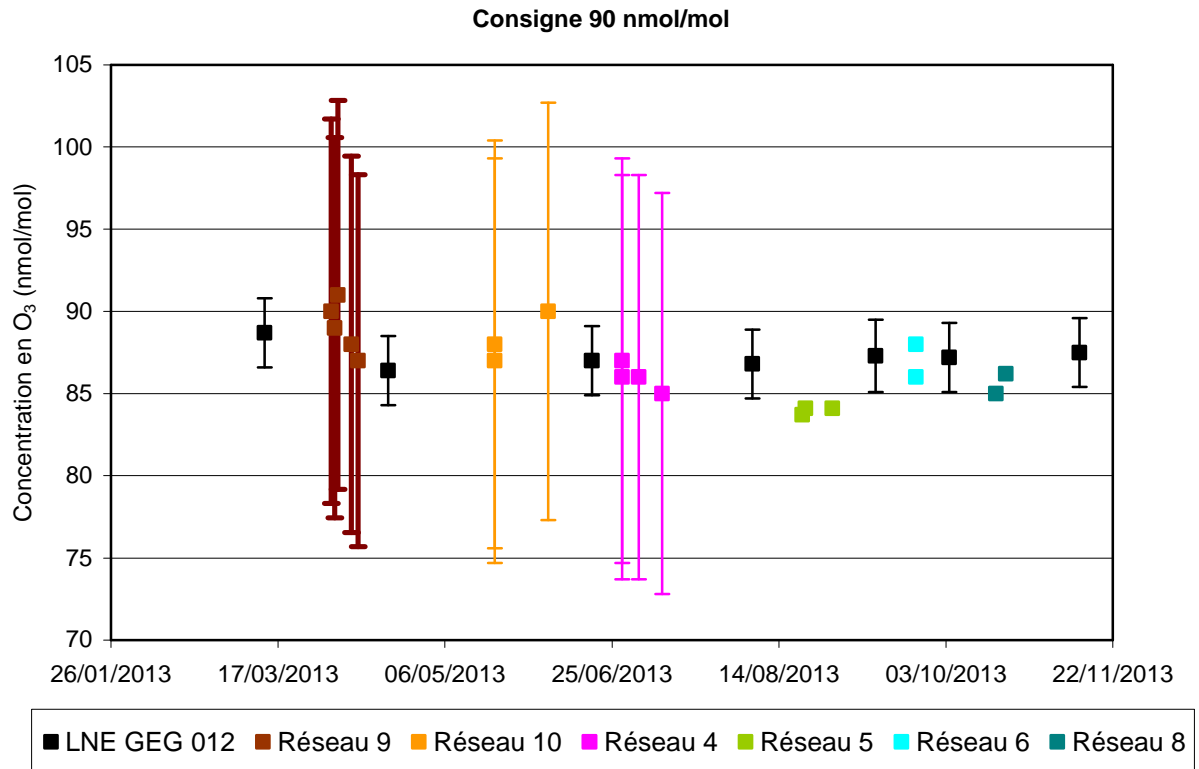


Figure 22 : Représentation graphique des concentrations d'ozone obtenues par les AASQA lors de la comparaison organisée par le LNE de février à décembre 2013 (Générateur d'ozone GEG 0012)

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	84,9	82	-3,4
		82	-3,4
		83	-2,2
		83	-2,2
Réseau 2	85,1	86	1,1
		83,5	-1,9
		83,5	-1,9
		83,5	-1,9
		83	-2,5
		84	-1,3
		82,2	-3,4
		83,8	-1,5
		86,2	1,3
Réseau 3	84,7	82,8	-2,2
		84,82	0,1
Réseau 4	86,9	86	-1,0
		87	0,1
		86	-1,0
		85	-2,2
Réseau 5	87,05	83,7	-3,8
		84,1	-3,4
		84,1	-3,4
Réseau 6	87,25	88	0,9
		86	-1,4
Réseau 8	87,35	85	-2,7
		86,2	-1,3
Réseau 9	87,55	90	2,8
		89	1,7
		91	3,9
		88	0,5
		87	-0,6
Réseau 10	86,7	88	1,5
		87	0,3
		90	3,8
Réseau 11	91,15	91	-0,2
Réseau 12	91,3	89,7	-1,8
		89	-2,5
Réseau 13	83,95	78	-7,1
		83,5	-0,5

Tableau 16 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de février à décembre 2013

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

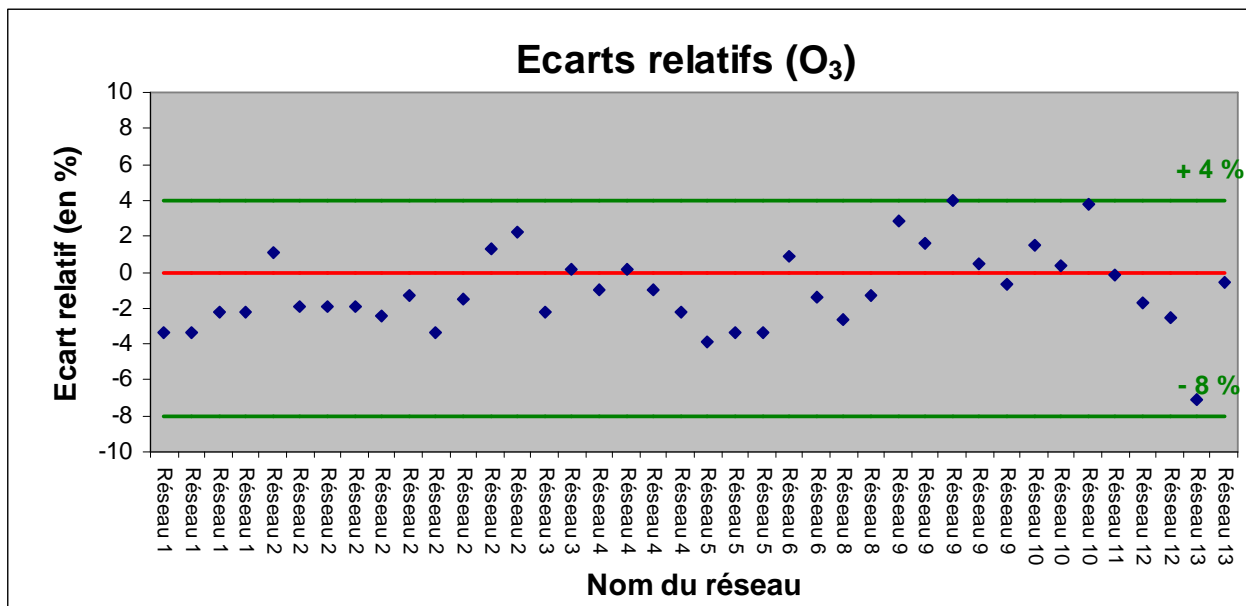


Figure 23 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de février à décembre 2013

3.7. CONCLUSION

Les résultats obtenus en 2013 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 12 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre -8 % et +4%.

Cependant, la première valeur du réseau 13 présente un écart relatif plus important (-7,1%) avec la concentration moyenne du LNE. Le réseau 13 a recherché les causes de cet écart et après investigations, a mis en cause le scrubber de l'analyseur pour lequel il a été constaté une perte d'efficacité : le scrubber de l'analyseur a donc été remplacé dans le mois suivant la comparaison (comme ce qui était déjà prévu dans le planning annuel de maintenance).

En enlevant la valeur de cet écart, les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 12 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris dans un intervalle de $\pm 4\%$.

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