



Contrôle qualité de la chaîne nationale d'étalonnage

**Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l’Air**

**CONTROLE QUALITE DE LA CHAINE NATIONALE
D’ETALONNAGE**

**Jérôme Couette, Thomas Venault, Laurent Saragoza, Christophe Sutour,
Tatiana Macé**

Novembre 2014



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie (MEDDE). Ils 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 au MEDDE et 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.

TABLE DES MATIERES

RESUME	6
1. OBJECTIF GENERAL	8
2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO	8
2.1 But	8
2.2 Mode opératoire	8
2.3 Critères de traitement des données	9
2.4 Planification des essais.....	9
2.5 Résultats de l'ensemble des campagnes.....	9
2.5.1 Comparaison SO ₂	9
2.5.2 Comparaison NO/NO _x	15
2.5.3 Comparaison CO	22
2.5.4 Comparaison NO ₂	26
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃	32
3.1 But	32
3.2 Matériel utilisé	33
3.3 Mode opératoire	33
3.4 Liste des participants.....	33
3.5 Résultats bruts obtenus	34
3.6 Exploitation des résultats obtenus.....	37
3.7 Conclusion	40

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, NO₂ de l'ordre de 200 nmol/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.

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 2014, 3 comparaisons interlaboratoires ont été réalisées :

- Avec les réseaux de mesure AIR NORMAND, AIR PACA, AIR RA, ATMO CA et ATMOSF'Air Bourgogne de mars à mai 2014,
- Avec les réseaux de mesure AIR COM, ATMO Franche-Comté, LIMAIR et AIRAQ de mai à juillet 2014,
- Avec les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE, GWADAIR, ASPA et ORAMIP de septembre à janvier 2015.

En règle générale, les AASQA communiquent au LCSQA-LNE les concentrations mesurées soit sans les incertitudes élargies associées, soit avec des incertitudes de mesure inexploitable (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 :

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

Les résultats montrent que :

- ✓ Globalement la chaîne nationale d'étalonnage mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de SO_2 , de NO/NO_x , de NO_2 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 O_3 :

Comme pour les composés SO_2 , NO/NO_x , CO et NO_2 , 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 14 niveaux 3 en 2014, à savoir : AIR PACA, LIMAIR, ORAMIP, ATMO Auvergne, Madinair, Air Pays de la Loire, LIG'AIR, ATMO Nord pas de Calais, ATMO CA, AIR COM, GWADAIR, AIRPARIF, ASPA et AIR BREIZH.

Les résultats obtenus en 2014 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O_3 déterminées par les 14 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 5 % et + 9 %.

Cependant, la deuxième valeur du réseau 4 présente un écart relatif plus important (+8,6%) avec la concentration moyenne du LNE. En enlevant la valeur de cet écart, les écarts relatifs entre les concentrations en O_3 déterminées par les 14 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris dans un intervalle de $\pm 6 \%$.

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

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 CHAÎNE 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 opératoire

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 Critères de traitement des données

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 :

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

2.4 Planification des essais

4 campagnes ont été réalisées en 2014 :

- Avec les réseaux de mesure AIR NORMAND, AIR PACA, AIR RA, ATMO CA et ATMOSF'Air Bourgogne de mars à mai 2014,
- Avec les réseaux de mesure AIR COM, ATMO Franche-Comté, LIMAIR et AIRAQ de mai à juillet 2014,
- Avec les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE, GWADAIR, ASPA et ORAMIP de septembre à janvier 2015.

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

2.5 Résultats 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) (*)
235053	05/03/14	97,8	1,3	A	26/03/14	99,5±10,2	97,5±3,9	AF21M (ENV SA) – 2000	12/05/14	96,6	1,9
					16/04/14	96,35±10	98,4±3,9	AF22M (ENV SA) – 2012			
496395	12/03/14	120,1	1,4	B	¼/14	121	119,5	43i (TEI) – 2009	14/05/14	120,7	1,8
					18/04/14	120	120	APSA 370 (Horiba) – 2010			
3284	06/03/14	99,7	1,4	C	26/03/14	103,7	103,2	43i (TEI) – 2005	28/05/14	100,1	1,3
					02/04/14	102,6	104	43i (TEI) – 2008			
					09/04/14	101,7	103,0	43i (TEI) – 2007			
					17/04/14	107,25	105	43i (TEI) – 2009			
583403	14/03/14	102,7	1,4	D	¼/14	103,4	101,8	AF22M (ENV SA) – 2014	13/05/14	102,6	1,8
					14/04/14	102,3	101,7	AF22M (ENV SA) – 2014			
721873	12/03/14	94,6	1,3	E	¼/14	96,0±8,9	93,0±4,5	100 ^E (API) – 2009	14/05/14	94,1	1,3
					08/04/14	91,5±8,5	93,0±4,5	2000G (SERES) – 2001			
235053	12/05/14	96,6	1,9	F	18/06/14	92,0±13	94,0±13	AF21M (ENV SA) – 1997	10/07/14	95,8	1,4
					25/06/14	96,0±14	95,0±13	AF21M (ENV SA) – 2000			
496395	14/05/14	120,7	1,8	G	24/06/14	126,5±16,6	125,2±16,4	AF22M (ENV SA) – 2006	16/07/14	121,1	1,4
235026	16/05/14	105,2	1,5	H	02/06/14	107,0	107,0	AF21M (ENV SA) – 1999	03/07/14	105,4	1,4

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 11 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

(*) 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) (*)
583403	13/05/14	102,6	1,8	I	16/06/14	105,24	101,46	AF21M (ENV SA) – 2000	02/07/14	103,0	1,3
					12/06/14	102,49	103,13	AF21M (ENV SA) – 1997			
235053	09/09/14	95,5	1,2	J	15/10/14	94	96	AF21M (ENV SA) – 1996	03/11/14	94,3	1,3
496395	08/09/14	121,7	1,4	K	-	-	-	-	-	-	-
235026	29/08/14	105,2	1,3	L	16/10/14	107,0±5,8	108,3±5,3	AF22M (ENV SA) – 2012	31/10/14	105,1	1,2
					16/10/14	108,0±5,9	108,0±5,2	AF22M (ENV SA) – 2012			
					20/10/14	108,0±5,9	108,1±5,2	AF22M (ENV SA) – 2011			
3284	10/09/14	99,0	1,4	M	-	-	-	-	-	-	-

Suite du tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 11 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015
 (*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

Les réseaux K et M n'ont pas rendu de résultats pour le SO₂, car ils ne mesurent plus ce composé sur leur territoire.

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 :

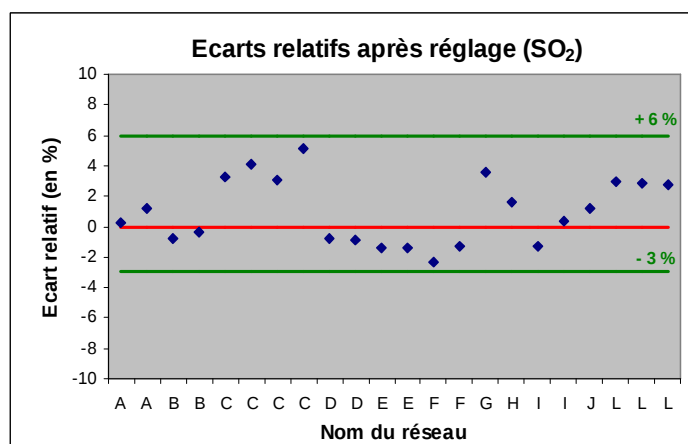
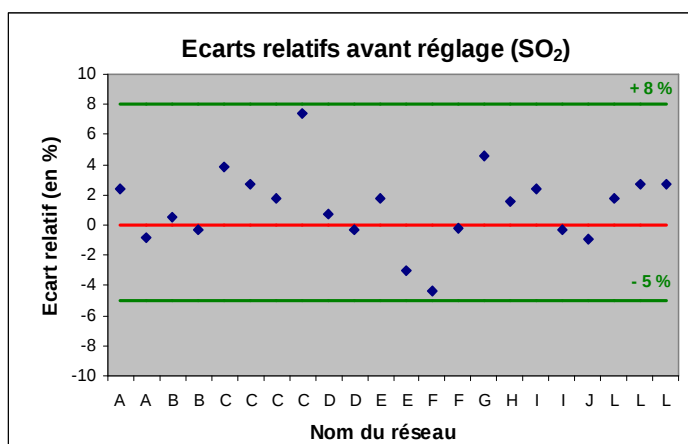
$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

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	97,2	99,5	2,4	97,5	0,3
		96,35	-0,9	98,4	1,2
B	120,4	121	0,5	119,5	-0,7
		120	-0,3	120	-0,3
C	99,9	103,7	3,8	103,2	3,3
		102,6	2,7	104	4,1
		101,7	1,8	103	3,1
		107,25	7,4	105	5,1
D	102,65	103,4	0,7	101,8	-0,8
		102,3	-0,3	101,7	-0,9
E	94,35	96	1,7	93	-1,4
		91,5	-3,0	93	-1,4
F	96,2	92	-4,4	94	-2,3
		96	-0,2	95	-1,2
G	120,9	126,5	4,6	125,2	3,6
H	105,3	107	1,6	107	1,6
I	102,8	105,24	2,4	101,46	-1,3
		102,49	-0,3	103,13	0,3
J	94,9	94	-0,9	96	1,2
L	105,15	107,0	1,8	108,3	3,0
		108,0	2,7	108,0	2,7
		108,0	2,7	108,1	2,8

Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 11 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

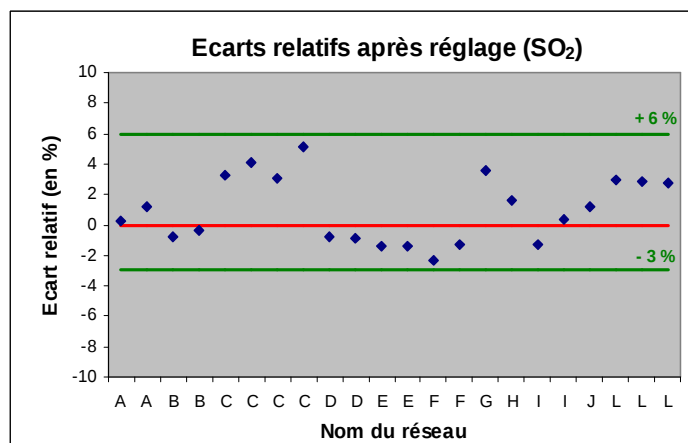
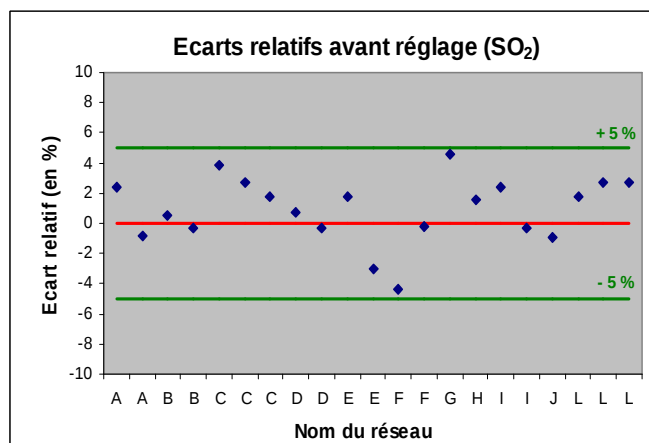


Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 11 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

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 4^{ème} mesure du réseau C avant réglage soit plus élevé.

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 3 et 4 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 11 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015, sans tenir compte de la 4^{ème} mesure du réseau C avant 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	-5% à +8%	-5% à +5%
Après réglage	-3% à +6%	-3% à +6%

Tableau 3 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 11 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 4^{ème} mesure du réseau C avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont de ± 5 % avant réglage et entre -3 % et $+6$ % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de la 4^{ème} mesure du réseau C élargit de 3% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage.

2.5.1.4 Conclusion

En conclusion, sachant que les réseaux K et M n'ont 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 (1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} mesures), D, E, F, G, H, I, J et L et celles déterminées par le LNE sont de ± 5 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires (± 7 %).

Par contre, l'écart relatif calculé pour la 4^{ème} mesure du réseau C est plus élevé (+7,4%). Il semble que l'écart constaté s'explique par les 2 causes cumulées suivantes. En effet, l'analyseur sur lequel la comparaison a été effectuée présentait une dérive de 3 % qui cependant, reste acceptable selon les critères du réseau C. A cette dérive, il semble s'ajouter un écart d'environ 4% lié à la valise VE3M. Néanmoins, l'écart entre les 2 raccordements de la valise VE3M encadrant cette comparaison est seulement de l'ordre de 1 %, ce qui ne permet pas d'expliquer l'écart restant de 3,5 %. Des investigations seront réalisées par le réseau C pour essayer de trouver des explications.

- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en SO₂ déterminées par les 11 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre -3 % et $+6$ %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires (± 7 %).

2.5.2 Comparaison NO/NO_x

2.5.2.1 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) (*) (**)
1725	12/03/14	177,9/ 177,9	1,9/2,0	A	07/04/14	179,1±13,7/ 179,6±13,7	179,0±11,1/ 179,0±8,6	APNA370 (Horiba) - 2012	30/04/14	177,9/ 177,9	1,9/1,9
					10/04/14	186,5±14,2/ 185,5±14,1	185,5±8,8/ 185,5±8,8	42i (TEI) - 2009			
D320212	07/03/14	177,7/ 177,7	2,0/2,0	B	01/04/14	179,75/ 179,75	179/179	42i (TEI) - 2009	14/05/14	176,8/ 176,8	1,9/1,9
					08/04/14	178,5/178,9	180,5/180,3	42i (TEI) - 2012			
722400	11/03/14	202,5/ 202,5	2,1/2,1	C	26/03/14	203,9/203,8	203,5/203,5	APNA370 (Horiba) - 2013	28/05/14	201,1/ 201,2	2,1/2,1
					02/04/14	202,1/202,2	203,7/203,8	APNA370 (Horiba) - 2011			
					09/04/14	205,0/205,8	202,4/201,7	APNA370 (Horiba) - 2011			
					15/04/14	205,75/ 206,7	204,65/ 205,65	APNA370 (Horiba) - 2011			

Tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

(*) 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

(***) Un problème d'étalonnage a conduit le LNE à invalider les valeurs d'étalonnage pour le mélange gazeux n°583393

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) (*) (**)
583362	05/03/14	195,4/ 195,4	2,0/2,0	D	08/04/14	196,5/ 197,2	200/ 201,5	APNA370 (Horiba) - 2013	13/05/14	194,8/ 194,8	2,0/2,0
					28/03/14	200,5/ 202,25	201/ 201,25	APNA370 (Horiba) - 2013			
					10/04/14	204/204,3	199,5/ 199,8	APNA370 (Horiba) - 2013			
D320216	14/03/14	197,6/ 197,6	2,0/2,1	E	03/04/14	198±17/ 194,5±17	198,0±6,4/ 200,0±6,6	200E (API) - 2010	12/05/14	197,5/ 197,5	2,0/2,0
					08/04/14	195±16/ 196±16	198,0±6,4/ 198,0±6,6	200E (API) - 2011			
235083	19/05/14	200,5/ 200,5	2,1/2,1	F	06/06/14	208±26/ 209±26	206,0±25/ 206,0±25	42i (TEI) - 2008	02/07/14	199,7/ 199,7	2,2/2,2
					18/06/14	205±25/ 205±25	208,0±26/ 209,0±26	T200 (API) - 2014			
					18/06/14	205±25/ 205±25	205±25/ 205±25	AC32M (ENV SA) - 2002			
					06/06/14	209±26/ 209±26	210±26/ 210±26	T200 (API) - 2013			
583393	(***)	(***)	(***)	G	26/06/14	195,9±25,6/ 198,7±25,8	198±26/ 198,8±26,1	AC32M (ENV SA) - 2013	30/07/14	198,9/ 198,9	2,1/2,3

Suite du tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

(*) 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

(***) Un problème d'étalonnage a conduit le LNE à invalider les valeurs d'étalonnage pour le mélange gazeux n°583393

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) (*) (**)
583362	13/05/14	194,8/ 194,8	2,0/ 2,0	H	02/06/14	193,9/ 194,2	198,3/ 196,1	AC32M (ENV SA) – 2013	03/07/14	194,1/ 194,2	2,0/2,0
					12/06/14	192,6/ 194,3	195,55/ 196,45	42i (TEI) - 2007			
					04/06/14	198,9/ 197,55	196,85/ 195,9	AC32M (ENV SA) – 2008			
D320216	12/05/14	197,5/ 197,5	2,0/ 2,0	I	12/06/14	198,23/ 199,13	198,73/ 198,87	AC32M (ENV SA) – 2013	30/06/14	196,6/ 196,6	2,0/2,1
					12/06/14	200,07/ 200,87	199,34/ 200,17	AC32M (ENV SA) – 2014			
235083	03/09/14	200,0/ 200,2	2,6/ 2,6	J	23/09/14	192,7±20,2 / 192,7±20,2	200,0±20,6/ 199,0±20,5	AC32M (ENV SA) – 2010	30/10/14	199,1/ 199,1	2,0/2,0
					15/10/14	202,8±21,1 / 203,4±21,2	200,1±20,4/ 199,9±20,5	AC32M (ENV SA) – 2011			
583393	04/09/14	198,1/ 198,1	2,5/ 2,5	K	24/09/14	200,5±12,9 / 201,2±13,1	198,3±12,8/ 198,5±12,9	APNA370 (Horiba) - 2011	20/10/14	197,9/ 197,9	2,0/2,0
					24/09/14	200,0±5,4/ 200±5,6	198,3±5,3/ 198,3±5,6	42C (TEI) - 2006			

Suite du tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

(*) 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

(***) Un problème d'étalonnage a conduit le LNE à invalider les valeurs d'étalonnage pour le mélange gazeux n°583393

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) (*) (**) (***)
583362	01/09/14	195,6/ 195,6	2,0/ 2,0	L	02/10/14	197,4±14,3/ 198,4±14,4	195,2±7,5/ 196,2±7,6	APNA370 (Horiba) - 2012	31/10/14	195,4/ 195,4	2,0/2,0
					06/10/14	196,6±13,8/ 198,3±14,1	196,1±7,3/ 197,0±7,4	APNA370 (Horiba) - 2012			
D320216	05/09/14	196,5/ 196,5	2,0/ 2,0	M	08/01/15	192,15/ 192,35	195,85/ 195,95	42i (TEI) - 2012	(****)	(****)	(****)
					06/01/15	187,65/ 188,55	191,65/ 192,40	42i (TEI) - 2013			

Suite du tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

(*) 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

(***) Un problème d'étalonnage a conduit le LNE à invalider les valeurs d'étalonnage pour le mélange gazeux n°583393

(****) L'AASQA n'ayant pas renvoyé les bouteilles de gaz au LNE, ce dernier n'a pas pu effectuer l'étalonnage retour

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.

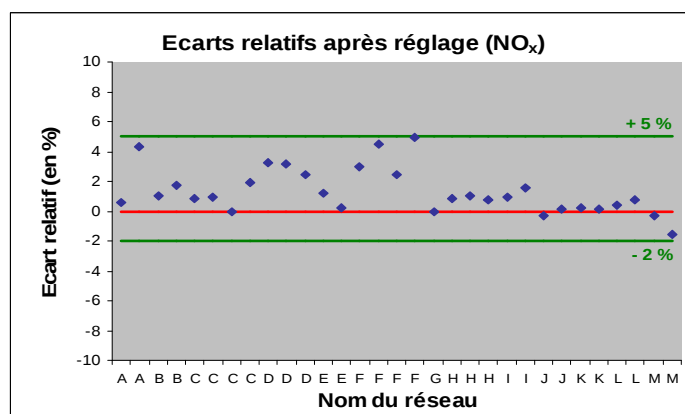
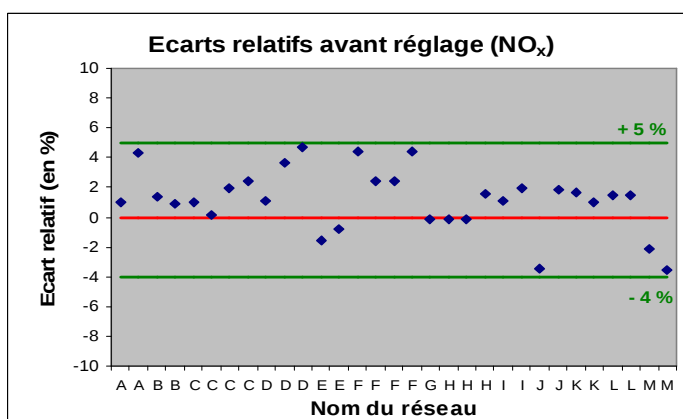
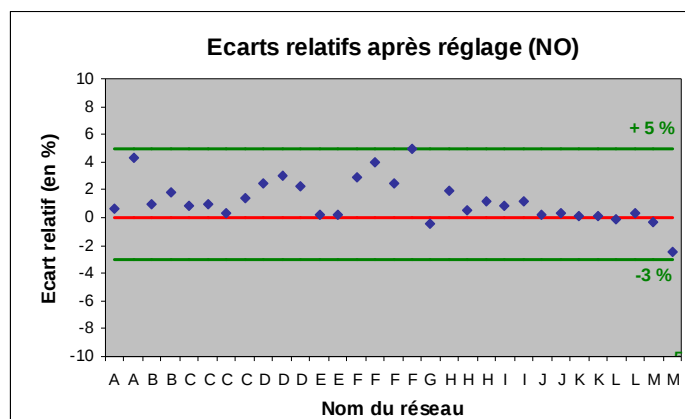
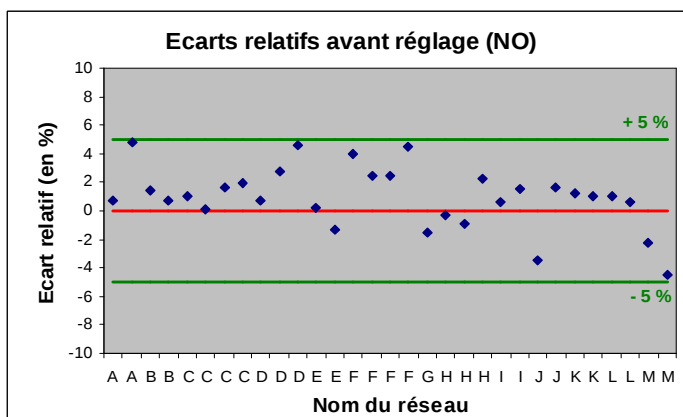
Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	177,90	179,1	0,7	179	0,6
		186,5	4,8	185,5	4,3
B	177,25	179,75	1,4	179	1,0
		178,5	0,7	180,5	1,8
C	201,80	203,9	1,0	203,5	0,8
		202,1	0,1	203,7	0,9
		205	1,6	202,4	0,3
		205,75	2,0	204,65	1,4
D	195,10	196,5	0,7	200	2,5
		200,5	2,8	201	3,0
		204	4,6	199,5	2,3
E	197,55	198	0,2	198	0,2
		195	-1,3	198	0,2
F	200,10	208	3,9	206	2,9
		205	2,4	208	3,9
		205	2,4	205	2,4
		209	4,4	210	4,9
G	198,90	195,9	-1,5	198	-0,5
H	194,45	193,9	-0,3	198,3	2,0
		192,6	-1,0	195,55	0,6
		198,9	2,3	196,85	1,2
I	197,05	198,23	0,6	198,73	0,9
		200,07	1,5	199,34	1,2
J	199,55	192,7	-3,4	200,00	0,2
		202,8	1,6	200,10	0,3
K	198	200,5	1,3	198,30	0,2
		200	1,0	198,30	0,2
L	195,5	197,4	1,0	195,20	-0,2
		196,6	0,6	196,10	0,3
M	196,5	192,15	-2,2	195,85	-0,3
		187,65	-4,5	191,65	-2,5

Tableau 5 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

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	177,9	179,6	1,0	179	0,6
		185,5	4,3	185,5	4,3
B	177,25	179,75	1,4	179	1,0
		178,9	0,9	180,3	1,7
C	201,85	203,8	1,0	203,5	0,8
		202,2	0,2	203,8	1,0
		205,8	2,0	201,7	-0,1
		206,7	2,4	205,65	1,9
D	195,1	197,2	1,1	201,5	3,3
		202,25	3,7	201,25	3,2
		204,3	4,7	199,8	2,4
E	197,55	194,5	-1,5	200	1,2
		196	-0,8	198	0,2
F	200,1	209	4,4	206	2,9
		205	2,4	209	4,4
		205	2,4	205	2,4
		209	4,4	210	4,9
G	198,9	198,7	-0,1	198,8	-0,1
H	194,5	194,2	-0,2	196,1	0,8
		194,3	-0,1	196,45	1,0
		197,55	1,6	195,9	0,7
I	197,05	199,13	1,1	198,87	0,9
		200,87	1,9	200,17	1,6
J	199,65	192,7	-3,5	199	-0,3
		203,4	1,9	199,9	0,1
K	198,0	201,2	1,6	198,5	0,3
		200	1,0	198,3	0,2
L	195,5	198,4	1,5	196,2	0,4
		198,3	1,4	197	0,8
M	196,5	192,35	-2,1	195,95	-0,3
		188,55	-3,6	192,4	-1,6

Tableau 6 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

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 2014 à janvier 2015

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	
	NO	NO _x
Avant réglage	±5%	-4% à +5%
Après réglage	-3% à +5%	-2% à +5%

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 2014 à janvier 2015

2.5.2.4 Conclusion

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

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les 13 réseaux de mesure 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 ($\pm 6\%$).
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les 13 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre -2% et $+5\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

2.5.3 Comparaison CO

2.5.3.1 Résultats bruts obtenus

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

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) (*)
1518	13/03/14	9,318	0,070	A	-	-	-	-	24/04/14	9,300	0,069
10079	05/03/14	9,390	0,070	B	-	-	-	-	13/05/14	9,386	0,071
4671	11/03/14	9,354	0,070	C	03/04/14	9,29	9,45	APMA 370 (Horiba) - 2009	28/05/14	9,417	0,071
					14/04/14	9,725	9,505	APMA 370 (Horiba) - 2009			
914	12/03/14	9,435	0,071	D	31/03/14	9,50	9,50	APMA 370 (Horiba) - 2009	12/05/14	9,442	0,072
					04/04/14	9,4	9,47	APMA 370 (Horiba) - 2010			

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

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

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) (*)
975943	06/03/14	9,316	0,070	E	04/04/14	9,25±0,69	9,3±0,38	CO11M (ENV SA) - 2002	13/05/14	9,311	0,070
1518	24/04/14	9,300	0,069	F	-	-	-	-	03/07/14	9,295	0,069
4671	28/05/14	9,417	0,071	G	01/07/14	-	9,40±1,27	CO12M (ENV SA) - 2006	11/07/14	9,384	0,070
10079	13/05/14	9,386	0,071	H	25/06/14	9,49	-	APMA 370 (Horiba) - 2009	03/07/14	9,384	0,070
914	12/05/14	9,442	0,072	I	12/06/14	9,48	9,42	CO12M (ENV SA) - 2008	27/06/14	9,427	0,070
					18/06/14	9,5	9,47	CO12M (ENV SA) - 2002			
1518	29/08/14	9,301	0,069	J	15/10/14	9,10±0,80	9,10±0,80	CO12M (ENV SA)	29/10/14	9,290	0,069
4671	28/08/14	9,374	0,070	K	-	-	-	-	-	-	-
13501	01/09/14	9,191	0,069	L	08/10/14	9,26±0,6	9,33±0,4	APMA 370 (Horiba) - 2009	30/10/14	9,199	0,069
					14/10/14	9,22±0,6	9,31±0,4	APMA 370 (Horiba) - 2010			
914	28/08/14	9,428	0,070	M	-	-	-	-	-	-	-

Suite du tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 8 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015
 (*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en $\mu\text{mol/mol}$

Le réseau A n'a pas rendu de résultats pour le CO, car ils n'ont plus qu'une station dans leur région sur laquelle il n'a pas été possible de faire les essais au vu de leur plan de charge.

Le réseau B n'a pas rendu de résultats pour le CO, car ils ne mesurent plus ce composé sur leur territoire et n'ont également plus d'étalons de transfert 2-3 raccordés à leur laboratoire de niveau 2.

Le réseau F n'a pas rendu de résultats pour le CO, car ils ne réalisent plus de mesures de CO depuis plusieurs années et n'ont donc plus d'étalons de transfert 2-3 raccordés à leur laboratoire de niveau 2.

Le réseau G a réalisé les essais en laboratoire sur le seul analyseur opérationnel au moment de la comparaison. L'analyseur a donc été étalonné après sa mise en chauffe et avant l'essai ; de ce fait, le réseau G n'a pu fournir que les résultats après étalonnage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3.

La bouteille servant d'étalon de transfert 2-3 pour le CO étant vide, le réseau H n'a pas pu régler l'analyseur de CO et les mesures sur le mélange gazeux du LNE n'ont pas pu être effectuées après réglage.

Les réseaux K et M n'ont pas rendu de résultats pour le CO, car ils ne mesurent plus ce composé sur leur territoire.

2.5.3.2 Traitement des résultats bruts obtenus

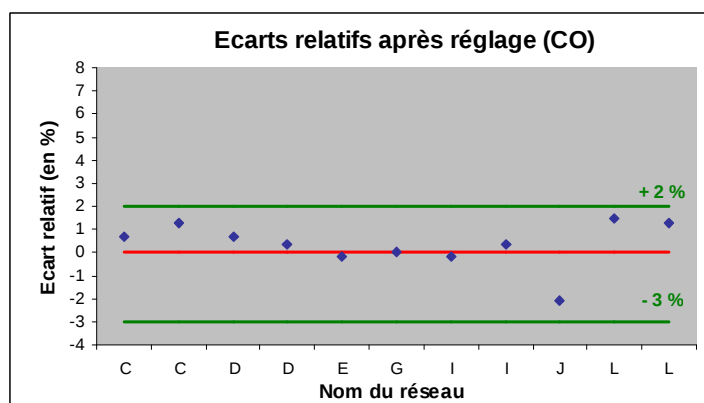
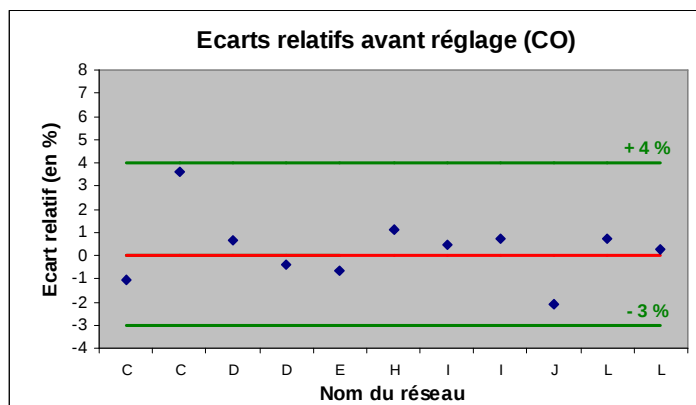
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification du niveau 3	Concentration 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 (%)
C	9,3855	9,29	-1,0	9,45	0,7
		9,725	3,6	9,505	1,3
D	9,4385	9,5	0,7	9,5	0,7
		9,4	-0,4	9,47	0,3
E	9,3135	9,25	-0,7	9,3	-0,1
G	9,4005	-	-	9,4	0,0
H	9,385	9,49	1,1	-	-
I	9,4345	9,48	0,5	9,42	-0,2
		9,5	0,7	9,47	0,4
J	9,2955	9,1	-2,1	9,1	-2,1
L	9,195	9,26	0,7	9,33	1,5
		9,22	0,3	9,31	1,3

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 8 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

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 8 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

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	
Avant réglage	-3% à +4%
Après réglage	-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 8 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

2.5.3.4 Conclusion

En conclusion, sachant que les réseaux A, B, F, G (avant réglage), H (après réglage), K et M 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 et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 4\%$, 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 l'ensemble des réseaux de mesure 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 ($\pm 4\%$).

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) (*)
1742	11/03/14	198,3	1,6	A	07/04/14	193,0±13,9	190,5±11,7	APNA 370 (Horiba) - 2012	13/05/14	199,0	1,7
					10/04/14	198,5±14,3	201±12	42i (TEI) - 2009			
1718	12/03/14	197,7	2,2	B	01/04/14	195	194	42i (TEI) - 2009	13/05/14	196,2	2,8
					08/04/14	192	194	42i (TEI) - 2012			
1723	12/03/14	189,6	1,7	C	26/03/14	185,5	186,3	APNA 370 (Horiba) - 2013	28/05/14	189,8	1,6
					02/04/14	182,8	183	APNA 370 (Horiba) - 2011			
					09/04/14	186,5	183,5	APNA 370 (Horiba) - 2011			
					15/04/14	186,9	186,5	APNA 370 (Horiba) - 2011			
3240	14/03/14	190,9	1,7	D	28/03/14	189,75	189	APNA 370 (Horiba) - 2013	13/05/14	190,1	1,6
					08/04/14	185,8	188,2	APNA 370 (Horiba) - 2013			
					10/04/14	192,8	189,5	APNA 370 (Horiba) - 2013			

Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

(*) 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) (*)
487215	17/03/14	194,7	2,2	E	03/04/14	183	187	200E (API) - 2010	13/05/14	197,0	1,8
					08/04/14	186	189	200E (API) - 2011			
1733	16/05/14	191,9	1,7	F	06/06/14	190±23	188±23	42i (TEI) - 2008	01/07/14	190,0	1,6
					18/06/14	185±23	187±23	T200 (API) - 2014			
					18/06/14	186±23	187±23	AC32M (ENV SA) - 2002			
					06/06/14	187±23	188±23	T200 (API) - 2013			
1723	28/05/14	189,8	1,6	G	26/06/14	183,8±26,5	185,3±26,8	AC32M (ENV SA) - 2013	11/07/14	191,4	1,7
3240	13/05/14	190,1	1,6	H	02/06/14	-	185,05	AC32M (ENV SA) - 2013	02/07/14	186,9	1,7
					04/06/14	186,8	183,6	AC32M (ENV SA) - 2008			
					12/06/14	181,8	187,05	42i (TEI) - 2007			
487215	13/05/14	197	1,8	I	12/06/14	193,74	193,91	AC32M (ENV SA) - 2013	08/07/14	192,9	1,6
					12/06/14	193,13	194,37	AC32M (ENV SA) - 2014			
1733	04/09/14	190,4	1,7	J	23/09/14	179,1±17,8	185,9±18	AC32M (ENV SA) - 2010	05/11/14	191,4	1,6
					15/10/14	187,8±16,8	184,5±16,9	AC32M (ENV SA) - 2011			
6307	11/09/14	193,5	1,7	K	24/09/14	190,5±20	190,2±19,9	APNA 370 (Horiba) - 2011	04/11/14	194,5	1,7
					24/09/14	189,5±5,3	190,5±5,4	42C (TEI) - 2006			

Suite du tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

(*) 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) (*)
3240	10/09/14	186,6	1,8	L	23/09/14	-	184±5,7	42i (TEI) - 2006	05/11/14	188,5	1,5
					06/10/14	185,7±11,4	185,1±11,3	APNA 370 (Horiba) - 2013			
					02/10/14	185,1±11,3	183±11,1	APNA 370 (Horiba) - 2012			
					16/10/14	-	183±5,6	42i (TEI) - 2006			
487215	12/09/14	192,3	1,8	M	06/01/15	177,65	185,1	42i (TEI) - 2012	(**)	(**)	(**)
					08/01/15	202,85	207,55	42i (TEI) - 2012			

Suite du tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

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

(**) L'AASQA n'ayant pas renvoyé les bouteilles de gaz au LNE, ce dernier n'a pas pu effectuer l'étalonnage retour

Le réseau H n'a pas rendu de résultats pour le 1^{er} site avant réglage, car comme c'était la première fois que ce réseau participait à cette comparaison pour le NO₂, il a été omis d'effectuer des mesures avant réglage de l'analyseur. Par contre, pour les deux autres sites, il a été réalisé des mesures avant et après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3.

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.

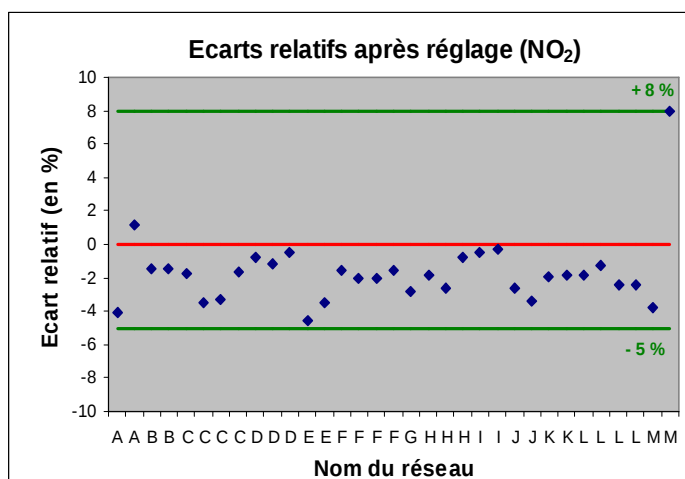
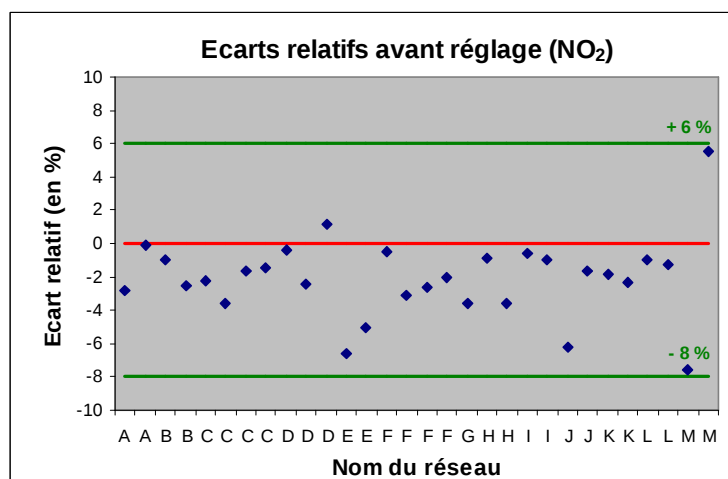
Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	198,65	193	-2,8	190,5	-4,1
		198,5	-0,1	201	1,2
B	196,95	195	-1,0	194	-1,5
		192	-2,5	194	-1,5
C	189,7	185,5	-2,2	186,3	-1,8
		182,8	-3,6	183	-3,5
		186,5	-1,7	183,5	-3,3
		186,9	-1,5	186,5	-1,7
D	190,5	189,75	-0,4	189	-0,8
		185,8	-2,5	188,2	-1,2
		192,8	1,2	189,5	-0,5
E	195,85	183	-6,6	187	-4,5
		186	-5,0	189	-3,5
F	190,95	190	-0,5	188	-1,5
		185	-3,1	187	-2,1
		186	-2,6	187	-2,1
		187	-2,1	188	-1,5
G	190,6	183,8	-3,6	185,3	-2,8
H	188,5	-	-	185,05	-1,8
		186,8	-0,9	183,6	-2,6
		181,8	-3,6	187,05	-0,8
I	194,95	193,74	-0,6	193,91	-0,5
		193,13	-0,9	194,37	-0,3
J	190,9	179,1	-6,2	185,9	-2,6
		187,8	-1,6	184,5	-3,4
K	194,0	190,5	-1,8	190,2	-2,0
		189,5	-2,3	190,5	-1,8

Tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

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 (%)
L	187,55	-	-	184	-1,9
		185,7	-1,0	185,1	-1,3
		185,1	-1,3	183	-2,4
		-	-	183	-2,4
M	192,3	177,65	-7,6	185,1	-3,7
		202,85	5,5	207,55	7,9

Suite du tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

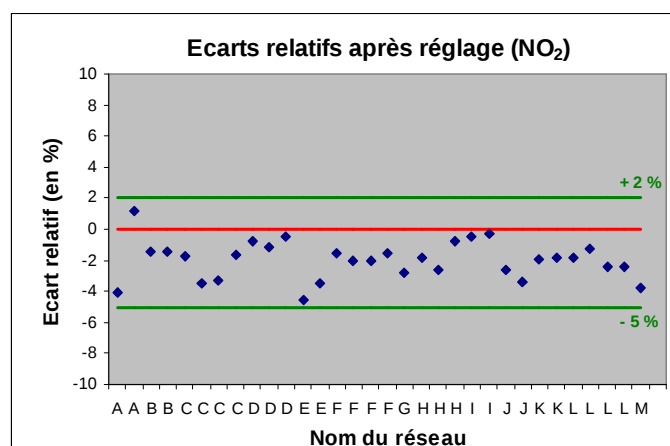
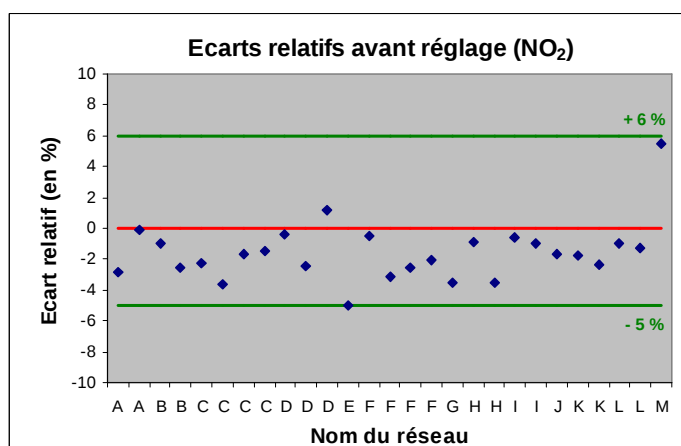


Figures 17 et 18 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

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 E, J et M avant réglage et la 2^{ème} mesure du réseau M 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 2014 à janvier 2015 sans tenir compte des 1^{ères} mesures des réseaux E, J et M avant réglage et de la 2^{ème} mesure du réseau M 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	-8% à +6%	-5% à +6%
Après réglage	-5% à +8%	-5% 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 13 niveaux 3 de mars 2014 à janvier 2015

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 1^{ères} mesures des réseaux E, J et M avant réglage et la 2^{ème} mesure du réseau M après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 6\%$ avant réglage et compris entre -5% et +2% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des 1^{ères} mesures des réseaux E, J et M avant réglage et de la 2^{ème} mesure du réseau M après réglage élargit de 3% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 6% après réglage.

2.5.4.4 Conclusion

En conclusion, sachant que les réseaux G (avant réglage) et H (avant réglage) pour la 1^{ère} valeur ainsi que le réseau L (avant réglage) pour 2 de ses 4 mesures, n'ont pas rendu de mesures, 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 (2^{ème} mesure), F, H (2^{ème} et 3^{ème} mesures), I, J (2^{ème} mesure), K, L et M (2^{ème} mesure) celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 6\%$ ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure en NO₂ du réseau E et celle déterminée par le LNE est plus élevé (- 6,6 %). L'analyseur utilisé pour cette comparaison n'était pas équipé d'étalon de contrôle en station ; l'écart relatif de -6,6% n'a donc pas pu être détecté avant constat sur site par le technicien. L'installation sur le site de mesure de l'étalon de contrôle est planifiée pour le 3^{ème} trimestre 2014. La voie NO_x était décalée de -2,8 % par rapport à la voie NO (réglage nul de la voie NO). La mesure de NO₂ était donc atténuée avant réglage de l'analyseur.

De même, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure en NO₂ du réseau J et celle déterminée par le LNE est plus élevé (- 6,2 %). Le réseau J indique que le temps de passivation était probablement insuffisant, d'autant plus qu'il avait été observé la présence de fuites au niveau du détendeur équipant la bouteille NO₂.

L'écart relatif entre la 1^{ère} mesure en NO₂ du réseau M et celle déterminée par le LNE est plus élevé (- 7,6 %). Le réseau M n'a pas fourni d'explication concernant l'écart observé.

- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K et M (1^{ère} mesure) et celles déterminées par le LNE sont compris entre -5% et +2%, 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 M et celle déterminée par le LNE est plus élevé (7,9%). Le réseau M n'a pas fourni d'explication concernant l'écart observé.

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 Matériel utilisé

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 opératoire

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 AIR PACA, LIMAIR, ORAMIP, ATMO Auvergne, Madinair, Air Pays de la Loire, LIG'AIR, ATMO Nord pas de Calais, ATMO CA, AIR COM, GWADAIR, AIRPARIF, ASPA et AIR BREIZH.

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

3.5 Résultats bruts obtenus

Les résultats obtenus lors de la comparaison interlaboratoires sont reportés dans le tableau² ci-après.

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	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)
30/01/14	88,6±2,1	Réseau 1	1 ^{er} site	25/02/14	87,7	2h	49i (TEI) - 2007	15/01/14	Ansyco (KTO3)	14/03/14	89,6±2,2
			2 ^{ème} site	19/02/14	91,0	2h45	O342M (ENV SA) - 2009	19/02/14	Ansyco (KTO3)		
			3 ^{ème} site	26/02/14	88,0	2h	49i (TEI) - 2007	29/11/14	Ansyco (KTO3)		
			4 ^{ème} site	11/03/14	87,1	2h30	O342M (ENV SA) - 2012	10/03/14	Ansyco (KTO3)		
19/03/14	83,4±2,0	Réseau 2	1 ^{er} site	04/04/14	86,0±5,5	60 min	O342M (ENV SA) - 2011	06/01/14	Ansyco	22/04/14	82,8±2,1
			2 ^{ème} site	05/04/14	84,0±5,4	60 min	O342M (ENV SA) - 2011	02/04/14	Ansyco		
			3 ^{ème} site	08/04/14	83,8±5,4	2h	O342M (ENV SA) - 2011	08/04/14	Ansyco		
22/04/14	82,8±2,1	Réseau 3	1 ^{er} site	06/05/14	81±8,2	1h30	O342M (ENV SA) - 2012	06/05/14	Ansyco	19/05/14	83,0±2,2
			2 ^{ème} site	07/05/14	83,1±7,2	1h52	T400 (API) - 2013	10/03/14	Ansyco		
			3 ^{ème} site	09/05/14	82,0±7,1	91 min	T400 (API) - 2013	10/04/14	Ansyco		

Tableau 14 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de février à décembre 2014 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	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)
19/05/14	83,0±2,2	Réseau 4	1 ^{er} site	30/06/14	82,2	105 min	O342M (ENV SA) – 2004	19/06/14	Sonimix 6001 (LNI)	29/07/14	83,9±2,1
			2 ^{ème} site	30/06/14	90,6	110 min	400E (API) – 2006	02/05/14	Sonimix 6001 (LNI)		
			3 ^{ème} site	30/06/14	85,2	120 min	O342M (ENV SA) – 2004	26/05/14	Sonimix 6001 (LNI)		
29/07/14	83,9±2,1	Réseau 5	1 ^{er} site	27/08/14	82,0±6,8	1h45	O342M (ENV SA) – 2013	27/08/14	Ansyco (KTO3)	19/09/14	82,8±2,0
			2 ^{ème} site	10/09/14	82,0±6,7	90 min	O342M (ENV SA) – 2011	13/08/14	Ansyco (KTO3)		
			3 ^{ème} site	11/09/14	82,0±6,7	90 min	O342M (ENV SA) – 2004	11/09/14	Ansyco (KTO3)		
			4 ^{ème} site	02/09/14	81,0±6,6	90 min	O342M (ENV SA) – 2011	26/06/14	Ansyco (KTO3)		
			5 ^{ème} site	26/08/14	82,0±6,6	90 min	49i (TEI) – 2009	04/07/14	Ansyco (KTO3)		
18/09/14	91,0±2,2	Réseau 6	1 ^{er} site	02/10/14	88,0±5,6	1h30	O342M (ENV SA) – 2012	02/10/14	Ansyco (KTO3M)	29/10/14	89,1±2,2
			2 ^{ème} site	06/10/14	88,3±5,4	2h	O342M (ENV SA) – 2013	09/09/14	Ansyco (KTO3M)		
01/10/14	89,6±2,1	Réseau 7	1 ^{er} site	19/11/14	89,96±2,5	120 min	49i (TEI) – 2012	17/11/14	Sonimix 3012 (LNI)	16/12/14	90,7±2,3
			2 ^{ème} site	25/11/14	88,48±2,5	120 min	49i (TEI) – 2012	18/11/14	Sonimix 3012 (LNI)		

Suite du tableau 14 :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de février à décembre 2014 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	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)
29/01/14	84,2±2,2	Réseau 8	1 ^{er} site	21/02/14	82,5	1h30	49i (TEI) - 2008	03/02/14	Ansyco	19/03/14	83,4±2,0
			2 ^{ème} site	25/02/14	85,34	1h30	O342M (ENV SA) - 2013	03/12/13	Ansyco		
			3 ^{ème} site	25/02/14	84,04	1h30	O342M (ENV SA) - 2011	14/01/14	Ansyco		
			4 ^{ème} site	05/03/14	83,78	1h30	O342M (ENV SA) - 2002	28/02/14	Ansyco		
			5 ^{ème} site	12/03/14	81,47	1h32	O342M (ENV SA) - 2012	11/03/14	49iPS		
14/03/14	89,6±2,2	Réseau 9	1 ^{er} site	07/04/14	88,1	1h40	APOA370 (Horiba) - 2012	20/03/14	API T703	18/04/14	91,2±2,2
18/04/14	91,2±2,2	Réseau 10	1 ^{er} site	22/05/14	87±5,1	1h30	O342M (ENV SA) - 2006	22/05/14	Ansyco (KTO3)	11/06/14	91,9±2,2
			2 ^{ème} site	27/05/14	88,0±5,2	1h30	400E (API) - 2013	27/05/14	Ansyco (KTO3)		
11/06/14	91,9±2,2	Réseau 11	1 ^{er} site	04/07/14	90,5±8	1h30	400E (API) - 2011	12/05/14	Ansyco	07/08/14	89,2±2,2
			2 ^{ème} site	07/07/14	90,5±8	1h30	O342M (ENV SA) - 2009	18/06/14	Ansyco		
			3 ^{ème} site	22/07/14	89,4±8	1h32	O342M (ENV SA) - 2014	08/07/14	Ansyco		

Suite du tableau 14 :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de février à décembre 2014 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	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)
07/08/14	89,2±2,2	Réseau 12	1 ^{er} site	14/08/14	93±2,6	1h45	400E (API)	16/06/14	Ansyco	05/09/14	92,3±2,2
			2 ^{ème} site	18/08/14	91,5±2,6	1h45	400T (API)	09/07/14	Ansyco		
			3 ^{ème} site	21/08/14	93,5±2,6	1h45	400T (API)	02/06/14	Ansyco		
05/09/14	92,3±2,2	Réseau 13	1 ^{er} site	11/09/14	88,8±4,1	15 min	APOA370 (Horiba) - 2014	11/09/14	49ips	18/09/14	91,0±2,2
			2 ^{ème} site	15/09/14	89,5±6,6	11 min	O342M (ENV SA) - 2006	03/06/14	Ansyco		
			3 ^{ème} site	15/09/14	89,2±6,6	11 min	O342M (ENV SA) - 2002	03/06/14	Ansyco		
29/10/14	89,1±2,2	Réseau 14	1 ^{er} site	08/01/15	88,4	2h20	49i (TEI) - 2011	12/12/14	Sonimix 3012 (LNI)	(*)	(*)
			2 ^{ème} site	07/01/15	92,7	1h36	49i (TEI) - 2012	17/12/14	49ips		
			3 ^{ème} site	22/12/14	93,8	1h25	49i (TEI) - 2012	04/12/14	Sonimix 3012 (LNI)		

Suite du tableau 14 :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de février à décembre 2014 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

(*) L'AASQA n'ayant pas renvoyé le générateur d'ozone au LNE, ce dernier n'a pas pu effectuer l'étalonnage retour

3.6 Exploitation des résultats obtenus

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

- Calcul de la moyenne des concentrations aller et retour du LNE,

- Calcul de l'écart relatif entre les concentrations données par les niveaux 3 ($C_{\text{niveau } 3}$) et les concentrations moyennes du LNE ($\bar{C}_{\text{LNE}}$), 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 moyenne LNE (nmol/mol)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 1	89,1	87,7	-1,6
		91	2,1
		88	-1,2
		87,1	-2,2
Réseau 2	83,1	86	3,5
		84	1,1
		83,8	0,8
Réseau 3	82,9	81	-2,3
		83,1	0,2
		82	-1,1
Réseau 4	83,45	82,2	-1,5
		90,6	8,6
		85,2	2,1
Réseau 5	83,35	82	-1,6
		82	-1,6
		82	-1,6
		81	-2,8
		82	-1,6
Réseau 6	90,05	88	-2,3
		88,3	-1,9
Réseau 7	90,15	89,96	-0,2
		88,48	-1,9

Tableau 16 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de février à décembre 2014

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 8	83,8	82,5	-1,6
		85,34	1,8
		84,04	0,3
		83,78	0,0
		81,47	-2,8
Réseau 9	90,4	88,1	-2,5
Réseau 10	91,55	87	-5,0
		88	-3,9
Réseau 11	90,55	90,5	-0,1
		90,5	-0,1
		89,4	-1,3
Réseau 12	90,75	93	2,5
		91,5	0,8
		93,5	3,0
Réseau 13	91,65	88,8	-3,1
		89,5	-2,3
		89,2	-2,7
Réseau 14	89,1	88,4	-0,8
		92,7	4,0
		93,8	5,3

Suite du tableau 16 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 14 niveaux 3 de février à décembre 2014

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

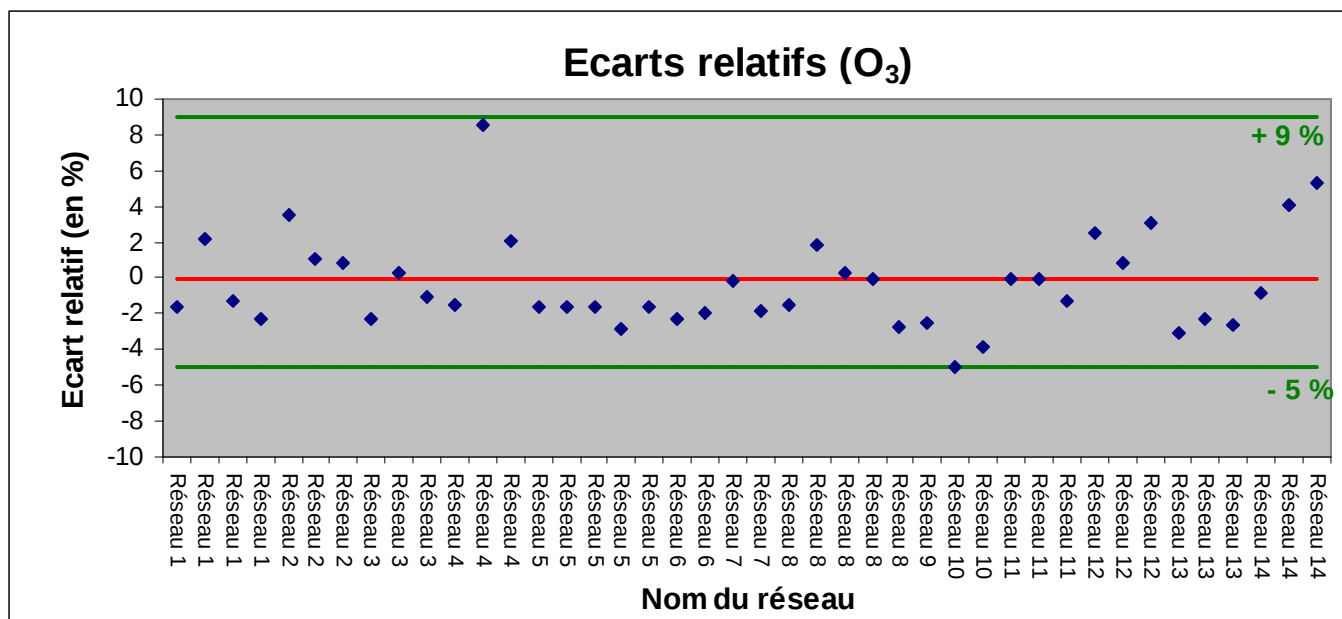


Figure 23 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 14 réseaux 3 de février à décembre 2014

3.7 Conclusion

Les résultats obtenus en 2014 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 14 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre -5 % et + 9%.

Cependant, la deuxième valeur du réseau 4 présente un écart relatif plus important (+ 8,6 %) avec la concentration moyenne du LNE. Le réseau 4 n'a pas fourni d'explication concernant l'écart observé.

En enlevant la valeur de cet écart, les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 14 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris dans un intervalle de $\pm 6\%$.

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



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org