

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

**DOCUMENT DE REFERENCE POUR LA MISE EN PLACE
DES CHAINES NATIONALES D'ETALONNAGE DANS LE
DOMAINE DE LA QUALITE DE L'AIR EN FRANCE**

INTRODUCTION GENERALE

Ce rapport intermédiaire rend compte sous forme de synthèse de la réalisation d'études décrites dans le cadre des conventions n°46/97, n°16/98, n°21/99 et n° 36/2000 "Investigations techniques sur la mise en place d'étalons de référence "pollution de l'air" et leur transfert vers les réseaux de mesures pour 2000/2001".

Il porte sur la fiche 1 "Poursuite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage".

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

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

SOMMAIRE

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE I : GENERALITES</u>	1
1. CONTEXTE EUROPEEN	1
2. CONTEXTE FRANÇAIS	1
2.1. SURVEILLANCE ET INFORMATION	2
2.2. ADOPTION D'UNE LOI SUR L'AIR ET L'UTILISATION RATIONNELLE DE L'ENERGIE (30 DECEMBRE 1996)	3
2.3. CONSEQUENCES DE LA LOI SUR L'AIR ET L'UTILISATION RATIONNELLE DE L'ENERGIE (30 DECEMBRE 1996) : MISE EN PLACE DE CHAINES NATIONALES d'étalonnage de POLLUTION ATMOSPHERIQUE POUR ASSURER LA QUALITE DES MESURES	4
2.4. ORGANISATION DE LA METROLOGIE ET DE L'ASSURANCE QUALITE DANS LE DOMAINE DE LA QUALITE DE L'AIR	5
3. DESCRIPTION DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE	10
3.1. SCHEMA GENERAL	10
3.2. RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS	11
3.3. PRINCIPE	16
3.4. SPECIFICITES DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE	17
3.5. COUVERTURE GEOGRAPHIQUE	17
3.6. CONCENTRATIONS PRECONISEES	18
3.7. PLANNING DE RACCORDEMENT 1-2	19
<u>CHAPITRE II : DESCRIPTION ET VALIDATION DES REFERENCES NATIONALES (NIVEAU 1)</u>	21
1. DESCRIPTION DES REFERENCES NATIONALES	21
1.1. REFERENCES NATIONALES POUR SO ₂ ET NO ₂	21
1.2. REFERENCES NATIONALES POUR NO, C ₆ H ₆ ET CO	23
1.3. REFERENCE NATIONALE POUR O ₃	24
2. INCERTITUDES SUR LES CONCENTRATIONS DES MELANGES GAZEUX	27
2.1. PREPARATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES (MGRG)	27
2.2. ETALONNAGE DE MELANGES GAZEUX	28
3. VALIDATION DES REFERENCES NATIONALES EN PARTICIPANT A LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE EUROPEENNE "EUROMET 430-PROGRAMME HAMAQ"	28
3.1. RESULTATS DE LA PREMIERE PARTIE DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE	29
3.2. RESULTATS DE LA DEUXIEME PARTIE DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE	40
3.3. CONCLUSIONS	56
3.4. PERSPECTIVES	57

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE III : PROCEDURES TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR DETERMINER LES CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ A CHAQUE ETAPE DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE</u>	58
1. PROCEDURES MISES EN ŒUVRE POUR SO₂, NO/NO_x ET CO	58
1.1. ENONCES DES REGLES DE REGLAGE DES ANALYSEURS ET DE DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DE MELANGES GAZEUX A TITRER	58
1.2. PROCEDURE GENERALE	60
1.3. APPLICATION DE LA PROCEDURE GENERALE	62
2. PROCEDURES MISES EN ŒUVRE POUR O₃	71
2.1. AU NIVEAU 1 (LNE) : REGLAGE DU GENERATEUR 49CPS (ET 1-2/ER 2)	71
2.2. AU NIVEAU 1 (LNE) : DETERMINATION DE L'EQUATION DE LA DROITE D'ETALONNAGE $\bar{C}_{O_3LNE} = F(\text{CONSIGNE})\text{DU GENERATEUR 49CPS (ET 1-2/ER 2)}$	72
2.3. AU NIVEAU 2 (LABORATOIRE DE METROLOGIE) : DETERMINATION DE L'EQUATION DE LA DROITE D'ETALONNAGE $\bar{C}_{O_3NIVEAU2} = F(\text{CONSIGNE})\text{DU GENERATEUR 49CPS (ET 1-2/ER 2)}$	73
2.4. AU NIVEAU 2 (LABORATOIRE DE METROLOGIE) : DETERMINATION DE L'EQUATION DE LA DROITE D'ETALONNAGE $\bar{C}_{O_3LNE} = F(\bar{C}_{O_3NIVEAU2})\text{DU GENERATEUR 49CPS (ET 1-2/ER 2)}$	76
2.5. AU NIVEAU 2 (LABORATOIRE DE METROLOGIE) : DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3	76
2.6. AU NIVEAU 3 (STATION DE MESURES) : VERIFICATION DU FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS DE STATION AVEC L'ETALON DE TRANSFERT 2-3	80
2.7. AU NIVEAU 3 (STATION DE MESURES) : DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DES ETALONS DE CONTROLE	80
3. PROCEDURE COMPLEMENTAIRE DE DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION DES ANALYSEURS DE NO/NO_x (ANALYSEUR DE REFERENCE DU NIVEAU 2 ET ANALYSEURS DES STATIONS DE MESURE)	81
3.1. OBJECTIF	81
3.2. PRINCIPE	81
3.3. MODE OPERATOIRE	82
3.4. DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION	82
<u>CHAPITRE IV : MOYENS TECHNIQUES</u>	83
1. MATERIELS UTILISES DANS LES CHAINES " PILOTES "	83
1.1. LES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 1 (LNE/LCSQA)	83
1.2. LES ETALONS DE TRANSFERT 1-2	83
1.3. LES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 2	84
1.4. LES ETALONS DE TRANSFERT 2-3	84
1.5. LES ETALONS DE CONTROLE EN NIVEAU 3	85
2. MATERIELS PRECONISES	85
3. MATERIELS MIS EN ŒUVRE PAR LES 3 CHAINES (EST, OUEST ET BASSIN PARISIEN)	88
3.1. CHAINE EST	88
3.2. CHAINE BASSIN PARISIEN	90
3.3. CHAINE OUEST	94

	<u>Page</u>
<u>CHAPITRE V : MOYENS MATHEMATIQUES ET STATISTIQUES</u>	100
1. REGLES D'ARRONDISSEMENT UTILISEES	100
1.1. LORS DE LA DETERMINATION DES CONCENTRATIONS	100
1.2. LORS DE LA DETERMINATION DES INCERTITUDES	100
2. NOMBRE DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET PRESENTATION DES RESULTATS	100
3. INCERTITUDE-TYPE DE REPETABILITE	101
3.1. MODE OPERATOIRE GENERAL	101
3.2. CALCUL DES INCERTITUDES-TYPES DE REPETABILITE	101
3.5. COMPARAISON DES INCERTITUDES-TYPES DE REPETABILITE AVEC L'INCERTITUDE-TYPE DUE A L'ECHOLON	101
4. INCERTITUDE-TYPE DE REPRODUCTIBILITE	102
4.1. MODE OPERATOIRE GENERAL	102
4.2. CALCUL DE L'INCERTITUDE-TYPE DE REPRODUCTIBILITE	102
5. INCERTITUDE-TYPE DUE AU REGLAGE D'UN APPAREIL DE MESURE	103
6. ECART DE LINEARITE : DETERMINATION DE L'INCERTITUDE-TYPE RESIDUELLE DE LA DROITE D'ETALONNAGE	106
6.1. RESULTATS	106
6.2. EXPLOITATION DES RESULTATS	106
<u>CHAPITRE VI : ESTIMATION DES INCERTITUDES DUES A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE</u>	108
<u>1ère PARTIE : ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES POUR SO₂, NO/NO_x ET CO</u>	108
1. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LES CONCENTRATIONS EN SO ₂ , EN NO/NO _x ET EN CO DES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 2 (DOCUMENT A L'USAGE DES NIVEAUX 2)	108
1.1. INTRODUCTION	108
1.2. OBJET DES ESSAIS	109
1.3. DESCRIPTION DE L'ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2	109
1.4. MOYENS MIS EN ŒUVRE	109
1.5. METHODE UTILISEE	110
1.6. ANALYSE DES CAUSES D'ERREURS	115
1.7. MODELISATION DU PROCESSUS DE MESURE	115
1.8. ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES SUR LES CONCENTRATIONS DES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 2 AU POINT ECHELLE ET AU POINT ZERO	116
2. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LES CONCENTRATIONS EN SO ₂ , EN NO/NO _x ET EN CO DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 (DOCUMENT A L'USAGE DES NIVEAUX 2)	122
2.1. INTRODUCTION	122
2.2. OBJET DES ESSAIS	122
2.3. DESCRIPTION DE L'ETALON DE TRANSFERT 2-3	122
2.4. MOYENS MIS EN ŒUVRE	123
2.5. METHODE UTILISEE	123
2.6. ANALYSE DES CAUSES D'ERREURS	127
2.7. MODELISATION DU PROCESSUS DE MESURE	129
2.8. ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES SUR LES CONCENTRATIONS DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE ET AU POINT ZERO	129

	<u>Page</u>
3. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR LES CONCENTRATIONS EN SO₂, EN NO/NO_x ET EN CO (DOCUMENT A L'USAGE DES NIVEAUX 3)	135
3.1. INTRODUCTION	135
3.2. OBJET DES ESSAIS	135
3.3. DESCRIPTION DE L'ANALYSEUR DE STATION	136
3.4. MOYENS MIS EN ŒUVRE	136
3.5. METHODE UTILISEE	136
3.6. ANALYSE DES CAUSES D'ERREURS	139
3.7. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE	141
3.8. CONCLUSION	149
4. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR DES CONCENTRATIONS EN SO₂ VOISINES DE 100.10⁻⁹ MOL/MOL	150
5. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR DES CONCENTRATIONS EN NO/NO_x VOISINES DE 100.10⁻⁹ MOL/MOL	151
<u>2ème PARTIE : ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES POUR O₃</u>	152
1. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LES CONCENTRATIONS EN O₃ MESUREES AVEC LE PHOTOMETRE DE REFERENCE SRP-24 (NIST) DU NIVEAU 1	152
1.1. OBJECTIF	152
1.2. PROCEDURE SUIVIE POUR ESTIMER LES INCERTITUDES SUR LES CONCENTRATIONS EN O ₃ MESUREES AVEC LE PHOTOMETRE SRP-24 (NIST) DU NIVEAU 1	152
1.3. RESULTATS	153
2. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR LES CONCENTRATIONS EN O₃ MESUREES AVEC L'ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2	158
2.1. PHOTOMETRE UMEG UTILISE COMME ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2	158
2.2. ANALYSEUR O ₃ 41M UTILISE COMME ANALYSEUR DE REFERENCE DU NIVEAU 2	162
3. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR UN ETALON DE TRANSFERT SONIMIX 3001A	166
3.1. MODE OPERATOIRE	166
3.2. APPLICATION NUMERIQUE	167
4. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR UN ETALON DE TRANSFERT 175	169
4.1. ESTIMATION DE LA VARIANCE DE REPETABILITE D'UN ETALON DE TRANSFERT 175	169
4.2. ESTIMATION DE LA VARIANCE DUE A L'INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE AMBIANTES	170
5. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR UN ANALYSEUR DE STATION O₃41M	170
5.1. ESTIMATION DE LA VARIANCE DE REPRODUCTIBILITE D'UN ANALYSEUR O ₃ 41M	171
5.2. ECART DE LINEARITE : DETERMINATION DE LA VARIANCE RESIDUELLE DE LA DROITE D'ETALONNAGE DE L'ANALYSEUR O ₃ 41M	173

	<u>Page</u>
6. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR DES CONCENTRATIONS DE 200.10^{-9} MOL/MOL EN OZONE	173
6.1. CHAINE LNE / NIVEAU 2 (PHOTOMETRE UMEG) / STATIONS DE MESURES METTANT EN ŒUVRE UN GENERATEUR SONIMIX 3001A (ET 2-3)	175
6.2. CHAINE LNE / NIVEAU 2 (ANALYSEUR O ₃ 41M) / STATIONS DE MESURES METTANT EN ŒUVRE UN GENERATEUR SONIMIX 3001A (ET 2-3)	176
6.3. CHAINE LNE / NIVEAU 2 (PHOTOMETRE UMEG) / STATIONS DE MESURES METTANT EN ŒUVRE UN GENERATEUR 175 (ET 2-3)	177
7. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR DES CONCENTRATIONS DE 100.10^{-9} MOL/MOL EN OZONE	178
<u>CHAPITRE VII : VALIDATION DE LA MISE EN PLACE DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE</u>	179
1. RESULTATS DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE NIVEAU 1 / 3 NIVEAUX 2 PILOTES	179
1.1. OBJECTIF	179
1.2. RESULTATS	180
1.3. EXPLOITATION DES RESULTATS	185
2. RESULTATS DE LA COMPARAISON LNE/AIR LIQUIDE	185
2.1. OBJECTIF	185
2.2. MODE OPERATOIRE	185
2.3. RESULTATS	186
2.4. EXPLOITATION DES RESULTATS	189
<u>CHAPITRE VIII : CONCLUSION GENERALE</u>	190
<u>CHAPITRE IX : PERSPECTIVES</u>	192
<u>CHAPITRE X : BIBLIOGRAPHIE</u>	193

CHAPITRE I

GENERALITES

1. CONTEXTE EUROPEEN

A l'occasion de la refonte de la réglementation européenne relative à la qualité de l'air ambiant et dans le contexte général du renforcement des exigences en matière d'assurance qualité, le législateur européen a introduit dans les nouvelles directives des recommandations concernant la qualité des mesures.

Ainsi, la directive européenne 1999/30/CE du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, les particules en suspension et le plomb précise notamment en annexe VIII : "...A titre d'orientation pour les programmes d'assurance de la qualité, des objectifs de qualité ont été définis en ce qui concerne l'incertitude maximale requise pour les méthodes d'évaluation... Par exemple : pour les mesures en continu du dioxyde de soufre et des oxydes d'azote, l'objectif d'incertitude maximale est fixé à 15% dans la région de la valeur limite appropriée... "

Par ailleurs, de nouvelles directives européennes sont en cours d'élaboration. Celles-ci concerneront notamment des substances toxiques pour lesquelles des valeurs limites relativement sévères seront fixées, sur la base notamment des recommandations de l'OMS. De ce fait, il sera indispensable d'atteindre et de maintenir les incertitudes de mesure de ces polluants aussi faibles que possible.

Dans ce contexte, l'assurance qualité, la traçabilité des mesures et le raccordement à des étalons de référence nationaux revêtent, dès à présent, une importance majeure.

2. CONTEXTE FRANCAIS

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

De par leur nature et du fait de leur émission à proximité du sol, ces polluants peuvent constituer un risque potentiel pour la santé humaine à l'échelon local mais plus largement à l'échelon régional et global.

Par conséquent, l'impact de la pollution atmosphérique sur la santé de l'homme est à présent au premier rang des préoccupations de la population : ceci ressort de sondages et d'études d'opinion et se traduit par de nombreuses manifestations nationales et internationales centrées sur les problèmes d'environnement.

Cette prise de conscience des problèmes causés par la pollution atmosphérique se manifeste désormais par une demande accrue d'information.

Pour répondre à cette attente du public, il est indispensable de disposer d'un outil d'évaluation objective et pertinente de la qualité de l'air qui puisse être capable d'informer des situations critiques de pollution, de révéler les mécanismes qui les gouvernent, d'orienter et d'accompagner les actions de réduction. La pertinence et les performances d'un tel dispositif de surveillance de l'air reposent sur la représentativité et la qualité des informations obtenues par rapport à la réalité des situations de pollution et leurs impacts possibles.

2.1. SURVEILLANCE ET INFORMATION

2.1.1. Au niveau national

Conformément à la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie du 30 décembre 1996 (maintenant codifié dans le livre II titre II du code de l'environnement), l'état assure, avec le concours des collectivités territoriales, la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement.

Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement

Le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement est responsable de la définition et de la mise en oeuvre de la politique nationale de surveillance, de prévention et d'information sur l'air.

Il contribue à l'élaboration, puis à l'application des politiques internationales et aux travaux de normalisation dans le domaine de la qualité de l'air, notamment dans le cadre des directives de la Communauté européenne et des conventions de la Commission économique pour l'Europe des Nations Unies à Genève.

Le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement assure l'animation du dispositif français de surveillance de la qualité de l'air, comprenant notamment les associations de surveillance de la qualité de l'air et le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).

Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME)

L'ADEME est chargée de la coordination technique de la surveillance de la qualité de l'air en France. Elle apporte son soutien au développement des réseaux de mesure et assiste le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement dans sa mission de pilotage du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).

Elle contribue aux actions de recherche et de développement dans le domaine de la pollution atmosphérique.

L'ADEME est chargée du développement et de la gestion de la Banque de données nationale sur la qualité de l'air (BDQA). Cette base de données est conçue pour recueillir l'ensemble des données de qualité de l'air collectées sur le territoire national.

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA)

Créé en 1991 par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, le LCSQA s'appuie sur les compétences du Laboratoire National d'Essais (LNE), de l'Ecole des Mines de Douai et de l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS).

Le LCSQA a notamment pour mission d'améliorer la qualité des mesures effectuées par les réseaux :

- en mettant en place une chaîne nationale d'étalonnage,
- en définissant des règles de prélèvement et d'analyse,
- en évaluant des préleveurs, des analyseurs de gaz et de poussières et différents systèmes d'étalonnage des analyseurs.

2.1.2. Au niveau local : les associations de surveillance de la qualité de l'air

Localement, la surveillance de la qualité de l'air est confiée à des organismes associant de façon équilibrée des représentants de l'Etat, de l'ADEME, des collectivités territoriales, des représentants des diverses activités contribuant à la pollution atmosphérique, des associations et des personnalités qualifiées. Ces organismes, généralement constitués sous la forme d'associations "loi 1901", sont agréés par le ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement .

Il existe actuellement 39 réseaux de mesure pour surveiller la qualité de l'air. Ils constituent le réseau Atmo.

Chaque organisme de surveillance de la qualité de l'air gère plusieurs stations fixes de mesure. Ces stations sont équipées d'un ou de plusieurs analyseurs mesurant chacun, en continu et de manière automatique, un polluant spécifique. Des mesures complémentaires non automatiques de certains polluants sont également faites.

Les concentrations de 7 polluants sont notamment mesurées par les organismes de surveillance de la qualité de l'air : le dioxyde de soufre, les particules en suspension, les oxydes d'azote, les composés organiques volatils, l'ozone, le monoxyde de carbone et le plomb.

2.2. ADOPTION D'UNE LOI SUR L'AIR ET L'UTILISATION RATIONNELLE DE L'ENERGIE (30 DECEMBRE 1996)

Le rapport de Monsieur Philippe Richert montrait en mai 1995 les carences du dispositif français actuel à savoir :

- une couverture incomplète du territoire,
- un manque d'effectifs,
- un décalage entre les missions du LCSQA et les moyens mis à sa disposition,
- une valorisation limitée des données,
- des ressources financières incertaines,
- des instances statutaires mal équilibrées.

Seule une loi pouvait répondre à ces préoccupations non nouvelles, mais exprimées de façon toujours plus pressante, ce qui s'est concrétisé le 30 décembre 1996 par l'adoption de la loi n° 96-1236 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, maintenant codifiée dans le code de l'environnement. Cette loi offre la possibilité d'améliorer de façon significative la qualité de l'air et ce pour autant que la réglementation soit sensiblement modifiée, tout comme le comportement des acteurs et porte sur :

- le renforcement de la surveillance de la qualité de l'air (extension du système de surveillance à la fois en termes de polluants mesurés et en termes de couverture géographique, ainsi que les moyens de financer cette extension),
- une information accrue de la population,
- la mise en place de 3 outils de planification (Plans Régionaux pour la Qualité de l'Air, Plans de Protection de l'Atmosphère et Plans de Déplacements Urbains),
- la mise à jour de mesures d'urgence locales et temporaires,
- la prise en compte accrue des préoccupations de pollution atmosphérique et de maîtrise de l'énergie,
- la définition de mesures techniques nationales et permanentes (composition des carburants, mesures au niveau des contrôles techniques des chaudières et des automobiles...),
- des incitations financières et fiscales (véhicules propres).

2.3. CONSEQUENCES DE LA LOI SUR L'AIR ET L'UTILISATION RATIONNELLE DE L'ENERGIE (30 DECEMBRE 1996) : MISE EN PLACE DE CHAINES NATIONALES D'ETALONNAGE POUR ASSURER LA QUALITE DES MESURES DE POLLUTION ATMOSPHERIQUE

L'adoption de la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie le 30 décembre 1996 et la mise à disposition de crédits importants pour l'achat d'équipements de surveillance de la qualité de l'air se sont traduits par un accroissement exceptionnel du nombre de stations (environ 700 stations en 2000) et d'équipements d'analyse en fonctionnement dans les réseaux.

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

Compte tenu du nombre élevé d'Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il était peu raisonnable d'envisager un raccordement direct des étalons de référence de chaque association avec les étalons de référence nationaux, malgré les avantages métrologiques évident de cette procédure. Pour pallier cette difficulté, il a été décidé de mettre en place des étalons intermédiaires gérés par un nombre restreint de laboratoires d'étalonnage régionaux ou pluri-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux). Dans ce contexte, les coopérations pluri-régionales entre réseaux (relativement peu répandues jusqu'à présent) furent fortement encouragées. Chaque association fut invitée à mettre en place un programme de collaboration avec des associations voisines (choisies en fonction de critères divers tels que proximité géographique, coopérations préexistantes, bassin d'air commun etc...) autour de sept laboratoires pluri-régionaux en cours de mise en place sur l'ensemble du territoire.

Les principaux objectifs de la chaîne nationale d'étalonnage, ainsi constituée, sont les suivants :

- assurer la traçabilité des mesures,
- permettre le calcul des incertitudes de mesure,
- améliorer l'assurance qualité du dispositif de surveillance et préparer l'accès à l'accréditation des organismes impliqués dans l'évaluation de la qualité de l'air (associations de surveillance et laboratoires).

2.4. ORGANISATION DE LA METROLOGIE ET DE L'ASSURANCE QUALITE DANS LE DOMAINE DE LA QUALITE DE L'AIR

2.4.1. Position du Laboratoire National d'Essais au sein de la structure métrologique nationale

Le Centre Métrologie et Instrumentation (CMI) du Laboratoire National d'Essais comprend 7 divisions dont une division "Métrologie Chimique". Cette division constitue l'entité du BNM-LNE chargée de développer et de maintenir les références nationales pour la métrologie chimique, elle participe aux travaux du Comité International des Poids et Mesure (CIPM) et plus spécifiquement de son Comité pour la Quantité de Matière (CCQM). Au niveau Européen, elle contribue aux travaux de groupe EUROMET chargé de la métrologie chimique : METCHEM.

EUROMET est une organisation comprenant les laboratoires nationaux de métrologie des pays de l'Union Européenne, de l'Association européenne de libre échange et de la Commission de l'Union Européenne.

EUROMET, officiellement créée en septembre 1987 à Madrid par la signature d'un « Memorandum of Understanding », s'est ouverte à tous les pays européens, et de nouveaux membres ont rejoint cette organisation comme la Pologne, la Slovaquie, la Hongrie, la République Tchèque, la Turquie et la Slovénie.

EUROMET n'a pas de fond propres et fonctionne sur la base d'une participation volontaire afin de développer la coopération entre les laboratoires nationaux de métrologie en Europe et d'assurer une utilisation efficace des moyens disponibles dans le domaine de la métrologie.

<http://www.euromet.org>

2.4.1.1. Le Bureau National de Métrologie (BNM)

Le BNM a été créé en 1969. Son statut juridique actuel est celui d'un groupement d'intérêt public (GIP). Sa vocation est de contribuer à la définition de la politique nationale de métrologie et, dans le cadre de cette politique commune, de mettre en œuvre les compétences et les moyens de ses membres afin de réaliser, de développer, d'entretenir et de promouvoir l'infrastructure nationale dans le domaine de la métrologie.

Le groupement rassemble les 5 établissements accueillant les Laboratoires Nationaux de Métrologie (LNM) :

- L'Institut National de Métrologie (INM) du Conservatoire National des Arts et Métiers (BNM-INM)
- Le Laboratoire Primaire des Temps et Fréquences (LPTF) de l'Observatoire de Paris (BNM-LPTF)
- Le Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB) du Commissariat à l'Energie Atomique (BNM-LNHB)
- Le Laboratoire Central des Industries Electriques (BNM-LCIE)
- Le Laboratoire National d'Essais (BNM-LNE)
- Ainsi que les ministères chargés de l'industrie, de la recherche et des enseignements supérieurs.

Les missions et activités sont réparties entre les membres du groupement. Parmi les missions, figure la suivante : « organiser le raccordement de toute mesure aux étalons nationaux et aux références nationales et conduire les actions appropriées pour aboutir aux reconnaissances internationales nécessaires » (extrait de la convention constitutive modificative – avril 2000).

Le développement et le maintien des références primaires pour la métrologie chimique (grandeur : quantité de matière, et unité : la mole) ont été confiés au Laboratoire National d'Essais.

2.4.1.2. Le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) et l'Accord International MRA : Reconnaissance mutuelle des étalons de mesure et des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par les laboratoires nationaux de métrologie

Les objectifs de l'accord :

Le Comité International des Poids et Mesures (CIPM) a préparé un accord international signé par les directeurs des Laboratoires Nationaux de Métrologie le 14 octobre 1999 (le signataire pour la France est André Keller, Directeur du BNM). Cet accord a pour objectifs :

- Etablir le degré d'équivalence des étalons nationaux de mesure conservés par les LNM ;
- Pourvoir à la reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par les LNM ;
- Fournir ainsi aux gouvernements et autres parties un fondement technique solide à d'autres accords plus étendus liés au commerce international, au négoce et aux activités de réglementation.

Cet accord se fonde :

- sur un faisceau de comparaisons internationales (comparaisons clés organisées par les comités consultatifs du CIPM et les Organisations Régionales de Métrologie ORM telle que EUROMET pour l'Europe) ;
- sur l'adoption de système qualité par les LNM.

Les comparaisons clés sont définies par les comités consultatifs du CIPM. Pour la chimie, il s'agit du Comité Consultatif pour la Quantité de Matière (CCQM), le BNM-LNE y représente la France (Alain Marschal et des collaborateurs de la division métrologie chimique du BNM-LNE).

Pour les systèmes qualité, la norme de référence préconisée est la norme ISO/CEI 17025 et les LNM ont deux façons de prouver la mise en place d'un système qualité :

- soit en se faisant accréditer par un organisme dont le fonctionnement est conforme au guide ISO 58, pour la France le COFRAC (COMité FRançais d'ACcréditation) ;
- soit par autodéclaration, c'est à dire que le LNM déclare lui-même sa conformité à un référentiel qualité. Il faut savoir qu'en Europe et dans le monde, les avis sont partagés sur ce sujet et que très vraisemblablement, le NIST aux Etats Unis et la PTB en Allemagne auront recours à l'autodéclaration alors que le NPL en Grande Bretagne et le NMI aux Pays Bas sont des fervents partisans de l'accréditation.

Reconnaissance des étalons et processus de validation des CMC (Calibration and Measurement Capabilities)

L'accord étant mondial, pour des raisons pratiques, il a été décidé de transférer la validation des CMC aux Organisations Régionales de Métrologie (ORM), pour l'Asie APMP (Asia Pacific Metrology Program), pour le continent américain SIM et pour l'Europe EUROMET.

Le processus de validation a été défini pour l'Europe dans le cadre du projet EUROMET n°512 « Implementation of BIPM's MRA for EUROMET member countries ». Marc PRIEL qui occupe la fonction d'adjoint au Directeur du Centre Métrologie et Instrumentation du LNE est le responsable de ce projet Européen.

Les principes retenus :

- les validations s'effectuent par discussion au niveau des groupes techniques d'EUROMET en se fondant sur différentes informations, dont les résultats des comparaisons clés. Pour la chimie, il s'agit du groupe Amount of Substance (AMOS). La France y est représentée par le BNM-LNE ;
- l'examen des systèmes qualité mis en place par les Laboratoires Nationaux de Métrologie s'effectuera au sein d'une instance appelée « QS-FORUM », un programme Européen dont l'acronyme est INITIATION, piloté par le NMI des Pays Bas, partenaire Français : le LNE permet d'organiser ce QS-Forum. Un site internet est consacré à ce programme : www.initiation.nl

Relations avec l'accord MLA de « European Co-opération for Accreditation » EA et l'accord MRA du BIPM

Le schéma suivant illustre la complémentarité entre ces deux accords :

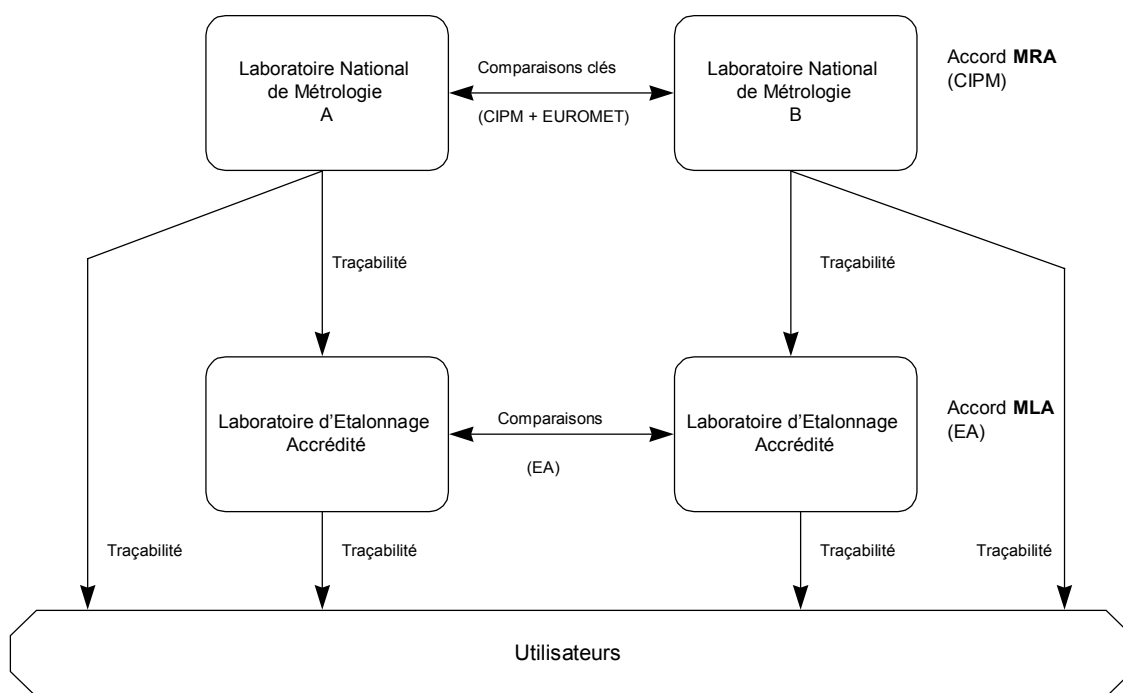


Figure 1 : Accord MLA de « European Co-opération for Accreditation » EA et accord MRA du BIPM

2.4.2. Accréditation COFRAC

Actuellement en Europe et dans le monde, les Laboratoires Nationaux de Métrologie mettent ou ont mis en place des Systèmes Qualité. Le référentiel utilisé est la norme EN 45001 et le guide ISO / CEI 25. Les laboratoires évoluent pour être très prochainement conformes à la nouvelle norme internationale ISO / CEI 17025 « Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais ».

Le schéma ci-après rappelle la structure des chaînes d'étalonnage mises en place dans le domaine de la qualité de l'air, en France.

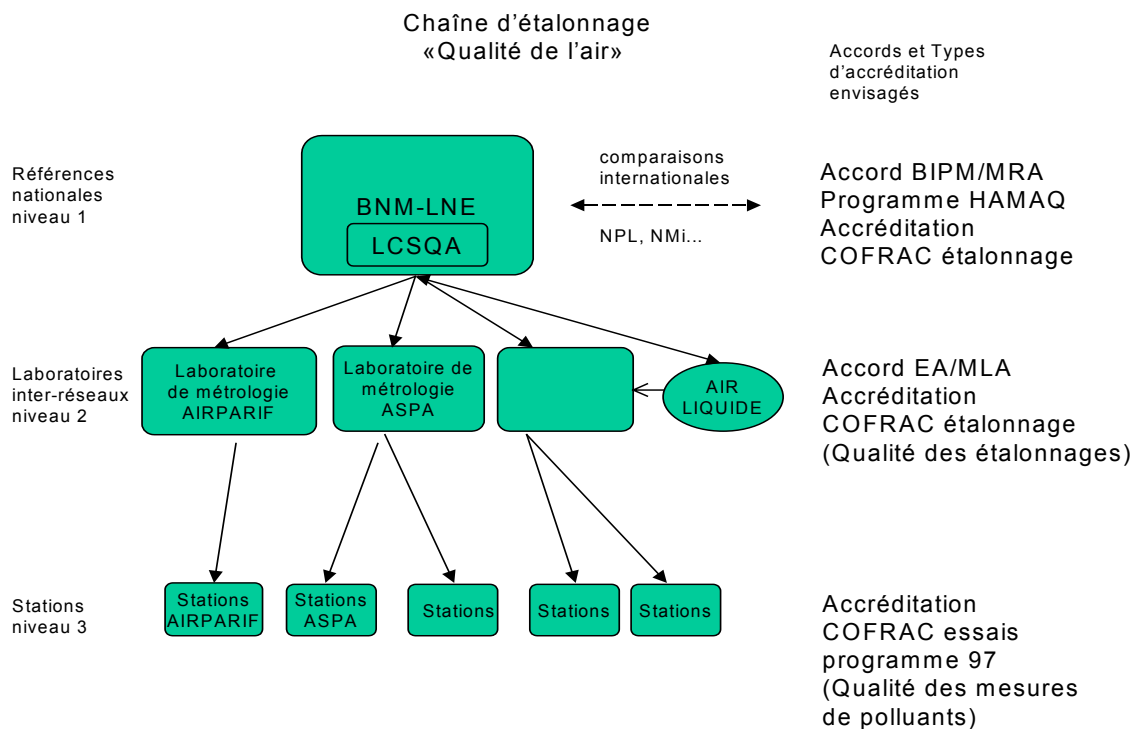


Figure 2 : Structure des chaînes nationales d'étalonnage mises en place dans le domaine de la qualité de l'air, en France

En France, il existe une très longue tradition de recours à des processus de type « accréditation », il faut rappeler que le BNM a prononcé ses premiers agréments de centres d'étalonnages en 1971. De plus, au niveau du LNE, le début de mise en place du système qualité remonte aux années 1980, et il a été progressivement étendu à tous les secteurs de la métrologie, la métrologie chimique étant le dernier secteur.

Avec la mise en place de l'arrangement de reconnaissance MRA au niveau international, le BNM et le COFRAC ont travaillé à la mise en place d'une procédure d'accréditation spécifique pour les LNM. C'est dans cette perspective que le BNM-LNE a déposé une demande d'accréditation pour la débitmétrie des gaz et pour la préparation de mélange de gaz et l'analyse de gaz.

L'audit qualité a eu lieu le 10 novembre 2000 et l'audit technique a été réalisé le 1 décembre 2000 par une équipe d'audit comportant un auditeur étranger, Madame Plassa de l'Institut de Métrologie Italien (IMGC). La procédure d'accréditation des LNM prévoit la présence d'auditeurs étrangers (laboratoires européen membres d'EUROMET) de façon à avoir recours à des compétences que l'on ne peut pas toujours trouver en France et de faire preuve de transparence dans le processus d'accréditation des LNM.

Suite aux audits qualité et technique, l'accréditation en tant que Laboratoire National de Métrologie a été accordée au LNE pour les activités « Mélanges gazeux » et « Débitmétrie » à partir du 1^{er} Janvier 2001 pour une durée de 1 an.

3. DESCRIPTION DE LA CHAÎNE NATIONALE D'ÉTALONNAGE

3.1. SCHEMA GENERAL

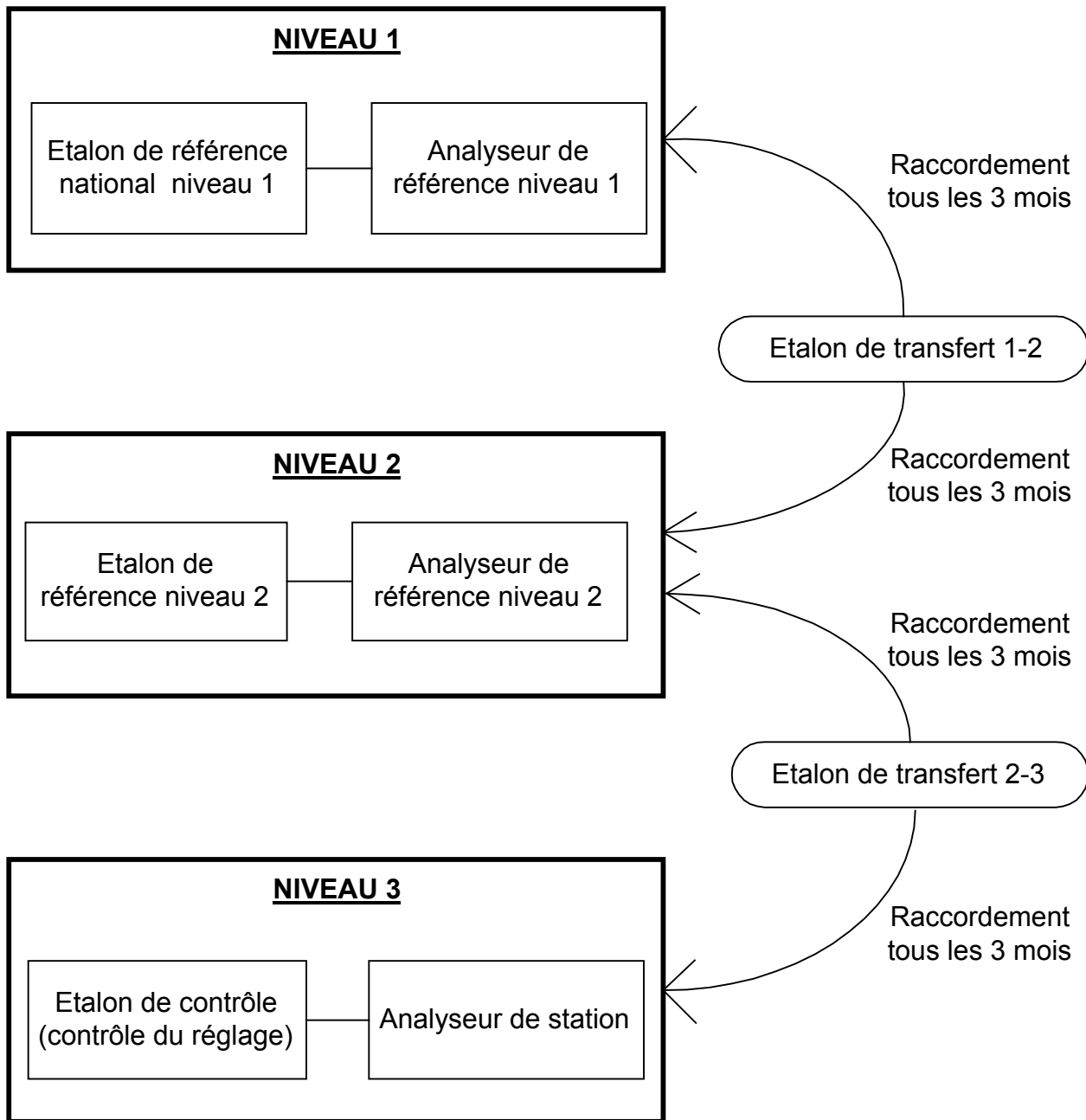


Figure 3 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

3.2. RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS

Ces définitions sont tirées :

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

3.2.1. Définition de la traçabilité (VIM 6.10)

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

NOTES :

1. Ce concept est souvent exprimé par l'adjectif traçable.
2. La chaîne ininterrompue de comparaisons est appelée **chaîne de raccordement aux étalons** ou **chaîne d'étalonnage**.
3. La manière dont s'effectue la liaison aux étalons est appelée **raccordement aux étalons**.

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

Etalon de référence (VIM 6.6) :

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

Etalon de transfert (VIM 6.8) :

Etalon utilisé comme intermédiaire pour comparer entre eux des étalons.

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

Etalon de travail (VIM 6.7) :

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

NOTES :

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

Remarque du LNE :

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

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

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

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

3.2.3. Définitions de termes employés pour décrire le matériel

Echelon/valeur d'une division d'échelle

Différence entre les valeurs correspondant à deux repères successifs

NOTES :

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

3.2.4. Définitions des opérations pouvant être effectuées sur les analyseurs

3.2.4.1. Etalonnage (en anglais : calibration) (VIM 6.11) :

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

NOTES :

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

Ex :

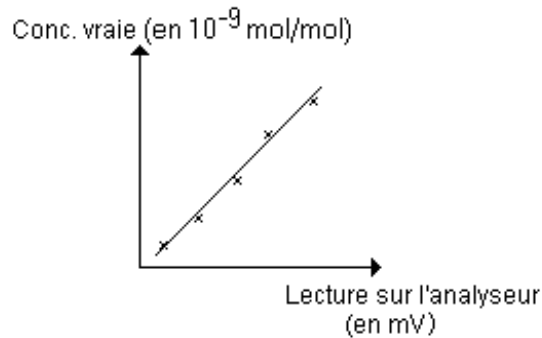


Figure 4 : Etalonnage d'un analyseur

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

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

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

Ex :

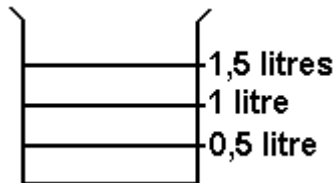


Figure 5 : Graduation de l'échelle de mesure d'un bécher

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

NOTES

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

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

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

NOTES

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

3.2.5.3. Incertitude de mesure (VIM 3.9) :

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

NOTES

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

2. L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écart-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écart-types, sont évaluées en admettant des distributions de probabilité, d'après l'expérience acquise ou d'après d'autres informations.
3. Il est entendu que le résultat du mesurage est la meilleure estimation de la valeur du mesurande, et que toutes les composantes de l'incertitude, y compris celles qui proviennent d'effets systématiques, telles que les composantes associées aux corrections et aux étalons de référence, contribuent à la dispersion.

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

3.2.5.4. Incertitude-type (GUM 2.3.1)

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

3.2.5.5. Incertitude élargie (GUM 2.3.5)

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

Notes

1. La fraction peut être considérée comme la probabilité ou le niveau de confiance de l'intervalle.
2. L'association d'un niveau de confiance spécifique à l'intervalle défini par l'incertitude élargie nécessite des hypothèses explicites ou implicites sur la loi de probabilité caractérisée par le résultat de mesure et son incertitude-type composée. Le niveau de confiance qui peut être attribué à cet intervalle ne peut être connu qu'avec la même validité que celle qui se rattache à ces hypothèses.
3. L'incertitude élargie est appelée « incertitude globale » au paragraphe 5 de la Recommandation INC-1 (1980).

3.2.5.6. Facteur d'élargissement (GUM 2.3.6)

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

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

3.3. PRINCIPE

Cette chaîne comprend :

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

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

- **les niveaux 2** qui sont des laboratoires inter-régionaux.
Le rôle de chaque laboratoire inter-régional est :
 - de maintenir les étalons de référence du niveau 2,
 - de raccorder les étalons de référence du niveau 2 avec les étalons de transfert 1-2,
 - de raccorder les étalons de transfert 2-3 avec les étalons de référence du niveau 2.

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

- **les niveaux 3** qui sont des stations de mesure.
Le rôle des stations de mesure est de raccorder avec les étalons de transfert 2-3 :
 - les mesures réalisées par les analyseurs de station,
 - les étalons de contrôle des stations.

3.4. SPECIFICITES DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE

- Les raccordements actuellement mis en place concernent le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO).
- Compte-tenu du nombre de bouteilles de COV utilisées en réseaux qui est relativement faible et afin d'éviter de créer une nouvelle chaîne inutilement lourde à gérer, une procédure provisoire est mise en place : elle consiste à déterminer systématiquement les concentrations des bouteilles neuves achetées par les réseaux et à retirer les bouteilles usagées selon une périodicité à définir.
- Les périodicités de raccordement ont été fixées à 3 mois maximum pour chaque maillon de la chaîne nationale d'étalonnage et pour chaque type de polluant.
- Des chaînes totalement différenciées sont mises en place pour chaque polluant.

3.5. COUVERTURE GEOGRAPHIQUE

Au 1^{er} janvier 2001, la chaîne nationale d'étalonnage couvre 5 régions. Ces régions sont organisées de la façon suivante :

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

3.6. CONCENTRATIONS PRECONISEES

Suite à la mise en place des chaînes d'étalonnage "pilotes" qui mettaient en œuvre des concentrations assez différentes, il a été décidé d'homogénéiser les concentrations utilisées pour chaque polluant, soit :

Polluant	Concentration	Matrice
SO ₂	100.10 ⁻⁹ mol/mol	Air
NO/NO _x	200.10 ⁻⁹ mol/mol (fond) et/ou 800.10 ⁻⁹ mol/mol (proximité)	Azote
CO	9 et/ou 15.10 ⁻⁶ mol/mol	Air
O ₃	Etalon de transfert 1-2 ⇒ Courbe d'étalonnage entre 0 et 400 .10 ⁻⁹ mol/mol Puis, pour tous les autres étalons, 100.10 ⁻⁹ mol/mol	Air
Benzène Toluène O-Xylène	20.10 ⁻⁹ mol/mol 80.10 ⁻⁹ mol/mol 40.10 ⁻⁹ mol/mol	Air

Tableau 1 : Concentrations préconisées

3.7. PLANNING DE RACCORDEMENT 1-2

Un planning de raccordement des étalons de transfert 1-2 (NO/NO_x, SO₂, O₃ et CO) sera établi par le LNE à la fin de chaque année (au cours du mois de Novembre), pour que les niveaux 2 puissent à leur tour établir un planning de raccordement de leurs étalons de référence et des étalons de transfert 2-3 et pour que les niveaux 3 puissent établir un planning de raccordement de leurs analyseurs de station et de leurs étalons de contrôle.

Le planning de raccordement des étalons de transfert 1-2 pour l'année 2001 est donné en page suivante.

	JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
1	1	5		13	18	22	26	31	35 ORAMIP		44	48 ORAMIP
2			9 EMD						36	40 APL		49
3				14 ASPA		23 ORAMIP	27 APL					
4		6	10									
5					19 COPARLY			32 COPARLY			45 COPARLY	
6	2 ASPA			15		23 ORAMIP			37	41 AIRPARIF		50
7							28 AIRPARIF					
8												
9												
10					20			33 EMD		42	46 EMD	
11		7 COPARLY	11 ORAMIP									
12												
13												
14												
15												
16	3 APL						25					
17												
18		8	12	16 APL							47	51 ASPA
19												
20									38 ASPA			
21												
22												
23										43		
24												
25												
26					21 EMD				39			
27	4 AIRPARIF			17 AIRPARIF								
28		9 EMD	13									
29						26 ASPA					48 ORAMIP	
30	5									44		
31				18				35 ORAMIP				1

Quelques remarques générales sur le planning :

- Les essais durent toute la semaine. Pour l'enlèvement au LNE, il est nécessaire d'attendre le lundi suivant la semaine d'étalonnage (sauf indication du technicien).
- S'il y a du retard par rapport au raccordement prévu sur le planning, le technicien du LNE préviendra son correspondant en réseau en l'informant de la nouvelle date d'envoi (ou de prélèvement).
- Pour le prélèvement du matériel, il est nécessaire d'en informer directement la personne qui gère globalement les expéditions et les réceptions de matériels au LNE, à savoir Mme CLAVIER au 01.40.43.37.53.
- Dans le planning, les étalonnages "retour" ne sont pas prévus.
- Les étalonnages "retour" ne seront effectués que si le matériel est de retour avant quatre semaines.
Un exemple : l'étalonnage "départ" a été fait semaine 10 ; l'étalonnage "retour" sera effectué si le matériel est de nouveau réceptionné au LNE avant la semaine 15 ; dans le cas contraire, il n'y aura pas d'étalonnage de "retour" (sauf exception, comme une bouteille qui est en forte décroissance).
- Si le matériel n'est pas de retour avant la date prévue par le planning, pour le prochain raccordement, les éléments seront titrés en fonction des possibilités. Le technicien informera le réseau de la date de départ du matériel, une fois celui-ci titré.

CHAPITRE II

DESCRIPTION ET VALIDATION DES REFERENCES NATIONALES (NIVEAU 1)

1. DESCRIPTION DES REFERENCES NATIONALES

1.1. REFERENCES NATIONALES POUR SO₂ ET NO₂

Pour SO₂ et NO₂, la méthode de perméation a été retenue.

1.1.1. Schéma

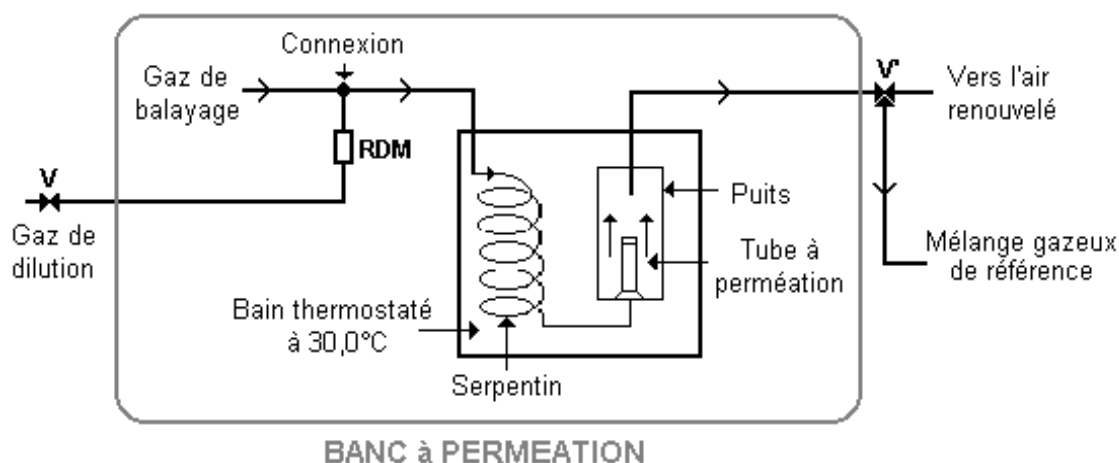


Figure 6 : Schéma du banc à perméation

1.1.2. Description du banc à perméation

Ce banc, basé sur le principe de la perméation, est constitué :

- d'un bain d'eau dont la température est régulée à $(30,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ par un thermostat à immersion et par un groupe produisant du froid,
- de 6 récepteurs en acier inoxydable (puits) contenant chacun un tube à perméation,
- d'une bouteille d'azote de type C pour que les tubes à perméation soient constamment balayés par un gaz sec (gaz de balayage),
- d'un régulateur de débit massique mesurant et régulant le débit.

Les tubes à perméation doivent être constamment balayés par un gaz.

Ce gaz passe d'abord dans un serpentin plongé dans le bain thermostaté afin d'être réchauffé et circule ensuite dans chaque puits :

- en dehors des étalonnages, les tubes à perméation sont balayés par de l'azote C,
- lors des étalonnages, les mélanges gazeux de référence sont générés en balayant le tube à perméation choisi avec un gaz de dilution.

1.1.3. Principe de la méthode de détermination de la concentration d'un mélange gazeux à titrer

Les tubes à perméation, placés dans les récepteurs en acier inoxydable, sont pesés régulièrement (tous les mois) pour déterminer leurs débits de perméation. Comme la température du bain d'eau est constante, les tubes à perméation ont des débits constants au cours du temps.

Le SO₂ pur ou le NO₂ pur généré par perméation est ensuite dilué avec un gaz de dilution dont le débit est mesuré avec un débitmètre de précision (Molbloc).

Connaissant le débit du tube à perméation et le débit du gaz de dilution, on en déduit la concentration molaire en SO₂ ou en NO₂ du mélange gazeux de référence généré.

La concentration d'un mélange gazeux à titrer est ensuite déterminée avec un analyseur basé soit sur le principe de la fluorescence UV (Analyseur SF2000 de la société SERES) pour le SO₂, soit sur le principe de la chimiluminescence (Analyseur 42C de la société TEI) pour le NO₂ : la réponse en SO₂ ou en NO₂ donnée par l'analyseur pour le mélange gazeux à titrer est comparée à celle donnée par l'analyseur lors de la génération d'un mélange gazeux de référence de NO₂ ou de SO₂ par perméation.

1.2. REFERENCES NATIONALES POUR NO, C₆H₆ ET CO

Pour NO, C₆H₆ et CO, la méthode de dilution d'un mélange gazeux de référence "haute concentration" préparé par le LNE par la méthode gravimétrique a été retenue.

1.2.1. Schéma

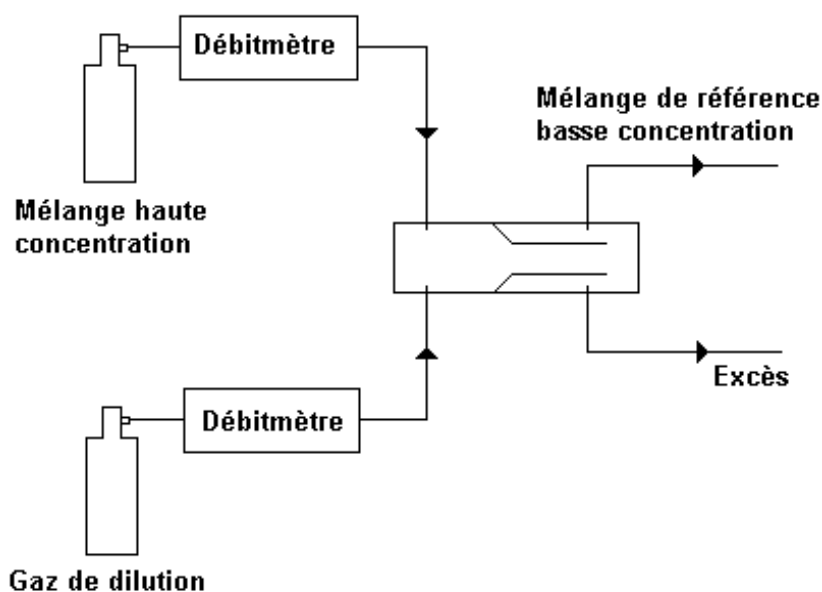


Figure 7 : Génération des mélanges gazeux de référence NO, C₆H₆ et CO

1.2.2. Principe de la méthode de détermination de la concentration d'un mélange gazeux à titrer

Pour NO, C₆H₆ et CO, des mélanges gazeux de référence "haute concentration" sont préparés par le LNE par la méthode gravimétrique.

Ces mélanges gazeux de référence gravimétriques sont ensuite dilués par la voie dynamique avec un gaz de dilution : les débits sont mesurés avec des débitmètres de précision (Molbloc).

Connaissant les débits du mélange gazeux de référence gravimétrique et du gaz de dilution, on en déduit la concentration molaire en NO, C₆H₆ ou CO du mélange gazeux de référence généré.

La concentration d'un mélange gazeux à titrer est ensuite déterminée avec un analyseur basé soit sur le principe de l'absorption infra-rouge (Analyseur BERYL 100 de la société COSMA) pour le CO, soit sur le principe de la chimiluminescence (Analyseur 42C de la société TEI) pour le NO, soit sur le principe de la chromatographie en phase gazeuse (Chromatographe "VOC Air Analyzer" de la société Chrompack) pour le C₆H₆ : la réponse en CO, en NO ou en C₆H₆ donnée par l'analyseur pour le mélange gazeux à titrer est comparée à celle donnée par l'analyseur lors de la génération d'un mélange gazeux de référence de CO, de NO ou de C₆H₆ par dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique.

1.3. REFERENCE NATIONALE POUR O₃

Pour O₃, des mélanges gazeux de référence statiques ne peuvent pas être préparés, puisque O₃ est instable. Par conséquent, on utilisera comme référence une méthode analytique qui est la photométrie UV. Les photomètres UV utilisés dans la phase pilote ont été dans un premier temps, le photomètre UMEG de conception allemande, et dans un deuxième temps, le photomètre SRP-24 (NIST) de conception américaine : les concentrations d'O₃ sont calculées en appliquant la loi de Beer-Lambert.

Comme le photomètre de référence SRP-24 (NIST) a été reconnu en tant qu'étalon de référence national pour le polluant ozone afin d'être homogène avec les autres pays, seul cet appareil sera décrit ci-après.

1.3.1. Description

Le photomètre de référence SRP-24 a été développé par le National Institute of Standards and Technology (NIST).

Il est constitué de 4 modules :

- Module photométrique :
Ce module contient une lampe à vapeurs de mercure thermostatée basse pression, deux cellules d'absorption en verre borosilicaté de 89,55 cm, deux photodiodes, deux convertisseurs (courant/fréquence) et des capteurs de pression et de température. Une lentille de quartz permet de focaliser le faisceau lumineux. Puis, celui-ci est divisé en 2 faisceaux qui traversent ensuite les 2 cellules de mesure.

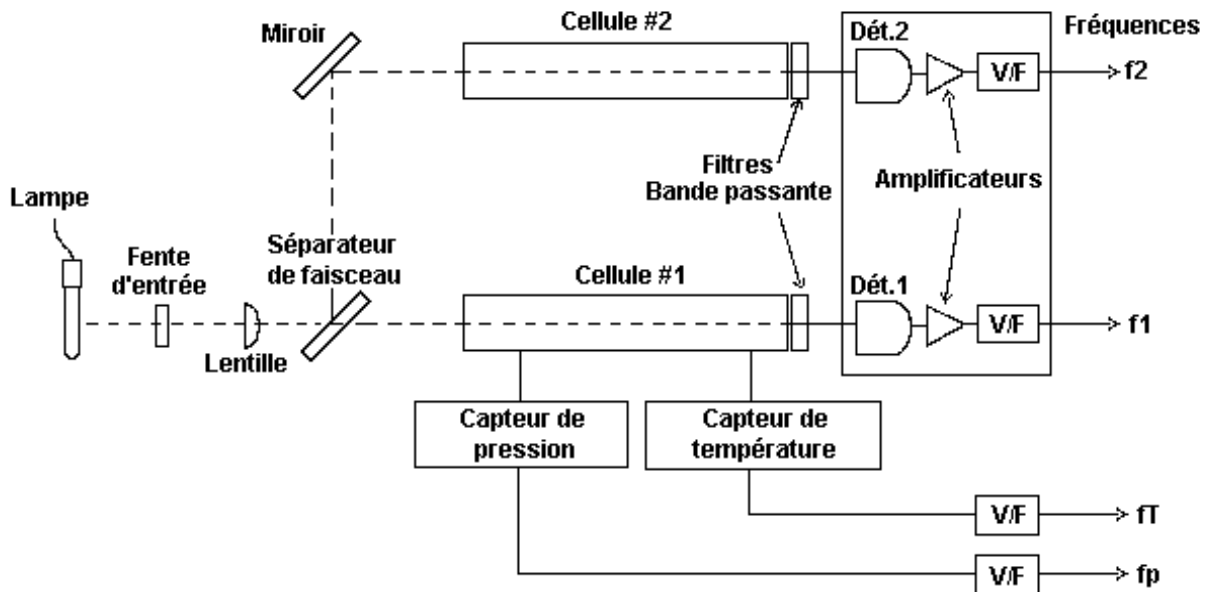


Figure 8 : Module photométrique

➤ Module fluide :

Il comporte deux systèmes de régulation des débits (un tube capillaire pour l'air zéro et un régulateur de débit massique pour l'air contenant l'ozone), l'unité de génération d'ozone et son alimentation, des électrovannes en téflon, une pompe et deux « manifolds » qui sont utilisés pour fournir l'air zéro et l'air contenant l'ozone.

L'unité de génération d'ozone est constituée d'une lampe à vapeurs de mercure basse pression placée dans une chambre en aluminium thermostatée ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) : l'ozone est produit par photolyse de l'oxygène de l'air zéro en utilisant une radiation UV à 185 nm. La concentration en ozone dépend de la puissance de la lampe et de la durée d'exposition à la lampe de l'air zéro (le temps de résidence dans la chambre est déterminé par le débit d'air dans le système). La puissance de la lampe est contrôlée en utilisant une source de courant réglable, haute tension, haute fréquence qui fournit un courant de lampe stable entre 1,6 et 16 mA.

➤ Module électronique :

Il contient toute l'électronique nécessaire pour gérer les différents éléments du système (alimentation...).

➤ Module de gestion et d'acquisition des données :

Un ordinateur est utilisé pour faire l'acquisition et le traitement des données.

1.3.2. Description

Le principe de fonctionnement est schématisé ci-après.

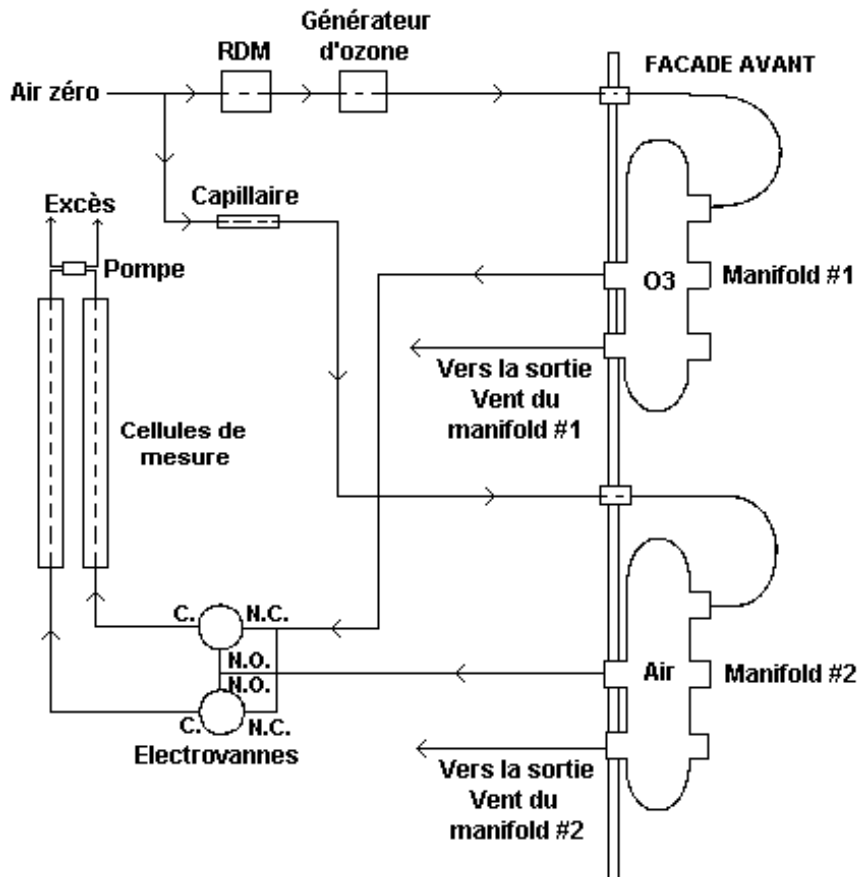


Figure 9 : Schéma de fonctionnement

Partie « génération » :

L'air zéro est divisé en deux parties :

- une partie passe à travers un tube capillaire et ensuite dans un manifold en verre borosilicaté permettant de fournir l'air zéro ;
- l'autre partie passe à travers un régulateur de débit massique, puis dans l'unité de génération d'ozone et dans le manifold en verre borosilicaté permettant de fournir l'air contenant l'ozone.

Partie « analyse » :

Puis, une pompe à double diaphragmes envoie l'air contenant l'ozone ou l'air zéro dans les cellules d'absorption. Deux électrovannes en PTFE permettent d'envoyer l'air zéro ou l'air contenant l'ozone dans l'une ou l'autre cellule d'absorption : quand l'une des 2 cellules est traversée par l'air contenant l'ozone, l'autre contient l'air zéro (et vice-versa). Les deux électrovannes fonctionnent en faible tension pour minimiser l'échauffement du gaz.

Partie « acquisition des données » :

L'ordinateur fait ensuite l'acquisition en continu des données (pression, température et intensités lumineuses) et effectue automatiquement les calculs de concentration d'ozone.

En conclusion :

Le photomètre NIST peut être utilisé :

- soit pour générer des mélanges gazeux de concentrations connues et stables en ozone,
- soit pour analyser la concentration en ozone d'un mélange gazeux délivré par un générateur d'ozone externe.

2. INCERTITUDES SUR LES CONCENTRATIONS DES MELANGES GAZEUX

Pour pouvoir obtenir l'accréditation COFRAC, le LNE a déterminé les domaines de mesure et leurs incertitudes associées, pour chaque polluant concerné.

2.1. PREPARATION DES MELANGES GAZEUX DE REFERENCE GRAVIMETRIQUES (MGRG)

Mesurande	Matrice	Type de bouteille	Domaine de mesure (mol.mol ⁻¹)		Domaine d'incertitude (% rel)		Méthode et moyens mis en œuvre
			De	à	De	à	
CO	Azote ou air	B10	2.10 ⁻²	5.10 ⁻¹	0,1	0,05	Etalons préparés par la méthode gravimétrique
			5.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	0,2	0,1	
			1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	0,3	0,2	
CO ₂	Azote ou air	B10	2.10 ⁻²	5.10 ⁻¹	0,2	0,1	
			5.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	0,3	0,2	
			1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	0,4	0,3	
NO	Azote	B10	5.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	0,3	0,2	
			1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	0,4	0,3	
SO ₂	Azote	B10	5.10 ⁻⁴	2.10 ⁻²	0,3	0,2	
			1.10 ⁻⁵	5.10 ⁻⁴	0,4	0,3	
C ₃ H ₈	Azote	B10	1.10 ⁻³	1.10 ⁻²	0,3	0,2	
			1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻³	0,4	0,3	
C ₂ H ₅ OH	Azote ou air	B10	1.10 ⁻⁵	1.10 ⁻³	0,3	0,2	
C ₆ H ₆	Azote ou air	B10	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁴	0,3	0,2	

Tableau 2 : Domaines de mesure et d'incertitude pour des mélanges gazeux de référence gravimétriques (MGRG)

2.2. ETALONNAGE DE MELANGES GAZEUX

Mesurande	Matrice	Domaine de mesure (mol.mol ⁻¹)		Domaine d'incertitude (% rel)			Méthode et moyens mis en œuvre
		De	à	De	à	Unité	
CO	Air ou azote	1.10 ⁻⁶	1.10 ⁻⁴	2,0	1,0	% rel	Comparaison à un MGRG Analyse par Infra-Rouge
C ₆ H ₆	Air ou azote	1.10 ⁻⁹	1.10 ⁻⁷	5,0	2,0	% rel	Comparaison à un MGRG Analyse par chromatographie en phase gazeuse
NO	Air ou azote	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁶	2,0	1,0	% rel	Comparaison à un MGRG Analyse par chimiluminescence
NO ₂	Air ou azote	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁶	2,0	1,0	% rel	Comparaison à un étalon obtenu par perméation Analyse par chimiluminescence
SO ₂	Air	1.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁶	2,0	1,0	% rel	Comparaison à un étalon obtenu par perméation Analyse par fluorescence UV
O ₃	Air	1.10 ⁻⁸	6.10 ⁻⁸	2		10 ⁻⁹ mol .mol ⁻¹	Analyse par photométrie UV
		6.10 ⁻⁸	1.10 ⁻⁶	2,0	1,5	% rel	

Tableau 3 : Domaines de mesure et d'incertitude pour l'étalonnage de mélanges gazeux

3. VALIDATION DES REFERENCES NATIONALES EN PARTICIPANT A LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE EUROPEENNE "EUROMET 430-PROGRAMME HAMAQ"

Le LNE a participé au programme européen HAMAQ "Harmonisation of Air Quality Measurements for Important Atmospheric Pollutants in Europe" qui s'est déroulé de 1996 à 1999 et qui est maintenant répertorié sous la comparaison EUROMET 430.

Les laboratoires et fabricants de mélanges gazeux participant à cette investigation étaient : NPL (Angleterre), ISPRA (Italie), NMi (Pays-Bas), UBA (Allemagne), LNE (France), VTT (Finlande), ISCARLOSIII (Espagne), MG gaz et SCOTT gaz.

Ces essais interlaboratoires européens consistaient à comparer les références nationales de différents pays européens en faisant circuler des bouteilles de gaz basse concentration entre les laboratoires de référence suivant le schéma suivant :

- Des bouteilles de circulation : Labo pilote → Labo 1 → Labo 2 →...→ Labo pilote
Ex : LNE (laboratoire pilote pour NO) → VTT → JRC → ISCIII → NPL → UBA → NMI → LNE
- Des bouteilles individuelles : Labo pilote → Labo 1 → Labo pilote ; Labo pilote → Labo 2 → Labo pilote
Ex : LNE (laboratoire pilote pour NO) → VTT → LNE
LNE (laboratoire pilote pour NO) → JRC → LNE

....

Ces comparaisons interlaboratoires portaient sur les gaz suivants : SO₂, NO, NO₂, CO et C₆H₆.

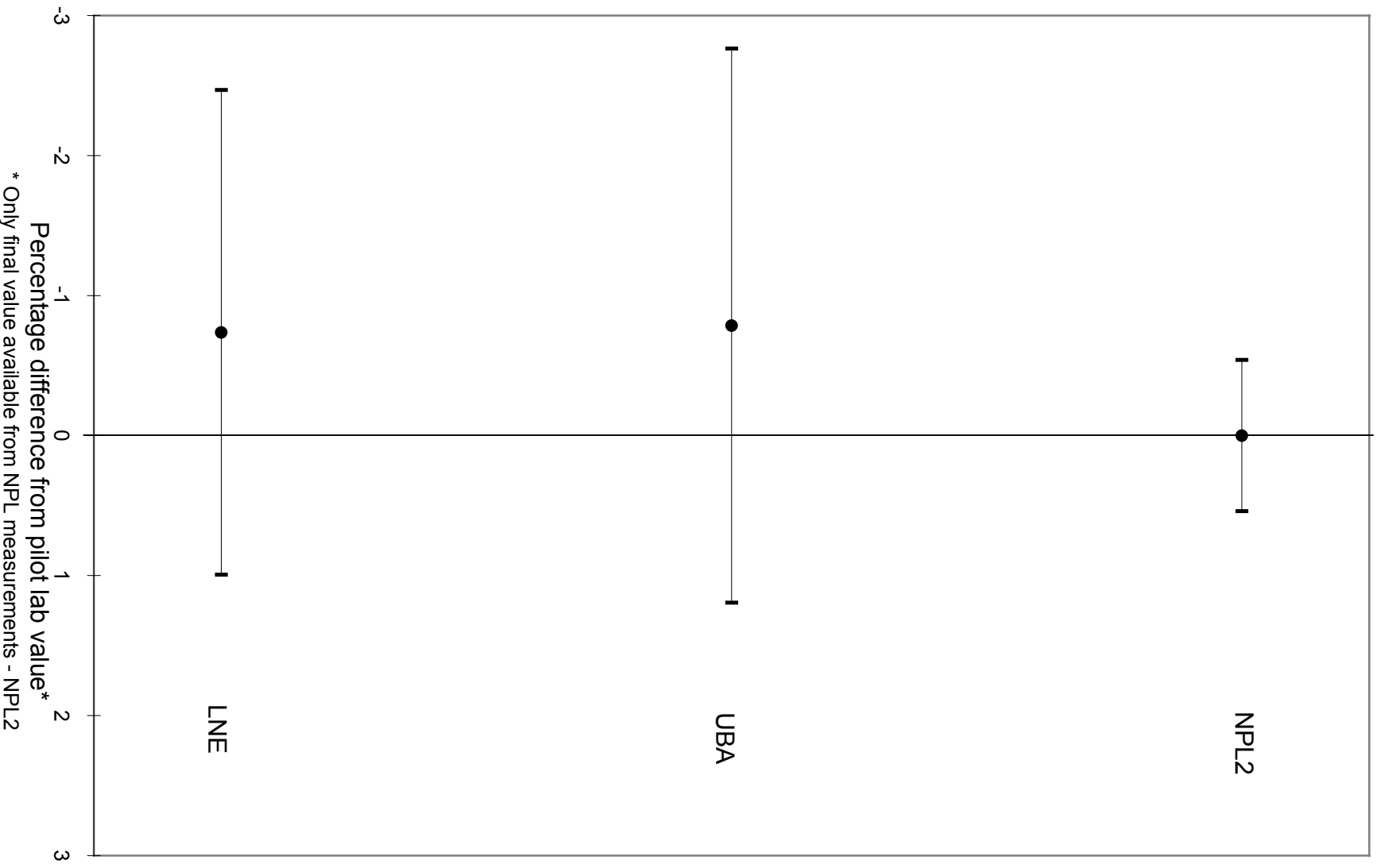
Il est à noter que ce programme était divisé en 2 étapes :

- Dans la première partie, ne participaient que le NPL, l'ISPRA, le NMI, l'UBA et le LNE ainsi que MG gaz et SCOTT gaz (de plus, certains laboratoires n'ont pas participé pour tous les polluants),
- Dans la seconde partie, ont participé le NPL, l'ISPRA, le NMI, l'UBA, le LNE, le VTT et l'ISCIII ainsi que MG gaz et SCOTT gaz pour tous les polluants.

3.1. RESULTATS DE LA PREMIERE PARTIE DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE

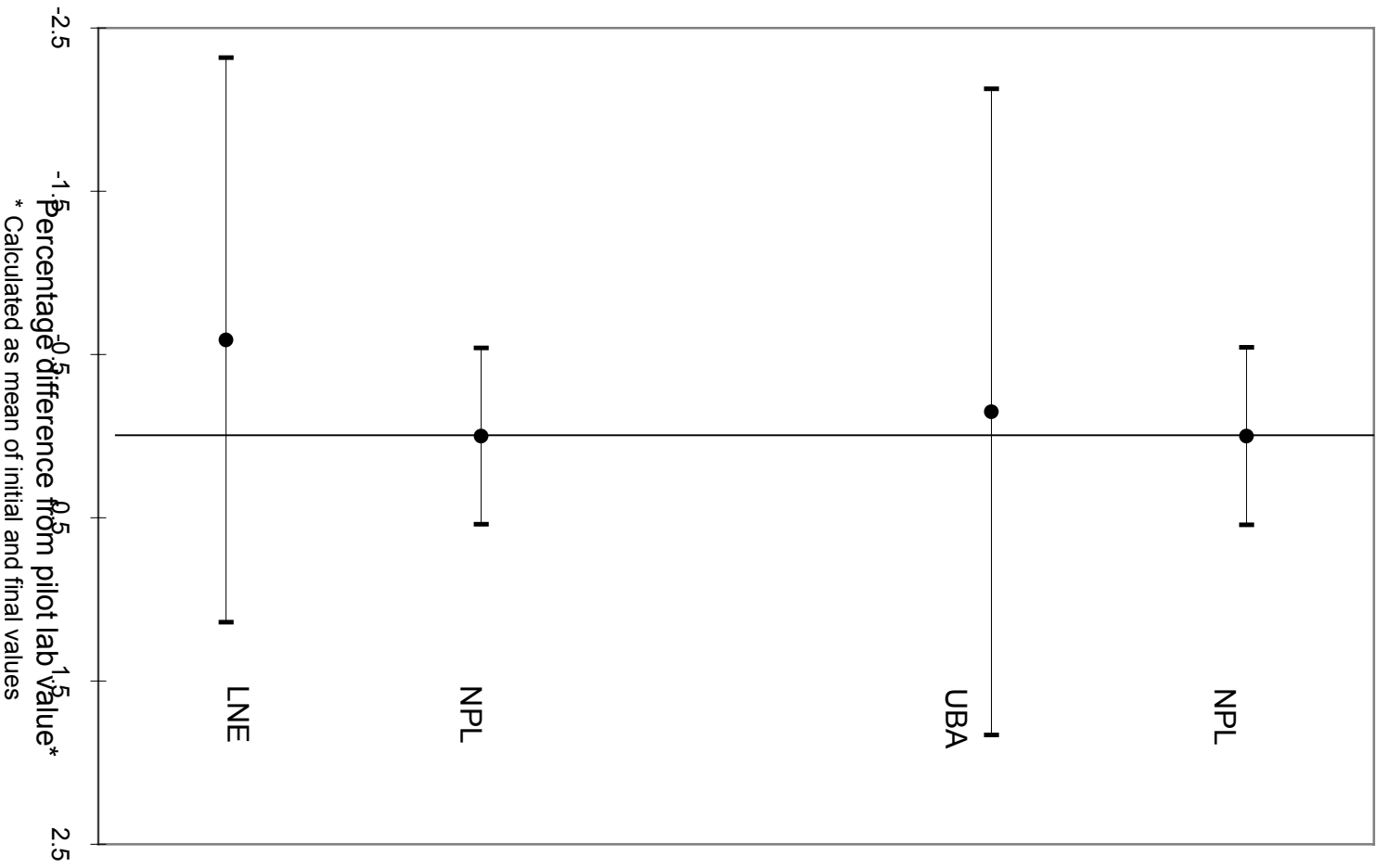
(Cf. pages suivantes)

1st Intercomparison - CO Circulation Cylinders



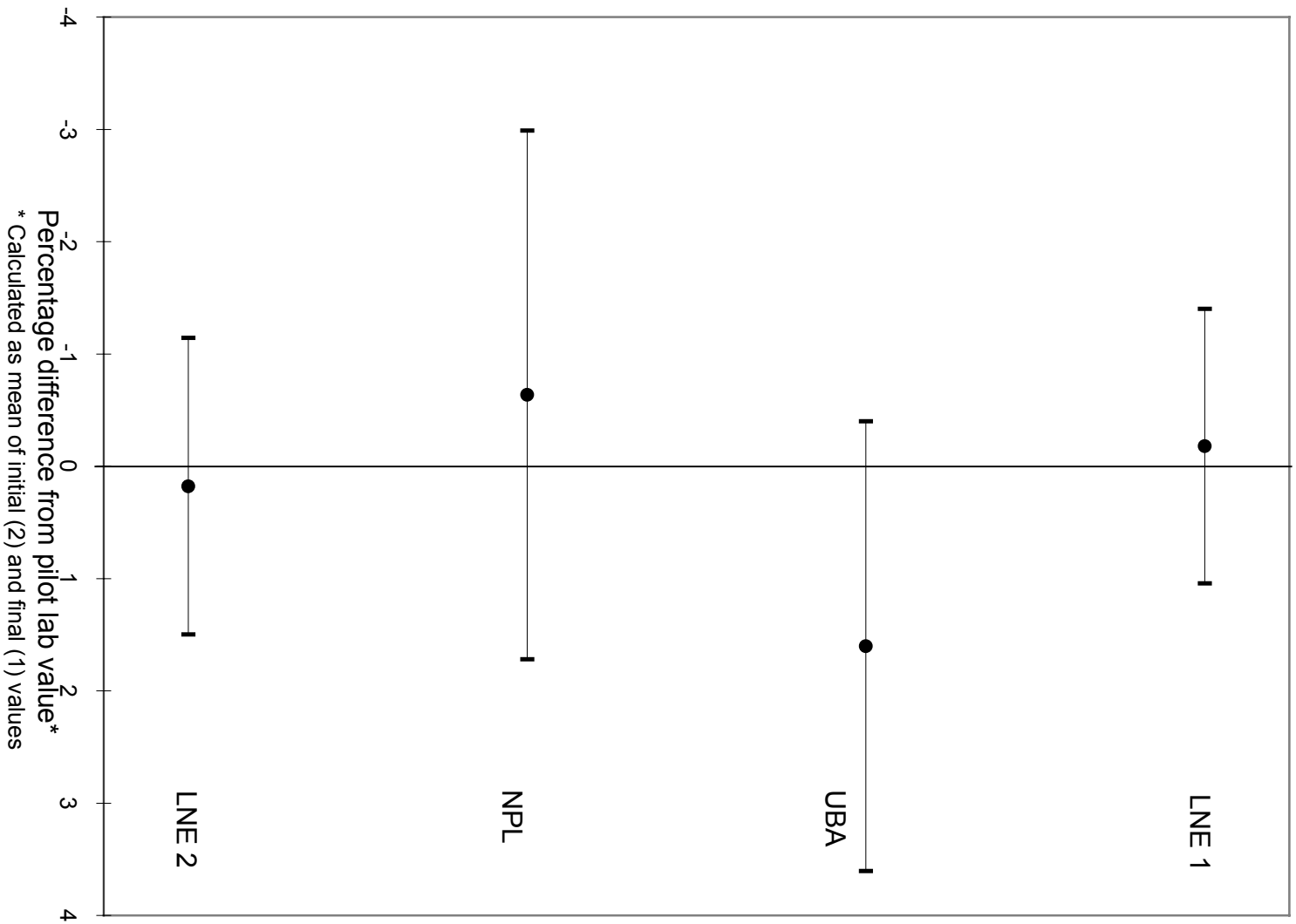
* Only final value available from NPL measurements - NPL2

1st Intercomparison - CO Individual Cylinders



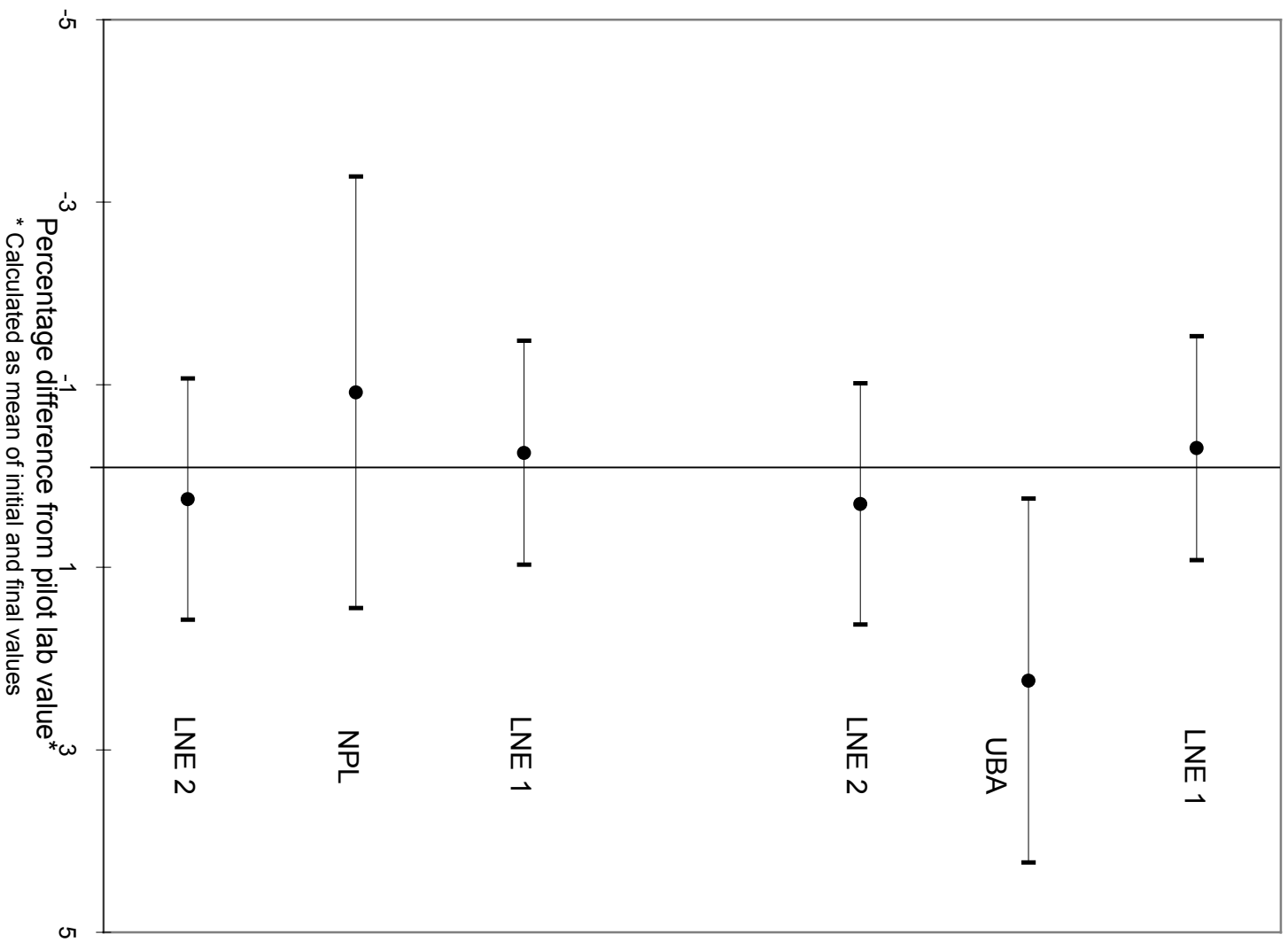
* Calculated as mean of initial and final values

1st Intercomparison - NO Circulation Cylinder

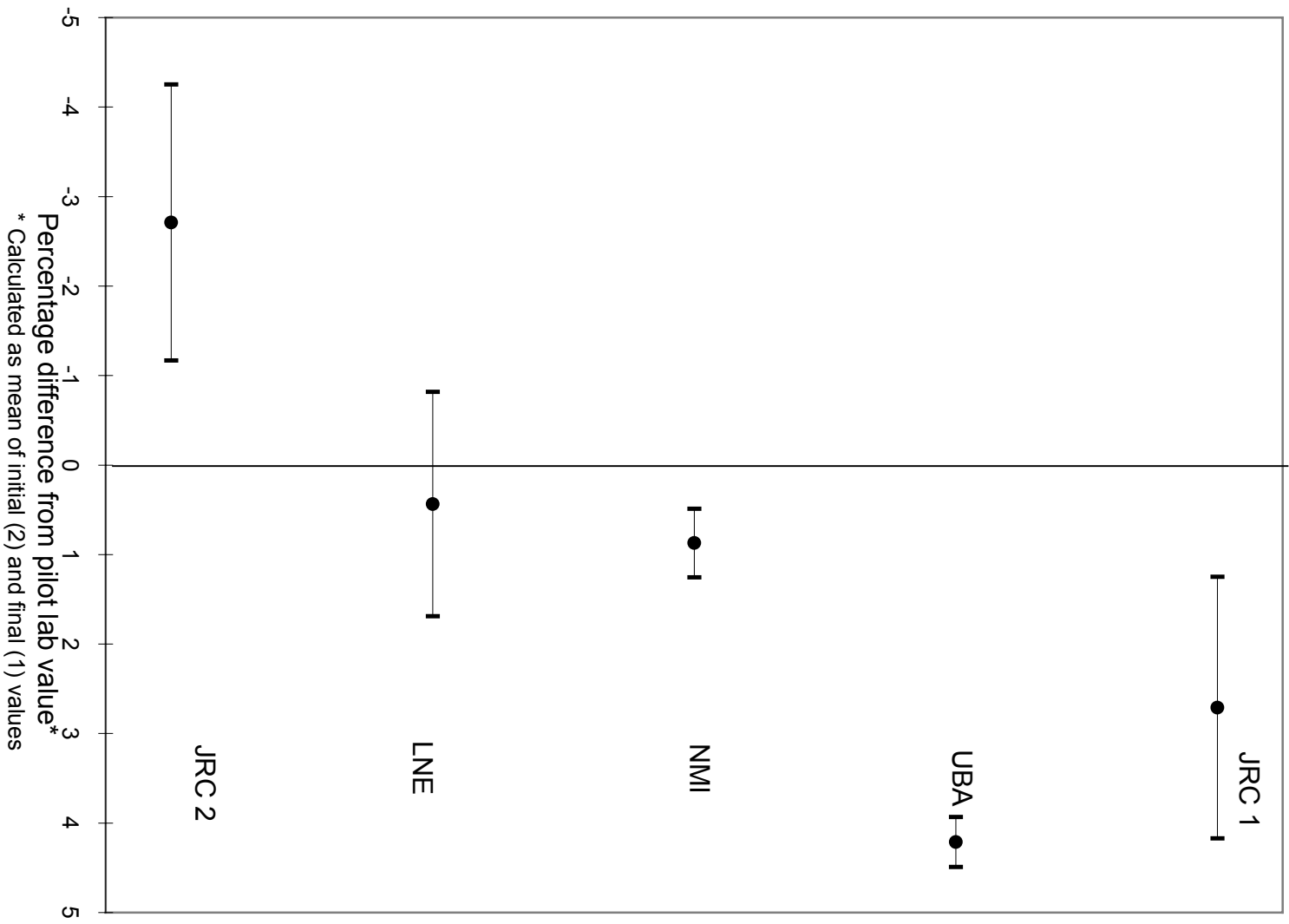


* Calculated as mean of initial (2) and final (1) values

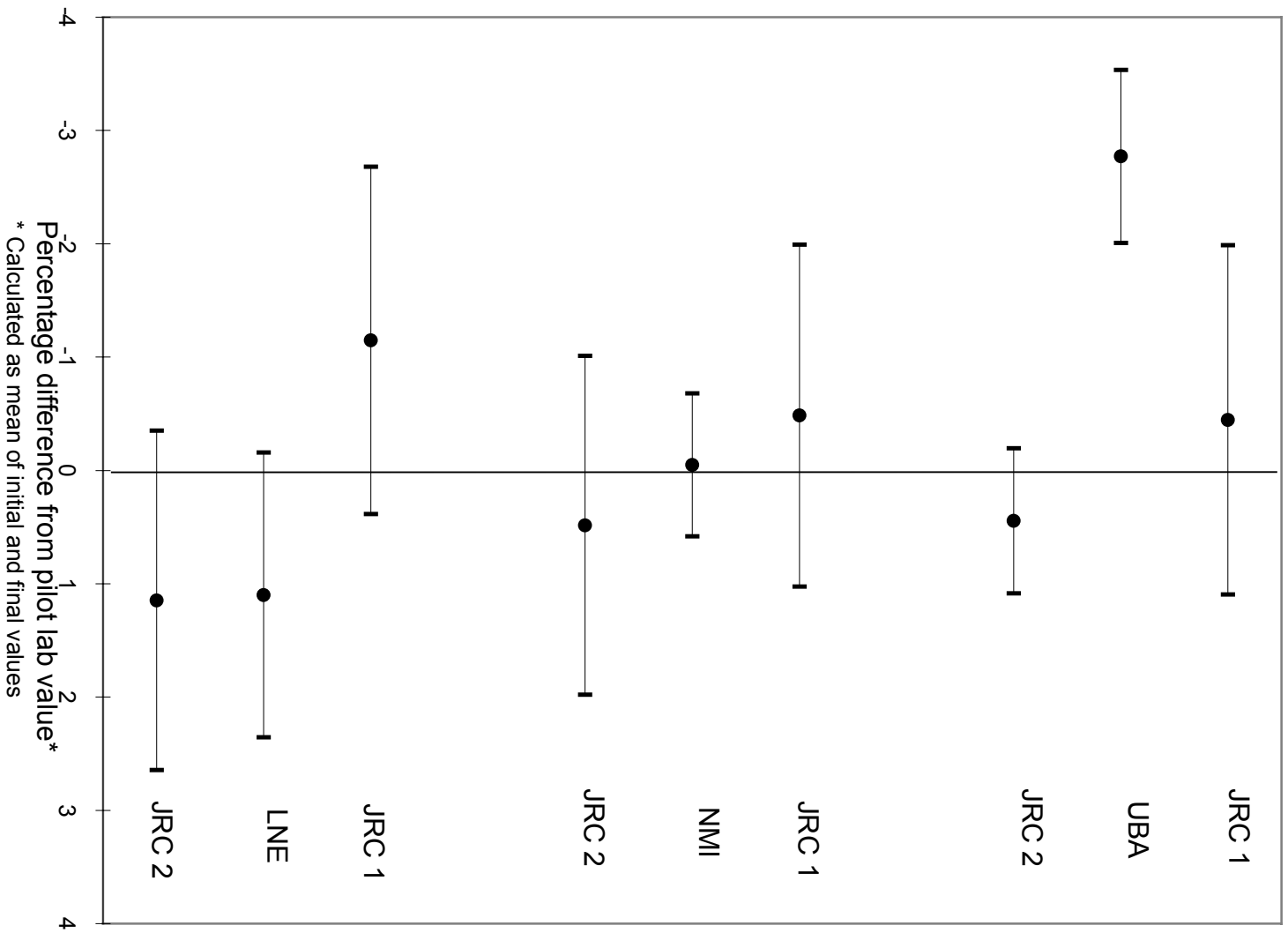
- 33 -
1st Intercomparison - NO Individual Cylinders



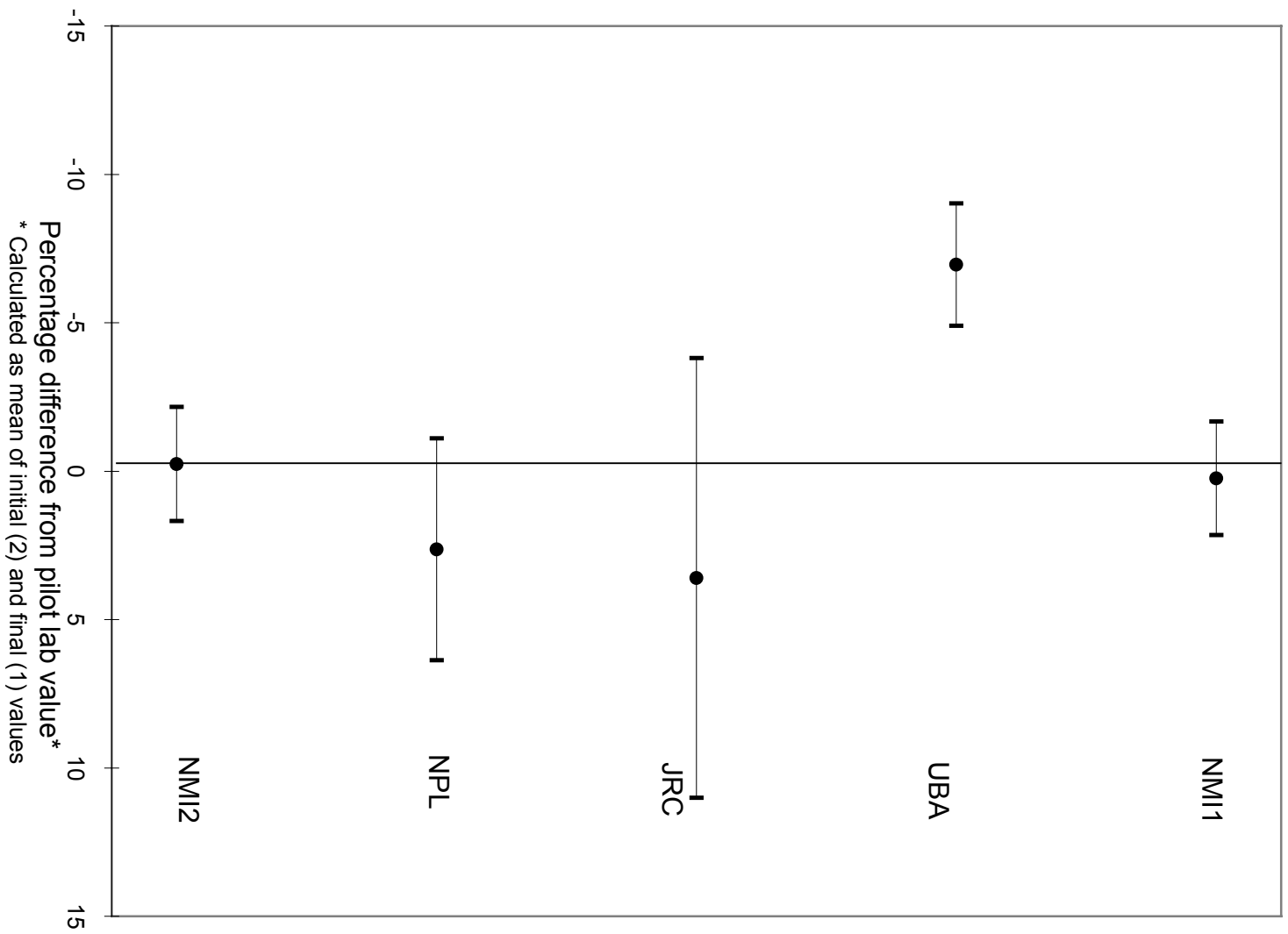
1st Intercomparison - SO₂ Circulation Cylinder



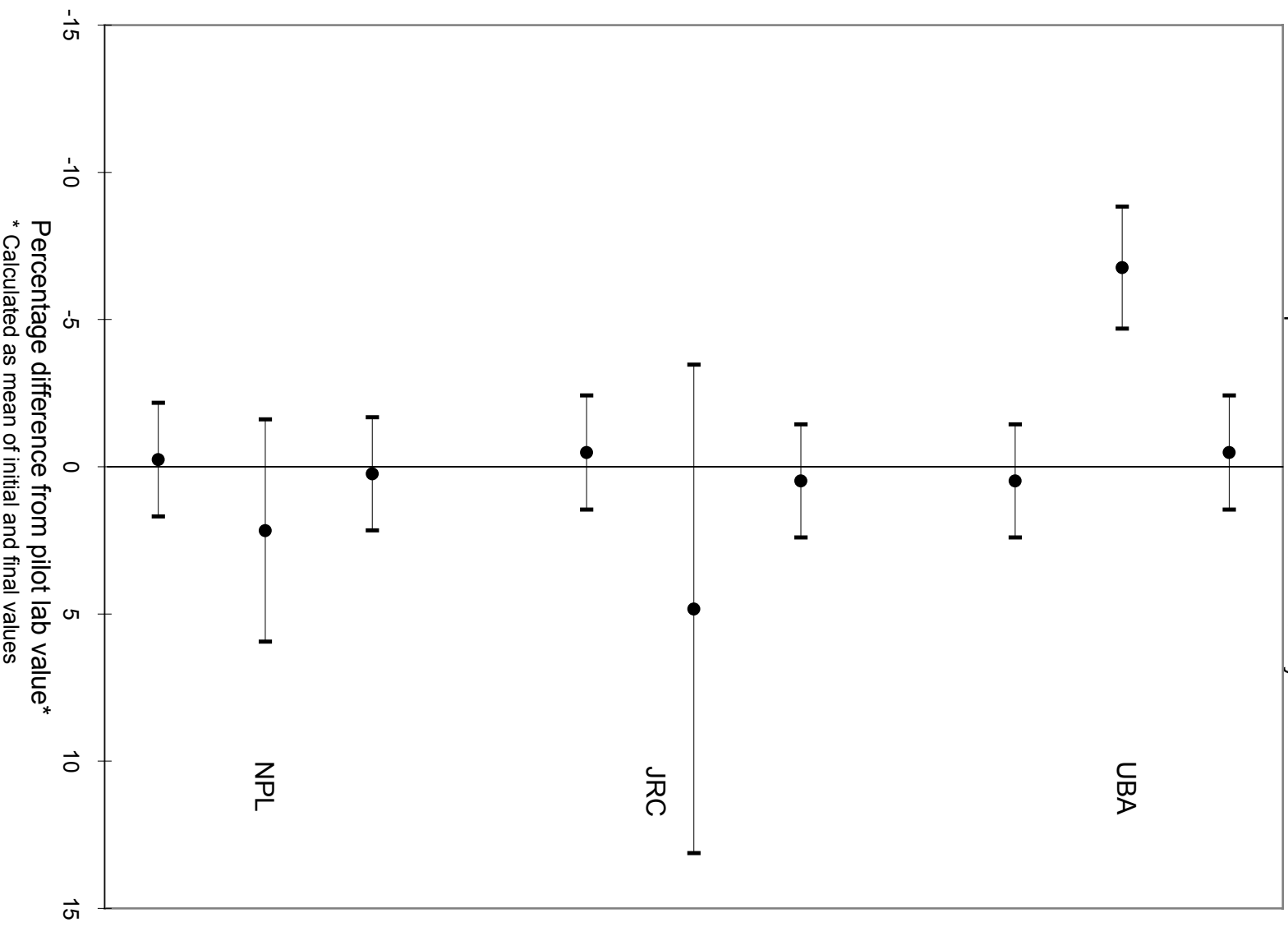
-35-
1st Intercomparison - SO₂ Individual Cylinders



1st Intercomparison - Benzene Circulation

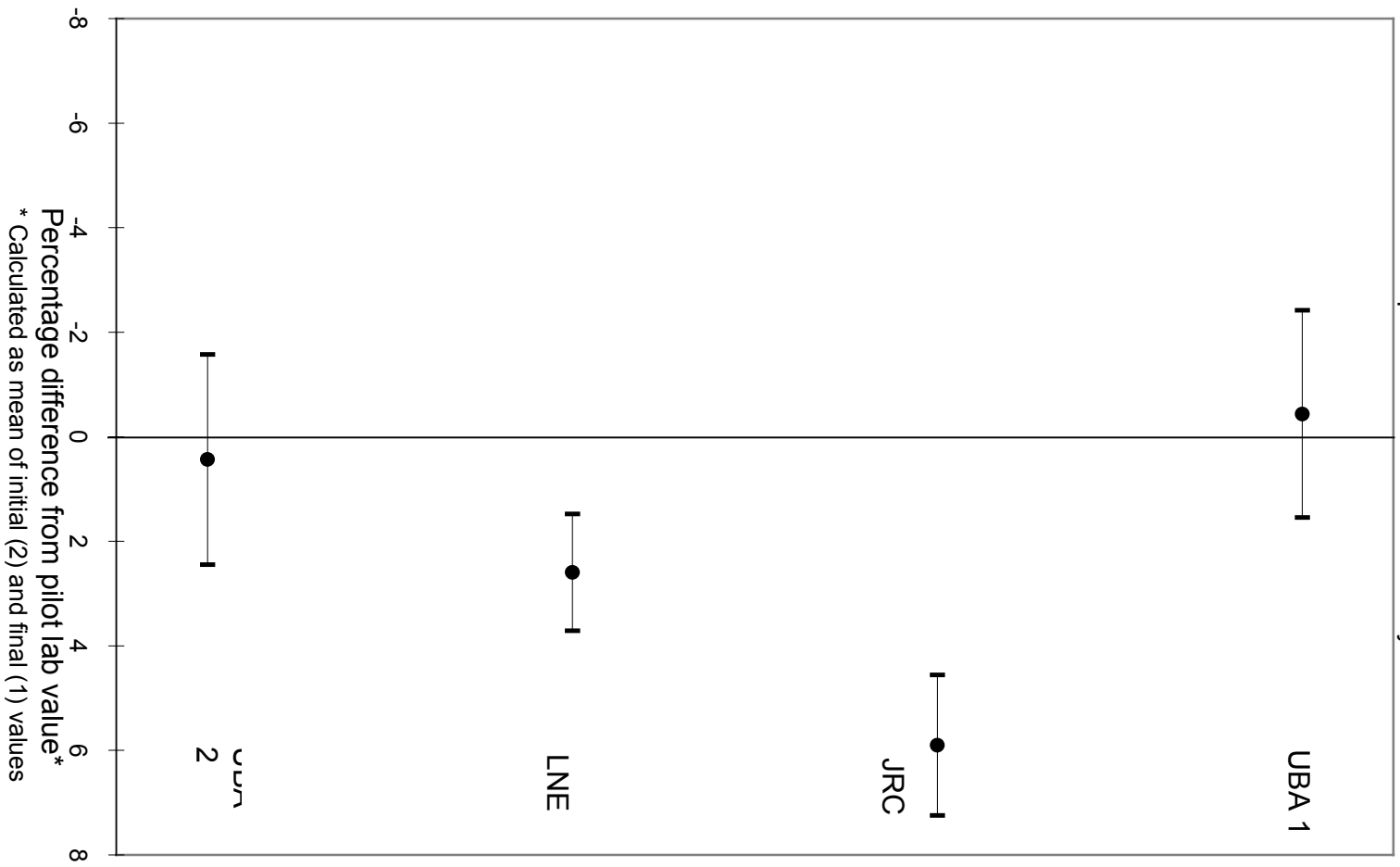


1st Intercomparison - Benzene Individual Cylinders



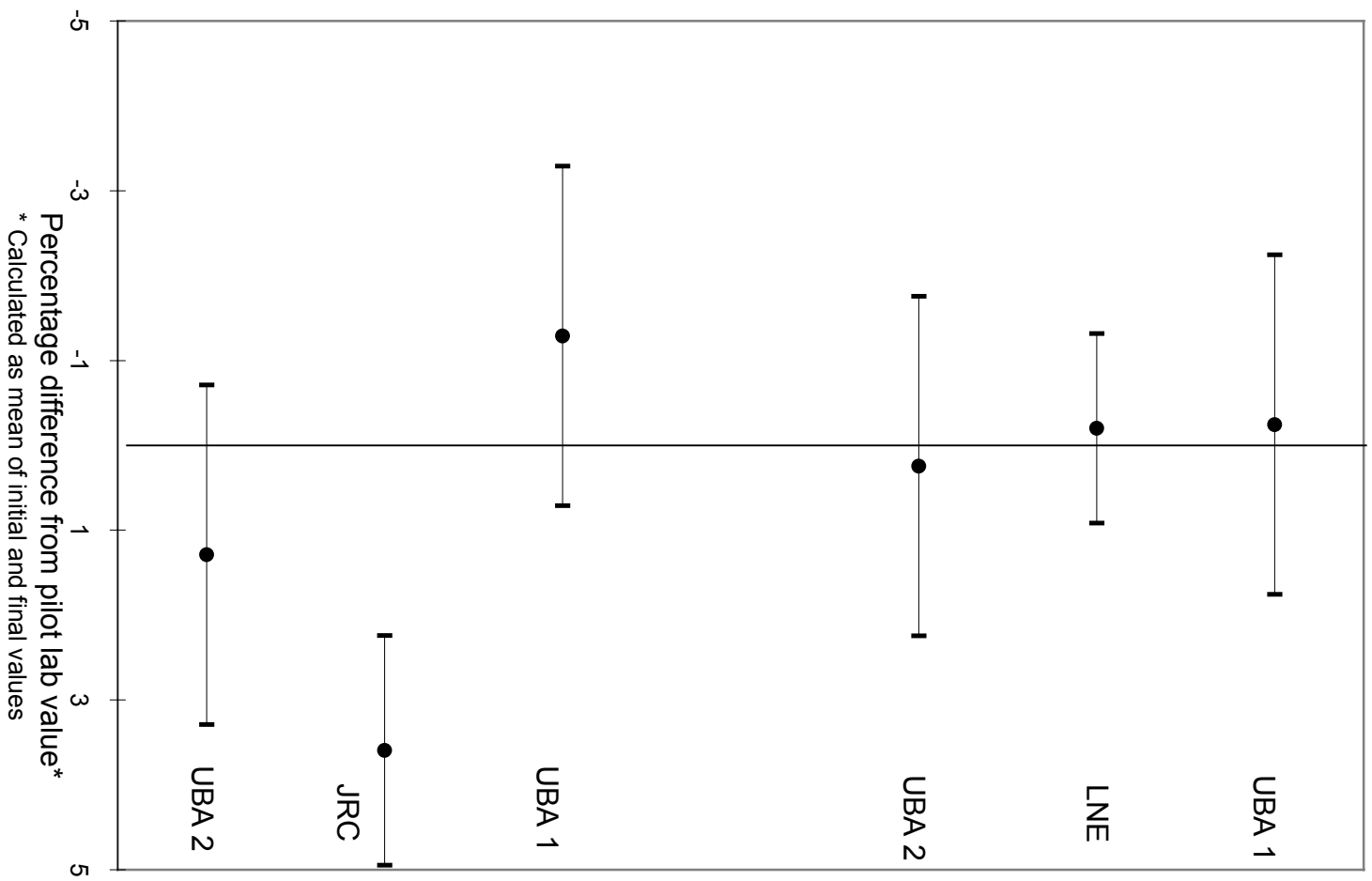
Percentage difference from pilot lab value*
* Calculated as mean of initial and final values

1st Intercomparison - NO2 Circulation Cylinders



1st Intercomparison - NO2 Individual Cylinders

-39-



3.2. RESULTATS DE LA DEUXIEME PARTIE DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE

3.2.1. Résultats de la comparaison interlaboratoire CO

3.2.1.1. Bouteilles de circulation

Laboratoire	Date des mesures	Concentration (10 ⁻⁶ mol/mol)	Incertitude élargie (k=2) (10 ⁻⁶ mol/mol)	% de différence par rapport au laboratoire pilote NPL = ½ (NPL ₁ + NPL ₂)
NPL (mesure initiale : NPL ₁)	13.1, 3.2, 5.2.98	20,37	0,06	0,0
LNE	2.3, 3.3, 4.3.98	20,36	0,21	0,0
NMi	25.5.98	20,33	0,06	-0,2
VTT	30.8.98	20,52	0,23	+0,8
UBA	16.9.98	20,30	0,27	-0,3
NPL (mesure finale : NPL ₂)	11.12.98	20,36	0,09	0,0

Tableau 4 : Résultats obtenus pour la bouteille de circulation CO n°5701201

Laboratoire	Date des mesures	Concentration (10 ⁻⁶ mol/mol)	Incertitude élargie (k=2) (10 ⁻⁶ mol/mol)	% de différence par rapport au laboratoire pilote NPL = ½ (NPL ₁ + NPL ₂)
NPL (mesure initiale : NPL ₁)	13.1, 3.2, 5.2.98	20,38	0,05	0,0
ISCI	20.10.98	21,07	0,70	+3,4
JRC	16.11, 17.11,18.11.98	20,83	0,33	+2,3
NPL (mesure finale : NPL ₂)	18.12.98	20,36	0,09	0,0

Tableau 5 : Résultats obtenus pour la bouteille de circulation CO n°5701218

Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

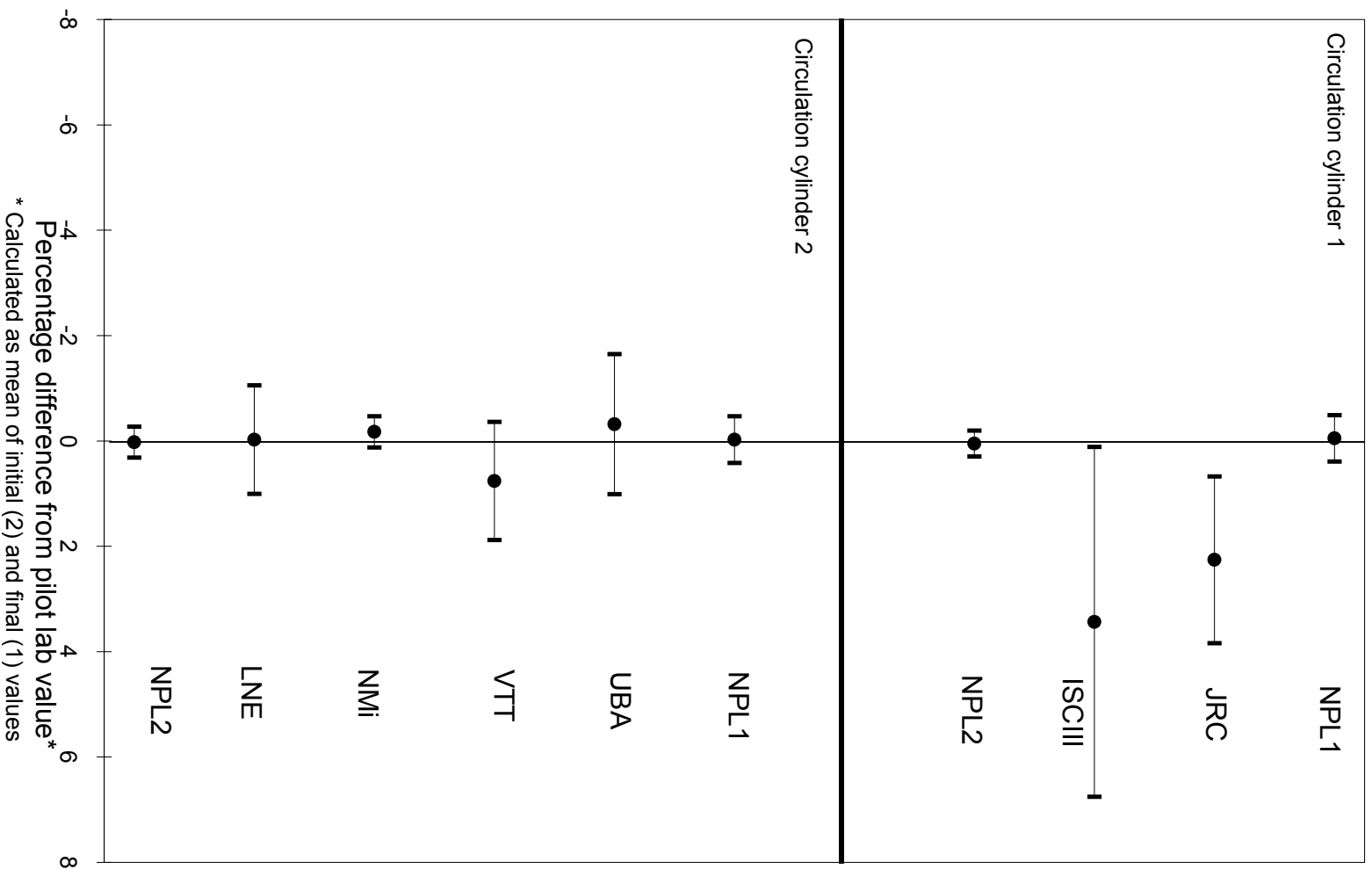
3.2.1.2. Bouteilles individuelles

Laboratoire	N° de la bouteille	Mesure initiale (NPL ₁) ± Incertitude élargie (k=2)	Concentration mesurée par le labo ± Incertitude élargie (k=2)	Mesure finale (NPL ₂) ± Incertitude élargie (k=2)	% de différence par rapport au laboratoire pilote NPL = 1/2 (NPL ₁ + NPL ₂)
LNE	5701239	20,41 ± 0,06	20,33 ± 0,22	20,37 ± 0,09	-0,3
NMi	5701215	20,37 ± 0,05	20,37 ± 0,03	-	-
VTT	5701237	20,36 ± 0,05	20,50 ± 0,24	20,38 ± 0,09	+0,6
UBA	5701231	20,35 ± 0,05	20,20 ± 0,27	20,37 ± 0,09	-0,8
ISCI	5701238	20,37 ± 0,05	21,00 ± 0,70	20,36 ± 0,09	+3,1
JRC	5701227	20,36 ± 0,05	20,77 ± 0,33	20,36 ± 0,09	+2,0

Tableau 6 : Résultats obtenus pour les bouteilles individuelles CO
(Les concentrations et les incertitudes sont exprimées en 10⁻⁶ mol/mol)

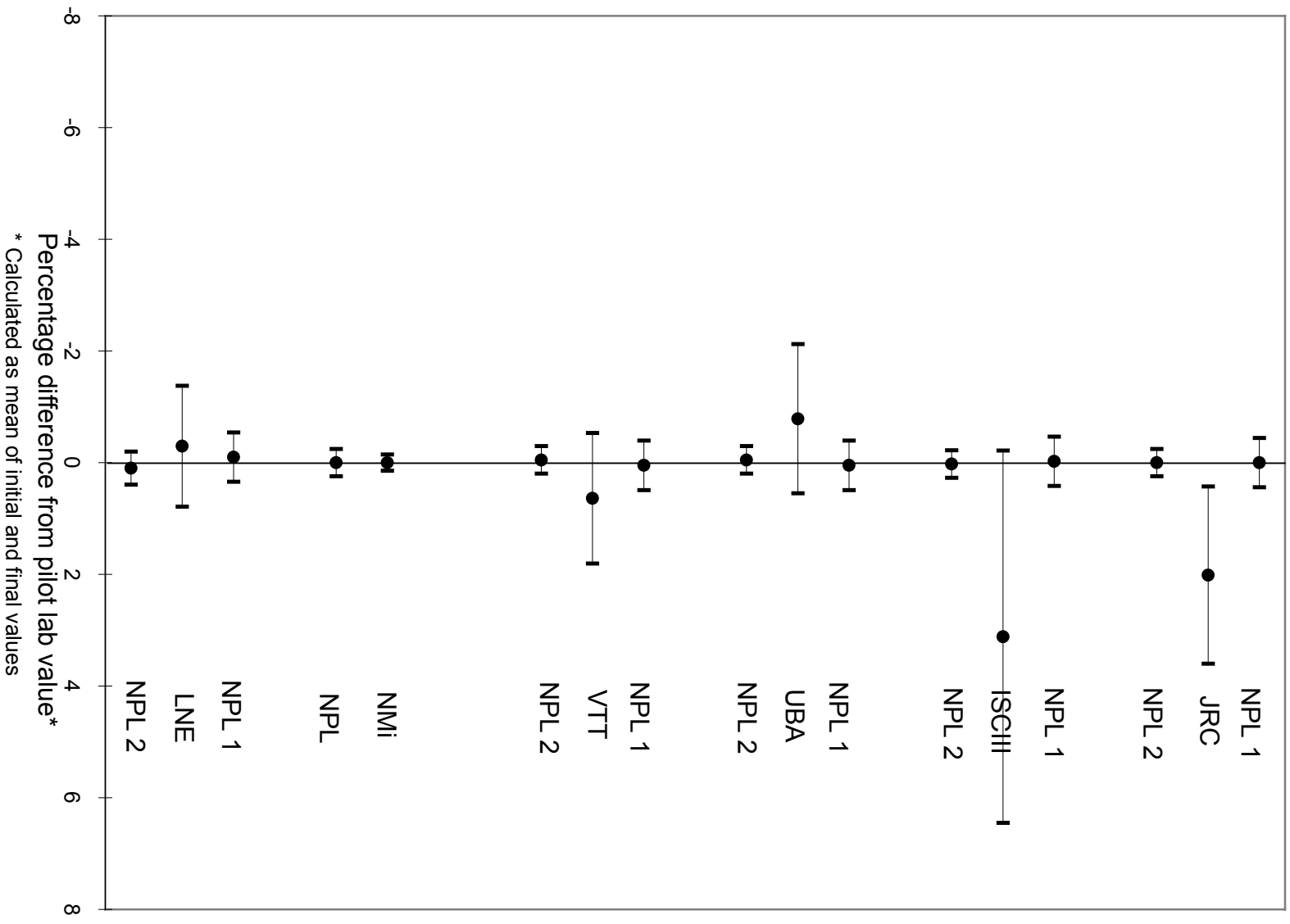
Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

2nd Intercomparison - CO Circulation Cylinders



* Calculated as mean of initial (2) and final (1) values

2nd Intercomparison CO Individual Cylinders



* Calculated as mean of initial and final values

3.2.2. Résultats de la comparaison interlaboratoire NO

3.2.2.1. Bouteilles de circulation

Laboratoire	Date des mesures	Concentration (10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie (k=2) (10 ⁻⁹ mol/mol)	% de différence par rapport au laboratoire pilote LNE = ½ (LNE ₁ + LNE ₂)
LNE (mesure initiale : LNE ₁)	17.12.97	194,1	1,9	-0,1
VTT	29.1.98	195,5	3,8	+0,6
JRC	4.3.98	193,5	3,0	-0,4
ISCIH	15.6.98-21.7.98	194,1	11,3	-0,1
NPL	15.9.98	192,7	1,9	-0,8
UBA	22.10.98	197,0	2,2	+1,4
NMi	11.11.98	190,4	3,8	-2,0
LNE (mesure finale : LNE ₂)	24.11.98	194,4	1,9	+0,1

Tableau 7 : Résultats obtenus pour la bouteille de circulation NO n°9642

Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

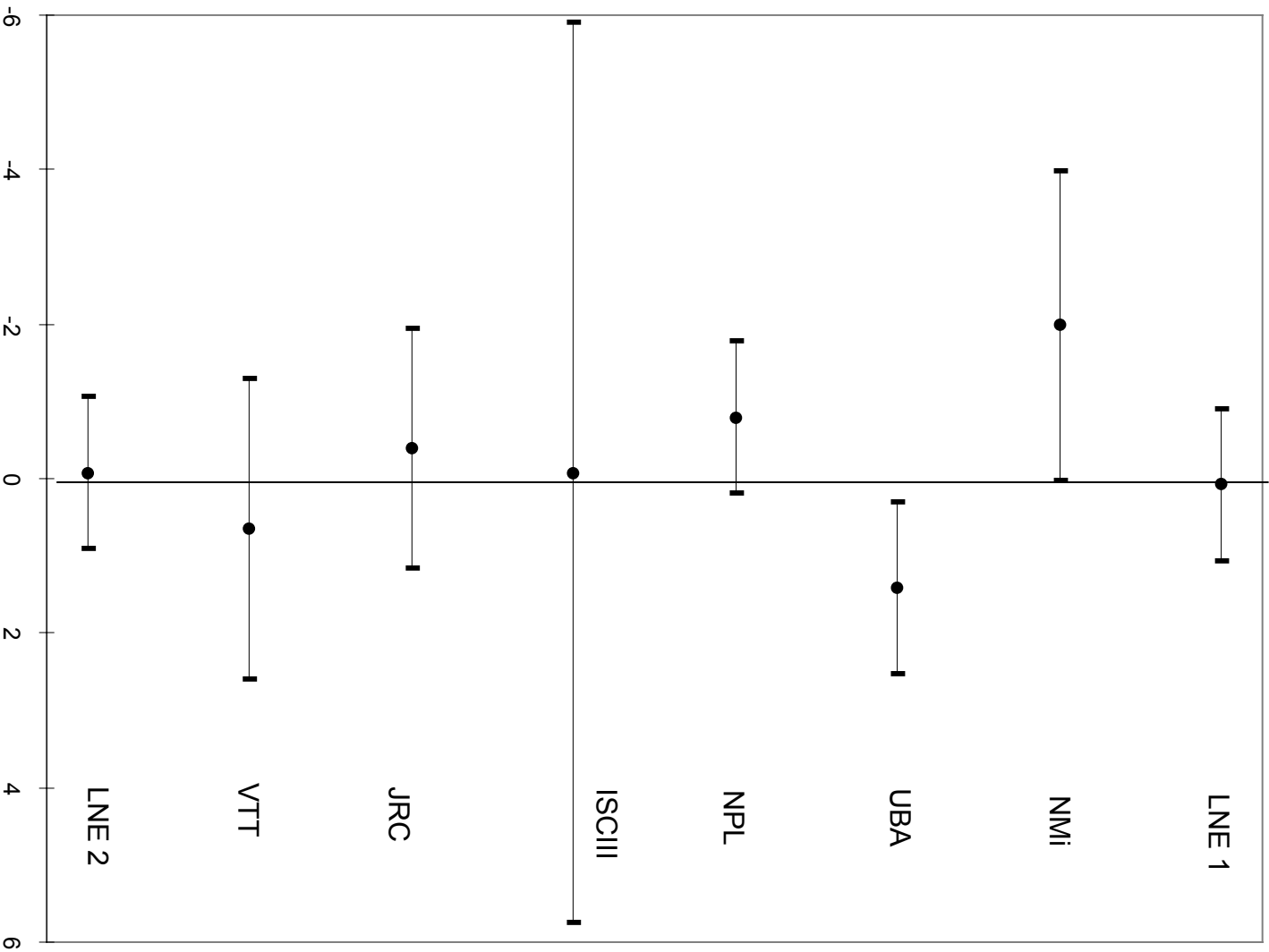
3.2.2.2. Bouteilles individuelles

Laboratoire	N° de la bouteille	Mesure initiale (LNE ₁) ± Incertitude élargie (k=2)	Concentration mesurée par le labo ± Incertitude élargie (k=2)	Mesure finale (LNE ₂) ± Incertitude élargie (k=2)	% de différence par rapport au laboratoire pilote LNE = ½ (LNE ₁ + LNE ₂)
VTT	A9192	196,3 ± 1,8	199,6 ± 3,9	198,3 ± 1,9	+1,2
JRC	A9600	196,8 ± 1,8	195,8 ± 3,0	197,4 ± 2,2	-0,7
ISCIH	A9595	193,4 ± 1,9	195,0 ± 11,3	193,4 ± 1,9	+0,4
NPL	A9495	196,2 ± 1,8	194,5 ± 1,9	197,0 ± 1,8	-1,1
UBA	A9601	196,1 ± 1,7	196,8 ± 2,2	195,6 ± 2,2	+0,5
NMi	A9035	195,8 ± 1,8	192,2 ± 3,8	196,7 ± 2,5	-2,1

Tableau 8 : Résultats obtenus pour les bouteilles individuelles NO
(Les concentrations et les incertitudes sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol)

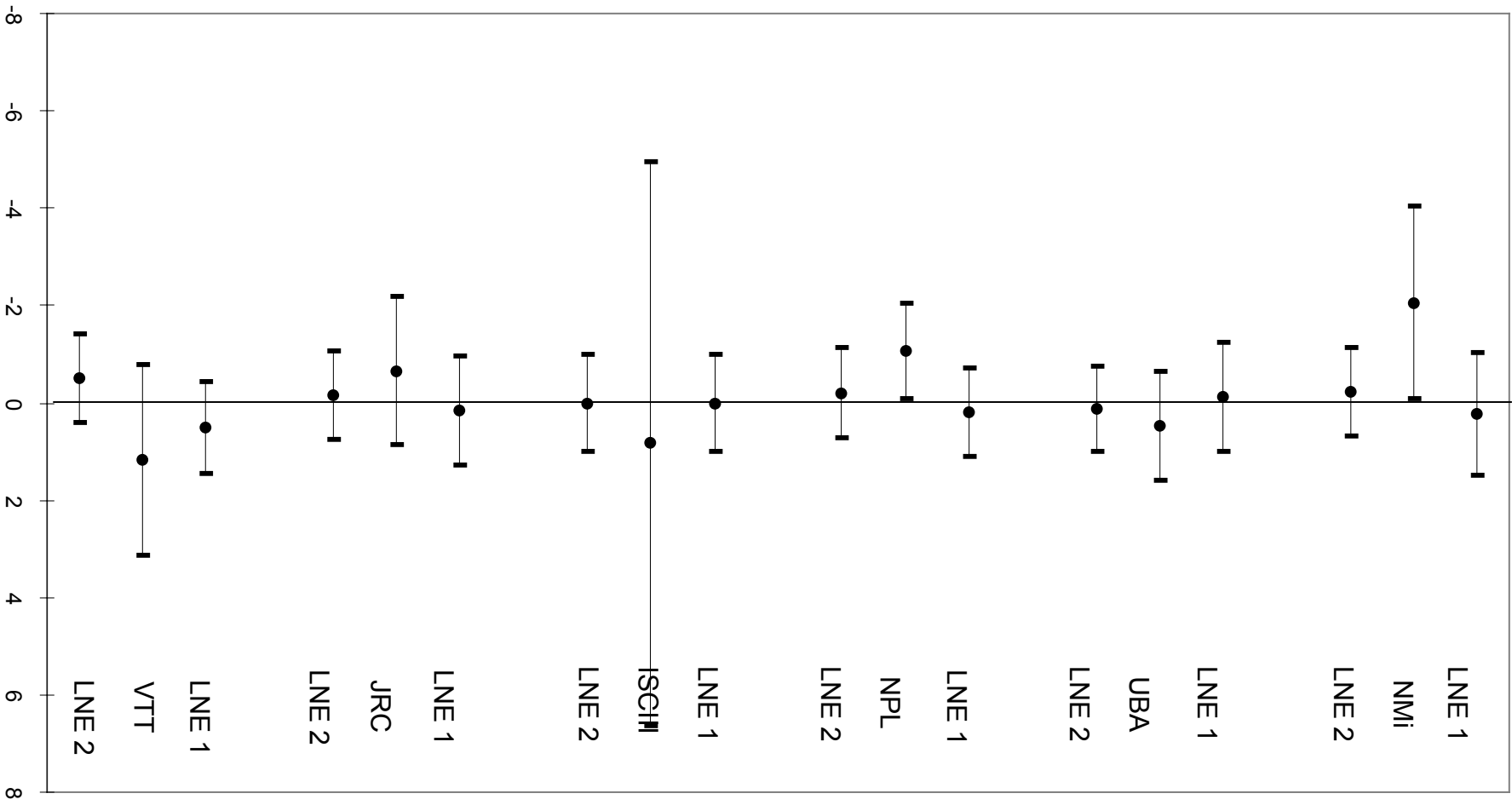
Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

-45-
2nd Intercomparison - NO Circulation Cylinder



Percentage difference from pilot lab value*
* Calculated as mean of initial(2) and final(1) values

2nd Intercomparison - NO Individual cylinders



Percentage difference from pilot lab value*
* Calculated as mean of initial and final values

3.2.3. Résultats de la comparaison interlaboratoire SO₂

3.2.3.1. Bouteilles de circulation

Laboratoire	Date des mesures	Concentration (10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie (k=2) (10 ⁻⁹ mol/mol)	% de différence par rapport au laboratoire pilote JRC = ½ (JRC ₁ + JRC ₂)
JRC (mesure initiale : JRC ₁)	10.03.	183,4	4,0	+1,0
NPL	04.06., 09.06., 15.06.	181,4	1,5	-0,1
NMi	23.07., 27.07., 28.07.	179,0	0,4	-1,4
VTT	08.09., 10.09., 11.09.	179,0	7,2	-1,4
JRC (mesure finale : JRC ₂)	09.11., 10.11., 01.12.	179,7	3,9	-1,0

Tableau 9 : Résultats obtenus pour la bouteille de circulation SO₂ n°5791F

Laboratoire	Date des mesures	Concentration (10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie (k=2) (10 ⁻⁹ mol/mol)	% de différence par rapport au laboratoire pilote JRC = ½ (JRC ₁ + JRC ₂)
JRC (mesure initiale : JRC ₁)	14.01.	195,7	4,1	-0,7
LNE	11.03., 12.03., 13.03.	190,7	2,7	-3,2
NMi	14.04., 16.04., 16.04.	197,3	1,6	+0,2
UBA	26.06., 26.06., 26.06.	195,1	2,46	-1,0
ISCI	30.10, 5.11, 9.11	203,3	13,8	+3,2
JRC (mesure finale : JRC ₂)	26.11., 27.11., 01.12.	198,3	4,1	+0,7

Tableau 10 : Résultats obtenus pour la bouteille de circulation SO₂ n°5421C

Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

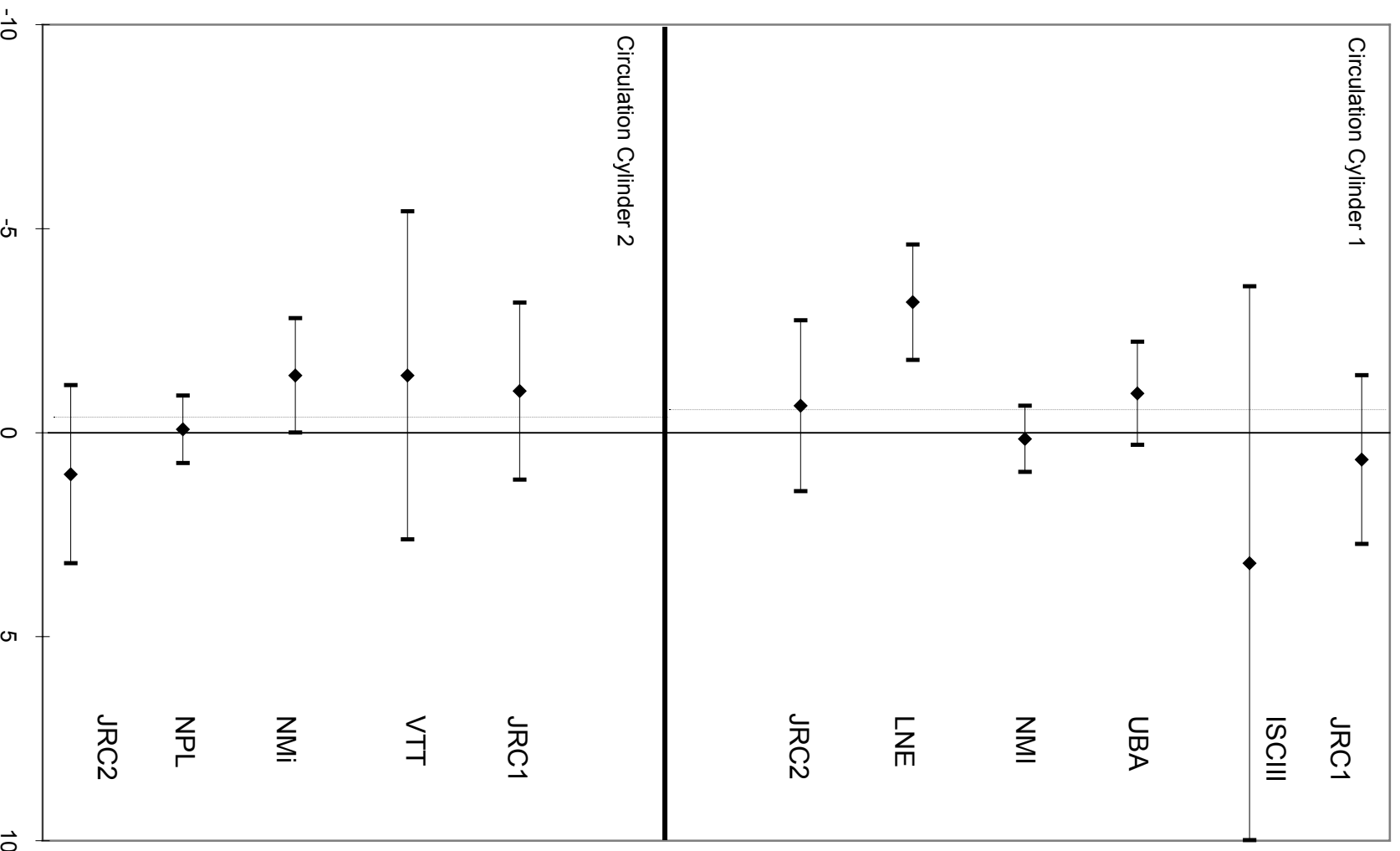
3.2.3.2. Bouteilles individuelles

Laboratoire	N° de la bouteille	Mesure initiale (NPL ₁) ± Incertitude élargie (k=2)	Concentration mesurée par le labo ± Incertitude élargie (k=2)	Mesure finale (NPL ₂) ± Incertitude élargie (k=2)	% de différence par rapport au laboratoire pilote JRC = ½ (JRC ₁ + JRC ₂)
NPL	4719A	191,5 ± 4,1	187,5 ± 1,5	185,9 ± 4,0	-0,6
NMi	556949	201,9 ± 4,2	197,4 ± 1,3	200,4 ± 4,2	-1,9
VTT	4452B	201,2 ± 4,2	183,0 ± 10,9	188,1 ± 4,1	-6,0
LNE	4476B	209,2 ± 4,4	205,4 ± 2,1	208,7 ± 4,4	-1,7
UBA	120 C	202,4 ± 4,3	194,3 ± 2,46	200,0 ± 4,2	-3,4
ISCI	0715	205,7 ± 4,3	203,5 ± 13,4	197,3 ± 4,2	+1,0

Tableau 11 : Résultats obtenus pour les bouteilles individuelles SO₂
(Les concentrations et les incertitudes sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol)

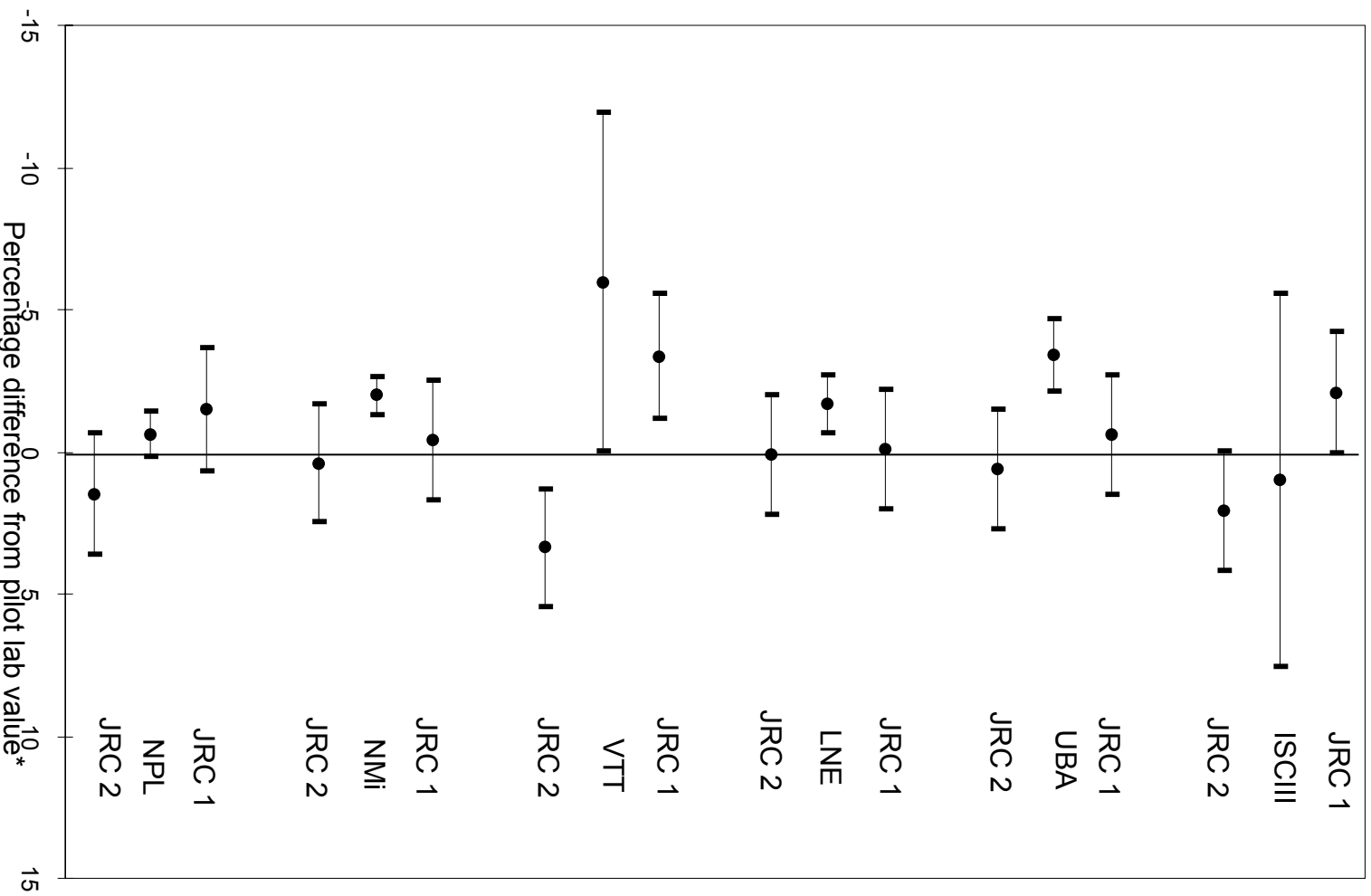
Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

2nd Intercomparison
SO₂ Circulation Cylinders



Percentage difference from pilot lab value*
* Calculated as mean of initial (2) and final (1) values

2nd Intercomparison
SO2 individual cylinders



* Calculated as mean of initial and final values

3.2.4. Résultats de la comparaison interlaboratoire C₆H₆

3.2.4.1. Bouteilles de circulation

Laboratoire	Date des mesures	Concentration (10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie (k=2) (10 ⁻⁹ mol/mol)	% de différence par rapport au laboratoire pilote NMI = ½ (NMI ₁ + NMI ₂)
NMI (mesure initiale : NMI ₁)	-	20,5	0,4	-
NPL	20.01, 21.01, 02.02	20,31	0,71	-0,7
JRC	09.03, 17.03, 25.03, 01.04	21,6	1,3	+5,6
UBA	17.05	20,4	0,4	-0,2
VTT	07.07	19,85	1,3	-2,9
LNE	17.08, 18.08, 19.08	20,79	0,59	+1,7
NMI (mesure finale : NMI ₂)	-	20,4	0,4	-

Tableau 12 : Résultats obtenus pour la bouteille de circulation C₆H₆ n°5701213

Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

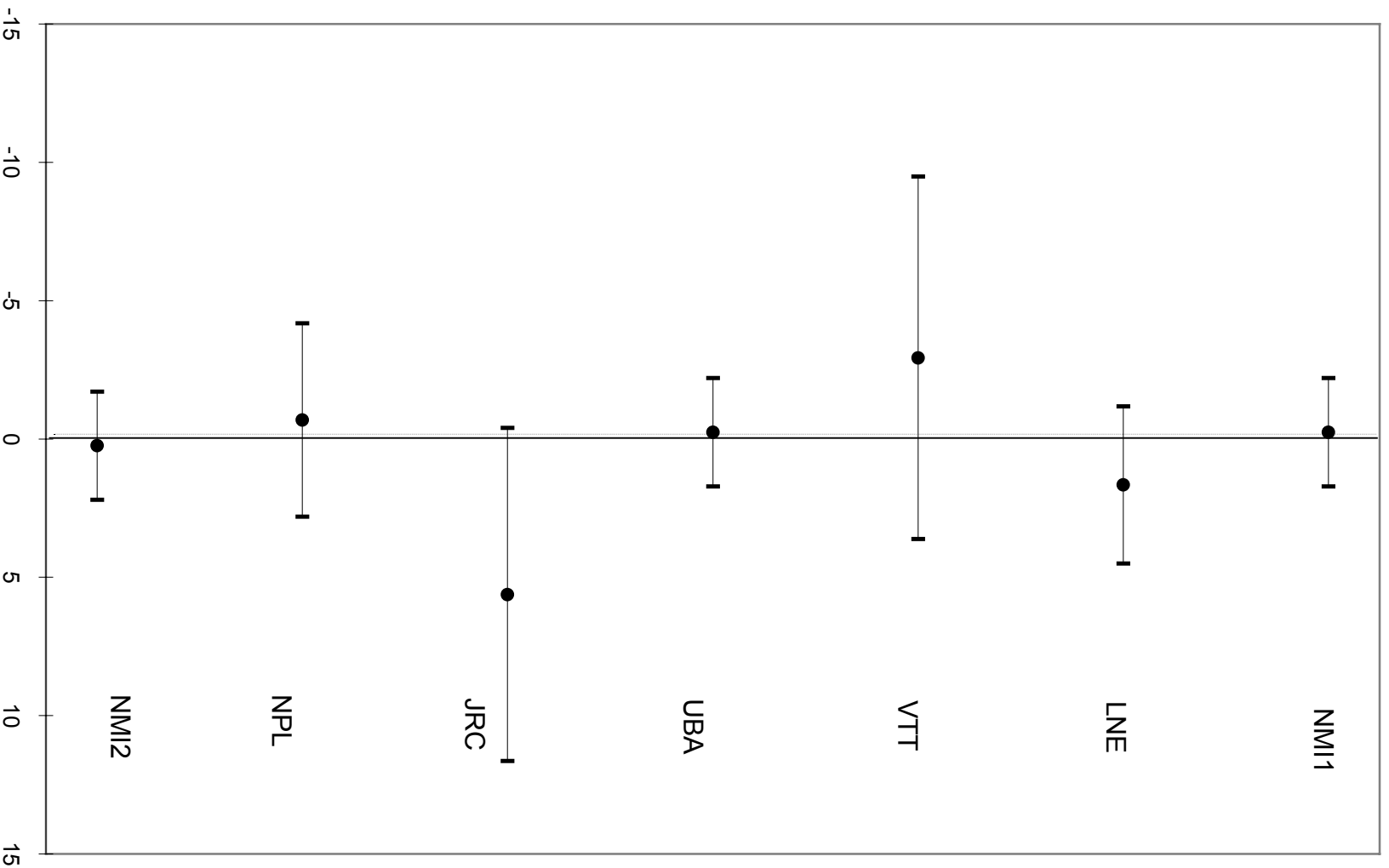
3.2.4.2. Bouteilles individuelles

Laboratoire	N° de la bouteille	Mesure initiale (NPL ₁) ± Incertitude élargie (k=2)	Concentration mesurée par le labo ± Incertitude élargie (k=2)	Mesure finale (NPL ₂) ± Incertitude élargie (k=2)	% de différence par rapport au laboratoire pilote NMI = ½ (NMI ₁ + NMI ₂)
NPL	5701203	20,3 ± 0,4	20,15 ± 0,70	20,7 ± 0,4	-1,7
JRC	5701206	20,1 ± 0,4	20,5 ± 1,1	20,4 ± 0,4	+1,2
UBA	5700264	20,6 ± 0,4	20,6 ± 0,4	20,6 ± 0,4	0
VTT	5701210	17,3 ± 0,4	17,72 ± 0,78	17,3 ± 0,4	+2,4
LNE	5701209	20,5 ± 0,4	20,65 ± 0,25	20,7 ± 0,4	+0,2

Tableau 13 : Résultats obtenus pour les bouteilles individuelles C₆H₆
(Les concentrations et les incertitudes sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol)

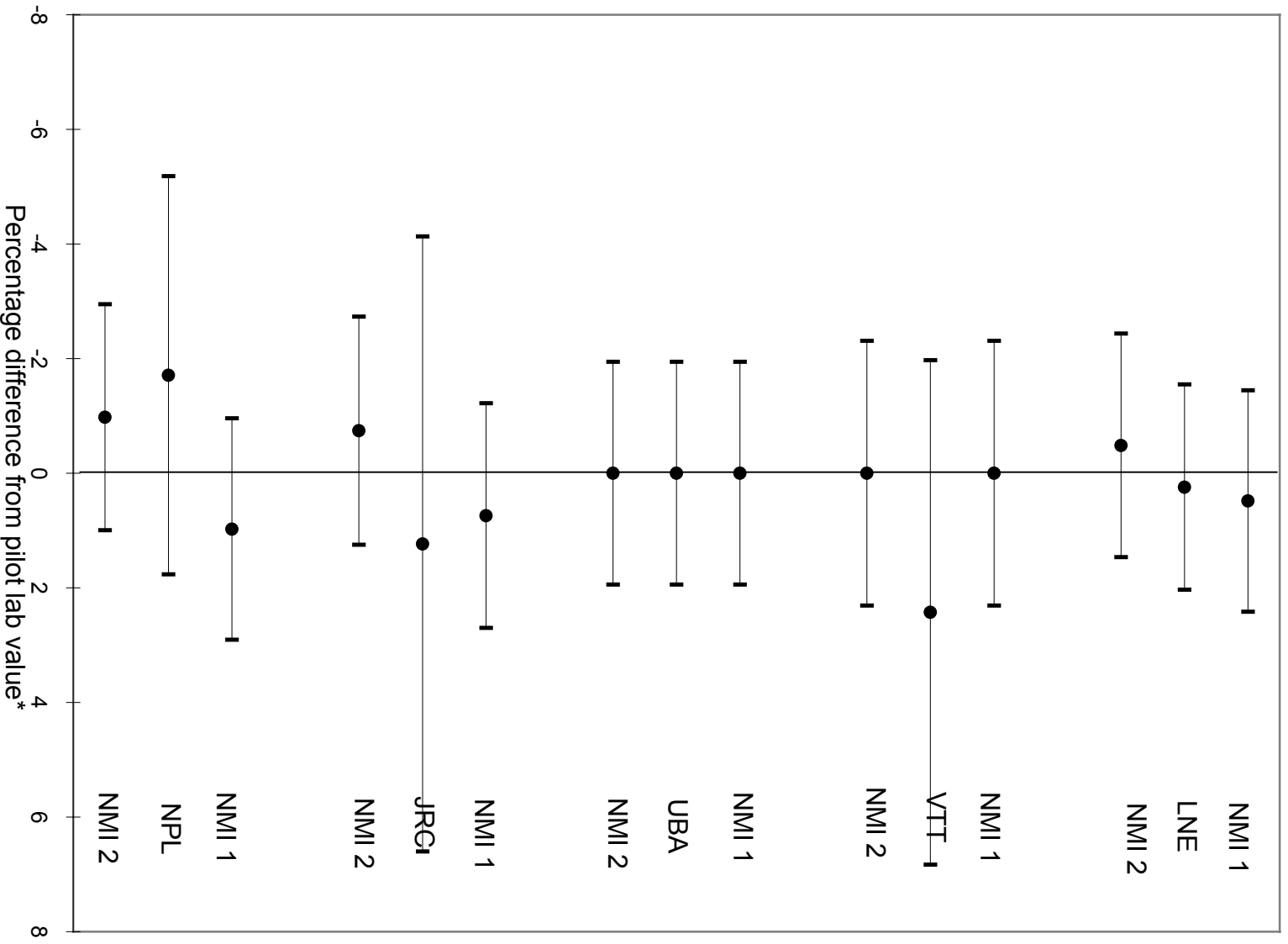
Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

2nd Intercomparison
Benzene Circulation Cylinders



Percentage difference from pilot lab value*
* Calculated as mean of initial (2) and final (1) values

2nd Intercomparison Benzene Individual Cylinders



* Calculated as mean of initial and final values

3.2.5. Résultats de la comparaison interlaboratoire NO₂

3.2.5.1. Bouteilles de circulation

Laboratoire	Date des mesures	Concentration (10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie (k=2) (10 ⁻⁹ mol/mol)	% de différence par rapport au laboratoire pilote UBA = ½ (UBA ₁ + UBA ₂)
UBA (mesure initiale : UBA ₁)	7.2.98	205,6	2,8	-0,3
VTT	18.3.98	214,6	3,5	+4,1
JRC	8.4.98	205,4	3,1	-0,4
NPL	14.9.98	202,1	3,0	-2,0
UBA (mesure finale : UBA ₂)	30.11.98	206,7	2,8	+0,3

Tableau 14 : Résultats obtenus pour la bouteille de circulation NO₂ n°9811

Laboratoire	Date des mesures	Concentration (10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie (k=2) (10 ⁻⁹ mol/mol)	% de différence par rapport au laboratoire pilote UBA = ½ (UBA ₁ + UBA ₂)
UBA (mesure initiale : UBA ₁)	7.2.98	219,3	2,8	-2,08
VTT	18.3.98	226,1	5,0	+0,96
LNE	6.4.98	222,3	3,7	-0,74
ISCI	23-26.11.98	229,4	13,7	+2,43
NMI	24.12.98	237,6	5,9	+6,10
UBA (mesure finale : UBA ₂)	7.7.99	228,6	3,7	+2,08

Tableau 15 : Résultats obtenus pour la bouteille de circulation NO₂ n°9817

Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

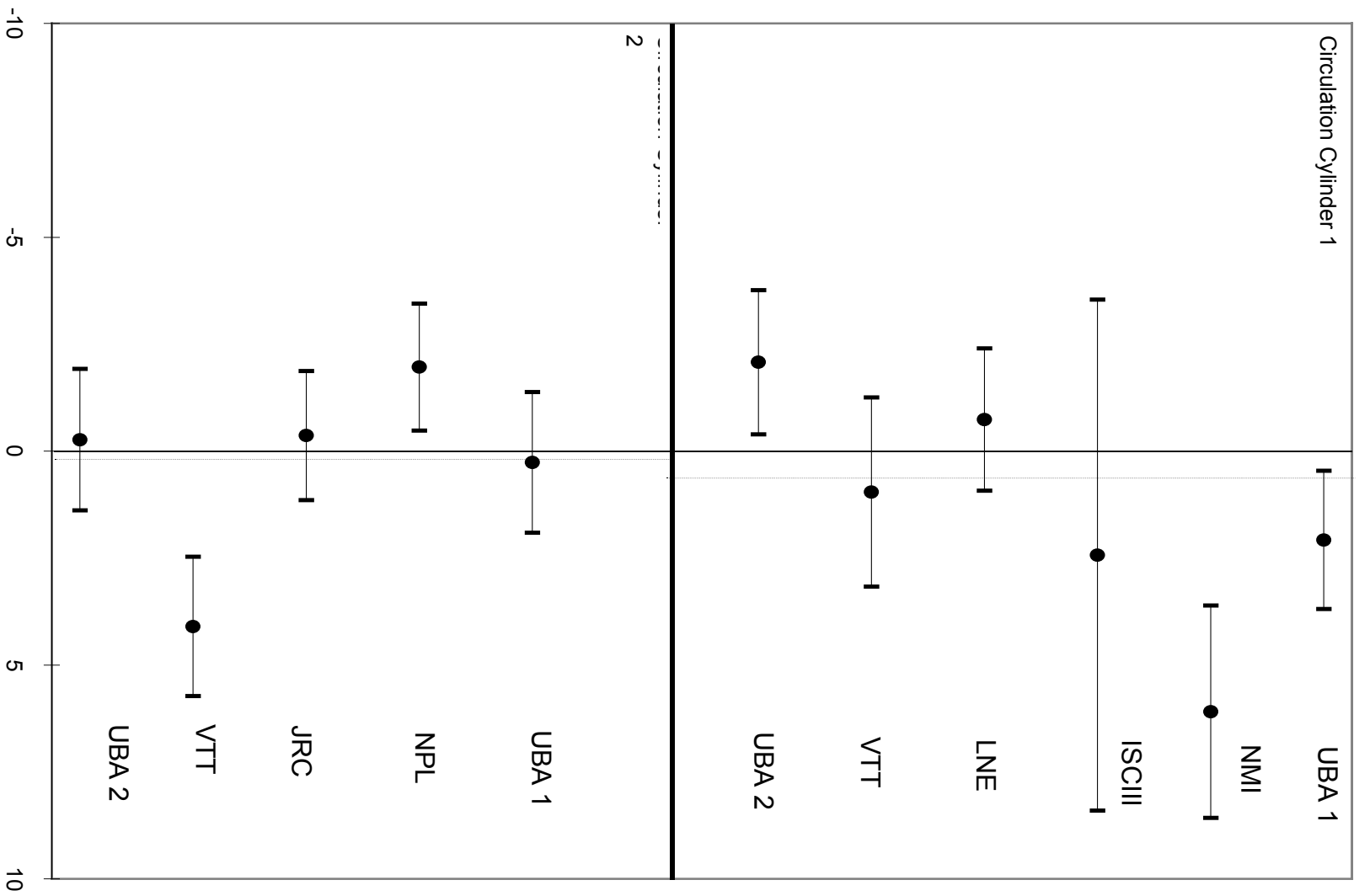
3.2.5.2. Bouteilles individuelles

Laboratoire	N° de la bouteille	Mesure initiale (NPL ₁) ± Incertitude élargie (k=2)	Concentration mesurée par le labo ± Incertitude élargie (k=2)	Mesure finale (NPL ₂) ± Incertitude élargie (k=2)	% de différence par rapport au laboratoire pilote UBA = ½ (UBA ₁ + UBA ₂)
JRC	A7511	219,3 ± 2,8	222,6 ± 3,1	218,8 ± 2,8	+1,6
NPL	A9824	214,5 ± 2,8	210,2 ± 3,3	209,8 ± 2,8	-0,9
LNE	A9820	197,7 ± 2,3	201,8 ± 3,7	201,6 ± 2,8	+1,1
ISCI	A9826	220,5 ± 2,8	221,4 ± 13,7	217,3 ± 2,8	-5,0
NMI	A9499	226 ± 5,1	225,4 ± 5,6	219 ± 3,4	-1,2

Tableau 16 : Résultats obtenus pour les bouteilles individuelles NO₂ (Les concentrations et les incertitudes sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol)

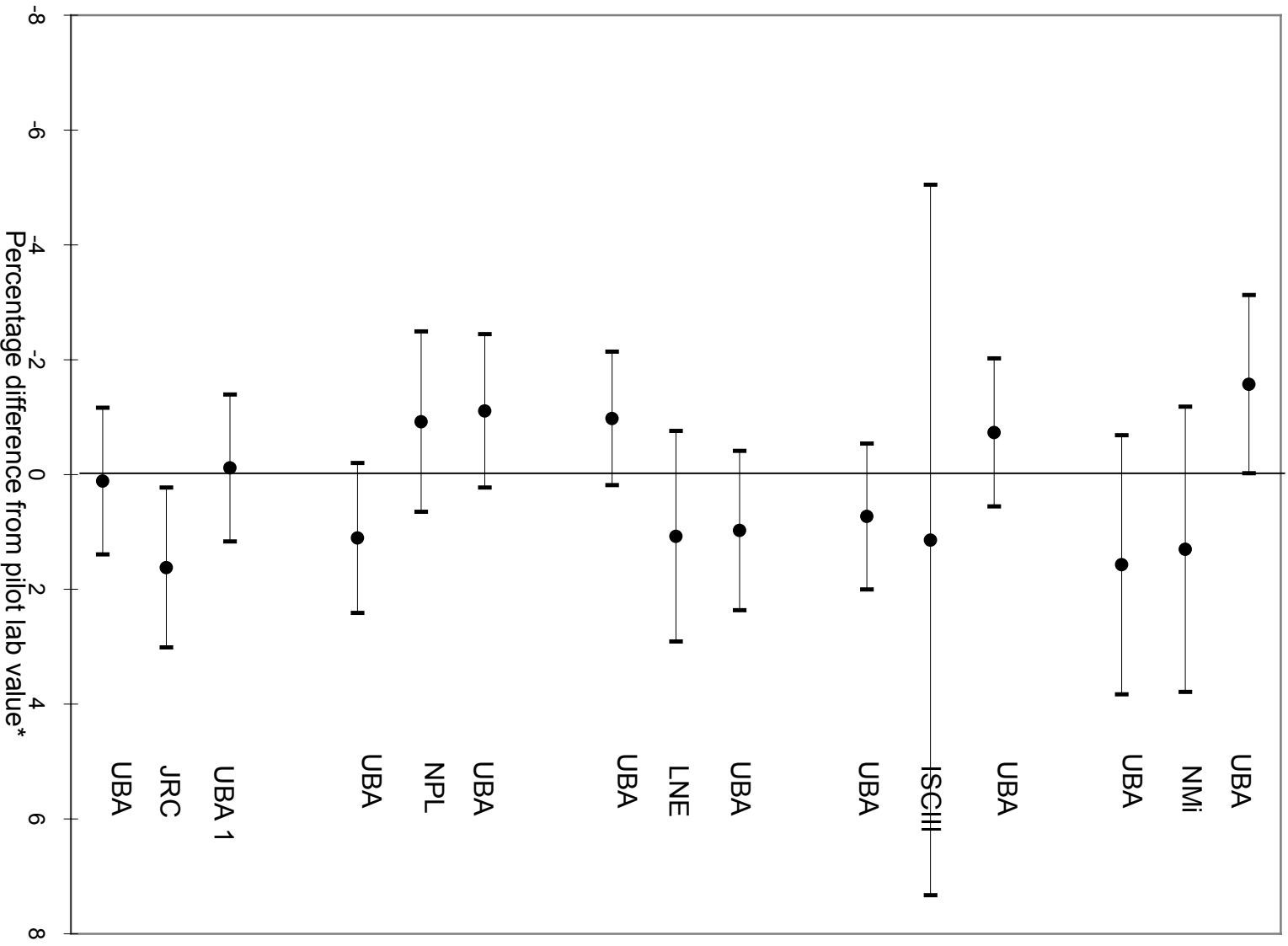
Les résultats sont portés sur des graphes en pages suivantes.

2nd Intercomparison
NO2 Circulation Cylinders



* Calculated as mean of initial (2) and final (1) values

2nd Intercomparison
NO2 Individual Cylinders



* Calculated as mean of initial and final values

3.3. CONCLUSIONS

Les conclusions que l'on peut tirer de la comparaison interlaboratoire européenne "EUROMET 430-Programme HAMAQ" sont les suivantes :

- L'équivalence des références nationales mises en œuvre par les Instituts de Métrologie Européens et les Laboratoires Nationaux de Référence a été établie et a été améliorée grâce à cette comparaison européenne. Cette équivalence comprise entre 1 et 3 % a été obtenue pour les composés CO, NO, SO₂, NO₂ et C₆H₆ à des niveaux de concentration appropriés pour l'étalonnage des analyseurs de pollution atmosphérique dans les stations de mesure.
- Les mélanges gazeux comprimés en bouteille peuvent être utilisés comme étalons de transfert pour réaliser des comparaisons interlaboratoires, bien que les concentrations des mélanges gazeux "basse concentration" ne soient pas toujours stables dans le temps. L'impact des problèmes de stabilité peut être minimisé en établissant des plannings d'intercomparaison très rigoureux : en instaurant une analyse initiale et une analyse finale des bouteilles par le laboratoire "pilote", en réduisant le temps de l'intercomparaison (temps inférieur à 4 mois), en introduisant des redondances (plusieurs bouteilles circulant en même temps).
- Les mélanges gazeux comprimés en bouteille peuvent être utilisés comme gaz d'étalonnage dans les stations de mesure pour les composés pris en compte dans le programme HAMAQ. Toutefois, pour SO₂ et NO₂, les mélanges gazeux comprimés en bouteille peuvent être utilisés, à condition que la période d'utilisation soit comprise entre 6 et 9 mois et que des fréquentes vérifications de la concentration soient effectuées. Si la chaîne d'étalonnage entre la référence nationale et les analyseurs des stations de mesure est relativement courte, alors il est possible d'obtenir une exactitude à $\pm 3\%$ pour les mélanges gazeux d'étalonnage utilisés dans les stations de mesure, ce qui est relativement faible par rapport à l'incertitude globale qui est de $\pm 15\%$, sur les mesures effectuées dans les stations de mesure au voisinage des concentrations limites (d'après les directives européennes sur la Qualité de l'Air).
- La comparaison européenne HAMAQ pourra servir de modèle pour de futures comparaisons et pour des travaux communs dans ce domaine de la Métrologie. Certains maillons de cette comparaison ont contribué de façon significative au succès du projet : d'une part, l'introduction de la redondance (à la fois des comparaisons individuelles bilatérales et des comparaisons avec des bouteilles de circulation de façon à minimiser les risques liés soit à l'instabilité des concentrations des mélanges gazeux comprimés en bouteilles, soit à une perte de bouteilles lors du transport) ; d'autre part, l'organisation en 2 phases du projet permet aux laboratoires d'apporter des améliorations et d'en démontrer le bien-fondé dans la seconde phase.

3.4. PERSPECTIVES

D'autres comparaisons interlaboratoires sont en cours ou en projet.

En effet, depuis le début de l'année 2000, EUROMET organise un programme de comparaisons interlaboratoires des étalons de référence nationaux des pays de la communauté européenne pour l'ozone (projet 414).

Les laboratoires cités ci-après participent à l'expérimentation :

- CHMI, EPA, ERLAP, FMI, GUM, IRCEL, ISC III, LNE, NILU, NPL, OFMET, OMH, PTB, RIVM, UBA (AT), UBA (DE).

Les premiers résultats montrent un écart de 0,3 % entre le LNE et le NPL.

CHAPITRE III

PROCEDURES TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR DETERMINER LES CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ A CHAQUE ETAPE DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE

Remarque d'introduction :

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

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

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

1. PROCEDURES MISES EN ŒUVRE POUR SO₂, NO/NO_x ET CO

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

1.1.1. Objectif

Pour mesurer les concentrations des polluants atmosphériques, les réseaux de mesure de la Qualité de l'Air appliquent des procédures qui peuvent être parfois très différents d'un réseau à l'autre.

Pour cette raison, le LNE et les niveaux 2 ont décidé d'un commun accord de rédiger un document ayant pour objectif de :

- fixer des règles afin d'homogénéiser les protocoles techniques appliqués par les réseaux de mesure de la Qualité de l'Air ; ces règles concernent le réglage des analyseurs et la détermination de la concentration des mélanges gazeux à titrer,
- mettre en œuvre une procédure générale impliquant les règles énoncées.

Cette procédure sera appliquée pour les polluants CO, SO₂ et NO/NO_x à chaque raccordement (tous les 3 mois maximum) et dans certains cas de maintenance ou à la suite d'une panne.

1.1.2. Règle 1 concernant le réglage d'un analyseur

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

Cette règle s'applique dans les cas suivants :

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

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

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

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

⇒ Cette règle implique que lors du raccordement d'un système de génération (perméation, dilution...), le réglage du générateur ne doit pas être modifié. Ce réglage ne pourra être modifié que dans certains cas de maintenance ou à la suite d'une panne.

Cette règle s'applique dans les cas suivants :

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

1.2. PROCEDURE GENERALE

Cette procédure peut se résumer de la façon suivante :

- Le niveau X règle son analyseur avec des étalons Y (point zéro et point échelle),
- Le niveau X détermine ensuite la concentration de mélanges gazeux à titrer (Z).

Elle est appliquée dans les 4 cas résumés ci-après.

Cas	Niveau X	Etalon utilisé pour effectuer le réglage (Y)	Analyseur du niveau X à régler	Mélange gazeux à titrer (Z)
1	1	Etalons de référence du niveau 1	Analyseur de référence du niveau 1	Etalons de transfert 1-2
2	2	Etalons de transfert 1-2	Analyseur de référence du niveau 2	Etalons de référence du niveau 2
3	2	Etalons de référence du niveau 2	Analyseur de référence du niveau 2	Etalons de transfert 2-3
4	3	Etalons de transfert 2-3	Analyseur de station	Etalons de contrôle du niveau 3

Tableau 7 : Cas où la procédure générale SO₂ et NO/NO_x est appliquée

1.2.1. Etape 1 : Réglage de l'analyseur avec les étalons Y

L'analyseur du niveau X est réglé avec les étalons Y (zéro et point échelle) : le réglage s'effectue en affectant à la lecture L la concentration C fournie pour l'étalon. Concernant le point zéro, on considère que l'étalon Y a une concentration nulle et que son incertitude est de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol pour SO₂ et NO/NO_x et de $\pm 0,1.10^{-6}$ mol/mol pour le CO. Concernant le point échelle, l'étalon Y est accompagné d'un certificat d'étalonnage qui comporte sa concentration et l'incertitude associée.

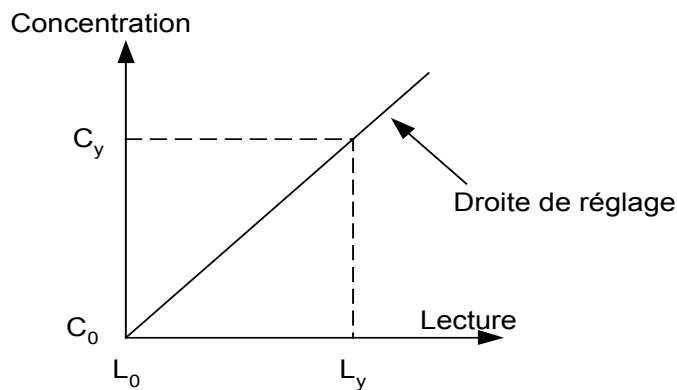


Figure 10 : Réglage de l'analyseur avec les étalons y

1.2.2. Etape 2 : Vérification du réglage de l'analyseur du niveau X au point échelle

L'étalon Y au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur du niveau X. Soit L'_y la lecture obtenue :

On pose : $\delta L = L_y - L'_y$

Si $|\delta L| \leq 2,8u_r \rightarrow$ Le réglage de l'analyseur du niveau X est correct : on peut donc passer à l'étape 3.

Si $|\delta L| > 2,8u_r \rightarrow$ Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

On appelle u_r l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur du niveau X / étalon Y au point échelle].

1.2.3. Etape 3 : Détermination de la concentration du mélange gazeux à titrer (Z)

Le niveau X injecte le mélange gazeux à titrer dans l'analyseur. Comme l'analyseur a été réglé au préalable, la concentration C_a du mélange gazeux à titrer est égale à la lecture L_a .

Ensuite, on injecte un gaz zéro pour obtenir une valeur de la lecture inférieure ou égale à 10 % de la valeur obtenue pour le mélange gazeux à titrer.

Puis, le niveau X injecte de nouveau le mélange gazeux à titrer dans l'analyseur. La concentration C_b du mélange gazeux à titrer est alors égale à la lecture L_b . Le fait d'avoir injecté un gaz zéro permet de rendre indépendantes les deux valeurs de concentrations L_a et L_b obtenues pour le mélange gazeux à titrer.

$$\text{Si } |L_a - L_b| \leq 2,8u'_r, \text{ alors } \bar{C} = \frac{L_a + L_b}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$$

Si $|L_a - L_b| > 2,8u'_r$, alors on recherche les causes de l'anomalie.

On appelle :

- u'_r l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur du niveau X / mélange gazeux à titrer].
- \bar{C} est la concentration du mélange gazeux à titrer.

A chaque raccordement, le niveau X détermine systématiquement de nouvelles valeurs de concentration pour les mélanges gazeux à titrer.

NB : Concernant les mélanges gazeux à titrer au point zéro :

- Si la concentration en SO_2 ou NO/NO_x est comprise entre -2 et $+2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol ou la concentration en CO est comprise entre $-0,2$ et $+0,2 \cdot 10^{-6}$ mol/mol, on considérera que la concentration est nulle.
- Si elle est en dehors des limites fixées ci-dessus, il faudra rechercher les causes de l'anomalie.

1.2.4. **Étape 4** : Nouvelle vérification du réglage de l'analyseur du niveau X au point échelle

L'étalon Y au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur du niveau X. Soit L''_y la lecture obtenue :

On pose : $\delta L = L_y - L''_y$

Si $|\delta L| \leq 2,8u_r \rightarrow$ Le réglage de l'analyseur du niveau X est resté identique tout le temps des essais \Rightarrow l'étape 3 est validée.

Si $|\delta L| > 2,8u_r \rightarrow$ Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

On appelle u_r l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur du niveau X / étalon Y au point échelle].

Cette procédure générale est ensuite appliquée aux niveaux 2 et 3. Pour qu'elle soit totalement applicable, elle a dû être modulée, notamment pour les niveaux 3.

Ces différents cas sont traités dans le paragraphe 1.3.

1.3. APPLICATION DE LA PROCEDURE GENERALE

1.3.1. Au Niveau 1 (LNE) : Raccordement des étalons de transfert 1-2

a) Détermination de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle

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

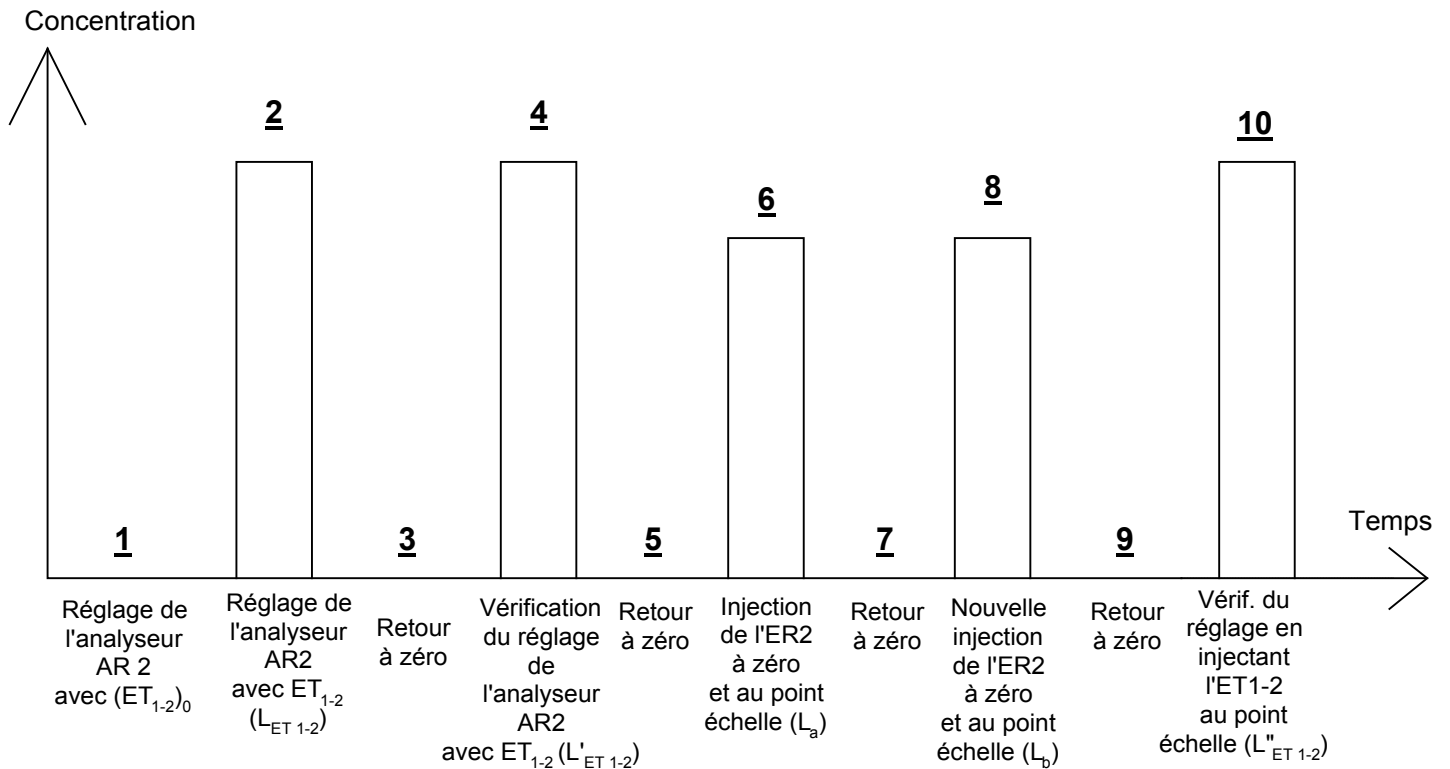
b) Détermination de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point zéro

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

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

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

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



A) Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec les étalons de transfert 1-2

L'étalon de transfert 1-2 au point zéro de concentration $(C_{ET 1-2})_0$ est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $(L_{ET 1-2})_0$ lue sur l'afficheur est relevée.

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

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

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

B) Etape 3 : Retour à zéro

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

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

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

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

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

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

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

D) Etape 5 : Retour à zéro

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

E) Etapes 6, 7 et 8 : Détermination des concentrations de l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro et au point échelle

a) Point échelle :

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

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

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

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

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

Où :

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

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

b) Point zéro :

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

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

F) Etape 9 : Retour à zéro

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

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

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

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

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

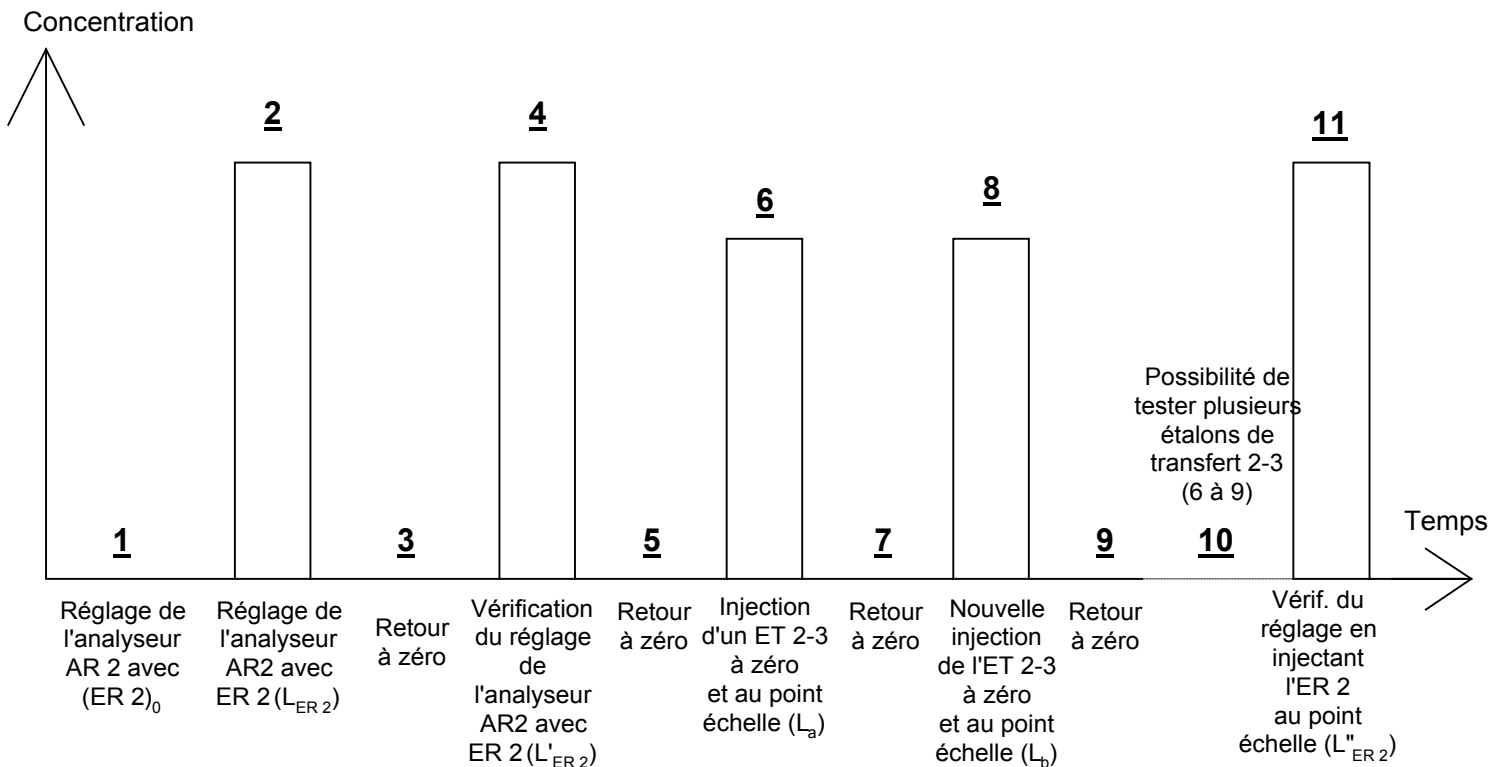
Si $\delta L > 2,8u_{r1}$ → Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

u_{r1} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle] (cf. étape 4).

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

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

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



A) Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec les étalons de référence du niveau 2

L'étalon de référence du niveau 2 au point zéro de concentration $(\bar{C}_{ER\ 2})_0$ est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $(L_{ER\ 2})_0$ lue sur l'afficheur est relevée.

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

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

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

B) Etape 3 : Retour à zéro

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

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

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

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

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

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

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

D) Etape 5 : Retour à zéro

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

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

a) Point échelle :

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

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

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

Si $|L_a - L_b| \leq 2,8u_{r3}$, alors $\bar{C}_{ET2-3} = \frac{L_a + L_b}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$

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

Où :

- \bar{C}_{ET2-3} est la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- u_{r3} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle ou au point zéro].

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

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

b) Point zéro :

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

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

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

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

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

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

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

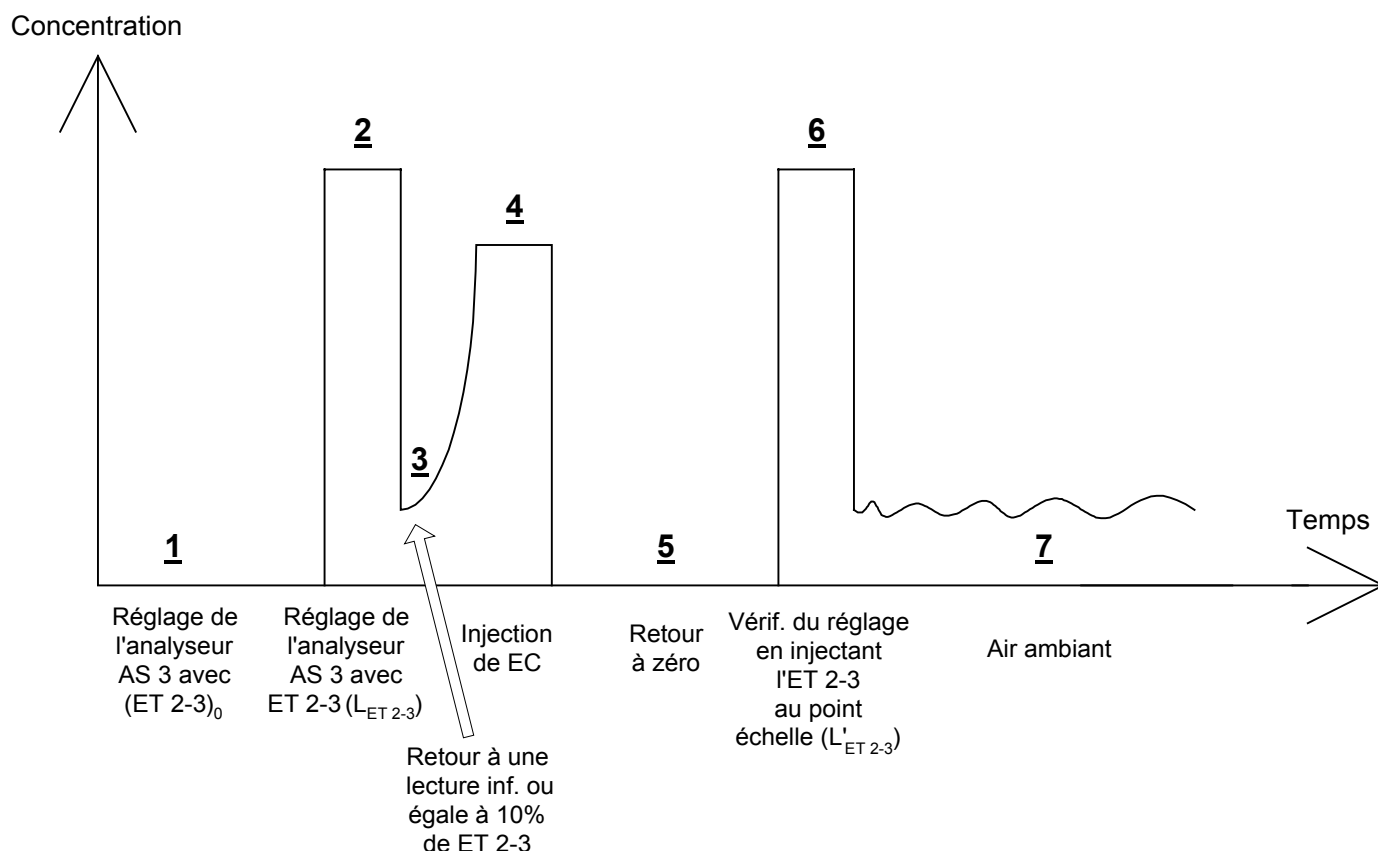
Si $\delta L > 2,8u_{r2}$ → Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

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

1.3.4. Au Niveau 3 (Stations de mesure) : Réglage de l'analyseur de station avec les étalons de transfert 2-3 et détermination de la concentration de l'étalon de contrôle

A) Analyseurs avec possibilité de régler le zéro sur l'entrée échantillon :

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



Les étapes 1 à 4 sont obligatoires.

Les étapes 5 et 6 sont facultatives et sont laissées à l'appréciation des niveaux 3 qui s'appuieront sur leur expérience antérieure pour déterminer s'ils doivent (ou non) effectuer ces étapes.

A.1) Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de station du niveau 3 avec les étalons de transfert 2-3

L'étalon de transfert 2-3 au point zéro de concentration $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$ est injecté dans l'analyseur de station du niveau 3. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $(L_{ET\ 2-3})_0$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de station du niveau 3 est réglé de façon à ce que la lecture $(L_{ET\ 2-3})_0$ soit égale à la concentration $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$.

L'étalon de transfert 2-3 au point échelle de concentration $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ est injecté dans l'analyseur de station du niveau 3. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $L_{ET\ 2-3}$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de station du niveau 3 est réglé de façon à ce que la lecture $L_{ET\ 2-3}$ soit égale à la concentration $\bar{C}_{ET\ 2-3}$.

A.2) Etape 3 : Retour à une concentration proche de zéro

On injecte de l'air ambiant et on attend que la lecture devienne inférieure ou égale à 10 % de la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

A.3) Etape 4 : Détermination de la concentration de l'étalon de contrôle au point zéro et au point échelle

Le niveau 3 injecte l'étalon de contrôle au point zéro et au point échelle dans l'analyseur de station, pendant un temps proche des contrôles périodiques automatiques ultérieurs. Les concentrations à zéro $(C_{EC})_0$ et au point échelle C_{EC} des mélanges gazeux générés sont respectivement égales aux lectures $(L_{EC})_0$ et L_{EC} . (Cette manipulation peut être réalisée à distance dans le cas où le réseau possède un système de contrôle géré depuis le poste central).

A chaque raccordement, l'analyseur de station étant réglé, le niveau 3 détermine systématiquement de nouvelles valeurs de concentration pour l'étalon de contrôle au point zéro et au point échelle.

A.4) Etape 5 : Retour à zéro

On retourne à zéro en injectant l'étalon de transfert 2-3 à zéro.

A.5) Etape 6 : Vérification du réglage de l'analyseur de station du niveau 3 au point échelle

L'étalon de transfert 2-3 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de station du niveau 3. Soit $L'_{ET\ 2-3}$ la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

$$\text{On pose : } \delta L = |L_{ET\ 2-3} - L'_{ET\ 2-3}|$$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r4}$ → Le réglage de l'analyseur de station du niveau 3 est resté identique tout le temps des essais ⇒ les étapes précédentes sont validées.

Si $\delta L > 2,8u_{r4}$ → Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

u_{r4} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de station du niveau 3 / étalon de transfert 2-3 au point échelle].

A.6) Etape 7 : Injection de l'air ambiant

L'air ambiant est ensuite injecté dans l'analyseur de station et est analysé.

B) Analyseurs sans possibilité de régler le zéro sur l'entrée échantillon :

- Dans le cas où la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 à zéro est comprise entre -2 et $+2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour SO_2 et NO/NO_x et entre $-0,4$ et $+0,4 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO et qu'il n'est pas possible de régler le zéro interne sur l'étalon de transfert 2-3 à zéro, on pourra considérer que la concentration est nulle et on passera à l'étape 2.
- Dans le cas où ces limites ne sont pas respectées, il faudra rechercher les causes de l'anomalie.

2. PROCEDURES MISES EN ŒUVRE POUR O_3

2.1. AU NIVEAU 1 (LNE) : REGLAGE DU GENERATEUR 49CPS (ET 1-2/ER 2)

Dans la chaîne d'étalonnage « ozone » mise en place dans chacune des 5 régions, l'étalon de référence de niveau 2 (générateur asservi 49CPS (TEI)) sera envoyé pour étalonnage au niveau 1.

Pour cette raison, il sera noté générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2).

2.1.1. Objectif

Les essais réalisés au LNE ont pour objectif de régler le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) de telle sorte qu'il génère un mélange gazeux ayant une concentration de $(400 \pm 1) \cdot 10^{-9}$ mol/mol d' O_3 dans l'air pour une consigne de $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol : cette concentration en O_3 du mélange généré est déterminée à l'aide de l'étalon de référence national (photomètre SRP-24 (NIST) du LNE).

2.1.2. Mode opératoire

1. Le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est mis sous tension.
2. Après un temps de chauffe d'une heure, la consigne du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est réglée à $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d' O_3 . Ce mélange gazeux est injecté dans le photomètre SRP-24 (NIST) du LNE.
L'évolution de sa concentration est suivie grâce au photomètre SRP-24 (NIST) du LNE : on constate alors qu'elle devient stable après 45 minutes de génération.
3. 10 mesures de concentration en O_3 du mélange gazeux sont ensuite effectuées. A partir de la concentration moyenne, on détermine la valeur du coefficient de réglage K pour que le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) délivre un mélange gazeux ayant une concentration de $(400 \pm 1) \cdot 10^{-9}$ mol/mol d' O_3 dans l'air. Cette valeur est introduite dans le programme de l'appareil.

4. Après avoir réglé la consigne du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) à zéro, on génère un gaz zéro pendant 30 minutes et 10 mesures de concentration sont effectuées.
5. Ensuite, la consigne du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est à nouveau réglée à 400.10^{-9} mol/mol et après un temps de stabilisation de 10 minutes, 10 mesures de concentration sont effectuées afin de s'assurer que la concentration moyenne en O_3 est bien égale à $(400 \pm 1).10^{-9}$ mol/mol :
 \Rightarrow si la concentration C est différente de $(400 \pm 1).10^{-9}$ mol/mol, on ajuste à nouveau le coefficient K et on recommence la procédure de vérification du réglage (point 4).

2.2. AU NIVEAU 1 (LNE) : DETERMINATION DE L'EQUATION DE LA DROITE D'ETALONNAGE $\bar{C}_{O_3LNE} = F(\text{CONSIGNE})$ DU GENERATEUR 49CPS (ET 1-2/ER 2)

2.2.1. Objectif

Les essais réalisés au LNE ont pour objectif de déterminer avec le photomètre SRP-24 (NIST) du LNE, les concentrations délivrées par le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) pour différentes consignes variant entre 0 et 400.10^{-9} mol/mol d' O_3 ainsi que les incertitudes associées, soit $\bar{C}_{O_3LNE} = f(\text{consigne})$.

2.2.2. Mode opératoire

1. Le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est mis sous tension et sa consigne est réglée à zéro.
2. Après un temps de chauffe d'une heure, le mélange gazeux est injecté dans le photomètre SRP-24 (NIST) du LNE et après un temps de stabilisation de 10 minutes, 10 mesures de concentration sont effectuées.
3. Ensuite, la consigne du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est réglée à 400.10^{-9} mol/mol d' O_3 . Le mélange gazeux est injecté dans le photomètre SRP-24 (NIST) du LNE et l'évolution de sa concentration est suivie dans le temps : on constate alors qu'elle devient stable après 45 minutes de génération. 10 mesures de concentration sont effectuées.
4. Puis, la consigne du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est réglée à 300.10^{-9} mol/mol d' O_3 . Le mélange gazeux est injecté dans le photomètre SRP-24 (NIST) du LNE et l'évolution de sa concentration est suivie dans le temps : elle devient stable après 5 minutes de génération.
L'étape 4 est répétée pour des consignes de 200, 150, 100, 50 et 25.10^{-9} mol/mol.

2.3. AU NIVEAU 2 (LABORATOIRE DE METROLOGIE) : DETERMINATION DE L'EQUATION DE LA DROITE D'ETALONNAGE $\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2} = f(\text{CONSIGNE})$ DU GENERATEUR 49CPS (ET 1-2/ER 2)

2.3.1. Objectif

Les essais réalisés au niveau 2 ont pour objectif de déterminer avec l'étalon de référence du niveau 2 (photomètre UMEG ou analyseur classique), les concentrations délivrées par le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) pour différentes consignes variant entre 0 et $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d'O₃ ainsi que les incertitudes associées, soit $\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2} = f(\text{consigne})$.

2.3.2. Cas du photomètre UMEG

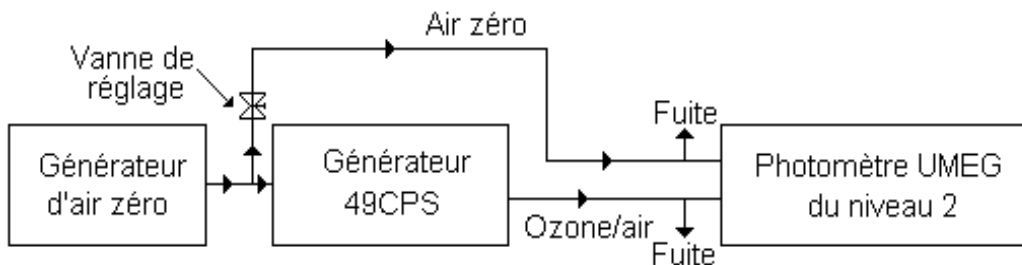


Figure 11 : Schéma du montage

Mesure de la concentration en ozone

Le gaz "zéro" utilisé est le gaz sortant directement du générateur d'air zéro, il est branché sur la connexion "gaz zéro" du photomètre UMEG.

Le gaz contenant l'ozone est le gaz obtenu après passage du gaz "zéro" dans le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2), il est branché sur la connexion "gaz contenant l'ozone" du photomètre UMEG.

Les débits de ces deux gaz doivent être supérieurs au débit de pompage du photomètre UMEG.

Le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est mis en route avec sa consigne réglée à zéro. Le photomètre UMEG et sa pompe de circulation des gaz sont mis sous tension. Après un temps de chauffe d'une heure dans ces conditions, on peut procéder à la mesure de la concentration à différentes valeurs de consigne du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) selon la procédure ci-après.

La vanne de commutation des gaz étant dans la position "gaz zéro", on effectue une purge de 10 secondes : l'intensité I_0 , la pression P_1 et la température T_1 sont ensuite relevées au bout de 5 secondes. La vanne de commutation ayant été basculée sur la position "gaz contenant l'ozone", on effectue à nouveau une purge de 10 secondes : l'intensité I , la pression P_2 et la température T_2 sont ensuite relevées au bout de 5 secondes.

A partir de ces mesures, on calcule la concentration en O₃ par application de la loi de Beer-Lambert, la température T étant égale à (T₁+ T₂)/2 et la pression P à (P₁+ P₂)/2 :

$$C = \frac{10^9}{\alpha L} \times \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \times \frac{P_0}{P} \times \frac{T}{T_0}$$

- où :
- C est la concentration en ozone du gaz (en 10⁻⁹ mol/mol)
 - I₀ est l'intensité lumineuse du gaz exempt d'ozone (en mV)
 - I est l'intensité lumineuse du gaz contenant de l'ozone (en mV)
 - α est le coefficient d'absorption de l'ozone à 253,7 nm (308 cm⁻¹)
 - L est la longueur de la cellule de mesure (265,5 cm)
 - P est la pression du gaz (en hPa)
 - P₀ est la pression atmosphérique (1013,25 hPa)
 - T est la température du gaz (en K)
 - T₀ est égale à 273,15 K

On effectue les déterminations décrites dans le tableau ci-après.

Essai	Position de la vanne	Mesures effectuées			Calcul de la concentration				
		Intensité lumineuse	Pression	Température	I ₀	I	P	T	Conc. en O ₃
1	Gaz zéro	I ₀₁	P ₀₁	T ₀₁	-	-	-	-	-
2	Gaz contenant l'ozone	I ₁	P ₁	T ₁	I ₀₁	I ₁	(P ₀₁ + P ₁)/2	(T ₀₁ + T ₁)/2	C ₁
3	Gaz zéro	I ₀₂	P ₀₂	T ₀₂	I ₀₂	I ₁	(P ₁ + P ₀₂)/2	(T ₁ + T ₀₂)/2	C ₂
4	Gaz contenant l'ozone	I ₂	P ₂	T ₂	I ₀₂	I ₂	(P ₀₂ + P ₂)/2	(T ₀₂ + T ₂)/2	C ₃
5	Gaz zéro	I ₀₃	P ₀₃	T ₀₃	I ₀₃	I ₂	(P ₀₃ + P ₂)/2	(T ₀₃ + T ₂)/2	C ₄
6	Gaz contenant l'ozone	I ₃	P ₃	T ₃	I ₀₃	I ₃	(P ₀₃ + P ₃)/2	(T ₀₃ + T ₃)/2	C ₅
7	Gaz zéro	I ₀₄	P ₀₄	T ₀₄	I ₀₄	I ₃	(P ₀₄ + P ₃)/2	(T ₀₄ + T ₃)/2	C ₆
8	Gaz contenant l'ozone	I ₄	P ₄	T ₄	I ₀₄	I ₄	(P ₀₄ + P ₄)/2	(T ₀₄ + T ₄)/2	C ₇
9	Gaz zéro	I ₀₅	P ₀₅	T ₀₅	I ₀₅	I ₄	(P ₀₅ + P ₄)/2	(T ₀₅ + T ₄)/2	C ₈
10	Gaz contenant l'ozone	I ₅	P ₅	T ₅	I ₀₅	I ₅	(P ₀₅ + P ₅)/2	(T ₀₅ + T ₅)/2	C ₉
11	Gaz zéro	I ₀₆	P ₀₆	T ₀₆	I ₀₆	I ₅	(P ₀₆ + P ₅)/2	(T ₀₆ + T ₅)/2	C ₁₀

Tableau 17 : Mesure de la concentration en ozone générée par le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) avec le photomètre UMEG du niveau 2

⇒ On calcule ensuite la moyenne des 10 concentrations en O_3 .

Cette procédure est répétée 3 fois de suite : on obtient donc 3 concentrations moyennes en O_3 .

La concentration $\overline{C_{O_3 \text{ NIVEAU } 2}}$ en O_3 est la moyenne de ces trois concentrations.

Mode opératoire

1. Le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est mis sous tension et sa consigne est réglée à zéro.
2. Après un temps de chauffe d'une heure, le mélange gazeux délivré par le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est injecté dans le photomètre UMEG et sa concentration moyenne est déterminée en appliquant la procédure décrite ci-dessus.
3. Ensuite, la consigne du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est réglée à $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d' O_3 . Le mélange gazeux est injecté dans le photomètre UMEG et sa concentration lorsqu'elle est stable est déterminée en appliquant la procédure décrite ci-dessus.
L'étape 3 est répétée pour des consignes de 300, 200, 150 et $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d' O_3 .

2.3.3. Cas d'un analyseur classique

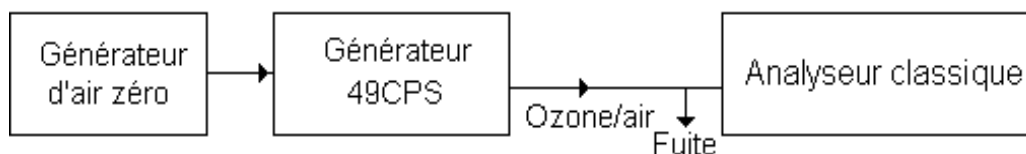


Figure 12 : Schéma du montage

Mode opératoire

1. Le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est mis sous tension et sa consigne est réglée à zéro.
2. Après un temps de chauffe d'une heure, le mélange gazeux délivré par le générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est injecté dans l'analyseur classique et au moins 10 mesures de concentration sont effectuées après stabilisation.

3. Ensuite, la consigne du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est réglée à $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d'O₃. Le mélange gazeux est injecté dans l'analyseur classique et au moins 10 mesures de concentration sont effectuées après stabilisation. L'étape 3 est réitérée pour des consignes de 300, 200, 150, 100, 50 et $25 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

2.4. AU NIVEAU 2 (LABORATOIRE DE METROLOGIE) : DETERMINATION DE L'EQUATION DE LA DROITE D'ETALONNAGE $\bar{C}_{O_3LNE} = f(\bar{C}_{O_3NIVEAU2})$ DU GENERATEUR 49CPS (ET 1-2/ER 2)

2.4.1. Objectif

L'objectif du niveau 2 est de déterminer la relation permettant de relier les concentrations mesurées par les niveaux 1 et 2.

2.4.2. Mode opératoire

1. Le LNE transmet au niveau 2 un certificat d'étalonnage donnant pour différentes consignes du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2), les concentrations \bar{C}_{O_3LNE} et les incertitudes associées U_1 .
2. Le niveau 2 a déterminé pour différentes consignes du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2), les concentrations $\bar{C}_{O_3NIVEAU2}$ et les incertitudes associées U_2 .
3. A partir des résultats, le niveau 2 détermine l'équation de la droite d'étalonnage $\bar{C}_{O_3LNE} = f(\bar{C}_{O_3NIVEAU2})$ entre 0 et $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et les incertitudes associées U_3 .

2.5. AU NIVEAU 2 (LABORATOIRE DE METROLOGIE) : DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3

2.5.1. Objectif

L'objectif des niveaux 2 est de déterminer la concentration des étalons de transfert 2-3 à zéro et au point échelle.

2.5.2. Cas du photomètre UMEG

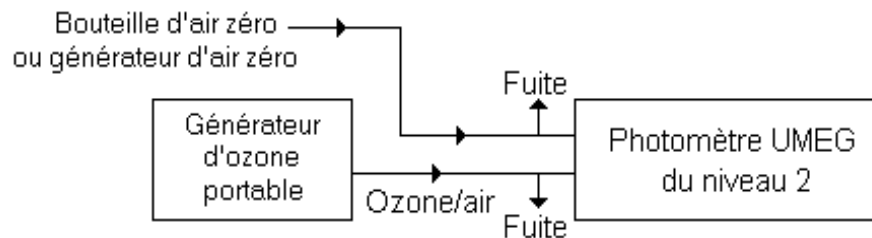


Figure 13 : Schéma du montage

Mesure de la concentration en ozone

(cf. paragraphe 2.3.2.)

A partir de ces mesures, on calcule la concentration en O_3 par application de la loi de Beer-Lambert, la température T étant égale à $(T_1 + T_2)/2$ et la pression P à $(P_1 + P_2)/2$:

$$C = \frac{10^9}{\alpha L} \times \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \times \frac{P_0}{P} \times \frac{T}{T_0}$$

- où :
- C est la concentration en ozone du gaz (en 10^{-9} mol/mol)
 - I_0 est l'intensité lumineuse du gaz exempt d'ozone (en mV)
 - I est l'intensité lumineuse du gaz contenant de l'ozone (en mV)
 - α est le coefficient d'absorption de l'ozone à 253,7 nm (308 cm^{-1})
 - L est la longueur de la cellule de mesure (265,5 cm)
 - P est la pression du gaz (en hPa)
 - P_0 est la pression atmosphérique (1013,25 hPa)
 - T est la température du gaz (en K)
 - T_0 est égale à 273,15 K

On effectue les déterminations décrites dans le tableau ci-après.

Essai	Position de la vanne	Mesures effectuées			Calcul de la concentration				
		Intensité lumineuse	Pression	Température	I_0	I	P	T	Conc. en O_3
1	Gaz zéro	I_{01}	P_{01}	T_{01}	-	-	-	-	-
2	Gaz contenant l'ozone	I_1	P_1	T_1	I_{01}	I_1	$(P_{01} + P_1)/2$	$(T_{01} + T_1)/2$	C_1
3	Gaz zéro	I_{02}	P_{02}	T_{02}	I_{02}	I_1	$(P_1 + P_{02})/2$	$(T_1 + T_{02})/2$	C_2
4	Gaz contenant l'ozone	I_2	P_2	T_2	I_{02}	I_2	$(P_{02} + P_2)/2$	$(T_{02} + T_2)/2$	C_3
5	Gaz zéro	I_{03}	P_{03}	T_{03}	I_{03}	I_2	$(P_{03} + P_2)/2$	$(T_{03} + T_2)/2$	C_4
6	Gaz contenant l'ozone	I_3	P_3	T_3	I_{03}	I_3	$(P_{03} + P_3)/2$	$(T_{03} + T_3)/2$	C_5
7	Gaz zéro	I_{04}	P_{04}	T_{04}	I_{04}	I_3	$(P_{04} + P_3)/2$	$(T_{04} + T_3)/2$	C_6
8	Gaz contenant l'ozone	I_4	P_4	T_4	I_{04}	I_4	$(P_{04} + P_4)/2$	$(T_{04} + T_4)/2$	C_7
9	Gaz zéro	I_{05}	P_{05}	T_{05}	I_{05}	I_4	$(P_{05} + P_4)/2$	$(T_{05} + T_4)/2$	C_8
10	Gaz contenant l'ozone	I_5	P_5	T_5	I_{05}	I_5	$(P_{05} + P_5)/2$	$(T_{05} + T_5)/2$	C_9
11	Gaz zéro	I_{06}	P_{06}	T_{06}	I_{06}	I_5	$(P_{06} + P_5)/2$	$(T_{06} + T_5)/2$	C_{10}

Tableau 18 : Mesure de la concentration en ozone générée par l'étalon de transfert 2-3 (générateur d'ozone portable) avec le photomètre UMEG du niveau 2

⇒ On calcule ensuite la moyenne des 10 concentrations en O_3 .

Cette procédure est répétée 3 fois de suite : on obtient donc 3 concentrations moyennes en O_3 .

La concentration $\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2}$ en O_3 est la moyenne de ces trois concentrations.

A partir de $\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2}$ et de l'équation $\bar{C}_{O_3 \text{ LNE}} = f(\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2})$, on détermine $\bar{C}_{O_3 \text{ LNE}}$ que l'on notera \bar{C}_{ET-2-3} pour une meilleure compréhension.

Mode opératoire

1. Le générateur d'ozone portable (ET 2-3) est mis sous tension et sa consigne est réglée à zéro.
2. Après un temps de chauffe d'une heure, le mélange gazeux délivré par le générateur d'ozone portable (ET 2-3) est injecté dans le photomètre UMEG et sa concentration moyenne $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$ est déterminée en appliquant la procédure décrite ci-dessus.
3. Ensuite, la consigne du générateur d'ozone portable (ET 2-3) est réglée à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d'O₃. Le mélange gazeux est injecté dans le photomètre UMEG et sa concentration moyenne $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ lorsqu'elle est stable est déterminée en appliquant la procédure décrite ci-dessus.

2.5.3. Cas d'un analyseur classique

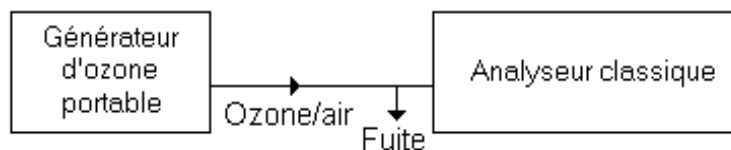


Figure 14 : Schéma du montage

Mode opératoire

1. Le générateur d'ozone portable (ET 2-3) est mis sous tension et sa consigne est réglée à zéro.
2. Après le temps de chauffe, le mélange gazeux délivré par le générateur d'ozone portable (ET 2-3) est injecté dans l'analyseur classique : on détermine sa concentration à zéro.
3. Ensuite, la consigne du générateur d'ozone portable (ET 2-3) est réglée à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d'O₃. Le mélange gazeux est injecté dans l'analyseur classique : on détermine sa concentration au point échelle.

2.6. AU NIVEAU 3 (STATION DE MESURES) : VERIFICATION DU FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS DE STATION AVEC L'ETALON DE TRANSFERT 2-3

2.6.1. Objectif

Ces essais réalisés dans les stations de mesures ont pour objectif de vérifier le fonctionnement des analyseurs de station avec l'étalon de transfert 2-3.

2.6.2. Mode opératoire

La procédure est la suivante :

Le filtre échantillon de l'analyseur est retiré.

- a. Un mélange gazeux délivré par le générateur d'ozone portable (ET 2-3) réglé à zéro est injecté dans l'analyseur.

Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, on évalue la stabilité de la lecture à zéro :

- si cette lecture est stable à $(0 \pm 1) \cdot 10^{-9}$ mol/mol, on continue la procédure (cf. b).
- si cette concentration n'est pas stable (en dehors de $(0 \pm 1) \cdot 10^{-9}$ mol/mol), l'analyseur doit être dépanné.

- b. Le mélange gazeux de concentration $\bar{C}_{ET\ 2-3} \pm U_{ET\ 2-3}$ est injecté dans l'analyseur de la station.

Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, on évalue la stabilité de la lecture au point d'échelle. Si cette concentration n'est pas stable à $\pm 2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, l'analyseur doit être dépanné et/ou le générateur d'ozone portable (ET 2-3) vérifié.

Dans le cas contraire, on évalue l'exactitude de l'analyseur :

- si la lecture est inférieure à $\bar{C}_{ET\ 2-3} - U_{ET\ 2-3}$ ou supérieure à $\bar{C}_{ET\ 2-3} + U_{ET\ 2-3}$, l'analyseur doit être dépanné et/ou le générateur d'ozone portable (ET 2-3) vérifié.
- si la lecture est comprise entre $\bar{C}_{ET\ 2-3} - U_{ET\ 2-3}$ et $\bar{C}_{ET\ 2-3} + U_{ET\ 2-3}$, l'analyseur fonctionne correctement et peut être réglé (cette procédure reste à être discutée).

2.7. AU NIVEAU 3 (STATION DE MESURES) : DETERMINATION DE LA CONCENTRATION DES ETALONS DE CONTROLE

2.7.1. Objectif

Ces essais réalisés dans les stations de mesures ont pour objectif de déterminer la concentration des étalons de contrôle (générateurs d'ozone internes ou externes aux analyseurs).

2.7.2. Mode opératoire

Lorsque l'analyseur de la station répond aux exigences du paragraphe 2.6., le générateur d'ozone interne ou externe de l'analyseur est activé.

Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, on relève la lecture qui est égale à la concentration C_{EC} de l'étalon de contrôle.

3. PROCEDURE COMPLEMENTAIRE DE DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION DES ANALYSEURS DE NO/NO_x (ANALYSEUR DE REFERENCE DU NIVEAU 2 ET ANALYSEURS DES STATIONS DE MESURE)

Bien que cette détermination ne fasse pas partie intégrante de la chaîne nationale d'étalonnage, il a été décidé d'écrire une procédure afin d'homogénéiser les pratiques des différents réseaux.

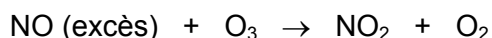
Cette procédure concerne l'analyseur de référence du niveau 2 et les analyseurs des stations de mesures (qui peuvent être ramenés au niveau 2).

3.1. OBJECTIF

Ces essais ont pour objectif de déterminer le rendement du four de conversion des analyseurs de NO/NO_x avec un système de titration en phase gazeuse.

3.2. PRINCIPE

Le système de titration en phase gazeuse permet de générer un mélange gazeux contenant du NO/NO₂ en faisant réagir du NO en excès avec de l'O₃ suivant la réaction chimique :



Le réactif NO est obtenu par dilution d'un mélange haute concentration de NO/N₂ (bouteille) avec de l'air.

Le réactif O₃ est obtenu par passage d'air zéro au travers d'une chambre contenant une lampe UV : le rayonnement UV émis par la lampe transforme une partie de l'O₂ contenu dans l'air zéro en O₃.

3.3. MODE OPERATOIRE

Dans le cas où l'analyseur possède une option "Coefficient de correction NO₂", il faudra s'assurer que le coefficient est réglé à 1 (100 %) avant d'entamer la procédure ci-après.

3.3.1. Phase NO seul

On injecte dans l'analyseur à tester le mélange gazeux généré par le système de titration en phase gazeuse.

On relève les valeurs lues sur l'afficheur de l'analyseur soit $L(\text{NO})_i$ et $L(\text{NO}_x)_i$.

3.3.2. Phase NO + O₃

Puis, la réaction chimique est réalisée en faisant réagir de l'O₃ sur le NO (excès de NO).

La lecture en NO est alors égale à $L(\text{NO})_f$ et celle en NO_x à $L(\text{NO}_x)_f$.

3.4. DETERMINATION DU RENDEMENT DU FOUR DE CONVERSION

A partir des résultats obtenus, on détermine le rendement du four de conversion (cf. tableau ci-après).

	Concentration	
	NO	NO _x
Phase NO seul	$(\text{NO})_i$	$(\text{NO}_x)_i$
Phase NO + O ₃	$(\text{NO})_f$	$(\text{NO}_x)_f$

Tableau 19 : Détermination du rendement du four de conversion d'un analyseur NO/NO_x

Le rendement du four de conversion est obtenu en appliquant l'équation ci-dessous :

$$R = \frac{[(\text{NO}_x)_f - (\text{NO})_f] - [(\text{NO}_x)_i - (\text{NO})_i]}{(\text{NO})_i - (\text{NO})_f}$$

CHAPITRE IV
MOYENS TECHNIQUES

1. MATERIELS UTILISES DANS LES CHAINES " PILOTES "

Inventaire du matériel au 01/01/2001

1.1. LES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 1 (LNE/LCSQA)

Polluant	Référence nationale	Analyseur de référence
SO ₂ , NO ₂	Perméation	SF2000 (SERES) 42C (TEI)
NO	Mélange gravimétrique + dilution	42C (TEI)
O ₃	Photométrie UV Photomètre SRP-24 (NIST)/Photomètre UMEG	

Tableau 20 : Etalons de référence du niveau 1 (LNE/LCSQA) utilisés dans la chaîne "pilote"

1.2. LES ETALONS DE TRANSFERT 1-2

Région	Niveau 2	Polluant		
		SO ₂	NO/NO _x	O ₃
Ouest	Air Pays de la Loire	Bouteille à 200.10 ⁻⁹ mol/mol	Bouteille à 400.10 ⁻⁹ mol/mol	Générateur asservi (TEI-49CPS) (*)
Bassin Parisien	AIRPARIF	Bouteille à 110.10 ⁻⁹ mol/mol	Bouteille à 200 et 800.10 ⁻⁹ mol/mol	Générateur asservi (TEI-49CPS) (*)
Est	ASPA	Bouteille à 110.10 ⁻⁹ mol/mol	Bouteille à 250.10 ⁻⁹ mol/mol	Générateur asservi (TEI-49CPS) (*)

Tableau 21 : Etalons de transfert 1-2 utilisés dans la chaîne "pilote"

(*) Le générateur asservi (TEI-49CPS) est étalonné à 0, 25, 50, 100, 150, 200, 300 et 400.10⁻⁹ mol/mol.

1.3. LES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 2

Région	Niveau 2	Polluant		
		SO ₂	NO/NO _x	O ₃
Ouest	Air Pays de la Loire	Bouteille haute concentration + dilution (TEI 146) Et Analyseur de référence Env SA-AF21M	Bouteille haute concentration + dilution (TEI 146C) Et Analyseur de référence Env SA-AC31M	Photomètre UMEG Et Générateur asservi (TEI-49CPS)
Bassin Parisien	AIRPARIF	Perméation + dilution (Calibrage-PULCSQA) Et Analyseur de référence TEI-43B	Bouteille haute concentration + dilution (TEI 146C) Et Analyseur de référence TEI-42C	Analyseur TEI-49C Et Générateur asservi (TEI-49CPS)
Est	ASPA	Bouteille haute concentration + dilution (Système ALPHAGAZ) Et Analyseur de référence SERES-SF2000	Bouteille haute concentration + dilution (Système ALPHAGAZ) Et Analyseur de référence Env SA-AC31M	Photomètre UMEG / Analyseur Env. SA-O ₃ 41M Et Générateur asservi (TEI-49CPS)

Tableau 22 : Etalons de référence de niveau 2 utilisés dans la chaîne "pilote"

1.4. LES ETALONS DE TRANSFERT 2-3

Région	Niveau 3	Polluant		
		SO ₂	NO/NO _x	O ₃
Ouest	Stations de mesure	Bouteille basse concentration ou perméation portable (Env.SA-VE3M)	Bouteille basse concentration	Générateur portable LNI-3001A, ANSYCO et TEI-175
Bassin Parisien	Stations de mesure	Perméation portable (Env.SA-VE3M)	Bouteille basse concentration	Générateur portable LNI-3001A et TEI-165
Est	Stations de mesure	Perméation portable (Env.SA-VE3M) ou Ansyco KT GPT/P	Diluteur Ansyco KT GPT/P ou Ansyco KT GPT	Générateur portable LNI-3001A

Tableau 23 : Etalons de transfert 2-3 utilisés dans la chaîne "pilote"

1.5. LES ETALONS DE CONTROLE EN NIVEAU 3

Région	Niveau 3	Polluant		
		SO ₂	NO/NO _x	O ₃
Ouest	Stations de mesure	Bouteille haute concentration + diluteur (LNI-3022B) ou perméation interne	Bouteille haute concentration + diluteur (LNI-3022B) ou Bouteille basse concentration	Générateur interne
Bassin Parisien	Stations de mesure	Perméation interne	Bouteille basse concentration	Générateur interne
Est	Stations de mesure	Bouteille haute concentration+dilution ou Bouteille basse concentration ou perméation interne	Bouteille haute concentration+dilution ou Bouteille basse concentration	Générateur interne ou externe

Tableau 24 : Etalons de contrôle en niveau 3 utilisés dans la chaîne "pilote"

2. MATERIELS PRECONISES

Suite aux résultats obtenus lors de la mise en place des chaînes d'étalonnage "pilotes", les décisions suivantes ont été prises :

- Dans la phase "pilote", les étalons de référence des niveaux 2 du Bassin Parisien et de l'Ouest étaient directement raccordés aux étalons de référence du niveau 1, (pas d'étalons de transfert 1-2). Or, il est apparu des fluctuations importantes des concentrations en NO/NO_x générées par un système à dilution au cours du temps qui peuvent être dues à la qualité de l'air de dilution utilisé, à la stabilité du mélange gazeux à analyser qui est très longue à obtenir, au transport du diluteur (dérive des régulateurs de débit massique, pannes électroniques ou électriques...). Par conséquent, il a été décidé de faire circuler des étalons de transfert 1-2 (bouteilles basse concentration) dans tous les cas. Toutefois, les concentrations en SO₂ et NO/NO_x des bouteilles basse concentration ont tendance à diminuer dans le temps. La procédure de raccordement mise en place entre les niveaux 1 et 2 permet de pallier ce problème. Elle consiste à déterminer les concentrations des étalons de transfert 1-2 qui sont stockés au LNE avant leur envoi au Laboratoire d'étalonnage du niveau 2 et après leur retour du Laboratoire d'étalonnage du niveau 2.

Grâce à cette procédure, on dispose :

- des concentrations des étalons de transfert 1-2 avant le raccordement,
- des concentrations obtenues pour l'étalon de référence du Laboratoire d'étalonnage du niveau 2,
- des concentrations des étalons de transfert 1-2 après le raccordement.

Tous ces éléments permettent de valider le raccordement et de pouvoir faire des hypothèses en cas de problèmes survenus lors du raccordement.

- Les étalons de transfert 1-2 (bouteilles basse concentration) devront être conditionnées dans des caisses métalliques verticales pour des raisons de stockage au LNE.
- L'étalon de référence national pour le polluant ozone est désormais le photomètre de référence SRP-24 (NIST), pour être homogène avec les autres pays.
- Dans la chaîne d'étalonnage « ozone » mise en place dans chacune des 5 régions, le générateur asservi 49CPS (TEI) a une double fonction. En effet, il sert à la fois d'étalon de transfert entre les niveaux 1 et 2 et d'étalon de référence en niveau 2.
Pour cette raison, il sera noté générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2).
- D'après les retours d'expérience des niveaux 2 "pilotes", les photomètres de référence UMEG ne sont pas très faciles d'utilisation (équilibrage des 2 cellules en débit et en pression...) : par conséquent, ceci implique un temps relativement long pour effectuer les raccordements des étalons de transfert 2-3. De plus, une automatisation peut s'avérer pratique.
De ce fait, il a été décidé de remplacer les photomètres de référence UMEG par des analyseurs classiques type OZ 2000 (SERES), O₃41M (Env. SA), 49C (TEI)... Toutefois, le Laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de la Loire souhaite conserver son photomètre de référence UMEG, ce qui permettra de prolonger l'expérience et d'en tirer des conclusions plus précises.
- Les générateurs d'ozone portables 165 et 175 (TEI) servant d'étalons de transfert 2-3 devront être remplacés par des générateurs type SONIMIX 3001A (LNI) ou type ANSYCO, puisque, d'une part, ils ne génèrent pas des concentrations reproductibles dans le temps et d'autre part, leur concentration n'est pas corrigée en fonction de la pression et de la température.
- La chaîne nationale d'étalonnage pour le polluant CO ayant été créée, les matériels nécessaires aux raccordements CO ont été rajoutés aux matériels préconisés.
- Le LNE s'est équipé d'un spectrophotomètre infra-rouge avec une cellule à long trajet optique (144 mètres maximum) pour l'analyse des impuretés dans les gaz purs et les gaz zéro.
Face au problème soulevé par l'absence de chaîne "air zéro", il a été décidé que le LNE effectuerait l'analyse d'air zéro en bouteille que lui fera parvenir chaque niveau 2, et ceci tous les 3 mois maximum et à chaque changement de bouteille d'air zéro.

D'où le tableau récapitulatif des principes des matériels préconisés :

Type d'étalons	Polluant			
	SO ₂	NO/NO _x	CO	O ₃
Etalons de référence du niveau 1	Perméation	Dilution d'un mélange de référence gravimétrique préparé par le LNE	Dilution d'un mélange de référence gravimétrique préparé par le LNE	Photomètre SRP-24 (NIST)
Etalons de transfert 1-2	Bouteille basse concentration	Bouteille basse concentration	Bouteille basse concentration	Générateur asservi TEI-49CPS
Etalons de niveaux 2	Perméation ou dilution d'une bouteille haute concentration (RDM ou buses soniques)	Dilution d'une bouteille haute concentration (RDM ou buses soniques)	Bouteille basse concentration	Analyseur TEI-49C, Env SA-O ₃ 41M ou photomètre UMEG
Etalons de transfert 2-3	Bouteille basse concentration ou perméation portable	Bouteille basse concentration ou dilution portable	Bouteille basse concentration	Générateurs portables LNI-SONIMIX 3001A ou ANSYCO
Etalons de contrôle en niveau 3	Perméation interne ou dilution d'une bouteille haute concentration ou bouteille basse concentration	Dilution d'une bouteille haute concentration ou bouteille basse concentration	Bouteille basse concentration	Générateur interne ou externe

Tableau 25 : Matériels préconisés suite aux conclusions de la chaîne "pilote"

Les 3 chaînes "pilotes" (Ouest, Est, Bassin Parisien) ont changé certains matériels en fonction de ces préconisations.

Les 2 nouvelles chaînes mises en place (Grand-Sud-Ouest et Nord) tiendront également compte de ces préconisations.

Toutefois, il est à noter que l'ASPA et l'Ecole des Mines de Douai mesurent les débits des mélanges gazeux générés, ce qui peut induire certaines modifications dans les procédures.

3. MATERIELS MIS EN ŒUVRE PAR LES 3 CHAINES (EST, OUEST ET BASSIN PARISIEN)

3.1. CHAINE EST (INVENTAIRE AU 01/01/2001)

3.1.1. Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA (Niveau 2)

a) Etalons de référence :

SO₂ :

- Bouteille Air Liquide ($15 \cdot 10^{-6}$ mol/mol)
- Diluteur : RDM Tylan FC260 et Tylan RDM280 commandés par le coffret Alphagaz CRDM 280

NO/NO_x :

- Bouteille Air Liquide ($45 \cdot 10^{-6}$ mol/mol)
- Diluteur : Thermo-Environmental Instruments 146

La mesure des débits pour les deux étalons précités est assurée par l'étalon de référence de débitmétrie comprenant les éléments suivants :

- 2 chronovolumètres Brooks
- un thermomètre Cole Parmer PT 100
- un baromètre DRUCK DPI 740
- un chronomètre Serv'instrumentation

O₃ :

- Générateur Thermo-Environmental Instruments 49CPS

b) Analyseurs de référence :

SO₂ : Seres SF2000

NO/NO_x : Environnement SA AC31M

O₃ : Environnement SA O₃41M

3.1.2. Etalons de transfert 2-3 (Inventaire au 01/01/2001)

	ASPA	ARPAM	ASQAB	ATMO CA	AIRLOR	AERFOM	ESPOL
SO ₂	3 Env SA VE3M 1 Ansyco KT GPT/P	1 Env SA VE3M	1 Env SA VE3M	2 Env SA VE3M	2 Env SA VE3M	1 Env SA VE3M	2 Env SA VE3M
NO/NO _x	2 Ansyco KT GPT 1 Ansyco KT GPT/P	1 Ansyco KT GPT	1 Ansyco KT GPT	1 Ansyco KT GPT	1 Ansyco KT GPT	1 Ansyco KT GPT	1 Ansyco KT GPT
O ₃	3 LNI SX 3001	1 LNI SX 3001	1 LNI SX 3001	1 LNI SX 3001	1 LNI SX 3001	1 LNI SX 3001	1 LNI SX 3001

Tableau 26 : Etalons de transfert 2-3 de la région Est

3.1.3. Etalons de contrôle en station (Inventaire au 01/01/2001)

Polluant	ASPA
SO ₂	10 bbc 6 dil hc 9 PI
NO/NO _x	18bbc 6 dil hc
O ₃	5 GE 9 GI

Tableau 27 : Etalons de contrôle en station de la région Est

bbc : bouteille basse concentration
 dil hc : dilution bouteille haute concentration
 PI : perméation interne
 GE : générateur externe
 GI : générateur interne

3.2. CHAINE BASSIN PARISIEN

3.2.1. Chaîne O₃

Etalon de Référence

Génération
Model 49CPS
TEI
N°S : 55289-303

Analyse
Model 49C
TEI
N°S : 55286303

Etalons de Transfert

Génération

Model SONIMIX 3001
LNI
N°S : 1699 et 1430

Etalons de Contrôle

Génération interne aux analyseurs

Model O3 41M
Environnement SA
N°S : 100, 116, 190, 191, 207,
208, 223, 319, 320, 321, 461,
494, 495, 596, 79, 99, 1049,
1051, 1052, 1053, 719, 720, 730,
832, 833, 863 et 867

Model 49C
Thermo e-
N°S : 38359-257, 55286-303,
55914-305, 55915305, 60815328,
60818-328 et 637224-341

3.2.2. Chaîne SO₂

Etalon de Référence

Génération
Model PULCSQA
Calibrage
N°S : 9804

Analyse
Model 43B
Thermo e-
N°S : 47291-278

Etalons de Transfert

Génération

Model VE3M
Environnement SA
N°S : 43, 283, 354 et 355

Etalons de Contrôle

Génération interne aux analyseurs

Model AF 21M
Environnement SA
N°S : 358, 431, 432, 433, 434, 435, 437, 460, 461, 554,
566, 609, 610, 652, 704, 705, 709, 741, 744, 745, 746,
747, 776, 777, 784, 786, 864, 865, 867, 869, 871, 993,
996, 1276, 1417, 1419, 1420 et 1421

3.2.3. Chaîne NO/NO_x

Etalon de Référence

Génération
Model 146C
Thermo e-
N°S : 60741-327

Analyse
Model 42C
Thermo e-
N°S : 53544-296

Etalons de Transfert

Génération

Bouteille BC ($200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)
AIR Liquide
4 à 6 Emballages

Bouteille BC ($800 \cdot 10^{-9}$ mol/mol)
AIR Liquide
2 à 3 Emballages

3.2.4. Chaîne CO

Etalon de Référence

Génération

Bouteille BC ($15 \cdot 10^{-6}$ mol/mol dans l'air)

AIR Liquide

N°Emballage : -

Etalons de Transfert

Génération

Bouteille BC ($9 \cdot 10^{-6}$ mol/mol)

AIR Liquide

2 à 3 Emballages

Bouteille BC ($15 \cdot 10^{-6}$ mol/mol)

AIR Liquide

2 à 3 Emballages

Etalons de Contrôle

Génération

Bouteille BC ($9 \cdot 10^{-6}$ mol/mol)

AIR Liquide

4 à 6 Emballages

Bouteille BC ($15 \cdot 10^{-6}$ mol/mol)

AIR Liquide

4 à 6 Emballages

3.3. CHAINE OUEST

3.3.1. Liste du matériel d'Air Pays de la Loire au 12/12/2000

Chaîne SO ₂	
Transfert 1->2	Bouteille Bc/Air Liquide
Niveau 2	Diluteur 146/TEI avec bouteille Bhc/Air Liquide Générateur d'air zéro SABIO Analyseur de référence AF21M/EnvSA
Transfert 2->3	Valises à perméation VE3M/EnvSA Bouteilles Bc/Air Liquide ou Messer
Niveau 3	Bancs à perméation internes Diluteur 3022B/Sonimix avec bouteille Bhc
Chaîne NO/NO _x	
Transfert 1->2	Bouteille Bc/Air Liquide
Niveau 2	Diluteur 146C/TEI avec bouteille Bhc/Air Liquide Générateur d'air zéro SABIO Analyseur de référence AC31M/EnvSA
Transfert 2->3	Bouteilles Bc/Air Liquide
Niveau 3	Bouteilles Bc/Air Liquide Diluteur 3022B/Sonimix avec bouteille Bhc
Chaîne O ₃	
Transfert 1->2	Générateur O ₃ asservi 49C/TEI Générateur d'air zéro SABIO
Niveau 2	Photomètre UV/UMEG
Transfert 2->3	Générateur portable 3001/SONIMIX Générateur portable ANSYCO Générateur portable 175/TEI
Niveau 3	Générateurs O ₃ internes

3.3.2. Liste du matériel d'Air BREIZH

Etalons de Transfert / Air Breizh

Etalons SO₂

- # VE3M n°341 générant 200.10⁻⁹ mol/mol
- # VE3M n°365 générant 200.10⁻⁹ mol/mol
- # Cartouche de charbon actif
- # Cartouche de charbon actif

Etalons NO-NO_x

- # Bouteille de gaz basse concentration 400.10⁻⁹ mol/mol
- # Bouteille de gaz basse concentration 400.10⁻⁹ mol/mol
- # Bouteille de gaz basse concentration 400.10⁻⁹ mol/mol
- # Cartouche de charbon actif
- # Cartouche de charbon actif

Système de PC portable type LN 3012 (en commande?)

Etalons O₃

- # Générateur d'ozone 49C TEI
- # Générateur d'air zéro 111 TEI avec compresseur
- # Générateur d'ozone 175 TEI

Générateur d'Air zéro autonome sans compresseur (à commander)

Générateur d'ozone portable type LN 3001 en remplacement du 175 (en commande?)

Etalons CO

- # Bouteille de gaz basse concentration 10.10⁻⁶ mol/mol (non raccordée)
- # Bouteille de gaz basse concentration 10.10⁻⁶ mol/mol (non raccordée)


Etalons Multigaz

Générateur d'air zéro portable type LN 3052C avec filtre à chaud pour CO et CH₄ (en commande?)

Etalons de Contrôle/Air Breizh

Stations	Etalon de Travail SO2	Etalon de Travail NO-NOx	Etalon de Travail O3	Etalon de Travail CO
Rennes - Courtel	Perméation Pilotée	Bouteille Bc Pilotée	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Rennes - Triangle	Perméation Pilotée	Sans Objet	Sans Objet	Sans Objet
Rennes - ENSP	Perméation Pilotée	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Rennes - Chartres	Perméation Pilotée	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Rennes - Halles	Sans Objet	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>	Sans Objet	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>
Rennes - Laënnec	Sans Objet	Bouteille Bc Pilotée	Sans Objet	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>
Bretagne - Brennilis	Sans Objet	Sans Objet	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Bretagne - Guipry	Sans Objet	Sans Objet	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Brest - Nattier	<i>Perméation Pilotée (en cours)</i>	Bouteille Bc Pilotée	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Brest - Macé	<i>Perméation Pilotée (en cours)</i>	Bouteille Bc Pilotée	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Brest - Desmoulins	<i>Perméation Pilotée (en cours)</i>	Bouteille Bc Pilotée	Générateur Int. Piloté	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>
Lorient - CTM	Sans Objet	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>	Sans Objet	Sans Objet
Lorient - Varlin	Perméation Pilotée	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Vannes - Roscanvec	Sans Objet	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Quimper - Ferry	Sans Objet	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>	Sans Objet	Sans Objet
St Brieuc - Balzac	Sans Objet	<i>Bouteille Bc Pilotée (2001)</i>	Générateur Int. Piloté	Sans Objet
Morlaix - Poan Ben	Sans Objet	Bouteille Bc Pilotée	Sans Objet	Sans Objet

3.3.3. Liste du matériel d'Air C.O.M.

	<p>LISTE DES ETALONS DE TRANSFERT DISPONIBLES</p>	<p>18 décembre 2000</p>
---	---	-------------------------

POLLUANT		IDENTIFICATION	DATE DE LIVRAISON	DATE D'ARRET	
NO	<p>ETALON 400 ppb dans N2</p>	<p>ESPAC NO n°1 AIRCOM NO n°2 AIRCOM NO n°3</p>	<p>18/08/1999 04/10/2000 04/10/2000</p>	<p>29/11/2000</p>	<p>raccordé au niv.2 non raccordé</p>
	<p>ZERO</p>	<p>ESPAC/Zéro NO n° 1 AIRCOM/Zéro NO n°2 (col.n°D) AIRCOM/Zéro NO n°3 (col.n°B)</p>		<p>Hors service</p>	<p>raccordé au niv.2 raccordé au niv.2</p>
SO2	<p>ETALON 200 ppb dans N2+O2</p>	<p>ESPAC SO2 n°1 AIRCOM SO2 n°2 AIRCOM SO2 n°3</p>	<p>24/08/1999 19/09/2000 17/10/2000</p>	<p>03/10/2000</p>	<p>raccordé au niv.2 raccordé au niv.2</p>
	<p>ZERO</p>	<p>ESPAC/Zéro SO2 n° 1 AIRCOM/Zéro SO2 n°2(col.n°A) AIRCOM/Zéro SO2 n°3(col.n°C)</p>		<p>Hors service</p>	<p>raccordé au niv.2 raccordé au niv.2</p>
O3		<p>1 générateur d'O3 portable SONIMIX 3001 A (LNI), CO381</p>	<p>29/01/1999</p>		<p>raccordé au niv.2</p>



LISTE DES ETALONS DE CONTRÔLE DISPONIBLES EN STATION

18 décembre 2000

N°	STATION	Adresse	Equipement	Dispositif de vérification	Date de mise en place bouteille
1	CAEN CHEMIN VERT	Avenue Robert Schuman	1 dioxyde de soufre 1 poussière en susp 1 oxyde d'azote 1 ozone	bouteille SO2 HC - 25 ppm bouteille NO HC - 100ppm générateur d'ozone calibrateur 1 calibrateur 1 générateur zéro	07/12/2000 AOUT 1997
4	HEROUVILLE	Ecole ST-Michel Quartier du Gd Parc	1 oxyde d'azote	bouteille NO BC - 400ppb de N2	28/08/1998
7	CAEN Tour Leroy	Rd point du 8 Mai 1945	1 dioxyde de soufre 1 poussière en susp 1 oxyde d'azote 1 ozone 1 oxyde de carbone	bouteille SO2 HC - 50 ppm bouteille NO HC - 100ppm générateur d'ozone calibrateur bouteille CO BC - 50ppm 1 calibrateur 1 générateur zéro	JUILLET 1997 JUILLET 1997 29/03/1999
9	RANVILLE	Jardin du presbytère	1 dioxyde de soufre 1 poussière en susp 1 ozone 1 oxyde d'azote	bouteille SO2 HC - 50 ppm générateur d'ozone calibrateur bouteille NO HC - 100ppm 1 calibrateur 1 générateur zéro	27/08/97 15/05/97
16	VAUCELLES	Angle Rue de Vaucelles Rue des Tonneliers	1 oxyde d'azote 1 oxyde de carbone 1 plomb (particul plus) 1 BTX	bouteille NO BC - 200ppb de N2 bouteille CO BC - 9ppm bouteille benzène-toluène-xylène	13/12/2000 5/12/2000 17/11/2000
17	OUISTRHAM	Centre d'animation de la plage Place Alexandre Lof	1 dioxyde de soufre 1 ozone	banc interne SO2 générateur d'ozone interne	
18	IFS	Rue Paul Claudel	1 ozone 1 poussière en susp	générateur d'ozone interne	
20	REMORQUE LABORATOIRE		1 dioxyde de soufre 1 poussière en susp 1 oxyde d'azote 1 ozone 1 oxyde de carbone	bouteille SO2 HC - 50 ppm bouteille NO HC - 100ppm générateur d'ozone calibrateur bouteille CO BC - 50ppm 1 calibrateur 1 générateur zéro	21/02/1998 JANVIER 1998 JANVIER 1998
21	LISIEUX	Jardin des plantes	1 ozone 1 oxyde d'azote	générateur d'ozone interne	



LISTE DES EQUIPEMENTS STATIONS

18 décembre 2000

N°	STATION	Adresse	Equipement	N° Appareil	N° Inventaire
1	CAEN CHEMIN VERT (station urbaine)	Avenue Robert Schuman	1 cabine 1 dispositif d'acquisition 1 dioxyde de soufre 1 poussiérisse en susp 1 oxyde d'azote 1 ozone 1 calibrateur 30220 LN/RFI 1 générateur zéro	Rhelet ENV sa SAM E Argoprol AF 21 M n° 1714 MP101M n° 215 AC 31 M n° 824 CO 41 M n° 887 SONIMIX 30220 n° 1157 SONIMIX 30520 n° 1211	CA1 ACQ30 CO229 CO228 CO23 CO8 CO221 CO223
4	HEROUVILLE (station urbaine)	Ecole St-Michel Quartier du Cid Paris	1 dispositif d'acquisition 1 oxyde d'azote	SAM M Argoprol AC31M n° 784	ACQ32 CO222
8	HEROUVILLE METEO	1010, quartier des Belles Pentes	1 dispositif d'acquisition 1 température 1 PHS - Biotronomie girouette	SAM E Argoprol -50+50	ACQ38 CO180 CO340
7	CAMN Tour Leroy (station urbaine)	Rd point du 8 Mai 1945	1 dispositif d'acquisition 1 température 1 baromètre 1 hygromètre 1 pluviomètre 1 dioxyde de soufre 1 poussiérisse en susp (tête PM10) 1 poussiérisse en susp (tête PM2,5) 1 oxyde d'azote 1 ozone 1 monoxyde de carbone 1 calibrateur 1 générateur zéro	SAM E Argoprol -50+50 B50-1090 Richard Peckly type-211.08 Pneus mécanique RT1-30304 AF 21 M n° 752 TEOM RP140AR214000703 TEOM RP140A0220330002 AC 31 M n° 783 CO 41 M n° 302 CO 11 M n° 783 SONIMIX 30220 n° 1148 SONIMIX 3067 n° 1208	ACQ25 CO184 CO184 CO387 CO374 CO188 CO225 CO461 CO231 CO189 CO418 CO222 CO224
3	RANVILLE (proximité industrielle)	Jardin du presbytère	1 cabine 1 dispositif d'acquisition 1 dioxyde de soufre 1 poussiérisse en susp 1 ozone 1 oxyde d'azote 1 calibrateur 1 générateur zéro COMEX BFI	Bheret ENV sa SAM E Argoprol AF 21 M n° 1212 MP101M n° 192 CO 41 M n° 1188 AC 31 M n° 863 SONIMIX 30220 n° 1287 Z51C n° 975AD20007	CA7 ACQ01 CO25 CO65 CO417 CO24 CO280 CO281
16	VAUCELLES (proximité automobile)	Angle Rue de Vauxelles Rue des Tonneliers	1 dispositif d'acquisition 1 oxyde d'azote 1 oxyde de carbone 1 BTX PID 1 analyseur NETPRG1000 1 compteur véhicules 1 pluviomètre	SAM E Argoprol AC 31 M n° 805 CO 11 M n° 488 N° 333 n°: 6N 10A10-0044A026 SYMPHONIE PARTISSOL PLUS n° 202MA2121200001	ACQ24 CO233 CO230 CO380 CO413 CO401 CO410
17	QUARTREHAM (station d'observation)	Centre d'animation de la pose Place Alexandre Lefebvre	1 dispositif d'acquisition 1 dioxyde de soufre 1 ozone	HAM M Argoprol SF 2000 G n° 6000072 CO 41 M n° 737	ACQ74 CO408 CO220
19	IFS (station périurbaine)	Rue Paul Claudel	1 dispositif d'acquisition 1 cabine 1 ozone 1 générateur zéro	HAM E Argoprol 800EX CO 41 M n° 573 MP101M n° 715	ACQ214 CA82 CO7 CO227
20	CAMON LABORATOIRE		CAMON REMORQUE LABORATOIRE 1 dispositif d'acquisition 1 dioxyde de soufre 1 poussiérisse en susp 1 ozone 1 oxyde d'azote 1 oxyde de carbone 1 calibrateur 1 générateur zéro COMEX BFI 1 Anémomètre Girouette 1 pluviomètre-hygro	RENAULT Messager J. AMANDRINO SAM E Argoprol AF 21 M n° 453 TEOM RP 140AR216600703 CO 41 M n° 1018 AC 31 M n° 884 CO 11 M n° 498 30220 n° 1206 Z 51C n° 975AD200019 LEADER LEADER	VO244 VO234 ACQ254 CO186 CO242 CO372 CO238 CO240 CO249 CO250 CO247 CO237
21	LIBAUX CABINE MOBILE	Jardin des plantes	1 cabine mobile 1 dispositif d'acquisition 1 ozone 1 oxyde d'azote	COMEX BFI SAM M Argoprol CO 41 M n° 841 AC 31 M n° 1022	CA8280 ACQ314 CO 84 CO338
HEROUVILLE ST CLAIR					
	SALLE METEOROLOGIE	CITIS Hérouville St Clair	1 ozone 1 générateur zéro COMEX BFI 1 générateur d'ozone portable (NI) 1 générateur d'ozone 49 CFB 1 dispositif d'acquisition 1 température	OZ 2300 n° 79059/1 Z 51C n° 978AD200015 SONIMIX 3001A, n° 1113 n° 81406-330 SAM E Argoprol DOERMANN P550	CO354 CO267 CO261 CO298 ACQ37 CO376
	MAINTENANCE	CITIS Hérouville St Clair	1 poussiérisse en susp 1 dioxyde de soufre 1 oxyde de carbone 1 oxyde d'azote CITIS M R ELECTRONIQUE 1 dispositif d'acquisition	MP101M n° 378 AF 21 M n° 1314 CO 11 M n° 579 AC 31 M n° 1338 n° 1748 SAM M Argoprol	CO387 CO238 CO337 CO418 CO388 ACQ74
	EN COURSE DE RECEPTION		1 poussiérisse en susp (tête PM10) 1 poussiérisse en susp (tête PM10) 1 calibrateur 1 ozone	TEOM RP1400AR-BN140AR231850007 TEOM RP1400AR-BN140AR231470007 30220 n° CO 41 M n°	CO460 CO451 CO411

CHAPITRE V

MOYENS MATHEMATIQUES ET STATISTIQUES

Ce chapitre a pour objectif de rassembler les outils mathématiques et statistiques nécessaires pour estimer les différentes incertitudes.

1. REGLES D'ARRONDISSEMENT UTILISEES

1.1. LORS DE LA DETERMINATION DES CONCENTRATIONS

1) Si le dernier chiffre est supérieur ou égal à 5, on arrondit l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.

Ex : 101,25 → arrondi à 101,3
101,28 → arrondi à 101,3

2) Si le dernier chiffre est strictement inférieur à 5, on arrondit l'avant-dernier chiffre au chiffre inférieur.

Ex : 101,24 → arrondi à 101,2
101,21 → arrondi à 101,2

1.2. LORS DE LA DETERMINATION DES INCERTITUDES

Quel que soit le dernier chiffre, on arrondit toujours l'avant-dernier chiffre au chiffre supérieur.

Ex : 1,02 → arrondi à 1,1
1,09 → arrondi à 1,1

2. NOMBRE DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET PRESENTATION DES RESULTATS

L'incertitude élargie est donnée avec 2 chiffres significatifs.

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

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

3. INCERTITUDE-TYPE DE REPETABILITE

3.1. MODE OPERATOIRE GENERAL

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

- L'étalon du point échelle est injecté dans un analyseur. Après obtention de la stabilité, la valeur L_i lue sur l'afficheur est relevée.

Puis, on injecte l'étalon du point zéro à la place de l'étalon du point échelle et on attend le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse de l'analyseur : la valeur L_{i0} lue sur l'afficheur est relevée.

- Cet essai est réitéré n fois de suite.

3.2. CALCUL DES INCERTITUDES-TYPES DE REPETABILITE

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

- Moyenne des lectures : $\bar{L} = \sum L_i / n$
- Variance : $u_r^2 = \sum (L_i - \bar{L})^2 / n - 1$
- Incertitudes-types de répétabilité au point échelle : $u_r = \sqrt{u_r^2}$

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

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

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

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

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

4. INCERTITUDE-TYPE DE REPRODUCTIBILITE

4.1. MODE OPERATOIRE GENERAL

Un mélange gazeux est injecté plusieurs fois de suite à des jours différents dans un même analyseur (on peut par exemple utiliser les données d'enregistrements relatifs aux réglages des analyseurs en station à l'aide des étalons de transfert).

Exemple :

t_0	t_0+15 jours	t_0+30 jours
y_1	y_3	y_5
y_2	y_4	y_6
---	---	---
\overline{y}_i	\overline{y}_i	\overline{y}_i

4.2. CALCUL DE L'INCERTITUDE-TYPE DE REPRODUCTIBILITE

En appliquant la méthode décrite dans la norme NF ISO 5725-2 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 2 : Méthodes de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée" (Déc. 1994), on peut estimer la répétabilité et la reproductibilité dans le temps de l'analyseur testé.

On pose :

$$T_1 = \sum n_i \overline{y}_i$$

$$T_2 = \sum n_i (\overline{y}_i)^2$$

$$T_3 = \sum n_i$$

$$T_4 = \sum n_i^2$$

$$T_5 = \sum (n_i - 1) s_i^2$$

Avec :

\overline{y}_i la concentration moyenne

s_i l'écart-type associé à cette concentration moyenne

n_i le nombre de valeurs ayant servi à calculer la concentration moyenne

La variance de répétabilité est donnée par :

$$s_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p} \quad (p \text{ étant le nombre de séries d'essais})$$

La variance due à la variation des conditions de mesures est donnée par :

$$s_i^2 = \left(\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3(1-p)} - s_r^2 \right) \left(\frac{T_3(1-p)}{T_3^2 - T_4} \right)$$

La variance de reproductibilité est donnée par : $s_R^2 = s_r^2 + s_l^2$

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

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

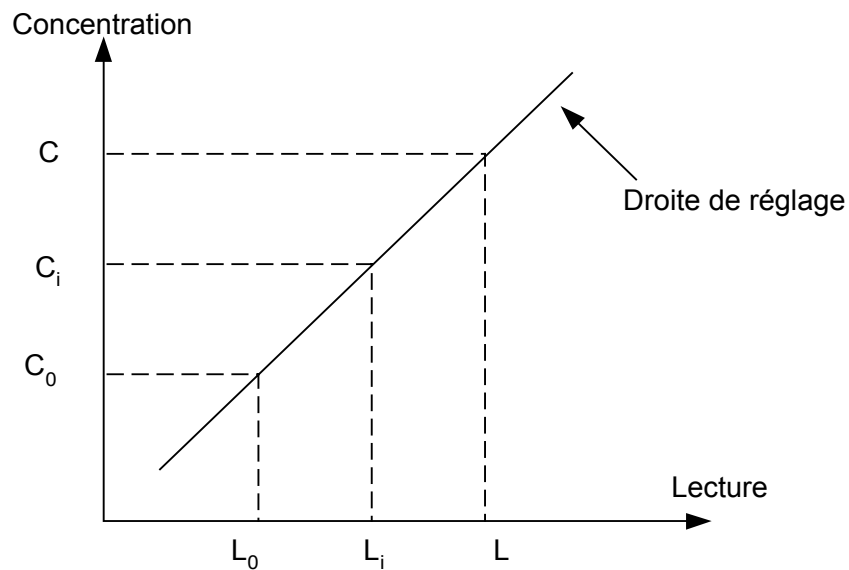


Figure 15 : Réglage d'un appareil de mesure

L'équation de la droite de réglage est :

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

Où :

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

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

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

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

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

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

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

Soit :

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

Avec :

→ u_L^2 la variance liée à l'incertitude sur les lectures L et L_0

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

→ u_c^2 la variance liée à l'incertitude sur les concentrations C et C_0

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

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

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

a) Expression de u_L^2

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

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

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

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

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

Où :

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

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

b) Expression de u_c^2

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

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

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

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

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

Où :

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

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

c) Expression de u_d^2

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

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

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

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

Où :

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

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

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

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

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

6. ECART DE LINEARITE : DETERMINATION DE L'INCERTITUDE-TYPE RESIDUELLE DE LA DROITE D'ETALONNAGE

6.1. RESULTATS

C_2	C_1
?	?
?	?
?	?
?	?

6.2. EXPLOITATION DES RESULTATS

A partir de l'ensemble des résultats, on remplit le tableau suivant.

C_2	C_1	$C_2 - \bar{C}_2$	$(C_2 - \bar{C}_2)^2$	$C_1 - \bar{C}_1$	$(C_1 - \bar{C}_1)^2$	$(C_2 - \bar{C}_2) \times (C_1 - \bar{C}_1)$
?	?					
?	?					
?	?					
?	?					

\bar{C}_2	\bar{C}_1		$\sum (C_2 - \bar{C}_2)^2$		$\sum (C_1 - \bar{C}_1)^2$	$\sum (C_2 - \bar{C}_2) \times (C_1 - \bar{C}_1)$

Pente b (1)	
u^2 (2)	
Ordonnée à l'origine a (3)	

Tableau 28 : Méthode pour déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage $C_1 = f(C_2)$

$$(1) b = \frac{\sum (C_2 - \bar{C}_2)(C_1 - \bar{C}_1)}{\sum (C_2 - \bar{C}_2)^2}$$

$$(2) u^2 = (\sum (C_1 - \bar{C}_1)^2 - b^2 \sum (C_2 - \bar{C}_2)^2) / N - 2 \quad \text{avec } N = 4$$

$$(3) a = \bar{C}_1 - b \times \bar{C}_2$$

Par conséquent, l'équation de la droite d'étalonnage est la suivante :

$$C_1 = a + b \times C_2$$

L'incertitude-type due à l'écart de linéarité sera égale à la racine carrée de u^2 .

CHAPITRE VI

ESTIMATION DES INCERTITUDES DUES A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE

1ère PARTIE : ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES POUR SO₂, NO/NO_x ET CO

Remarque d'introduction :

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

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

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

1. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LES CONCENTRATIONS EN SO₂, EN NO/NO_x ET EN CO DES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 2 (DOCUMENT A L'USAGE DES NIVEAUX 2)

1.1. INTRODUCTION

Le présent document est destiné à servir de guide aux niveaux 2 (Laboratoires d'étalonnage) pour estimer l'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x, en SO₂ et en CO des étalons de référence, déterminées lors des raccordements s'effectuant tous les 3 mois.

Il a été élaboré par le LNE et les niveaux 2 (AIRPARIF, AIR PL, ASPA, EMD et ORAMIP).

1.2. OBJET DES ESSAIS

Les essais ont pour objet la détermination des concentrations en CO, SO₂ ou NO/NO_x des étalons de référence du niveau 2 au point zéro et au point échelle. Ces concentrations exprimées en 10⁻⁹ mol/mol pour SO₂ ou NO/NO_x et en 10⁻⁶ mol/mol pour CO sont des moyennes de 2 déterminations.

1.3. DESCRIPTION DE L'ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2

L'étalon de référence du niveau 2 au point échelle est :

- Soit un générateur basé sur le principe de la perméation pour le polluant SO₂ ;
- Soit une bouteille haute concentration diluée pour les polluants NO/NO_x et SO₂.
- Soit une bouteille basse concentration pour le polluant CO.

L'étalon de référence du niveau 2 au point zéro est :

- Soit un générateur d'air zéro ;
- Soit une bouteille d'air zéro.

1.4. MOYENS MIS EN OEUVRE

Ces opérations comprennent toujours l'ensemble suivant :

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

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

1.4.1. Le milieu

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

1.4.2. Les étalons utilisés

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

1.4.3. Les analyseurs utilisés

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

1.5. METHODE UTILISEE

On applique la procédure générale développée dans le chapitre III.

La méthode identique pour CO, SO₂ et NO/NO_x est divisée en plusieurs étapes.

NB : 1) Dans un souci de clarté, une application numérique (A.N.) portant sur le polluant SO₂ a été associée à la procédure.

2) Pour pouvoir lire des valeurs négatives, on utilisera un offset de $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour SO₂ et NO/NO_x et un offset de $1 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides). Cependant, dans le texte, on appellera lecture, la lecture réelle de l'analyseur moins l'offset pour ne pas alourdir le texte.

1.5.1. Au Niveau 1 (LNE)

1.5.1.1. Détermination de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle

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

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

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

1.5.1.2. Détermination de la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point zéro

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

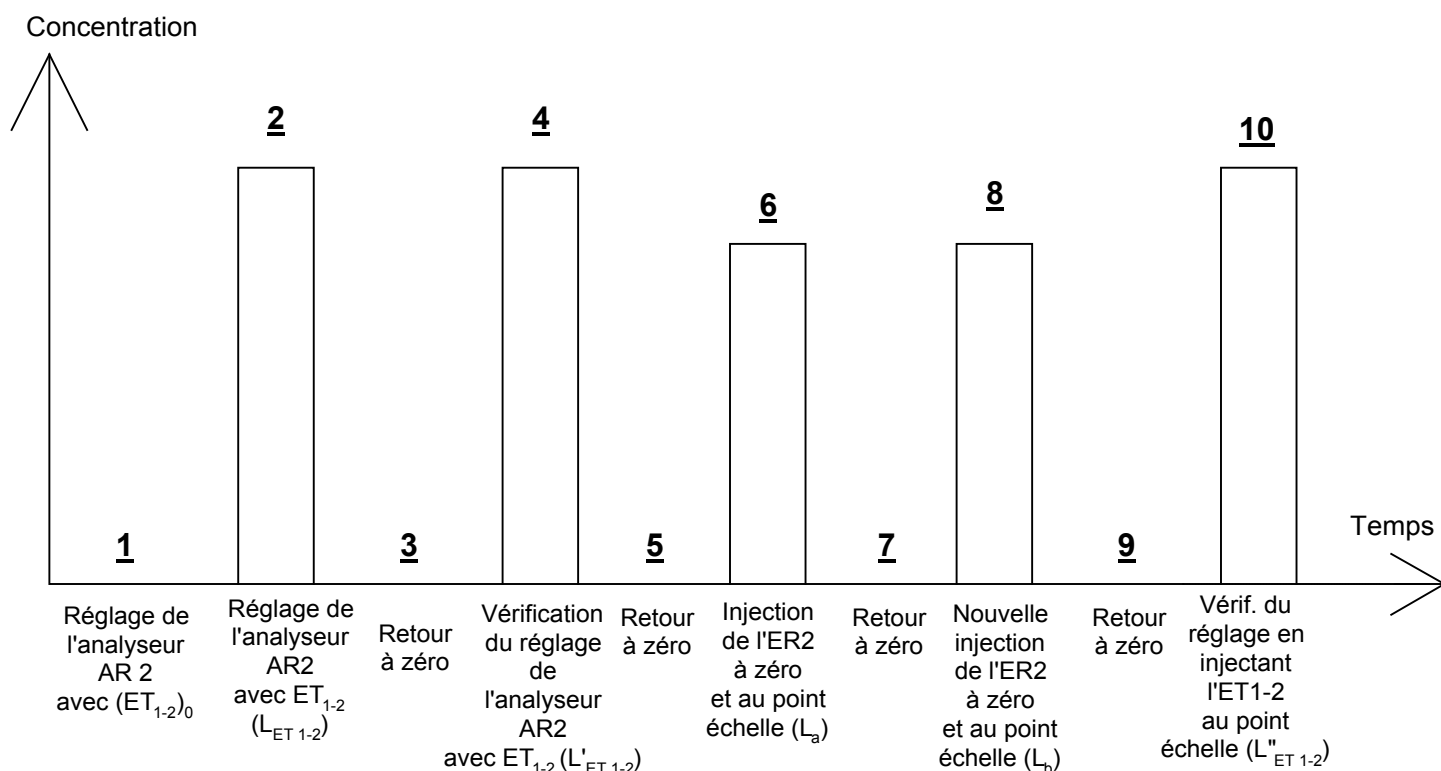
Dans la suite du document, on considérera que la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point zéro est nulle (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) et que son incertitude élargie est de $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

A.N. : $(C_{ET\ 1-2})_0 = (0,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-9}$ mol/mol

1.5.2. Au Niveau 2 (Laboratoire d'étalonnage)

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

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



1.5.2.1. Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec les étalons de transfert 1-2

L'étalon de transfert 1-2 au point zéro de concentration $(C_{ET\ 1-2})_0$ est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $(L_{ET\ 1-2})_0$ lue sur l'afficheur est relevée.

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

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

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

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

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

1.5.2.2. Etape 3 : Retour à zéro

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

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

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

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

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

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

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

Concernant l'incertitude-type de répétabilité :

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

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

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

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

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

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

1.5.2.4. Etape 5 : Retour à zéro

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

1.5.2.5. Etapes 6, 7 et 8 : Détermination des concentrations de l'étalon de référence du niveau 2 au point zéro et au point échelle

a) Point échelle :

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

On revient ensuite à zéro en injectant l'étalon de référence du niveau 2 réglé à zéro.

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

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

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

Où :

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

Concernant l'incertitude-type de répétabilité :

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

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

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

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

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

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

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

b) Point zéro :

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

- Si la concentration en SO_2 ou NO/NO_x est comprise entre -2 et $+2.10^{-9}$ mol/mol ou la concentration en CO est comprise entre $-0,2$ et $+0,2.10^{-6}$ mol/mol, on considérera que la concentration est nulle.
- Si elle est en dehors des limites fixées ci-dessus, il faudra rechercher les causes de l'anomalie.

1.5.2.6. Etape 9 : Retour à zéro

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

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

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

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

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

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

u_{r1} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle] (cf. paragraphe 1.5.2.3.).

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

$u_{r1} = 0,95.10^{-9}$ mol/mol (cf. application numérique du paragraphe 1.5.2.3.)

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

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

1.6. ANALYSE DES CAUSES D'ERREURS

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

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

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

1.6.1. Erreur due aux moyens

1.6.1.1. Etalon de transfert 1-2 au point échelle

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

1.6.1.2. Etalon de transfert 1-2 au point zéro

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

1.6.1.3. Analyseur de référence du niveau 2

➤ Répétabilité.

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

1.6.2. Erreur due à la méthode

La méthode est basée sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec les étalons de transfert 1-2. Les incertitudes dues à ce réglage seront prises en compte dans le calcul d'incertitude.

1.6.3. Erreur due au milieu

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

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

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

1.6.4. Erreur due à la main d'œuvre

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

1.6.5. Erreur due à la matière

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

1.7. MODELISATION DU PROCESSUS DE MESURE

Le modèle complet s'écrit donc :

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

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

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

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

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

1.8. ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES SUR LES CONCENTRATIONS DES ETALONS DE REFERENCE DU NIVEAU 2 AU POINT ECHELLE ET AU POINT ZERO

1.8.1. Détermination des incertitudes-types de répétabilité

1.8.1.1. Objectif

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

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

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

1.8.1.2. Mode opératoire

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

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

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

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

Puis, on injecte l'étalon du point zéro à la place de l'étalon du point échelle et on attend le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x et SO₂ et de $\pm 0,3.10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

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

1.8.1.3. Calcul des incertitudes-types de répétabilité

Cf . Chapitre V "Moyens mathématiques et statistiques"

1.8.1.4. Comparaison des incertitudes-types de répétabilité avec l'incertitude-type due à l'échelon

Cf . Chapitre V "Moyens mathématiques et statistiques"

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

1.8.2.1. Variance due au réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

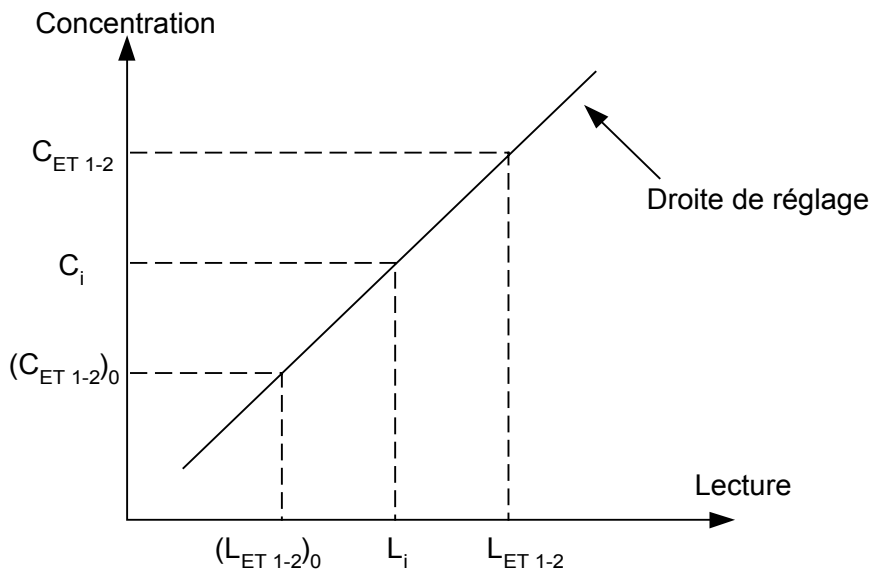


Figure 16 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

L'équation de la droite de réglage est :

$$C_i = (C_{ET\ 1-2})_0 + \left(\frac{C_{ET\ 1-2} - (C_{ET\ 1-2})_0}{L_{ET\ 1-2} - (L_{ET\ 1-2})_0} \right) \times (L_i - (L_{ET\ 1-2})_0)$$

Où :

- $C_{ET\ 1-2}$ est la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- $(C_{ET\ 1-2})_0$ est la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point zéro.
- $L_{ET\ 1-2}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- $(L_{ET\ 1-2})_0$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point zéro.
- L_i est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2.
- C_i est la concentration de l'étalon de référence du niveau 2.

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

$$u^2(C_i) = f((C_{ET\ 1-2})_0, C_{ET\ 1-2}, (L_{ET\ 1-2})_0, L_{ET\ 1-2}, L_i)$$

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

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

Appliquée au cas de la concentration de l'étalon de référence du niveau 2, la loi de propagation des variances prend la forme suivante (les termes qui mettent en jeu les covariances sont négligeables) :

$$\begin{aligned} u_{\text{Réglage}}^2(C_i) &= \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_{ET\ 1-2}} \right)^2 \times u^2(L_{ET\ 1-2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (L_{ET\ 1-2})_0} \right)^2 \times u^2((L_{ET\ 1-2})_0) \\ &+ \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_{ET\ 1-2}} \right)^2 \times u^2(C_{ET\ 1-2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (C_{ET\ 1-2})_0} \right)^2 \times u^2((C_{ET\ 1-2})_0) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) \end{aligned}$$

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

Avec :

→ u_L^2 la variance liée à l'incertitude sur les lectures $L_{ET\ 1-2}$ et $(L_{ET\ 1-2})_0$

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_{ET\ 1-2}} \right)^2 \times u^2(L_{ET\ 1-2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (L_{ET\ 1-2})_0} \right)^2 \times u^2((L_{ET\ 1-2})_0)$$

→ u_c^2 la variance liée à l'incertitude sur les concentrations $C_{ET\ 1-2}$ et $(C_{ET\ 1-2})_0$

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_{ET\ 1-2}} \right)^2 \times u^2(C_{ET\ 1-2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (C_{ET\ 1-2})_0} \right)^2 \times u^2((C_{ET\ 1-2})_0)$$

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

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

a) Expression de u_L^2

u_L^2 est la variance liée à l'incertitude sur les lectures $L_{ET\ 1-2}$ et $(L_{ET\ 1-2})_0$ des étalons de transfert 1-2 respectivement au point échelle et au point zéro.

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_{ET\ 1-2}} \right)^2 \times u^2(L_{ET\ 1-2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (L_{ET\ 1-2})_0} \right)^2 \times u^2(L_{ET\ 1-2})_0$$

Soit, $u_L^2 = \frac{(C_{ET\ 1-2} - (C_{ET\ 1-2})_0)^2}{(L_{ET\ 1-2} - (L_{ET\ 1-2})_0)^4} \times [(L_{ET\ 1-2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ET\ 1-2})_0 + (L_i - (L_{ET\ 1-2})_0)^2 \times u_r^2(L_{ET\ 1-2})]$

Comme $(C_{ET\ 1-2})_0 = (L_{ET\ 1-2})_0 = 0$ et $C_{ET\ 1-2} = L_{ET\ 1-2}$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_L^2 = \frac{1}{(L_{ET\ 1-2}^2)} \times [(L_{ET\ 1-2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ET\ 1-2})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ET\ 1-2})]$$

Où :

- $u_r^2(L_{ET\ 1-2})$ est la variance de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point échelle.
- $u_r^2(L_{ET\ 1-2})_0$ est la variance de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point zéro.
- $L_{ET\ 1-2}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- L_i est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2.

b) Expression de u_c^2

u_c^2 est la variance liée à l'incertitude sur les concentrations $C_{ET\ 1-2}$ et $(C_{ET\ 1-2})_0$ des étalons de transfert 1-2 respectivement au point échelle et au point zéro.

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_{ET\ 1-2}} \right)^2 \times u^2(C_{ET\ 1-2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (C_{ET\ 1-2})_0} \right)^2 \times u^2(C_{ET\ 1-2})_0$$

Soit, $u_c^2 = \frac{1}{(L_{ET\ 1-2} - (L_{ET\ 1-2})_0)^2} \times [(L_i - (L_{ET\ 1-2})_0)^2 \times u^2(C_{ET\ 1-2}) + (L_{ET\ 1-2} - L_i)^2 \times u^2(C_{ET\ 1-2})_0]$

Comme $(C_{ET\ 1-2})_0 = (L_{ET\ 1-2})_0 = 0$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_c^2 = \frac{1}{(L_{ET\ 1-2}^2)} \times [(L_i^2) \times u^2(C_{ET\ 1-2}) + (L_{ET\ 1-2} - L_i)^2 \times u^2(C_{ET\ 1-2})_0]$$

Où :

- $u^2(C_{ET\ 1-2})$ est la variance sur la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- $u^2(C_{ET\ 1-2})_0$ est la variance sur la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point zéro.
- $L_{ET\ 1-2}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- L_i est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2.

c) Expression de u_d^2

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

$$u_d^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) = \left(\frac{C_{ET\ 1-2} - (C_{ET\ 1-2})_0}{L_{ET\ 1-2} - (L_{ET\ 1-2})_0} \right)^2 \times u_r^2(L_i)$$

Comme $(C_{ET\ 1-2})_0 = (L_{ET\ 1-2})_0 = 0$ et $C_{ET\ 1-2} = L_{ET\ 1-2}$, l'équation ci-dessus devient :

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

Où :

➤ $u_r^2(L_i)$ est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle ou au point zéro].

Cependant, 2 concentrations C_a et C_b sont déterminées pour chaque étalon de référence du niveau 2.

Par conséquent, pour tenir compte de cette double détermination, il convient de diviser u_d^2 par le nombre de déterminations effectuées, soit dans le cas présent, par 2, d'où :

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

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

1.8.2.2. Equation globale de l'estimation de l'incertitude élargie sur la concentration obtenue pour chaque étalon de référence du niveau 2

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

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

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

1.8.3. Application numérique au point échelle

On applique la formule du § 1.8.2.2. à l'application numérique du § 1.5.

$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = \frac{1}{(L_{ET1-2}^2)} \times [(L_{ET1-2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ET1-2})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ET1-2})] \\ + \frac{1}{(L_{ET1-2}^2)} \times [(L_i^2) \times u^2(C_{ET1-2}) + (L_{ET1-2} - L_i)^2 \times u^2(C_{ET1-2})_0] + \frac{1}{2} \times u_r^2(L_i)$$

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

$$L_{ET1-2} = 194.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_r^2(L_{ET1-2}) = 0,84.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_{ET1-2})_0 = (1/2)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_{ET1-2}) = (1,7/2)^2 = 0,73.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_{ET1-2})_0 = (1/2)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_i) = 2,02.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On applique ensuite la formule ci-dessus :

- Si $L_i = L_a = 188.10^{-9}$ mol/mol, on trouve $u^2(\bar{C}_{ER2}) = 2,49.10^{-18}$ mol²/mol², soit $U(\bar{C}_{ER2}) = 3,2.10^{-9}$ mol/mol

- Si $L_i = L_b = 190.10^{-9}$ mol/mol, on trouve $u^2(\bar{C}_{ER2}) = 2,52.10^{-18}$ mol²/mol², soit $U(\bar{C}_{ER2}) = 3,2.10^{-9}$ mol/mol

Par conséquent, $\bar{C}_{ER2} = (189,0 \pm 3,2) . 10^{-9}$ mol/mol

1.8.4. Application numérique au point zéro

On applique la formule du § 1.8.2.2. à l'application numérique du § 1.5.

$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = \frac{1}{(L_{ET1-2}^2)} \times [(L_{ET1-2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ET1-2})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ET1-2})] \\ + \frac{1}{(L_{ET1-2}^2)} \times [(L_i^2) \times u^2(C_{ET1-2}) + (L_{ET1-2} - L_i)^2 \times u^2(C_{ET1-2})_0] + \frac{1}{2} \times u_r^2(L_i)$$

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

$$L_{ET1-2} = 194.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_r^2(L_{ET1-2}) = 0,84.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_{ET1-2})_0 = (1/2)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_{ET1-2}) = (1,7/2)^2 = 0,73.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(C_{ET1-2})_0 = (1/2)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

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

On applique ensuite la formule ci-dessus :

Pour $L_i = L_a = L_b = 0.10^{-9}$ mol/mol, on trouve $u^2(\overline{C}_{ER2})_0 = 0,64.10^{-18}$ mol²/mol², soit $U(\overline{C}_{ER2})_0 = 1,6.10^{-9}$ mol/mol

Par conséquent, $(\overline{C}_{ER2})_0 = (0,0 \pm 1,6) .10^{-9}$ mol/mol

2. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LES CONCENTRATIONS EN SO₂, EN NO/NO_x ET EN CO DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 (DOCUMENT A L'USAGE DES NIVEAUX 2)

2.1. INTRODUCTION

Le présent document est destiné à servir de guide aux niveaux 2 (Laboratoires d'étalonnage) pour estimer l'incertitude élargie sur les concentrations en CO, en NO/NO_x ou en SO₂ des étalons de transfert 2-3, déterminées lors des raccordements s'effectuant tous les 3 mois.

Il a été élaboré par le LNE et les niveaux 2 (AIRPARIF, AIR PL, ASPA, EMD et ORAMIP).

2.2. OBJET DES ESSAIS

Les essais ont pour objet la détermination des concentrations en SO₂, en CO ou en NO/NO_x des étalons de transfert 2-3 au point zéro et au point échelle. Ces concentrations exprimées en 10⁻⁹ mol/mol pour SO₂ ou NO/NO_x et en 10⁻⁶ mol/mol pour CO sont des moyennes de 2 déterminations.

2.3. DESCRIPTION DE L'ETALON DE TRANSFERT 2-3

L'étalon de transfert 2-3 au point échelle est :

- Soit un générateur basé sur le principe de la perméation pour le polluant SO₂ ;
- Soit une bouteille basse concentration pour les polluants NO/NO_x et SO₂ ;
- Soit une bouteille haute concentration diluée pour les polluants NO/NO_x ;
- Soit une bouteille basse concentration pour le polluant CO.

L'étalon de transfert 2-3 au point zéro est :

- Soit un générateur d'air zéro ;
- Soit une bouteille d'air zéro.

2.4. MOYENS MIS EN OEUVRE

Ces opérations comprennent toujours l'ensemble suivant :

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

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

2.4.1. Le milieu

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

2.4.2. Les étalons utilisés

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

2.4.3. Les analyseurs utilisés

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

2.5. METHODE UTILISEE

On applique la procédure générale développée dans le chapitre III.

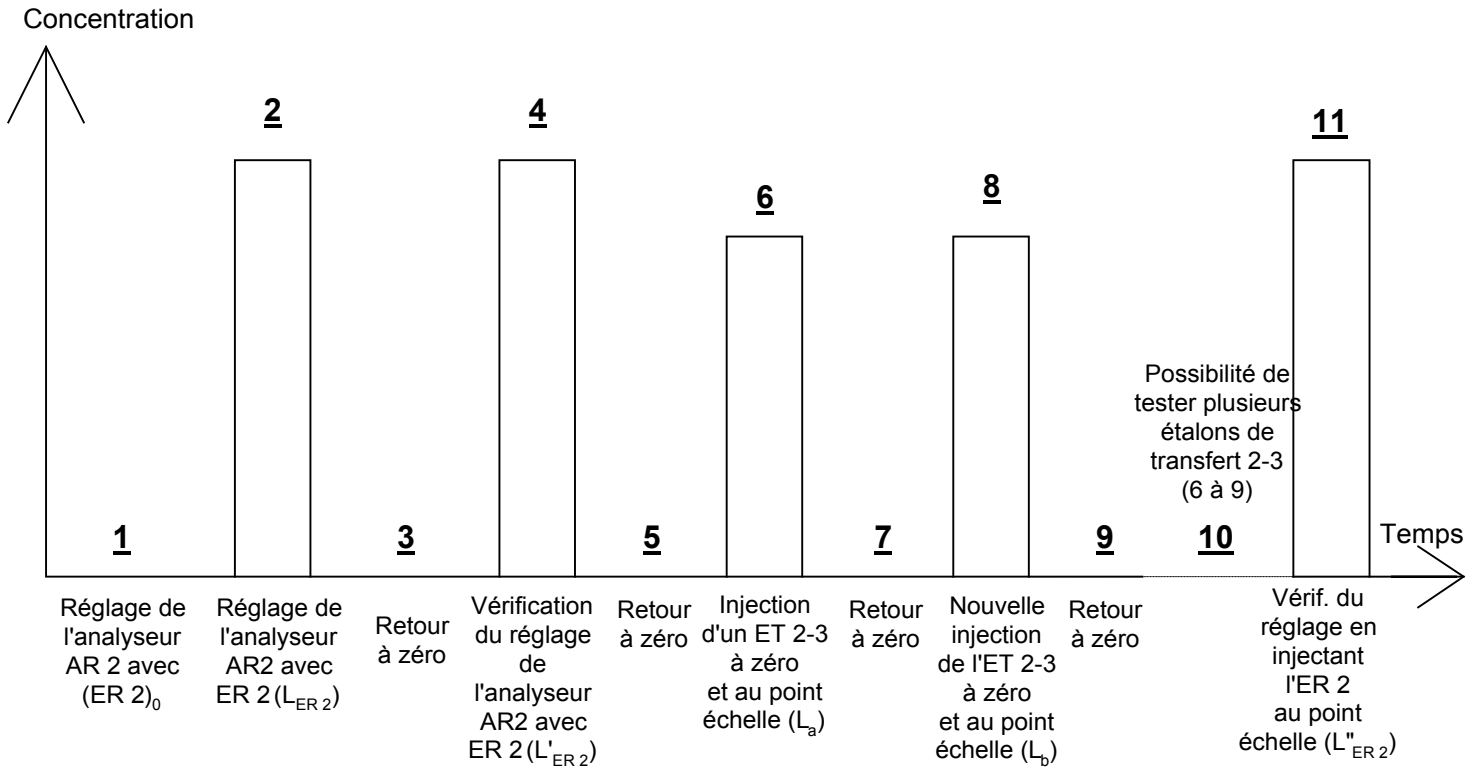
La méthode identique pour CO, SO₂ et NO/NO_x est divisée en plusieurs étapes et est appliquée par le niveau 2.

NB : 1) Dans un souci de clarté, une application numérique (A.N.) portant sur le polluant SO₂ a été associée à la procédure.

2) Pour pouvoir lire des valeurs négatives, on utilisera un offset de $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour SO₂ et NO/NO_x et un offset de $1 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides). Cependant, dans le texte, on appellera lecture, la lecture réelle de l'analyseur moins l'offset pour ne pas alourdir le texte.

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

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



2.5.1. Étapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 avec les étalons de référence du niveau 2

L'étalon de référence du niveau 2 au point zéro de concentration $(\bar{C}_{ER\ 2})_0$ est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $(L_{ER\ 2})_0$ lue sur l'afficheur est relevée.

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

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

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

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

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

2.5.2. Étape 3 : Retour à zéro

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

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

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

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

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

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

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

Concernant l'incertitude-type de répétabilité :

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

A.N.: Soit $L_{ER\ 2} = 189.10^{-9}$ mol/mol, $L'_{ER\ 2} = 191.10^{-9}$ mol/mol, $u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol

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

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

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

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

2.5.4. Etape 5 : Retour à zéro

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

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

a) Point échelle :

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

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

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

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

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

Où :

- $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ est la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- u_{r3} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle ou au point zéro].

Concernant l'incertitude-type de répétabilité :

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

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

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

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

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

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

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

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

c) Point zéro :

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

- Si la concentration en SO_2 ou NO/NO_x est comprise entre -2 et $+2.10^{-9}$ mol/mol ou la concentration en CO est comprise entre $-0,2$ et $+0,2.10^{-6}$ mol/mol, on considérera que la concentration est nulle.
- Si elle est en dehors des limites fixées ci-dessus, il faudra rechercher les causes de l'anomalie.

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

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

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

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

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

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

u_{r2} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle]. (cf. paragraphe 2.5.3.).

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

$u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol (cf. application numérique du paragraphe 2.5.3.)

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

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

2.6. ANALYSE DES CAUSES D'ERREURS

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

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

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

2.6.1. Erreur due aux moyens

2.6.1.1. Etalon de référence du niveau 2 au point échelle

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

2.6.1.2. Etalon de référence du niveau 2 au point zéro

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

2.6.1.3. Analyseur de référence du niveau 2

- Répétabilité.

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

2.6.2. Erreur due à la méthode

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

2.6.3. Erreur due au milieu

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

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

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

2.6.4. Erreur due à la main d'œuvre

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

2.6.5. Erreur due à la matière

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

2.7. MODELISATION DU PROCESSUS DE MESURE

Le modèle complet s'écrit donc :

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

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

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

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

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

2.8. ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES SUR LES CONCENTRATIONS DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE ET AU POINT ZERO

2.8.1. Détermination des incertitudes-types de répétabilité

2.8.1.1. Objectif

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

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

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

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

2.8.1.2. Mode opératoire

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

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

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

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

Puis, on injecte l'étalon du point zéro à la place de l'étalon du point échelle et on attend le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x et SO₂ et de $\pm 0,3.10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

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

2.8.1.3. Calcul des incertitudes-types de répétabilité

Cf . Chapitre V "Moyens mathématiques et statistiques"

2.8.1.4. Comparaison des incertitudes-types de répétabilité avec l'incertitude-type due à l'échelon

Cf . Chapitre V "Moyens mathématiques et statistiques"

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

2.8.2.1. Variance due au réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

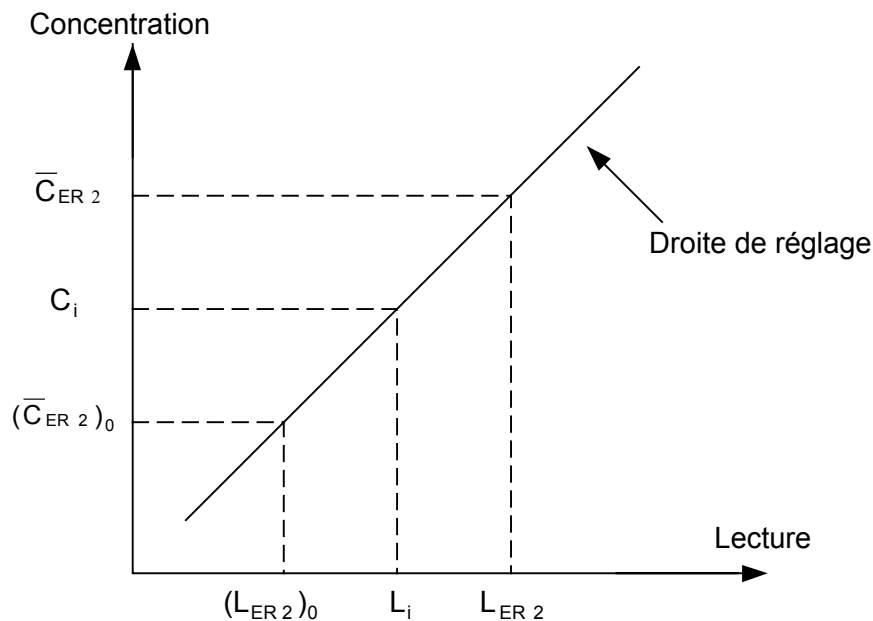


Figure 17 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

L'équation de la droite de réglage est :

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

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

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

$$u^2(C_i) = f((\bar{C}_{ER2})_0, \bar{C}_{ER2}, (L_{ER2})_0, L_{ER2}, L_i)$$

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

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

Appliquée au cas de la concentration de l'étalon de transfert 2-3, la loi de propagation des variances prend la forme suivante (les termes qui mettent en jeu les covariances sont négligeables) :

$$\begin{aligned} u_{\text{Réglage}}^2(C_i) &= \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_{ER2}} \right)^2 \times u^2(L_{ER2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (L_{ER2})_0} \right)^2 \times u^2((L_{ER2})_0) \\ &+ \left(\frac{\partial C_i}{\partial \bar{C}_{ER2}} \right)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (\bar{C}_{ER2})_0} \right)^2 \times u^2((\bar{C}_{ER2})_0) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) \end{aligned}$$

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

Avec :

→ u_L^2 la variance liée à l'incertitude sur les lectures $(L_{ER2})_0$ et L_{ER2}

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_{ER2}} \right)^2 \times u^2(L_{ER2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (L_{ER2})_0} \right)^2 \times u^2((L_{ER2})_0)$$

→ u_c^2 la variance liée à l'incertitude sur les concentrations $(\bar{C}_{ER2})_0$ et \bar{C}_{ER2}

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial \bar{C}_{ER2}} \right)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (\bar{C}_{ER2})_0} \right)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2})_0$$

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

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

a) Expression de u_L^2

u_L^2 est la variance liée à l'incertitude sur les lectures $(L_{ER2})_0$ et L_{ER2} des étalons de référence du niveau 2 respectivement au point zéro et au point échelle.

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_{ER2}} \right)^2 \times u^2(L_{ER2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (L_{ER2})_0} \right)^2 \times u^2(L_{ER2})_0$$

$$\text{Soit, } u_L^2 = \frac{(C_{ER2} - (C_{ER2})_0)^2}{(L_{ER2} - (L_{ER2})_0)^4} \times \left[(L_{ER2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ER2})_0 + (L_i - (L_{ER2})_0)^2 \times u_r^2(L_{ER2}) \right]$$

Comme $(\bar{C}_{ER2})_0 = (L_{ER2})_0 = 0$ et $\bar{C}_{ER2} = L_{ER2}$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_L^2 = \frac{1}{(L_{ER2}^2)} \times \left[(L_{ER2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ER2})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ER2}) \right]$$

Où :

- $u_r^2(L_{ER2})$ est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2] au point échelle.
- $u_r^2(L_{ER2})_0$ est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2] au point zéro.
- L_{ER2} est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- L_i est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 2-3.

b) Expression de u_c^2

u_c^2 est la variance liée à l'incertitude sur les concentrations $(\bar{C}_{ER2})_0$ et \bar{C}_{ER2} des étalons de référence du niveau 2 respectivement au point zéro et au point échelle.

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial \bar{C}_{ER2}} \right)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (\bar{C}_{ER2})_0} \right)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2})_0$$

$$\text{Soit, } u_c^2 = \frac{1}{(L_{ER2} - (L_{ER2})_0)^2} \times \left[(L_i - (L_{ER2})_0)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2}) + (L_{ER2} - L_i)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2})_0 \right]$$

Comme $(\bar{C}_{ER2})_0 = (L_{ER2})_0 = 0$, l'équation ci-dessus devient :

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

Où :

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

c) Expression de u_d^2

u_d^2 est la variance liée à la répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle ou au point zéro].

$$u_d^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) = \left(\frac{\bar{C}_{ER2} - (\bar{C}_{ER2})_0}{L_{ER2} - (L_{ER2})_0} \right)^2 \times u_r^2(L_i)$$

Comme $(\bar{C}_{ER2})_0 = (L_{ER2})_0 = 0$ et $\bar{C}_{ER2} = L_{ER2}$, l'équation ci-dessus devient :

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

Où :

- $u_r^2(L_i)$ est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle ou au point zéro].

Cependant, 2 concentrations C_a et C_b sont déterminées pour chaque étalon de transfert 2-3.

Par conséquent, pour tenir compte de cette double détermination, il convient de diviser u_d^2 par le nombre de déterminations effectuées, soit dans le cas présent, par 2, d'où :

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

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

2.8.2.2. Equation globale de l'estimation de l'incertitude élargie sur la concentration obtenue pour chaque étalon de transfert 2-3

$$u^2(\bar{C}_{ET2-3}) = \frac{1}{(L_{ER2}^2)} \times \left[(L_{ER2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ER2})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ER2}) \right] \\ + \frac{1}{(L_{ER2}^2)} \times \left[(L_i^2) \times u^2(\bar{C}_{ER2}) + (L_{ER2} - L_i)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2})_0 \right] + \frac{1}{2} \times u_r^2(L_i)$$

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

$$U(\bar{C}_{ET2-3}) = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{E2-3})}$$

2.8.3. Application numérique au point échelle

On applique la formule du § 2.8.2.2. à l'application numérique du § 2.5.

$$u^2(\bar{C}_{ET2-3}) = \frac{1}{(L_{ER2}^2)} \times \left[(L_{ER2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ER2})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ER2}) \right] \\ + \frac{1}{(L_{ER2}^2)} \times \left[(L_i^2) \times u^2(\bar{C}_{ER2}) + (L_{ER2} - L_i)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2})_0 \right] + \frac{1}{2} \times u_r^2(L_i)$$

On pose : $C_a = L_a = 181.10^{-9}$ mol/mol ; $C_b = L_b = 179.10^{-9}$ mol/mol

$$L_{ER2} = 189.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_r^2(L_{ER2}) = 2,02.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_{ER2})_0 = 0,27.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = 2,52.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\bar{C}_{ER2})_0 = 0,64.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_i) = 0,99.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On applique ensuite la formule ci-dessus :

- Si $L_i = L_a = 181.10^{-9}$ mol/mol, on trouve $u^2(\bar{C}_{ET2-3}) = 4,67.10^{-18}$ mol²/mol², soit $U(\bar{C}_{ET2-3}) = 4,4.10^{-9}$ mol/mol

- Si $L_i = L_b = 179.10^{-9}$ mol/mol, on trouve $u^2(\bar{C}_{ET2-3}) = 4,57.10^{-18}$ mol²/mol², soit $U(\bar{C}_{ET2-3}) = 4,3.10^{-9}$ mol/mol

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

2.8.4. Application numérique au point zéro

On applique la formule du § 2.8.2.2. à l'application numérique du § 2.5.

$$u^2(\bar{C}_{ET2-3}) = \frac{1}{(L_{ER2})^2} \times \left[(L_{ER2} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ER2})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ER2}) \right] \\ + \frac{1}{(L_{ER2})^2} \times \left[(L_i^2) \times u^2(\bar{C}_{ER2}) + (L_{ER2} - L_i)^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2})_0 \right] + \frac{1}{2} \times u_r^2(L_i)$$

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

$$L_{ER2} = 189.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$u_r^2(L_{ER2}) = 2,02.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_{ER2})_0 = 0,27.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = 2,52.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\bar{C}_{ER2})_0 = 0,64.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_i) = 0,24.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On applique ensuite la formule ci-dessus :

Pour $L_i = L_a = L_b = 0.10^{-9}$ mol/mol, on trouve $u^2(\bar{C}_{ET2-3})_0 = 1,03.10^{-18}$ mol²/mol², soit $U(\bar{C}_{ET2-3})_0 = 2,1.10^{-9}$ mol/mol

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

3. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR LES CONCENTRATIONS EN SO₂, EN NO/NO_x ET EN CO (DOCUMENT A L'USAGE DES NIVEAUX 3)

3.1. INTRODUCTION

Le présent document est destiné à servir de guide aux niveaux 3 (stations de mesure) pour estimer l'incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage sur les concentrations en SO₂, en NO/NO_x et en CO mesurées.

Il a été élaboré par le LNE et les niveaux 2 (AIRPARIF, AIR PL, ASPA, EMD et ORAMIP).

3.2. OBJET DES ESSAIS

Les essais ont pour objet la détermination des concentrations en CO, en SO₂ et en NO/NO_x mesurées par l'analyseur de station.

Ces concentrations sont des concentrations en 10⁻⁹ mol/mol pour SO₂ ou NO/NO_x et en 10⁻⁶ mol/mol pour CO.

3.3. DESCRIPTION DE L'ANALYSEUR DE STATION

L'instrument retenu dans le présent exemple pour effectuer les mesures de concentration en station est :

- Soit un analyseur basé sur le principe de la fluorescence UV pour le polluant SO₂;
- Soit un analyseur basé sur le principe de l'absorption infra-rouge pour le polluant CO;
- Soit un analyseur basé sur le principe de la chimiluminescence pour les polluants NO/NO_x.

3.4. MOYENS MIS EN OEUVRE

Ces opérations comprennent toujours l'ensemble suivant :

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

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

3.4.1. Le milieu

Les milieux dans lesquels sont réalisés les essais sont dans la mesure du possible des locaux climatisés.

3.4.2. Les étalons utilisés

- Etalons de transfert 2-3 au point zéro (ET 2-3)₀ et au point échelle (ET 2-3),
- Etalon de contrôle au point zéro et au point échelle.

3.4.3. Les analyseurs utilisés

- Analyseurs de station (AS 3).

3.5. METHODE UTILISEE

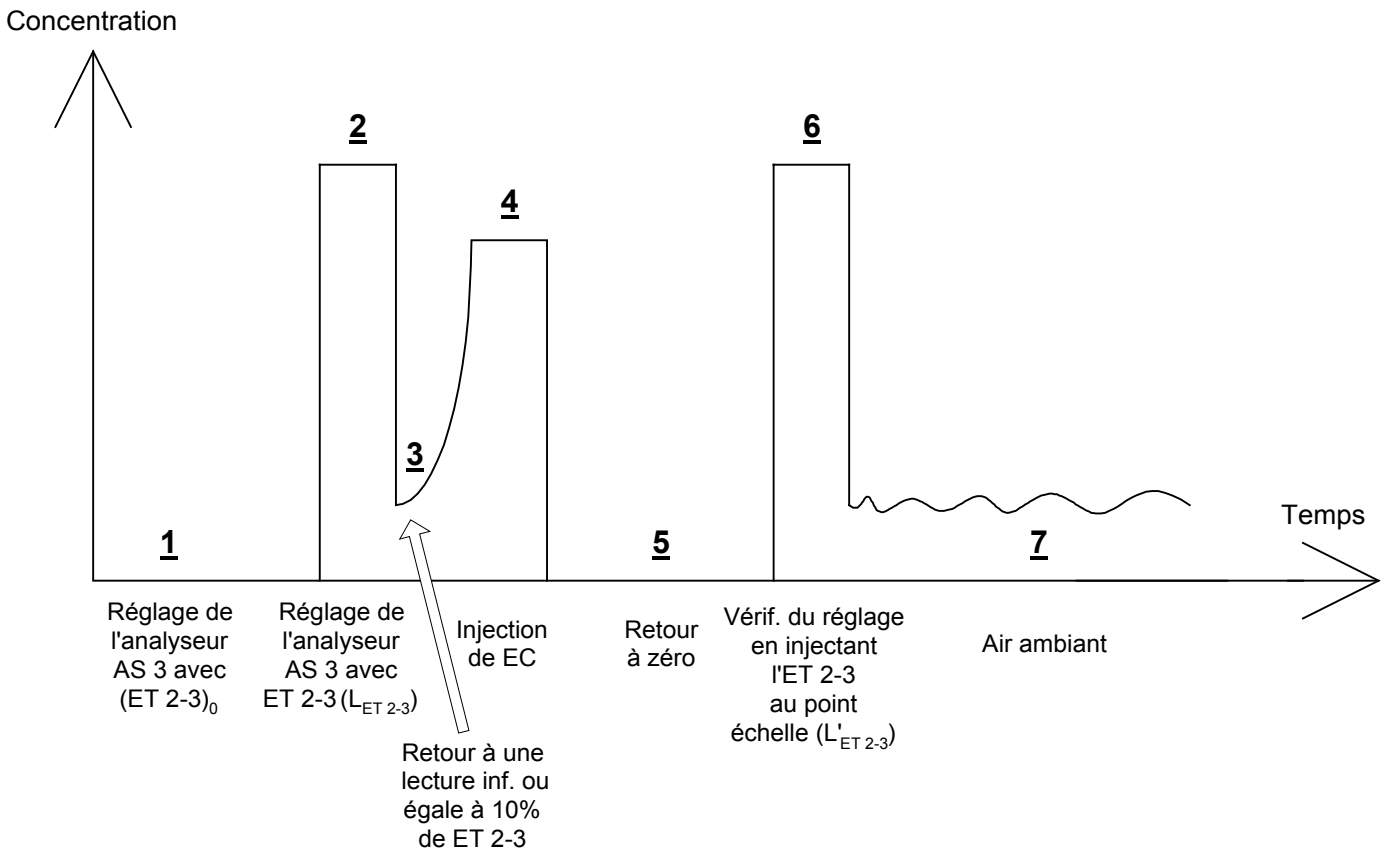
On applique la procédure générale développée dans le chapitre III.

La méthode identique pour CO, SO₂ et NO/NO_x est divisée en plusieurs étapes et est appliquée par le niveau 3 : elle implique un réglage systématique de l'analyseur de station avec des étalons de transfert 2-3 à chaque raccordement.

NB : 1) Dans un souci de clarté, une application numérique (A.N.) portant sur le polluant SO₂ a été associée à la procédure.

2) Pour pouvoir lire des valeurs négatives, on utilisera un offset de $10 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour SO₂ et NO/NO_x et un offset de $1 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides). Cependant, dans le texte, on appellera lecture, la lecture réelle de l'analyseur moins l'offset pour ne pas alourdir le texte.

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



Les étapes 1 à 4 sont obligatoires.

Les étapes 5 et 6 sont facultatives et sont laissées à l'appréciation des niveaux 3 qui s'appuieront sur leur expérience antérieure pour déterminer s'ils doivent (ou non) effectuer ces étapes.

3.5.1. **Étapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de station du niveau 3 avec les étalons de transfert 2-3**

L'étalon de transfert 2-3 au point zéro de concentration $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$ est injecté dans l'analyseur de station du niveau 3. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $(L_{ET\ 2-3})_0$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de station du niveau 3 est réglé de façon à ce que la lecture $(L_{ET\ 2-3})_0$ soit égale à la concentration $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$.

A.N. : $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0 = (L_{ET\ 2-3})_0 = 0.10^{-9}$ mol/mol

L'étalon de transfert 2-3 au point échelle de concentration $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ est injecté dans l'analyseur de station du niveau 3. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur $L_{ET\ 2-3}$ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de station du niveau 3 est réglé de façon à ce que la lecture $L_{ET\ 2-3}$ soit égale à la concentration $\bar{C}_{ET\ 2-3}$.

A.N. : $\bar{C}_{ET\ 2-3} = L_{ET\ 2-3} = 180.10^{-9}$ mol/mol

3.5.2. **Étape 3 : Retour à une concentration proche de zéro**

On injecte de l'air ambiant et on attend que la lecture devienne inférieure ou égale à 10 % de la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

3.5.3. **Étape 4 : Détermination de la concentration de l'étalon de contrôle à zéro et au point échelle**

Le niveau 3 injecte l'étalon de contrôle au point zéro et au point échelle dans l'analyseur de station, pendant un temps proche des contrôles périodiques automatiques ultérieurs. Les concentrations à zéro $(C_{EC})_0$ et au point échelle C_{EC} des mélanges gazeux générés sont respectivement égales aux lectures $(L_{EC})_0$ et L_{EC} . (Cette manipulation peut être réalisée à distance dans le cas où le réseau possède un système de contrôle géré depuis le poste central).

A chaque raccordement, l'analyseur de station étant réglé, le niveau 3 détermine systématiquement de nouvelles valeurs de concentration pour l'étalon de contrôle au point zéro et au point échelle.

3.5.4. **Étape 5 : Retour à zéro**

On retourne à zéro en injectant l'étalon de transfert 2-3 à zéro.

3.5.5. **Étape 6 : Vérification du réglage de l'analyseur de station du niveau 3 au point échelle**

L'étalon de transfert 2-3 au point échelle est de nouveau injecté dans l'analyseur de station du niveau 3. Soit $L'_{ET\ 2-3}$ la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

On pose : $\delta L = |L_{ET\ 2-3} - L'_{ET\ 2-3}|$

Si $\delta L \leq 2,8u_{r4}$ → Le réglage de l'analyseur de station du niveau 3 est resté identique tout le temps des essais ⇒ les étapes précédentes sont validées.

Si $\delta L > 2,8u_{r4}$ → Il faut rechercher les causes de l'anomalie.

u_{r4} est l'incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de station du niveau 3 / étalon de transfert 2-3 au point échelle].

A.N.: On pose $L_{ET\ 2-3} = 180.10^{-9}$ mol/mol et $L''_{ET\ 2-3} = 180.10^{-9}$ mol/mol

$u_{r4} = 1,0.10^{-9}$ mol/mol

$\delta L = |L_{ET\ 2-3} - L''_{ET\ 2-3}| = 0.10^{-9}$ mol/mol $\leq 2,8*1,0=3.10^{-9}$ mol/mol

Le réglage de l'analyseur de station du niveau 3 est resté identique tout le temps des essais ⇒ les étapes précédentes sont validées.

3.5.6. Etape 7 : Injection de l'air ambiant

L'air ambiant est ensuite injecté dans l'analyseur de station et est analysé.

3.6. ANALYSE DES CAUSES D'ERREURS

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

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

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

3.6.1. Erreur due aux moyens

3.6.1.1. Etalon de transfert 2-3 au point échelle

- Concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- Reproductibilité.

3.6.1.2. Etalon de transfert 2-3 au point zéro

- Concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point zéro.
- Reproductibilité.

3.6.1.3. Analyseur de station

- Répétabilité.
- Linéarité, car les mesures de concentrations sont effectuées sur toute la plage zéro/ point échelle.

3.6.2. Erreur due à la méthode

La méthode est basée sur le réglage de l'analyseur de station avec les étalons de transfert 2-3. Les incertitudes dues à ce réglage seront prises en compte dans le calcul d'incertitude.

3.6.3. Erreur due au milieu

Les paramètres dus au milieu pouvant intervenir sur le processus de mesure sont les suivants :

- Pression atmosphérique,
- Température ambiante,
- Hygrométrie.

La réponse des analyseurs de station peut être influencée par les fluctuations de pression, d'humidité et de température. Les incertitudes n'ont pu être estimées pour l'instant. Elles seront traitées ultérieurement.

3.6.4. Erreur due à la main d'œuvre

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

3.6.5. Erreur due à la matière

Certains composés présents dans l'air ambiant peuvent interférer sur les mesures de concentrations.

Les incertitudes n'ont pu être estimées pour l'instant. Elles seront traitées ultérieurement.

3.7. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE

3.7.1. Modélisation du processus de mesure

L'application de la loi de propagation des incertitudes permet d'obtenir la variance due à la chaîne nationale d'étalonnage, soit :

$$u^2(C_{AS3}) = u_{\text{Réglage}}^2(C_i) + u_{\text{Linéarité}}^2(C_i)$$

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

$$U(C_{AS3}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{AS3})}$$

3.7.2. Détermination des incertitudes-types de répétabilité

Les essais de répétabilité seront effectués pour chaque polluant sur 20 % du parc total des analyseurs mesurant ce polluant : le nombre minimum d'analyseurs est de 5.

Ces 20 % devront être également répartis en fonction des types d'analyseurs utilisés dans les stations de mesure, afin d'être représentatifs de l'ensemble du parc d'analyseurs.

Comme il est impossible de tester ces 20 % d'analyseurs avec tous les étalons de transfert 2-3 utilisés, on choisira des étalons de transfert 2-3 représentatifs de l'ensemble des étalons de transfert 2-3 utilisés.

Par exemple, on a 5 analyseurs de SO₂ à tester et on dispose au total de 4 bouteilles basse concentration et de 6 valises à perméation portables comme étalons de transfert 2-3 : on déterminera donc la répétabilité avec 2 bouteilles basse concentration et 3 valises à perméation portables.

3.7.2.1. Objectif

Le niveau 3 estime pour le point échelle et pour le point zéro :

- l'incertitude-type de répétabilité de couples représentatifs [analyseurs de station / étalons de transfert 2-3] au moins une fois tous les 2 ans (U_{r4}).

3.7.2.2. Mode opératoire

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

- L'étalon de transfert 2-3 au point échelle est injecté dans l'analyseur de station du niveau 3. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur L_i lue sur l'afficheur est relevée.

Puis, on injecte l'étalon de transfert 2-3 au point zéro à la place de l'étalon de transfert 2-3 du point échelle et on attend le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x et SO₂ et de $\pm 0,3.10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

- Cet essai est réitéré n fois de suite (n doit être supérieur ou égal à 5).

3.7.2.3. Calcul des incertitudes-types de répétabilité

- Cf. Chapitre V "Moyens mathématiques et statistiques"

3.7.2.4. Homogénéité des variances de répétabilité

Comme plusieurs analyseurs seront testés par polluant, on disposera donc de plusieurs variances de répétabilité. Pour pouvoir utiliser les résultats obtenus, il faudra ensuite vérifier qu'elles sont homogènes en appliquant le test de Cochran :

- Si elles sont homogènes, on effectuera la moyenne des variances et on obtiendra donc une variance moyenne de répétabilité.
- Si elles ne sont pas homogènes, il faudra rechercher les causes de l'anomalie. Dans le cas où cette anomalie ne peut pas être traitée, on prendra en compte la variance de répétabilité maximale.

3.7.2.5. Comparaison de l'incertitude-type de répétabilité (moyenne ou maximale) avec l'incertitude-type due à l'échelon

- Cf. Chapitre V "Moyens mathématiques et statistiques"

3.7.3. Détermination des incertitudes-types de reproductibilité des étalons de transfert 2-3 au point zéro et au point échelle

Tous les 3 mois, les étalons de transfert 2-3 sont raccordés par le niveau 2. L'incertitude-type de reproductibilité sera calculée sur un an de données, c'est à dire sur les 5 derniers raccordements.

On calcule les écarts entre les concentrations obtenues à chaque raccordement : $C(t_0)-C(t_{0+3 \text{ mois}})$, $C(t_{0+3 \text{ mois}})-C(t_{0+6 \text{ mois}})$, $C(t_{0+6 \text{ mois}})-C(t_{0+9 \text{ mois}})$ et $C(t_{0+9 \text{ mois}})-C(t_{0+12 \text{ mois}})$.

On prend ensuite en compte l'écart maximal obtenu entre deux raccordements.

Puis, on calcule l'incertitude-type de reproductibilité des étalons de transfert 2-3 au point zéro et au point échelle en utilisant une loi uniforme, soit :

$$u_{\text{repro}} = \frac{s_{\text{max}}}{\sqrt{3}}$$

Comme plusieurs étalons de transfert 2-3 seront testés, on disposera donc de plusieurs incertitudes-types de reproductibilité. Pour pouvoir utiliser les résultats obtenus, il faudra ensuite vérifier que les variances sont homogènes en appliquant le test de Cochran :

- Si elles sont homogènes, on effectuera la moyenne des variances et on obtiendra donc une variance moyenne de reproductibilité.
- Si elles ne sont pas homogènes, il faudra rechercher les causes de l'anomalie. Dans le cas où cette anomalie ne peut pas être traitée, on prendra en compte la variance de reproductibilité maximale.

3.7.4. Variance due à la chaîne nationale d'étalonnage

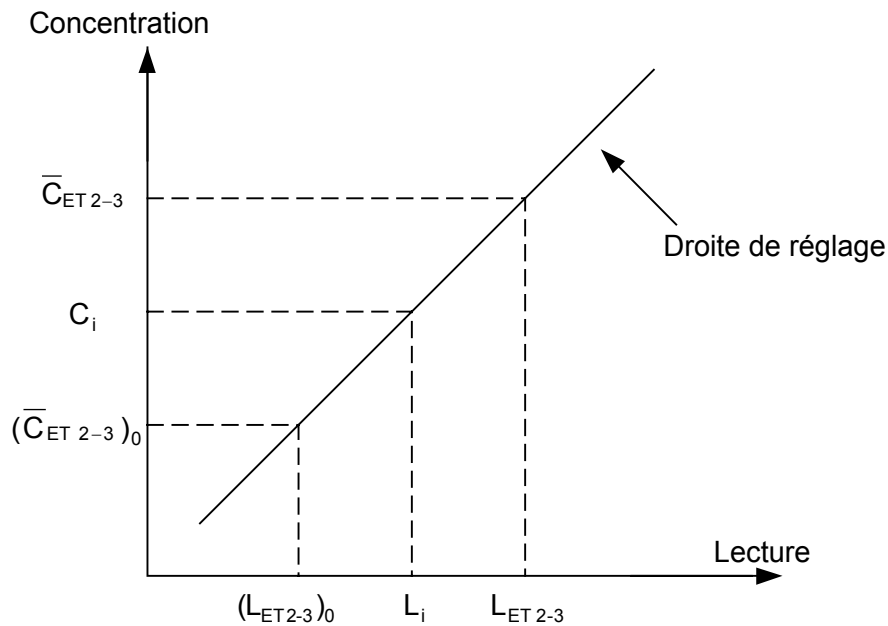


Figure 18 : Réglage de l'analyseur de station

L'équation de la droite de réglage est :

$$C_i = (\bar{C}_{ET\ 2-3})_0 + \left(\frac{\bar{C}_{ET\ 2-3} - (\bar{C}_{ET\ 2-3})_0}{L_{ET\ 2-3} - (L_{ET\ 2-3})_0} \right) \times (L_i - (L_{ET\ 2-3})_0)$$

Où :

- $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ est la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$ est la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point zéro.
- $L_{ET\ 2-3}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- $(L_{ET\ 2-3})_0$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point zéro.
- L_i est la lecture donnée par l'analyseur de station.
- C_i est la concentration du prélèvement gazeux effectué par l'analyseur de station.

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

$$u^2(C_i) = f((\bar{C}_{ET\ 2-3})_0, \bar{C}_{ET\ 2-3}, (L_{ET\ 2-3})_0, L_{ET\ 2-3}, L_i)$$

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

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

Appliquée au cas de la concentration mesurée par l'analyseur de station, la loi de propagation des variances prend la forme suivante (les termes qui mettent en jeu les covariances sont négligeables) :

$$u_{\text{Réglage}}^2(C_i) = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_{ET\ 2-3}} \right)^2 \times u^2(L_{ET\ 2-3}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (L_{ET\ 2-3})_0} \right)^2 \times u^2((L_{ET\ 2-3})_0) \\ + \left(\frac{\partial C_i}{\partial \bar{C}_{ET\ 2-3}} \right)^2 \times u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (\bar{C}_{ET\ 2-3})_0} \right)^2 \times u^2((\bar{C}_{ET\ 2-3})_0) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i)$$

Soit :

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

Avec :

→ u_c^2 la variance liée à l'incertitude sur les lectures $(L_{ET\ 2-3})_0$ et $L_{ET\ 2-3}$

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_{ET\ 2-3}} \right)^2 \times u^2(L_{ET\ 2-3}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (L_{ET\ 2-3})_0} \right)^2 \times u^2((L_{ET\ 2-3})_0)$$

→ u_L^2 la variance liée à l'incertitude sur les concentrations $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$ et $\bar{C}_{ET\ 2-3}$

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial \bar{C}_{ET\ 2-3}} \right)^2 \times u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (\bar{C}_{ET\ 2-3})_0} \right)^2 \times u^2((\bar{C}_{ET\ 2-3})_0)$$

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

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

a) Expression de u_c^2

u_c^2 est la variance liée à l'incertitude sur les lectures $(L_{ET\ 2-3})_0$ et $L_{ET\ 2-3}$ des étalons de transfert 2-3 respectivement au point zéro et au point échelle.

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_{ET\ 2-3}} \right)^2 \times u^2(L_{ET\ 2-3}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (L_{ET\ 2-3})_0} \right)^2 \times u^2(L_{ET\ 2-3})_0$$

$$\text{Soit, } u_c^2 = \frac{(C_{ET\ 2-3} - (C_{ET\ 2-3})_0)^2}{(L_{ET\ 2-3} - (L_{ET\ 2-3})_0)^4} \times \left[(L_{ET\ 2-3} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ET\ 2-3})_0 + (L_i - (L_{ET\ 2-3})_0)^2 \times u_r^2(L_{ET\ 2-3}) \right]$$

Comme $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0 = (L_{ET\ 2-3})_0 = 0$ et $\bar{C}_{ET\ 2-3} = L_{ET\ 2-3}$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_c^2 = \frac{1}{(L_{ET\ 2-3}^2)} \times \left[(L_{ET\ 2-3} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ET\ 2-3})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ET\ 2-3}) \right]$$

Où :

- $u_r^2(L_{ET\ 2-3})$ est la variance de répétabilité de couples représentatifs [analyseurs de station / étalons de transfert 2-3] au point échelle.
- $u_r^2(L_{ET\ 2-3})_0$ est la variance de répétabilité de couples représentatifs [analyseurs de station / étalons de transfert 2-3] au point zéro.
- $L_{ET\ 2-3}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- L_i est la lecture donnée par l'analyseur de station.

b) Expression de u_L^2

u_L^2 est la variance liée à l'incertitude sur les concentrations $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$ et $\bar{C}_{ET\ 2-3}$ des étalons de transfert 2-3 respectivement au point zéro et au point échelle.

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial \bar{C}_{ET\ 2-3}} \right)^2 \times u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial (\bar{C}_{ET\ 2-3})_0} \right)^2 \times u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$$

$$\text{Soit, } u_L^2 = \frac{1}{(L_{ET\ 2-3} - (L_{ET\ 2-3})_0)^2} \times \left[(L_i - (L_{ET\ 2-3})_0)^2 \times u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) + (L_{ET\ 2-3} - L_i)^2 \times u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0 \right]$$

Comme $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0 = (L_{ET\ 2-3})_0 = 0$, l'équation ci-dessus devient :

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

Où :

- $u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3})$ est la variance de la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle à laquelle il convient d'ajouter la variance de reproductibilité au point échelle.
- $u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0$ est la variance de la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point zéro à laquelle il convient d'ajouter la variance de reproductibilité au point zéro.
- $L_{ET\ 2-3}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- L_i est la lecture donnée par l'analyseur de station.

c) Expression de u_d^2

u_d^2 est la variance liée à la répétabilité de couples représentatifs [analyseurs de station/ étalons de transfert 2-3 au point échelle].

$$u_d^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) = \left(\frac{\bar{C}_{ET\ 2-3} - (\bar{C}_{ET\ 2-3})_0}{L_{ET\ 2-3} - (L_{ET\ 2-3})_0} \right)^2 \times u_r^2(L_i)$$

Comme $(\bar{C}_{ET\ 2-3})_0 = (L_{ET\ 2-3})_0 = 0$ et $\bar{C}_{ET\ 2-3} = L_{ET\ 2-3}$, l'équation ci-dessus devient :

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

Où :

- $u_r^2(L_i)$ est la variance de répétabilité de couples représentatifs [analyseurs de station / étalons de transfert 2-3 au point échelle].

3.7.5. Variance due à l'écart de linéarité de l'analyseur de station

Les essais de linéarité seront effectués pour chaque polluant sur 20 % du parc total des analyseurs mesurant ce polluant : le nombre minimum d'analyseurs est de 5. Ces 20 % devront être également répartis en fonction des types d'analyseurs utilisés dans les stations de mesure, afin d'être représentatifs de l'ensemble du parc d'analyseurs.

Les essais de linéarité devront être effectués sur l'ensemble de la plage de mesure utilisée pour pouvoir ensuite mesurer les concentrations en polluant.

Les essais de linéarité effectués au Laboratoire d'étalonnage du niveau 2 pourront être utilisés.

3.7.5.1. Mode opératoire

Des mélanges gazeux de concentrations (C) connues et différentes en CO, NO/NO_x ou SO₂ sont injectés dans l'analyseur de station.

Les lectures (L) sur l'afficheur de l'analyseur de station sont relevées.

3.7.5.2. Exploitation des résultats

a) Détermination de l'équation de la droite d'étalonnage

A partir de l'ensemble des résultats, on trace la droite d'étalonnage de l'analyseur de station et on détermine son équation :

$$C = b L + a$$

Où :

- C est la concentration de chaque mélange gazeux injecté.
- L est la lecture relevée pour chaque mélange gazeux injecté.
- b est la pente de la droite ($b = \frac{\sum (L - \bar{L})(C - \bar{C})}{\sum (L - \bar{L})^2}$).
- a est l'ordonnée à l'origine de la droite ($a = \bar{C} - b \bar{L}$).

b) Calcul de la variance résiduelle

$u_{\text{Linéarité}}^2(C_i)$ est évalué grâce à l'étalonnage complet de l'analyseur de station. L'effet de non-linéarité est estimé par l'écart-type résiduel (écarts au modèle) en utilisant la formule ci-après :

$$u_{\text{Linéarité}}^2(C_i) = \frac{\sum (C - \hat{C})^2}{N - 2}$$

$$\text{Soit, } u_{\text{Linéarité}}^2(C_i) = \frac{\sum (C - bL - a)^2}{N - 2}$$

Où :

- \hat{C} est la valeur estimée de la concentration par rapport à la droite d'étalonnage
- C est la concentration de chaque mélange gazeux injecté.
- L est la lecture relevée pour chaque mélange gazeux injecté.
- b est la pente de la droite.
- a est l'ordonnée à l'origine de la droite.
- N est le nombre de couples utilisés pour tracer la droite d'étalonnage.

3.7.6. Equation globale de l'estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage

$$u^2(C_{AS3}) = \frac{1}{(L_{ET2-3}^2)} \times \left[(L_{ET2-3} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ET2-3})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ET2-3}) \right] \\ + \frac{1}{(L_{ET2-3}^2)} \times \left[(L_i^2) \times u^2(\bar{C}_{ET2-3}) + (L_{ET2-3} - L_i)^2 \times u^2(\bar{C}_{ET2-3})_0 \right] + u_r^2(L_i) + u_{Linéarité}^2(C_i)$$

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

$$U(C_{AS3}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{AS3})}$$

3.7.7. Application numérique

On applique la formule du § 3.7.6. à l'application numérique du § 3.5.

On pose : $C_i = L_i = 100.10^{-9}$ mol/mol et $L_{ET2-3} = 180.10^{-9}$ mol/mol

$$u_r^2(L_{ET2-3}) = 0,99.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_{ET2-3})_0 = 0,24.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\bar{C}_{ET2-3}) = (4,67+1) = 5,67.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u^2(\bar{C}_{ET2-3})_0 = (1,03+1) = 2,03.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_i) = 0,99.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

Pour calculer l'écart-type résiduel, on utilise le jeu de données suivant :

L	C
0	0
99	100
150	149
180	181

La pente (b) est égale à 1,001 et l'ordonnée à l'origine (a) à 0,125.

$$u_{Linéarité}^2(C_i) = \frac{\sum (C - bL - a)^2}{N - 2} = 1,4.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

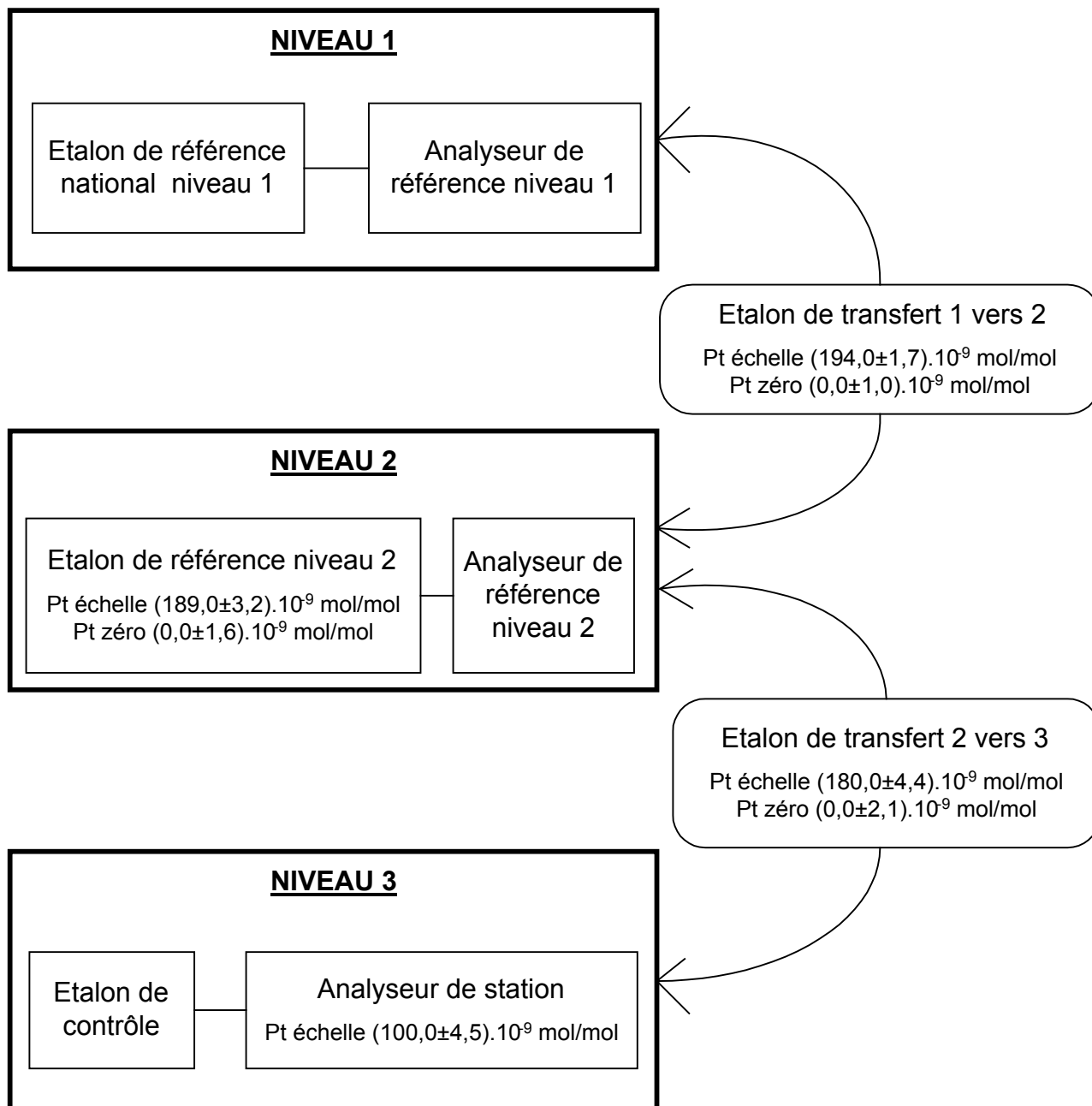
On obtient donc : $C_{AS3} = (100,0 \pm 4,5) .10^{-9}$ mol/mol

3.8. CONCLUSION

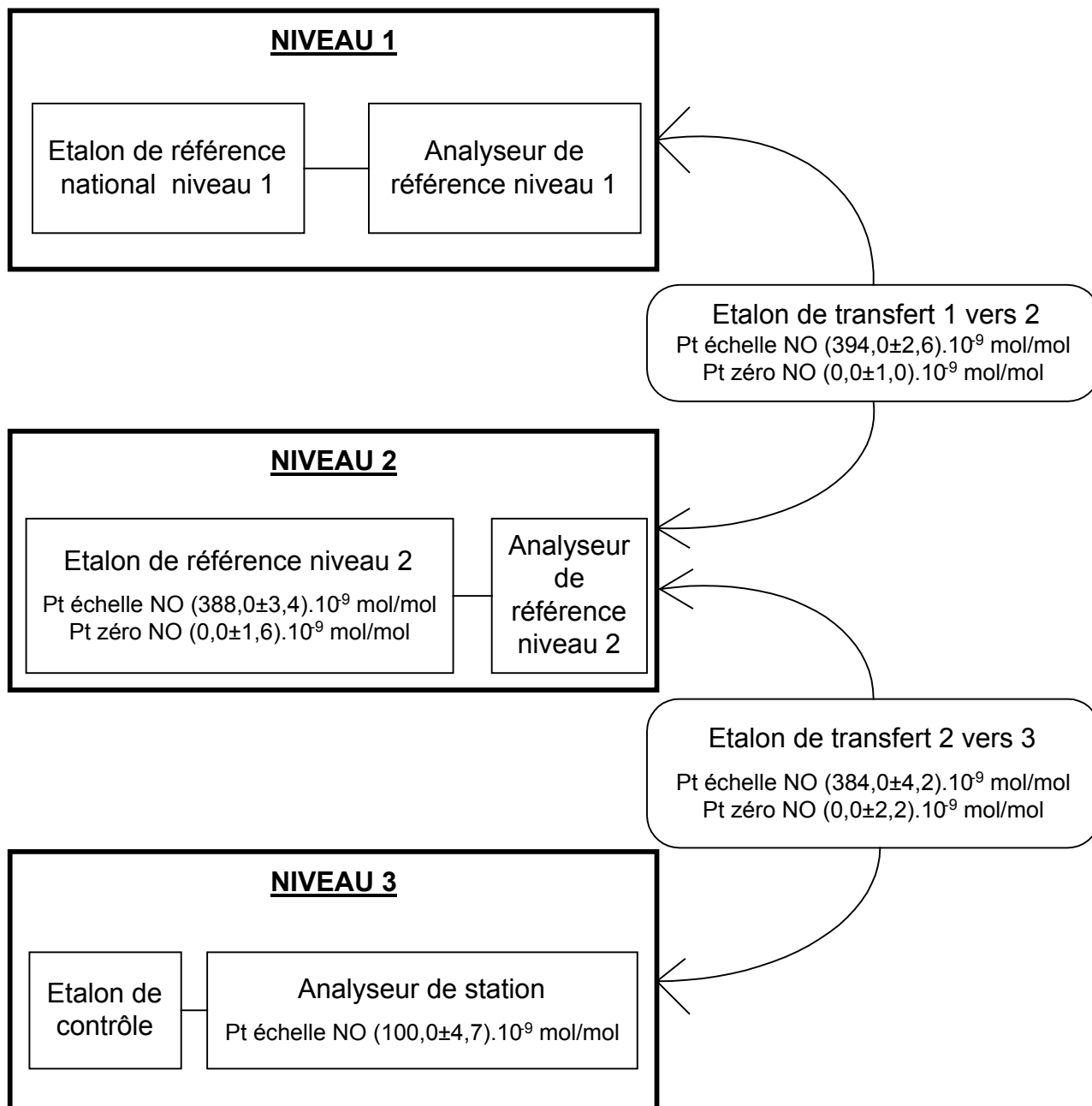
Pour calculer l'incertitude globale sur les concentrations mesurées par les analyseurs de station, il conviendra de rajouter les incertitudes suivantes :

- La reproductibilité des analyseurs de station,
- L'influence de la température, de la pression et de l'hygrométrie du prélèvement gazeux,
- L'influence des interférents,
- L'influence des lignes de prélèvement...

4. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR DES CONCENTRATIONS EN SO₂ VOISINES DE 100.10⁻⁹ MOL/MOL



5. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR DES CONCENTRATIONS EN NO/NO_x VOISINES DE 100.10⁻⁹ MOL/MOL



Remarque :

En première approximation, l'incertitude sur la concentration en NO₂ est égale à l'incertitude sur la concentration en NO (à l'incertitude sur le rendement du four de conversion près).

2ème PARTIE : ESTIMATION DES INCERTITUDES ELARGIES POUR O₃

1. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LES CONCENTRATIONS EN O₃ MESUREES AVEC LE PHOTOMETRE DE REFERENCE SRP-24 (NIST) DU NIVEAU 1

Les sources d'incertitude sur les concentrations en O₃ des mélanges gazeux mesurées avec le photomètre de référence SRP-24 (NIST) du niveau 1 sont :

- l'incertitude sur la concentration en ozone (C_i) calculée avec la loi de Beer-Lambert,
- la répétabilité des mesures.

La variance $u^2(\bar{C}_{O_3LNE})$ peut donc s'écrire :

$$u^2(\bar{C}_{O_3LNE}) = f(C_i, \text{répétabilité})$$

1.1. OBJECTIF

L'équation de la courbe d'étalonnage $\bar{C}_{O_3LNE} = f(\text{Consigne})$ du générateur 49CPS (ET 1-2/ER 2) est déterminée entre 0 et $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d'O₃ avec le photomètre SRP-24 (NIST) du niveau 1 : pour chaque consigne, on estime l'incertitude associée à la concentration en ozone.

1.2. PROCEDURE SUIVIE POUR ESTIMER LES INCERTITUDES SUR LES CONCENTRATIONS EN O₃ MESUREES AVEC LE PHOTOMETRE SRP-24 (NIST) DU NIVEAU 1

Le NIST spécifie que les incertitudes sur les concentrations (C_i) mesurées avec le photomètre SRP-24 sont les suivantes :

- $1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour la gamme 0- $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol,
- 1 % pour la gamme 100- $1000 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Le NIST indique que l'incertitude sur le coefficient d'absorption de l'ozone représente la quasi-totalité de l'incertitude sur une concentration en ozone mesurée par photométrie UV.

Ceci a également été mis en évidence, lorsque l'incertitude sur la loi de Beer-Lambert a été calculée.

Toutefois, le NIST considère que l'incertitude sur le coefficient d'absorption de l'ozone est de 1 %.

Or, la norme NF ISO 13964 "Qualité de l'air – Dosage de l'ozone dans l'air ambiant – Méthode photométrique dans l'ultraviolet" de Mai 1999 spécifie que l'incertitude sur le coefficient d'absorption de l'ozone est de 1,5 %.

Par conséquent, les incertitudes sur les concentrations en ozone (C_i) mesurées avec le photomètre SRP-24 (NIST) sont les suivantes :

- $1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour la gamme $10-60 \cdot 10^{-9}$ mol/mol,
- 1,5 % pour la gamme $60-1000 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

A cette incertitude, il convient d'ajouter la répétabilité sur les 10 mesures effectuées.

L'incertitude élargie ($k=2$) sur la concentration moyenne en ozone mesurée avec le photomètre SRP-24 (NIST) est calculée à partir de la formule suivante :

$$U(\bar{C}_{O_3LNE}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_i) + u^2(\text{répétabilité})}$$

1.3. RESULTATS

Les résultats sont regroupés dans un certificat d'étalonnage transmis au niveau 2 (cf. exemple en pages suivantes).



COPIE
CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE BNM-COFRAC
CHIMIE ET MATERIAUX DE REFERENCE
LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE

LABORATOIRE NATIONAL D'ESSAIS
(BNM-LNE)

CERTIFICAT D'ETALONNAGE

N°

Délivré à :

INSTRUMENT ETALONNE

Désignation : Générateur d'Ozone

Constructeur : THERMO ENVIRONMENTAL INSTRUMENTS

Type : 49 CPS N° d'identification :

Ce certificat comprend 4 pages Date d'émission : 20 novembre 2000

LA RESPONSABLE DU LABORATOIRE

Tatiana MACÉ

La reproduction de ce certificat n'est autorisée que sous la forme de fac-simile photographique intégral.

ETABLISSEMENT PUBLIC A CARACTERE INDUSTRIEL ET COMMERCIAL

SIEGE SOCIAL - LABORATOIRES DE PARIS

1, rue Gaston Boissier - 75724 Paris Cedex 15

Tél. : 01 40 43 37 00 - Fax : 01 40 43 37 37

BARCLAYS PARIS CENTRALE 30588 Guichet 60001 Compte 49726740101 RIB 70 - CRCA PARIS IAA-DISTRIB. 18206 Guichet 00426 Compte 58381956001 RIB 45

LABORATOIRES DE TRAPPES

29, avenue Roger Hennequin - 78197 Trappes Cedex

Tél. : 01 30 69 10 00 - Fax : 01 30 69 12 34

E-mail : info@lne.fr

Siret 313 320 244 00012

NAF 743 B

1. DESIGNATION

- Générateur d'ozone
 - Type : 49 CPS
 - Constructeur : THERMO ENVIRONMENTAL INSTRUMENTS
 - Importateur : MEGATEC
 - N° d'identification :

2. CONDITIONS D'ETALONNAGE

2.1. INSTRUMENTS UTILISES

- Salle climatisée à $21\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$
- Photomètre U.V. SRP-24 (NIST)
- Air comprimé séché et épuré du laboratoire

2.2. METHODE DE MESURE

Les mesures ont été effectuées en introduisant directement dans le photomètre SRP-24 (NIST) le mélange gazeux délivré par le générateur 49 CPS. L'évent du générateur 49 CPS est laissé ouvert.

La concentration en ozone du mélange gazeux délivré par le générateur 49 CPS est mesurée avec le photomètre SRP-24 (NIST) pour différentes valeurs de consigne : 0, 25, 50, 100, 200, 300 et $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

suite du certificat page suivante



3. RESULTATS

Les concentrations en ozone figurant dans le tableau ci-dessous sont des moyennes de dix mesures.

Ces résultats permettent de déterminer l'équation de la droite d'étalonnage :

Concentration en ozone (en 10^{-9} mol/mol) = 1,0052 x consigne + 0,3375

Etalonnage réalisé par :	Jean-Pierre KOSINSKI
Etalonnage réalisé le :	24 octobre 2000

Coefficient de réglage :	0,982
--------------------------	-------

ETALONNAGE DU GENERATEUR D'OZONE 49CPS		
Valeur de la consigne (10^{-9} mol/mol)	Concentration en ozone référence NIST (10^{-9} mol/mol)	Incertitude élargie (10^{-9} mol/mol)
0	0,2	1,3
25	25,5	1,1
50	50,8	1,8
100	100,7	1,7
200	201,5	3,2
300	301,9	4,9
400	402,4	6,3

suite du certificat d'étalonnage



4. INCERTITUDES

L'incertitude élargie indiquée correspond à 2 incertitudes-types.

Les incertitudes-types ont été calculées en tenant compte de l'incertitude du photomètre SRP-24 (NIST) et de l'incertitude de répétabilité des 10 mesures effectuées.

fin du certificat d'étalonnage



2. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE SUR LES CONCENTRATIONS EN O₃ MESUREES AVEC L'ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2

Les sources d'incertitude sur les concentrations en O₃ des mélanges gazeux mesurées avec l'étalon de référence du niveau 2 sont :

- la répétabilité,
- l'écart de linéarité "Concentrations mesurées avec le photomètre SRP-24 (NIST) du niveau 1/Concentrations mesurées avec l'étalon de référence du niveau 2".

La variance $u^2(\bar{C}_{O_3LNE})$ peut donc s'écrire :

$$u^2(\bar{C}_{O_3LNE}) = f(\text{répétabilité sur } \bar{C}_{O_3NIVEAU2}, \text{ écart de linéarité } \bar{C}_{O_3LNE} / \bar{C}_{O_3NIVEAU2})$$

2.1. PHOTOMETRE UMEG UTILISE COMME ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2

2.1.1. Estimation de la variance de répétabilité

2.1.1.1. Mode opératoire

Les essais consistent à générer un mélange gazeux ayant une concentration de l'ordre de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d'ozone avec le générateur asservi 49CPS (ET 1-2/ER 2) du niveau 2, puis à mesurer sa concentration avec le photomètre UMEG du niveau 2, 10 fois de suite.

Cette procédure est répétée 3 fois : on obtient donc 3 concentrations moyennes en O₃.

La concentration $\bar{C}_{O_3NIVEAU2}$ en O₃ est la moyenne de ces trois concentrations.

On calcule ensuite la variance de répétabilité associée à la concentration moyenne $\bar{C}_{O_3NIVEAU2}$.

2.1.1.2. Application numérique

1ère série :

Essai	I ₀	I	P	T	C _i
1	18969	18691	996	28,4	202,77
2	18969	18691	996	28,4	202,77
3	18969	18691	996	28,4	202,77
4	18970	18691	996	28,4	203,49
5	18970	18691	996	28,4	203,49
6	18970	18691	996	28,4	203,49
7	18970	18692	996	28,4	202,76
8	18972	18692	996	28,4	204,21
9	18972	18691	996	28,4	204,94
10	18973	18691	996	28,4	205,67
Moyenne	18970,4	18691,2	996	28,4	203,64

2ème série :

Essai	I_0	I	P	T	C_i
1	18974	18694	996	28,4	204,18
2	18974	18694	996	28,4	204,18
3	18974	18695	996	28,4	203,45
4	18974	18695	996	28,4	203,45
5	18974	18696	996	28,4	202,72
6	18976	18696	996	28,4	204,16
7	18976	18696	996	28,4	204,16
8	18976	18696	996	28,4	204,16
9	18976	18695	996	28,4	204,90
10	18975	18695	996	28,4	204,17
Moyenne	18974,9	18695,2	996	28,4	203,95

3ème série :

Essai	I_0	I	P	T	C_i
1	18975	18695	996	28,4	204,17
2	18975	18695	996	28,4	204,17
3	18975	18695	996	28,4	204,17
4	18975	18695	996	28,4	204,17
5	18975	18696	996	28,4	203,44
6	18975	18696	996	28,4	203,44
7	18975	18696	996	28,4	203,44
8	18977	18696	996	28,4	204,89
9	18977	18695	996	28,4	205,62
10	18975	18695	996	28,4	204,17
Moyenne	18975,4	18695,4	996	28,4	204,17

Tableaux 29a, 29b et 29c : Mesures des concentrations en ozone délivrées par un générateur asservi avec le photomètre UMEG d'un niveau 2

On calcule la variance $u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_i)$ sur les 10 mesures de concentration d'ozone effectuées avec le photomètre UMEG du niveau 2, pour chacune des 3 séries.

Série	\bar{C}_i en 10^{-9} mol/mol	$u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_i)$ en 10^{-18} mol ² /mol ²
1	203,64	1,028
2	203,95	0,356
3	204,17	0,469

Tableau 30 : Valeurs des variances de répétabilité pour chaque série de mesures

L'homogénéité des variances est vérifiée en appliquant le test de Cochran. Comme elles sont homogènes, on peut calculer la variance moyenne de répétabilité. Par conséquent, la concentration $\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2}$ en O_3 est la moyenne des trois concentrations \bar{C}_i et $u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2})$ est la moyenne des variances $u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_i)$.

$$u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2}) = 0,618 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

2.1.2. Ecart de linéarité : Détermination de la variance résiduelle de la droite d'étalonnage $\bar{C}_{O_3 \text{ LNE}} = f(\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2})$

2.1.2.1. Principe

Le Laboratoire d'étalonnage du niveau 2 détermine l'équation de la droite d'étalonnage $\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2} = f(\text{Consigne})$ entre 0 et $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

A partir des équations $\bar{C}_{O_3 \text{ LNE}} = f(\text{Consigne})$ et $\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2} = f(\text{Consigne})$, le Laboratoire d'étalonnage du niveau 2 détermine l'équation de la droite d'étalonnage $\bar{C}_{O_3 \text{ LNE}} = f(\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2})$ entre 0 et $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et la variance résiduelle.

2.1.2.2. Application numérique

a) Résultats

Consigne du générateur (en 10^{-9} mol/mol)	$\bar{C}_{O_3 \text{ NIVEAU } 2}$ (en 10^{-9} mol/mol)	$\bar{C}_{O_3 \text{ LNE}}$ (en 10^{-9} mol/mol)
0	0,3	0,1
50	49,7	49,9
100	98,9	99,8
150	147,8	149,8
200	197,2	199,9
300	295,9	299,8
400	394,2	399,9

Tableau 31 : Concentrations mesurées avec le photomètre SRP-24 (NIST) du niveau 1 en fonction des concentrations mesurées avec le photomètre UMEG du niveau 2

b) Exploitation des résultats

Pour alléger la présentation des calculs, \bar{C}_{O_3LNE} est notée C_1 et $\bar{C}_{O_3NIVEAU 2}$ est notée C_2 .

A partir de l'ensemble des résultats, on remplit le tableau ci-après.

C_2	C_1	$C_2 - \bar{C}_2$	$(C_2 - \bar{C}_2)^2$	$C_1 - \bar{C}_1$	$(C_1 - \bar{C}_1)^2$	$(C_2 - \bar{C}_2) \times (C_1 - \bar{C}_1)$
0,3	0,1	-168,8	28507,91	-171,2	29314,33	28908,31
49,7	49,9	-119,4	14266,596	-121,4	14741,43	14502,07
98,9	99,8	-70,2	4934,059	-71,5	5114,29	5023,37
147,8	149,8	-21,3	455,51755	-21,5	462,86	459,18
197,2	199,9	28,1	787,20327	28,6	817,14	802,03
295,9	299,8	126,8	16067,373	128,5	16508,58	16286,48
394,2	399,9	225,1	50650,718	228,6	52251,43	51444,85

\bar{C}_2	\bar{C}_1		$\sum(C_2 - \bar{C}_2)^2$		$\sum(C_1 - \bar{C}_1)^2$	$\sum(C_2 - \bar{C}_2) \times (C_1 - \bar{C}_1)$
169,1	171,3		115669,38		119210,07	117426,29

Pente b (1)	1,0152
u^2 (2)	0,0377
Ordonnée à l'origine a (3)	-0,3977

Tableau 32 : Méthode pour déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage $C_1 = f(C_2)$

$$(1) b = \sum(C_2 - \bar{C}_2)(C_1 - \bar{C}_1) / \sum(C_2 - \bar{C}_2)^2$$

$$(2) u^2 = (\sum(C_1 - \bar{C}_1)^2 - b^2 \sum(C_2 - \bar{C}_2)^2) / N - 2 \quad \text{avec } N = 7$$

$$(3) a = \bar{C}_1 - b \times \bar{C}_2$$

Par conséquent, l'équation de la droite d'étalonnage est la suivante :

$$C_1 = -0,398 + 1,015 \times C_2$$

avec : C_2 la concentration en O_3 déterminée avec le photomètre UMEG du niveau 2

C_1 la concentration en O_3 déterminée avec le photomètre SRP-24 (NIST) du niveau 1

Le coefficient de régression est égal à : 0,9999992.

La variance due à l'écart de linéarité sera égale à la variance résiduelle, soit u^2 .

Par conséquent, $u_{\text{linéarité}}^2(\bar{C}_{\text{O}_3\text{LNE}}) = 0,0377 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$

2.1.3. Variance sur les concentrations en O_3 mesurées avec le photomètre UMEG utilisé en tant qu'étalon de référence du niveau 2

Pour une concentration d' O_3 de $200 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$, on obtient :

$$u^2(\bar{C}_{\text{O}_3\text{LNE}}) = u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_{\text{O}_3\text{NIVEAU 2}}) + u_{\text{linéarité}}^2(\bar{C}_{\text{O}_3\text{LNE}}) = 0,618 + 0,0377$$

D'où, $u^2(\bar{C}_{\text{O}_3\text{LNE}}) = 0,656 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$

2.2. ANALYSEUR O_341M UTILISE COMME ANALYSEUR DE REFERENCE DU NIVEAU 2

2.2.1. Estimation de la variance de répétabilité

2.2.1.1. Mode opératoire

Les essais consistent à générer un mélange gazeux ayant une concentration de l'ordre de $200 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$ d'ozone avec le générateur asservi 49CPS (ET 1-2/ER 2) du niveau 2, puis à mesurer sa concentration avec l'analyseur O_341M du niveau 2, 10 fois de suite.

Cette procédure est répétée 3 fois : on obtient donc 3 concentrations moyennes en O_3 .

La concentration $\bar{C}_{\text{O}_3\text{NIVEAU 2}}$ en O_3 est la moyenne de ces trois concentrations.

On calcule ensuite la variance de répétabilité associée à la concentration moyenne $\bar{C}_{\text{O}_3\text{NIVEAU 2}}$.

2.2.1.2. Application numérique

Essai	C _{i1}	C _{i2}	C _{i3}
1	193	193	193
2	193	194	193
3	195	193	192
4	194	193	193
5	194	195	193
6	193	194	193
7	192	192	194
8	192	194	194
9	193	194	192
10	194	193	193
Moyenne	193,3	193,5	193,0

Tableaux 33a, 33b et 33c : Mesures des concentrations en ozone délivrées par un générateur asservi avec le photomètre UMEG d'un niveau 2

On calcule la variance $u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_i)$ sur les 10 mesures de concentration d'ozone effectuées avec l'analyseur O₃41M du niveau 2, pour chacune des 3 séries.

Série	\bar{C}_i en 10 ⁻⁹ mol/mol	$u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_i)$ en 10 ⁻¹⁸ mol ² /mol ²
1	193,3	0,949
2	193,5	0,850
3	193,0	0,667

Tableau 34 : Valeurs des variances de répétabilité pour chaque série de mesures

L'homogénéité des variances est vérifiée en appliquant le test de Cochran. Comme elles sont homogènes, on peut calculer la variance moyenne de répétabilité. Par conséquent, la concentration $\bar{C}_{\text{O}_3\text{NIVEAU } 2}$ en O₃ est la moyenne des trois concentrations \bar{C}_i et $u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_{\text{O}_3\text{NIVEAU } 2})$ est la moyenne des variances $u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_i)$.

$$u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_{\text{O}_3\text{NIVEAU } 2}) = 0,822 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

2.2.2. Ecart de linéarité : Détermination de la variance résiduelle de la droite d'étalonnage $\bar{C}_{O_3LNE} = f(\bar{C}_{O_3NIVEAU2})$

2.2.2.1. Principe

Le Laboratoire d'étalonnage du niveau 2 détermine l'équation de la droite d'étalonnage $\bar{C}_{O_3NIVEAU2} = f(\text{Consigne})$ entre 0 et $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

A partir des équations $\bar{C}_{O_3LNE} = f(\text{Consigne})$ et $\bar{C}_{O_3NIVEAU2} = f(\text{Consigne})$, le Laboratoire d'étalonnage du niveau 2 détermine l'équation de la droite d'étalonnage $\bar{C}_{O_3LNE} = f(\bar{C}_{O_3NIVEAU2})$ entre 0 et $400 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et la variance résiduelle.

2.2.2.2. Application numérique

a) Résultats

Consigne du générateur (en 10^{-9} mol/mol)	13/08/1997	
	$\bar{C}_{O_3NIVEAU2}$ (en 10^{-9} mol/mol)	\bar{C}_{O_3LNE} (en 10^{-9} mol/mol)
100	97	100
200	191	198
300	287	296
400	381	396

Tableau 35 : Essais effectués sur un analyseur O₃41M pour déterminer sa droite d'étalonnage

b) Exploitation des résultats

Pour alléger la présentation des calculs, \bar{C}_{O_3LNE} est notée C_1 et $\bar{C}_{O_3NIVEAU2}$ est notée C_2 .

A partir de l'ensemble des résultats, on remplit le tableau ci-après.

C_2	C_1	$C_2 - \bar{C}_2$	$(C_2 - \bar{C}_2)^2$	$C_1 - \bar{C}_1$	$(C_1 - \bar{C}_1)^2$	$(C_2 - \bar{C}_2) \times (C_1 - \bar{C}_1)$
97	100	-142,0	20164	-147,5	21756,25	20945,00
191	198	-48,0	2304	-49,5	2450,25	2376,00
287	296	48,0	2304	48,5	2352,25	2328,00
381	396	142,0	20164	148,5	22052,25	21087,00

\bar{C}_2	\bar{C}_1		$\sum(C_2 - \bar{C}_2)^2$		$\sum(C_1 - \bar{C}_1)^2$	$\sum(C_2 - \bar{C}_2) \times (C_1 - \bar{C}_1)$
239,0	247,5		44936,00		48611,00	46736,00

Pente b (1)	1,0401
u^2 (2)	1,4487
Ordonnée à l'origine a (3)	-1,0736

Tableau 36 : Méthode pour déterminer la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage $C_1 = f(C_2)$

$$(1) b = \frac{\sum(C_2 - \bar{C}_2)(C_1 - \bar{C}_1)}{\sum(C_2 - \bar{C}_2)^2}$$

$$(2) u^2 = (\sum(C_1 - \bar{C}_1)^2 - b^2 \sum(C_2 - \bar{C}_2)^2) / (N - 2) \quad \text{avec } N = 4$$

$$(3) a = \bar{C}_1 - b \times \bar{C}_2$$

Par conséquent, l'équation de la droite d'étalonnage de l'analyseur O₃41M est la suivante :

$$C_1 = -1,074 + 1,040 \times C_2$$

avec : C_2 la concentration en O₃ déterminée avec l'analyseur O₃41M du niveau 2
 C_1 la concentration en O₃ déterminée avec le photomètre SRP-24 (NIST) du niveau 1

Le coefficient de régression est égal à : 0,99997.

La variance due à l'écart de linéarité sera égale à la variance résiduelle, soit u^2 .

Par conséquent, $u_{\text{linéarité}}^2(\bar{C}_{\text{O}_3\text{LNE}}) = 1,449 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$

2.2.3. Variance sur les concentrations en O₃ mesurées avec un analyseur O₃41M utilisé en tant qu'étalon de référence du niveau 2

Pour une concentration d'O₃ de 200.10⁻⁹ mol/mol, on obtient :

$$u^2(\bar{C}_{O_3LNE}) = u_{\text{répé}}^2(\bar{C}_{O_3NIVEAU2}) + u_{\text{linéarité}}^2(\bar{C}_{O_3LNE}) = 0,822+1,449$$

$$\text{D'où, } u^2(\bar{C}_{O_3LNE}) = 2,271.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

3. ESTIMATION DE LA VARIANCE DE REPRODUCTIBILITE SUR UN ETALON DE TRANSFERT SONIMIX 3001A

La source d'incertitude sur la concentration en O₃ d'un mélange gazeux généré par un étalon de transfert SONIMIX 3001A est la reproductibilité dans le temps.

La variance $u^2(\bar{C}_{ET2-3})$ peut donc s'écrire :

$$u^2(\bar{C}_{ET2-3}) = f(\text{reproductibilité dans le temps})$$

3.1. MODE OPERATOIRE

Les essais effectués sont les suivants :

1. Le générateur d'ozone portable SONIMIX 3001A est mis sous tension et sa consigne est réglée à 200.10⁻⁹ mol/mol d'ozone.
2. Après un temps de chauffe de 15 à 30 minutes ("PRECHAUFFAGE OZONEUR") et un temps de stabilisation de 5 minutes, le mélange gazeux est injecté dans l'étalon de référence du niveau 2 et sa concentration est mesurée.

Ces essais sont effectués plusieurs fois le même jour et à des jours différents.
(on peut par exemple utiliser les données d'enregistrements relatifs aux réglages des analyseurs en station à l'aide des étalons de transfert)

3.2. APPLICATION NUMERIQUE

3.2.1. Résultats

Date	Concentration en ozone (10 ⁻⁹ mol/mol)
01/09/98	196,1
	196,6
	195,8
03/09/98	197,9
	196
08/09/98	196,8
	197,5
	196,6
09/09/98	196,7
	197,5
	197,9
11/09/98	197,2
	198,7
	199
18/09/98	198,7
	198,6
	199,3
21/09/98	198,2
	198
	198,2
25/09/98	198
	198,2
29/09/98	198,3
	198
	197,6
01/10/98	197,5
	197,3
	197,5

Tableau 37 : Essais de reproductibilité dans le temps effectués sur le générateur SONIMIX 3001A (LNI)

3.2.2. Exploitation des résultats

En appliquant la méthode décrite dans la norme NF ISO 5725-2 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 2 : Méthodes de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée" (Déc. 1994), on peut estimer la répétabilité et la reproductibilité dans le temps du générateur SONIMIX 3001A.

Les variances de répétabilité et de reproductibilité dans le temps du générateur SONIMIX 3001A sont résumées dans le tableau 38.

01/09/98	03/09/98	08/09/98	09/09/98	11/09/98	18/09/98	21/09/98	25/09/99	29/09/99	01/10/99
196,1	197,9	196,8	196,7	197,2	198,7	198,2	198	198,3	197,5
196,6	196	197,5	197,5	198,7	198,6	198	198,2	198	197,3
195,8	-	196,6	197,9	199	199,3	198,2	-	197,6	197,5

Moyenne (\bar{y}_i)	196,17	196,95	196,97	197,37	198,30	198,87	198,13	198,10	197,97	197,43
Ecart-type (u_i)	0,40	1,34	0,47	0,61	0,96	0,38	0,12	0,14	0,35	0,12
Nbre de mesures (n_i)	3	2	3	3	3	3	3	2	3	3
$n_i \cdot \bar{y}_i$	588,50	393,90	590,90	592,10	594,90	596,60	594,40	396,20	593,90	592,30
$T_1 = \sum n_i \bar{y}_i$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5533,70
$n_i \cdot (\bar{y}_i)^2$	115444,08	77578,61	116387,60	116860,80	117968,67	118643,85	117770,45	78487,22	117572,40	116939,76
$T_2 = \sum n_i \bar{y}_i^2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1093653,5
$T_3 = \sum n_i$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28
$T_4 = \sum n_i^2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80
$(n_i - 1) \cdot u_i^2$	0,33	1,81	0,45	0,75	1,86	0,29	0,03	0,02	0,25	0,03
$T_5 = \sum (n_i - 1) u_i^2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,79

$u_{\text{répétabilité}}^2 (\bar{C}_{\text{ET 2-3}}) = u_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p}$	$0,322 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$
$u_L^2 = \left(\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3 (p - 1)} - u_r^2 \right) \left(\frac{T_3 (p - 1)}{T_3^2 - T_4} \right)$	$0,540 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$
$u_{\text{reproductibilité}}^2 (\bar{C}_{\text{ET 2-3}}) = u_r^2 + u_L^2$	$0,862 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$

Tableau 38 : Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité dans le temps du générateur SONIMIX 3001A (en utilisant la norme NF ISO 5725-2 (Déc. 1994))

4. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR UN ETALON DE TRANSFERT 175

Les sources d'incertitude sur la concentration en O₃ d'un mélange gazeux généré par un étalon de transfert 175 sont :

- la répétabilité,
- l'influence de la pression et de la température.

La variance $u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3})$ peut donc s'écrire :

$$u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = f(\text{répétabilité, P, T})$$

4.1. ESTIMATION DE LA VARIANCE DE REPETABILITE D'UN ETALON DE TRANSFERT 175

4.1.1. Mode opératoire

Les essais consistent à générer un mélange gazeux ayant une concentration de l'ordre de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol d'ozone avec un étalon de transfert 175, puis à mesurer sa concentration avec l'étalon de référence du niveau 2.

Ces essais sont effectués 10 fois de suite.

On calcule ensuite la variance de répétabilité associée à la concentration moyenne des 10 essais.

4.1.2. Application numérique

C (en 10^{-9} mol/mol)
189
191
190
192
192
193
191
191
192
193

Tableau 39 : Essais de répétabilité effectués sur un étalon de transfert 175

On calcule la variance associée à la série d'essais précédente. Elle est égale à :

$$u_{\text{répétabilité}}^2(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = 1,60 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

4.2. ESTIMATION DE LA VARIANCE DUE A L'INFLUENCE DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE AMBIANTES

4.2.1. Mode opératoire

L'influence de la pression atmosphérique et de la température ambiante sur la concentration en ozone d'un mélange gazeux délivré par le générateur 175 d'Air Pays de la Loire a été évaluée par le LNE en utilisant un analyseur d'ozone O₃41M (Environnement SA) et une enceinte climatique.

Des essais préliminaires montrent que la pression et la température n'ont pas d'influence sur l'analyseur O₃41M du LNE : ce dernier fait donc automatiquement la correction de pression et de température.

Pour évaluer l'influence de la pression et de la température sur le générateur 175 d'Air Pays de la Loire, l'analyseur d'ozone O₃41M et le générateur 175 sont tous deux placés dans l'enceinte climatique dans laquelle on fait varier la pression entre 800 et 1050 hPa et la température entre 10 et 40°C en suivant un plan d'expérience : par contre, le compresseur et la chaîne d'épuration sont placés à l'extérieur de l'enceinte. Pour chaque couple Pression/Température, le mélange gazeux d'ozone dans l'air délivré par le générateur 175 est injecté dans l'analyseur O₃41M dont l'indication est relevée.

4.2.2. Résultats

Les concentrations en ozone des mélanges gazeux délivrés par le générateur 175 ont été modélisées en fonction de la température et de la pression. Le modèle trouvé est le suivant :

$$C_{\text{ET } 2-3} = 77,8068 + 0,105002 \times P + 0,866666 \times T - 0,149788 \times \frac{P}{T}$$

Le modèle donne une variance de $12,25 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$ sur une concentration en ozone de $200 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$ délivrée par le générateur 175, soit :

$$u_{\text{PT}}^2(C_{\text{ET } 2-3}) = 12,25 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

5. ESTIMATION DE LA VARIANCE SUR UN ANALYSEUR DE STATION O₃41M

Les sources d'incertitude sur la concentration en O₃ lue sur l'afficheur d'un analyseur O₃41M sont :

- la reproductibilité dans le temps,
- l'écart de linéarité.

La variance $u^2(C_{\text{O}_341\text{M}})$ peut donc s'écrire :

$$u^2(C_{\text{O}_341\text{M}}) = f(\text{reproductibilité dans le temps, écart de linéarité})$$

5.1. ESTIMATION DE LA VARIANCE DE REPRODUCTIBILITE D'UN ANALYSEUR O₃41M

5.1.1. Mode opératoire

Les essais consistent à générer un mélange gazeux de concentration voisine de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol avec un générateur asservi en photométrie UV : ce mélange est ensuite injecté dans un analyseur O₃41M et on relève l'indication en ozone sur l'afficheur de l'analyseur O₃41M.

Ces essais sont effectués à des jours différents et à des périodes différentes.

On calcule ensuite les variances de répétabilité et de reproductibilité dans le temps en utilisant la norme NF ISO 5725-2 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 2 : Méthodes de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée" (Déc. 1994).

5.1.2. Application numérique

5.1.2.1. Résultats

Indication de l'analyseur O ₃ 41M (en 10 ⁻⁹ mol/mol)									
19/08/98	25/08/98	10/09/98	11/09/98	18/09/98	21/09/98	23/09/98	29/09/99	30/09/99	01/10/99
193	193	193	193	192	192	192	193	193	193
194	193	194	195	192	192	194	194	193	193
-	195	193	194	-	193	194	194	192	-
-	194	193	-	-	-	-	-	-	-
-	194	195	-	-	-	-	-	-	-
-	193	194	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 40 : Essais effectués sur un analyseur O₃41M pour déterminer sa répétabilité et sa reproductibilité dans le temps

5.1.2.2. Exploitation des résultats

En appliquant la méthode décrite dans la norme NF ISO 5725-2 "Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure – Partie 2 : Méthodes de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée" (Déc. 1994), on peut estimer la répétabilité et la reproductibilité dans le temps d'un analyseur O₃41M.

19/08/98	25/08/98	10/09/98	11/09/98	18/09/98	21/09/98	23/09/98	29/09/99	30/09/99	01/10/99
193	193	193	193	192	192	192	193	193	193
194	193	194	195	192	192	194	194	193	193
-	195	193	194	-	193	194	194	192	-
-	194	193	-	-	-	-	-	-	-
-	194	195	-	-	-	-	-	-	-
-	193	194	-	-	-	-	-	-	-

Moyenne (\bar{y}_i)	193,50	193,67	193,67	194,00	192,00	192,33	193,33	193,67	192,67	193,00
Ecart-type (u_i)	0,71	0,82	0,82	1,00	0,00	0,58	1,15	0,58	0,58	0,00
Nbre de mesures (n_i)	2	6	6	3	2	3	3	3	3	2
$n_i \cdot \bar{y}_i$	387,00	1162,00	1162,00	582,00	384,00	577,00	580,00	581,00	578,00	386,00
$T_1 = \sum n_i \bar{y}_i$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6379,00
$n_i \cdot (\bar{y}_i)^2$	74884,50	225040,67	225040,67	112908,00	73728,00	110976,33	112133,33	112520,33	111361,33	74498,00
$T_2 = \sum n_i \bar{y}_i^2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1233091,2
$T_3 = \sum n_i$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	33
$T_4 = \sum n_i^2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	129
$(n_i - 1) \cdot u_i^2$	0,50	3,33	3,33	2,00	0,00	0,67	2,67	0,67	0,67	0,00
$T_5 = \sum (n_i - 1) u_i^2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13,83

$u_{\text{répétabilité}}^2 (C_{O341M}) = u_r^2 = \frac{T_5}{T_3 - p}$	0,601.10 ⁻¹⁸ mol ² /mol ²
$u_L^2 = \left(\frac{T_2 T_3 - T_1^2}{T_3 (p - 1)} - u_r^2 \right) \left(\frac{T_3 (p - 1)}{T_3^2 - T_4} \right)$	0,197.10 ⁻¹⁸ mol ² /mol ²
$u_{\text{reproductibilité}}^2 (C_{O341M}) = u_r^2 + u_L^2$	0,798.10 ⁻¹⁸ mol ² /mol ²

Tableau 41 : Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité dans le temps de l'analyseur O₃41M en utilisant la norme NF ISO 5725-2 (Déc. 1994)

5.2. ECART DE LINEARITE : DETERMINATION DE LA VARIANCE RESIDUELLE DE LA DROITE D'ETALONNAGE DE L'ANALYSEUR O₃41M

Cf. §2.2.2. de cette partie.

La variance due à l'écart de linéarité sera égale à la variance résiduelle, soit u^2 .

Par conséquent, $u_{\text{linéarité}}^2(\bar{C}_{\text{O}_3 41\text{M}}) = 1,449 \cdot 10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$

6. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR DES CONCENTRATIONS DE $200 \cdot 10^{-9}$ MOL/MOL EN OZONE

En s'appuyant sur les exemples numériques précédents, on a pu estimer l'incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage sur une concentration de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol en ozone, en considérant 3 types de chaînes d'étalonnage (cf. tableau ci-après).

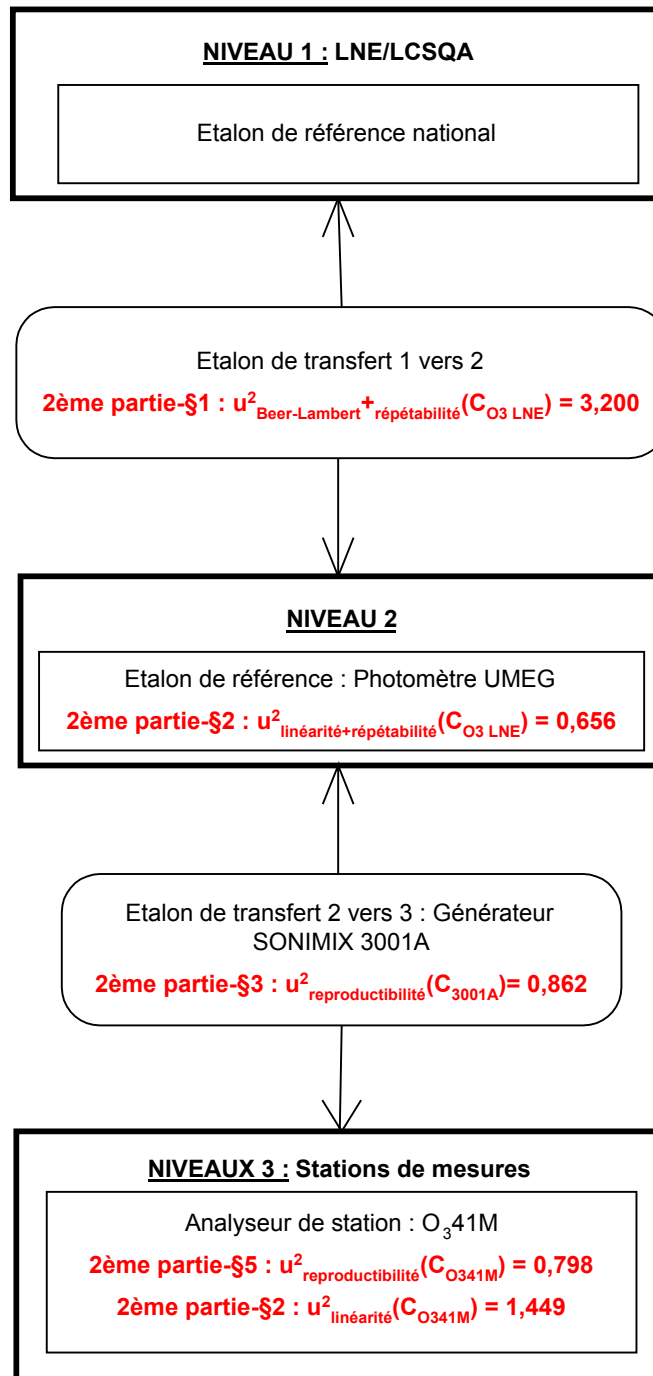
Organisation de la chaîne d'étalonnage	Incertitude élargie (k=2) en 10^{-9} mol/mol
LNE / Niveau 2 / Stations de mesures Utilisation d'un générateur portable non influencé par la température et par la pression, répétable et reproductible dans le temps (type SONIMIX 3001A) Utilisation du photomètre UMEG comme étalon de référence de niveau 2	5,3
LNE / Niveau 2 / Stations de mesures Utilisation d'un générateur portable non influencé par la température et par la pression, répétable et reproductible dans le temps (type SONIMIX 3001A) Utilisation d'un analyseur O ₃ 41M comme étalon de référence de niveau 2	5,9
LNE / Niveau 2 / Stations de mesures Utilisation d'un générateur portable influencé par la température et par la pression, répétable et non reproductible dans le temps (type 175) Utilisation du photomètre UMEG comme étalon de référence de niveau 2	9,0

Tableau 42 : Incertitudes élargies sur des concentrations en O₃ de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

L'incertitude obtenue lorsqu'on utilise un générateur portable type 175 comme étalon de transfert 2-3 est importante : c'est pour cette raison qu'il a été décidé de remplacer les générateurs type 175 et 165 (TEI) par un générateur type SONIMIX 3001A (LNI) ou type ANSYCO pour lesquels les incertitudes sont plus faibles (cf. chapitre IV "Moyens techniques").

La propagation des incertitudes est représentée pour chaque cas dans les 3 logigrammes en pages suivantes.

6.1. CHAÎNE LNE / NIVEAU 2 (PHOTOMETRE UMEG) / STATIONS DE MESURES METTANT EN ŒUVRE UN GÉNÉRATEUR SONIMIX 3001A (ET 2-3)

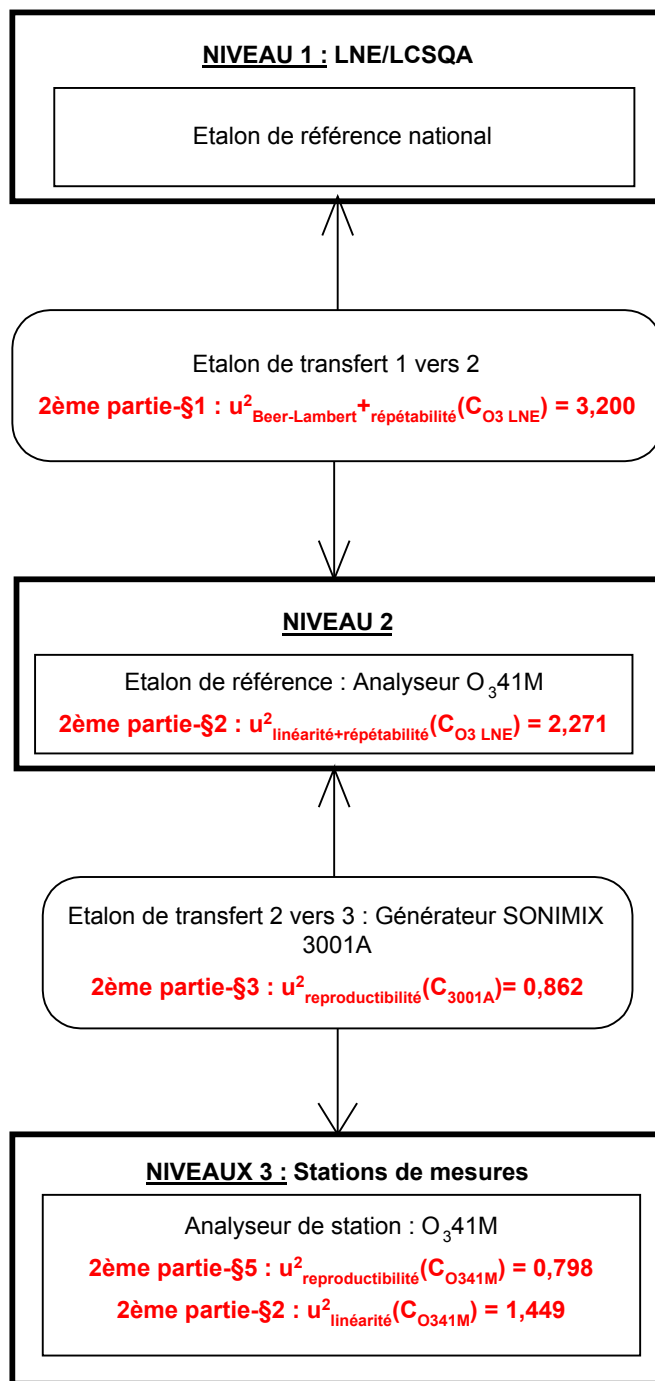


L'incertitude élargie due à cette chaîne d'étalonnage sur une concentration en ozone de l'ordre de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol est égale :

$$U(C \approx 200 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}) = 2 \times \sqrt{\sum u^2}$$

Soit, pour cette application numérique : $U(C \approx 200 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}) = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

6.2. CHAÎNE LNE / NIVEAU 2 (ANALYSEUR O₃41M) / STATIONS DE MESURES METTANT EN ŒUVRE UN GÉNÉRATEUR SONIMIX 3001A (ET 2-3)

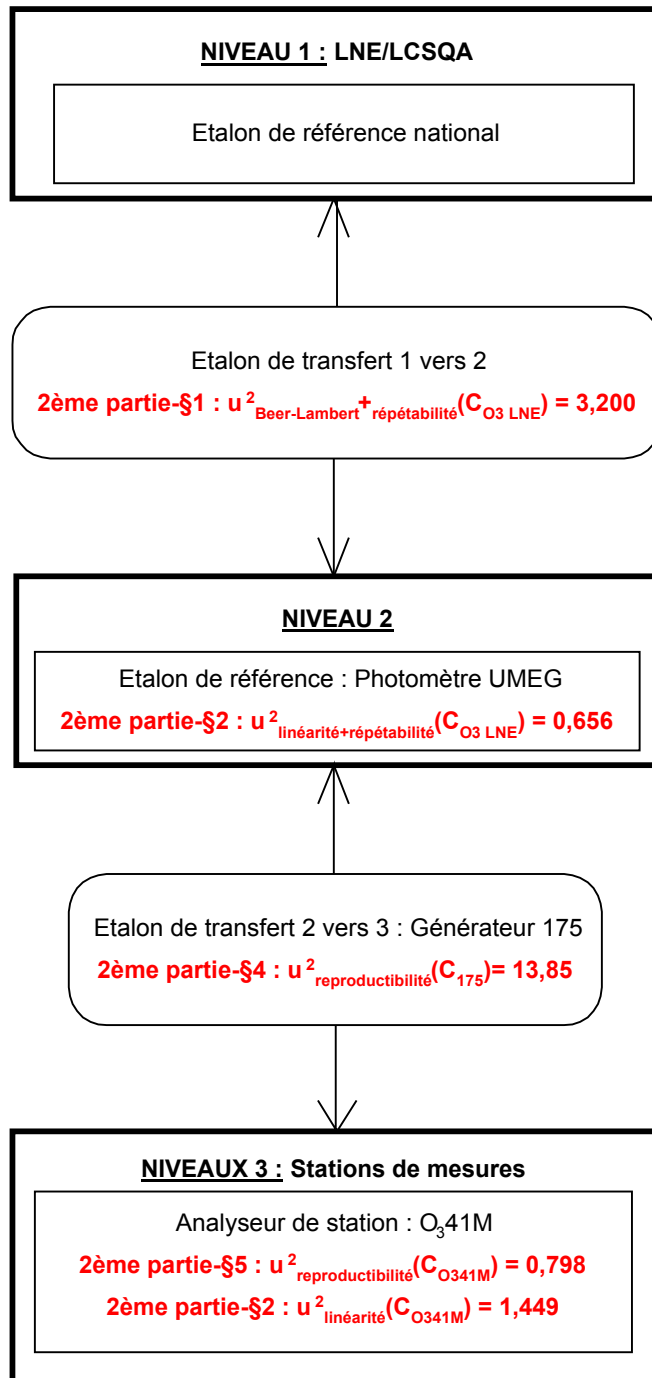


L'incertitude élargie due à cette chaîne d'étalonnage sur une concentration en ozone de l'ordre de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol est égale :

$$U(C \approx 200 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}) = 2 \times \sqrt{\sum u^2}$$

Soit, pour cette application numérique : $U(C \approx 200 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}) = 5,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

6.3. CHAÎNE LNE / NIVEAU 2 (PHOTOMETRE UMEG) / STATIONS DE MESURES METTANT EN ŒUVRE UN GÉNÉRATEUR 175 (ET 2-3)



L'incertitude élargie due à cette chaîne d'étalonnage sur une concentration en ozone de l'ordre de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol est égale :

$$U(C \approx 200 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}) = 2 \times \sqrt{\sum u^2}$$

Soit, pour cette application numérique : $U(C \approx 200 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}) = 9,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$

7. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE SUR DES CONCENTRATIONS DE 100.10^{-9} MOL/MOL EN OZONE

Pour estimer l'incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage sur des concentrations de 100.10^{-9} mol/mol en ozone mesurées en stations de mesure, on doit repasser par l'équation de la droite d'étalonnage, et donc faire intervenir le réglage de l'analyseur, soit :

$$u^2(C_{AS3}) = \frac{1}{(L_{ET2-3}^2)} \times [(L_{ET2-3} - L_i)^2 \times u_r^2(L_{ET2-3})_0 + (L_i^2) \times u_r^2(L_{ET2-3})] \\ + \frac{1}{(L_{ET2-3}^2)} \times [(L_i^2) \times u^2(\bar{C}_{ET2-3}) + (L_{ET2-3} - L_i)^2 \times u^2(\bar{C}_{ET2-3})_0] + u_r^2(L_i) + u_{Linéarité}^2(C_i)$$

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

$$U(C_{AS3}) = 2 \times \sqrt{u^2(C_{AS3})}$$

AN:

On utilise les données précédentes, pour effectuer le calcul.

$$u^2(C_{AS3}) = \frac{1}{197^2} \times [(197 - 100)^2 \times 0,798 + 100^2 \times 0,798] \\ + \frac{1}{197^2} \times [(197 - 100)^2 \times 0,862 + 100^2 \times 0,862] + 0,798 + 1,449$$

$$u^2(C_{AS3}) = 3,077.10^{-18} \text{ mol/mol}$$

Soit, $C_{AS3} = (100,0 \pm 3,6).10^{-9} \text{ mol/mol}$

CHAPITRE VII

VALIDATION DE LA MISE EN PLACE DE LA CHAÎNE NATIONALE D'ÉTALONNAGE

Pour valider la mise en place de la chaîne nationale d'étalonnage, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées :

- Une comparaison interlaboratoire Niveau 1 / 3 Niveaux 2 pilotes,
- Une comparaison interlaboratoire LNE / Air Liquide.

1. RESULTATS DE LA COMPARAISON INTERLABORATOIRE NIVEAU 1 / 3 NIVEAUX 2 PILOTES

1.1. OBJECTIF

Le LNE a organisé une comparaison interlaboratoire entre lui-même et les 3 niveaux 2 de la phase "pilote", pour vérifier la cohérence des raccordements mis en place entre le niveau 1 (LNE) et les 3 niveaux 2 "pilotes".

Ces essais interlaboratoires consistaient à faire circuler des bouteilles de gaz basse concentration en aveugle entre le niveau 1 (LNE) et les 3 niveaux 2 "pilotes" suivant le schéma suivant :

- Des bouteilles de circulation :
LNE → Airparif → Air Pays de la Loire → ASPA → LNE
- Des bouteilles individuelles :
LNE → Airparif → LNE
LNE → Air Pays de la Loire → LNE
LNE → ASPA → LNE

Les comparaisons interlaboratoires ont porté sur les gaz suivants : SO₂ à 100.10⁻⁹ mol/mol et NO à 200.10⁻⁹ mol/mol.

Pour réaliser ces comparaisons interlaboratoires, des bouteilles SO₂ ont été achetées à la société MESSER ; quant au NO, les bouteilles mises en œuvre dans le programme HAMAQ ont été réutilisées.

1.2. RESULTATS

Les résultats obtenus sont portés dans les tableaux et sur les graphes en pages suivantes.

Intercomparaison Niveau 1 / 3 Niveaux 2 pilotes – Comparaison SO₂

Bouteille de SO₂ n° 580999 (circulation)

Laboratoire	Date des mesures	Concentration en SO ₂ (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
LNE (Mesure initiale)	11/05/2000	85	1,7
AIRPARIF	20/06/2000	81	3
APL	28/06/2000	75	-
ASPA	29/08/2000	71	3
LNE (Mesure finale)	20/09/2000	65	1,7

Bouteilles individuelles

Laboratoire	Polluant	N° de bouteille	Concentration initiale du LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Concentration du labo X (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Concentration finale du LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
AIRPARIF	SO ₂	580811	86,0 ± 1,7	85,0 ± 3,0	82,0 ± 1,7
APL		580830	89,0 ± 1,7	81	83,0 ± 1,7
ASPA		580813	94,0 ± 1,7	91,0 ± 4,0	89,0 ± 1,7

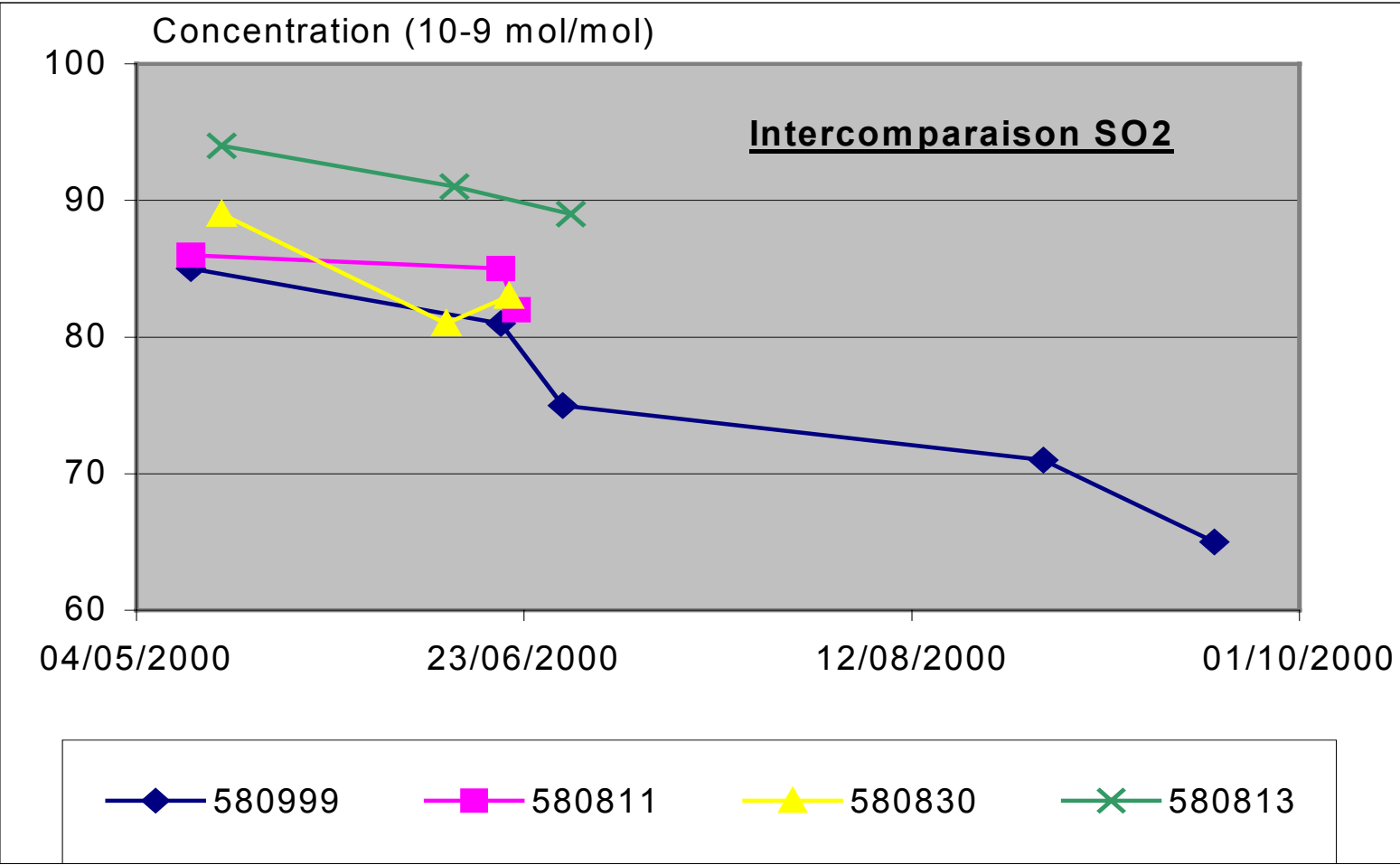
Intercomparaison Niveau 1 / 3 Niveaux 2 pilotes – Comparaison NO/NOx

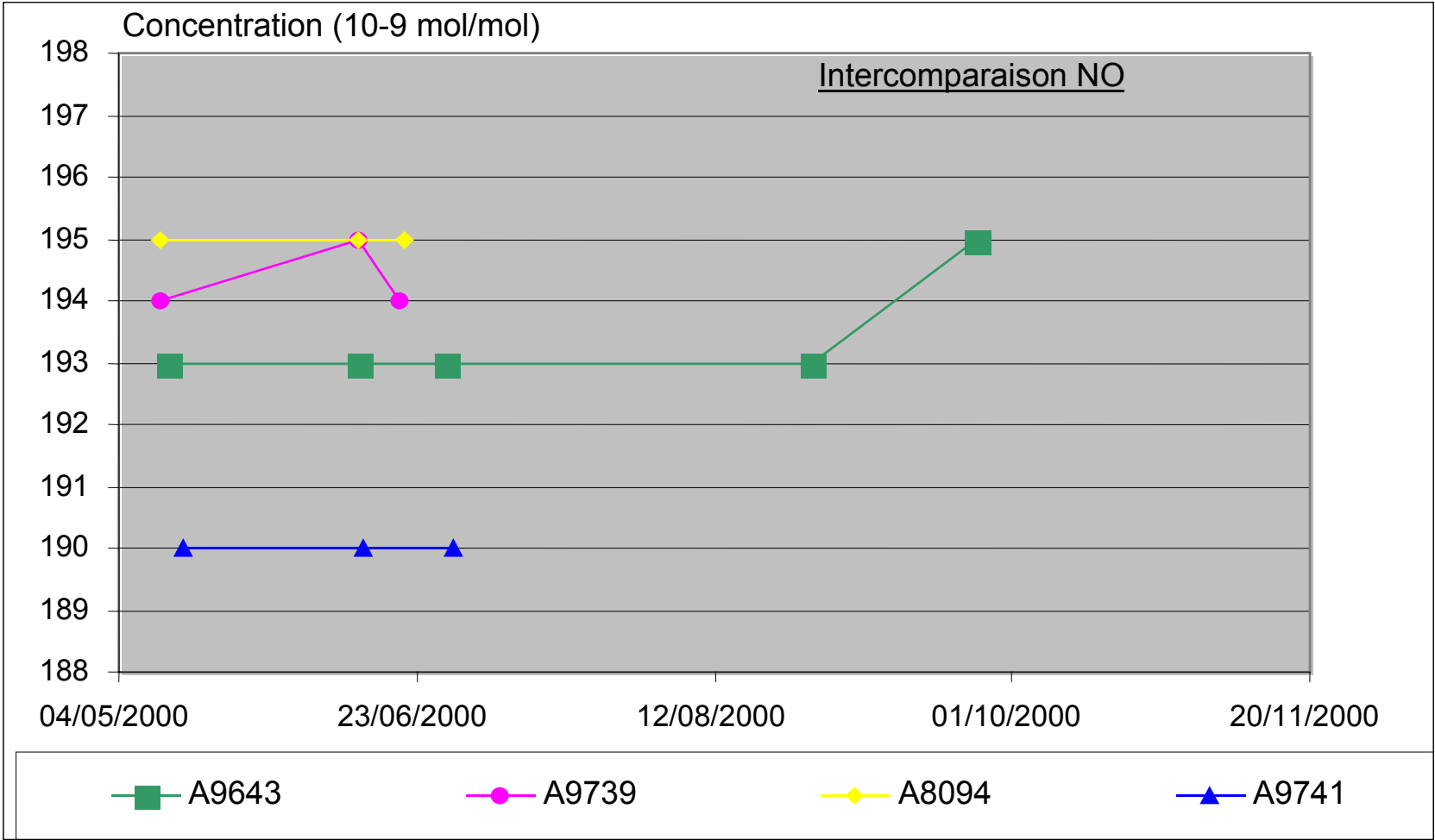
Bouteille de NO n° 9643 (circulation)

Laboratoire	Date des mesures	Concentration NO (10^{-9} mol/mol)	Incertitude élargie (en 10^{-9} mol/mol)	Concentration en NOx (en 10^{-9} mol/mol)	Incertitude élargie (en 10^{-9} mol/mol)
LNE (Mesure initiale)	12/05/2000	193	1,9	194	1,9
AIRPARIF	13-14/06/2000	193	4,0	194	4,0
APL	28/06/2000	193	-	193	-
ASPA	28/08/2000	193	-	193	-
LNE (Mesure finale)	25/09/2000	195	1,9	196	1,9

Bouteilles individuelles

Laboratoire	Polluant	N° de bouteille	Concentrations initiales NO/NOx-LNE (10^{-9} mol/mol)	Concentrations en NO/NOx du labo X (en 10^{-9} mol/mol)	Concentrations finales NO/NOx-LNE (10^{-9} mol/mol)
AIRPARIF	NO	A9739	194/195 ± 1,9	195/197 ± 4	194/195 ± 1,9
APL		A8094	195/196 ± 1,9	195/195	195/196 ± 1,9
ASPA		A9741	190/191 ± 1,9	190/191	190/192 ± 1,9





1.3. EXPLOITATION DES RESULTATS

Pour le SO₂, il semble qu'il y ait un problème avec un des niveaux 2 qui donnerait des valeurs systématiquement plus faibles, mais compte-tenu de la décroissance constante des concentrations des bouteilles au cours des essais (jusqu'à 25 % de décroissance), on considérera que les résultats sont peu exploitables.

Par contre, les concentrations en NO obtenues par les 4 laboratoires ne sont pas significativement différentes, compte-tenu des incertitudes, et ceci dans le cas des bouteilles de circulation et des bouteilles individuelles.

Par conséquent, cette comparaison interlaboratoire Niveau 1 (LNE) / 3 Niveaux 2 "pilotes" est concluante pour le polluant NO, mais demande une nouvelle comparaison interlaboratoire pour le polluant SO₂ avec des bouteilles de bonne qualité, c'est à dire des bouteilles plus stables dans le temps.

2. RESULTATS DE LA COMPARAISON LNE/AIR LIQUIDE

2.1. OBJECTIF

En 1999, les réseaux de mesure de la Surveillance de la Qualité de l'Air ont rencontré de nombreux problèmes d'instabilité des concentrations en SO₂ des bouteilles fabriquées par Air Liquide.

Suite à ces problèmes, Air Liquide a revu ses procédés de fabrication et plus particulièrement les matériels utilisés et a mis en évidence, entre autres, la présence de micro-fuites dans la rampe de fabrication des mélanges gravimétriques gazeux. Par conséquent, Air Liquide a dû modifier ses procédures.

Puis, pour valider ces modifications, il a été décidé de conduire une expérimentation conjointe entre le LNE et Air Liquide, à savoir de faire circuler des bouteilles de SO₂ à $100 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et de NO à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol fabriquées par Air Liquide en suivant les nouvelles procédures, entre les 2 organismes pendant une année.

2.2. MODE OPERATOIRE

Deux lots de bouteilles ont été préparées par Air Liquide durant Janvier et Février 2000 : un lot de bouteilles SO₂ et un lot de bouteilles NO. A la suite de leur fabrication, ces bouteilles ont été régulièrement analysées par Air Liquide en Mars et Avril 2000.

Puis, quatre bouteilles de chaque lot ont été envoyées au LNE en Mai 2000. Le LNE a analysé les bouteilles à intervalles de temps réguliers en Juin et en Juillet 2000.

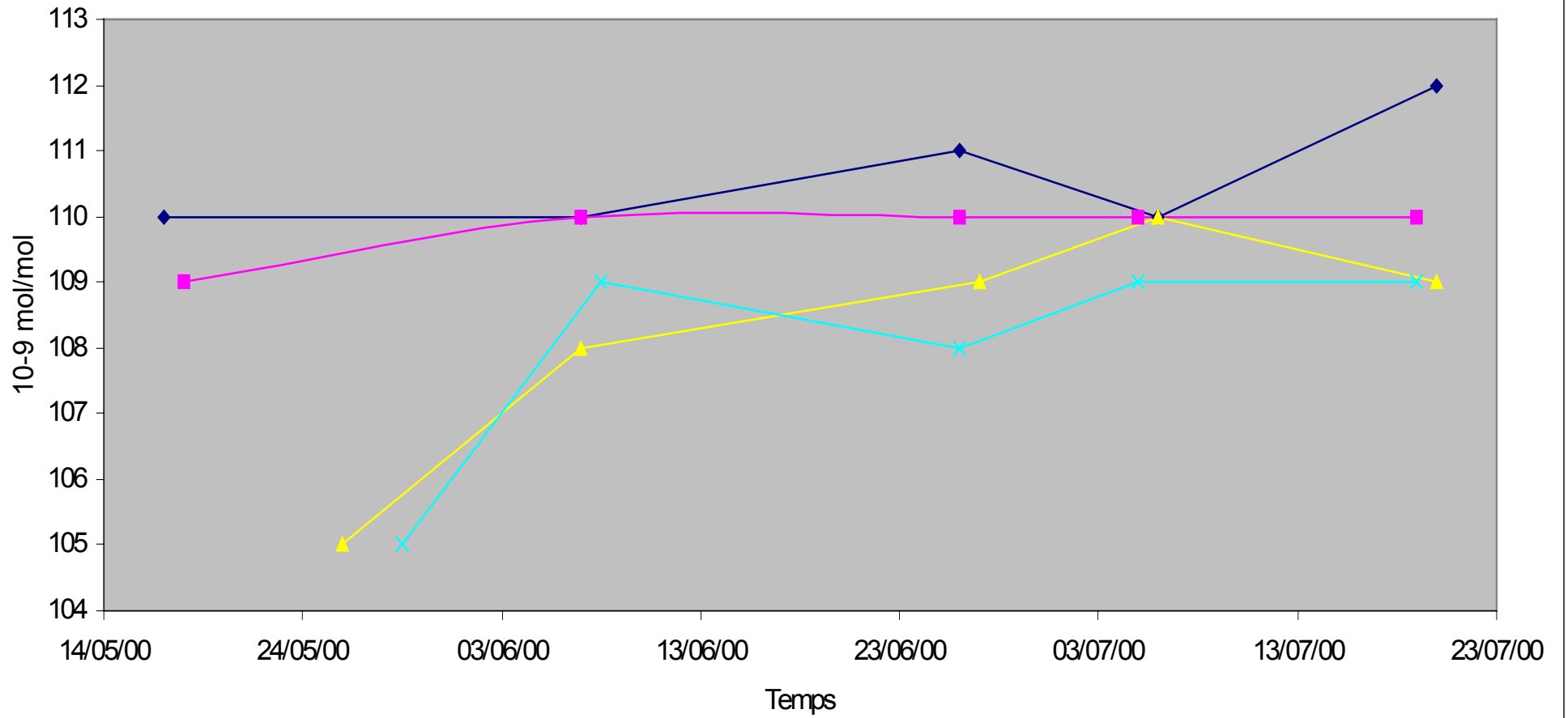
Ces bouteilles ont ensuite été renvoyées à Air Liquide en Juillet 2000 qui les a régulièrement analysées d'Août à Décembre 2000.

Enfin, ces bouteilles ont été renvoyées au LNE en Décembre 2000 pour qu'une dernière analyse soit effectuée en Janvier 2001.

2.3. RESULTATS

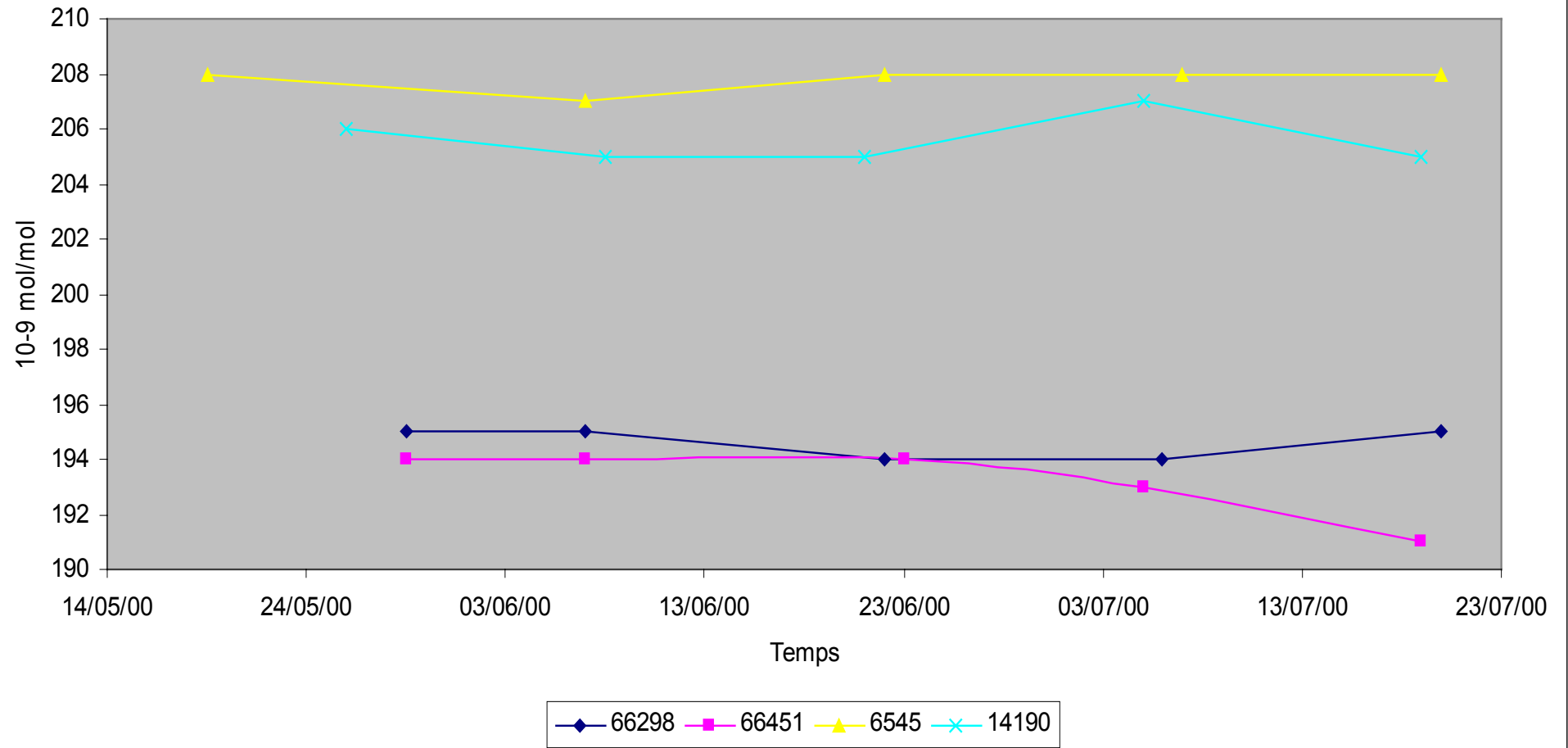
Les résultats obtenus sont portés sur les graphes en pages suivantes.

BBC SO2



—◆— 70096 —■— 70102 —▲— 14719 —×— 14431

BBC NO/NOx VALEURS EN NO



2.4. EXPLOITATION DES RESULTATS

Les graphes montrent que les premières concentrations obtenues dans le cas de 2 bouteilles (sur 4) de SO₂ sont inférieures à celles obtenues par la suite : ceci pourrait provenir d'une mauvaise purge des mano-détendeurs. De ce fait, on ne tiendra pas compte de ces 2 valeurs de concentration.

Par conséquent, dans l'ensemble, les concentrations en SO₂ et en NO mesurées d'une fois à l'autre ne sont pas significativement différentes, compte-tenu des incertitudes.

On peut donc en conclure que les concentrations en SO₂ et en NO des bouteilles testées sont stables dans le temps, et que les modifications apportées aux procédures de fabrication sont bénéfiques.

Toutefois, lorsqu'on compare les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par Air Liquide, on met en évidence que les concentrations mesurées par le LNE sont dans tous les cas inférieures à celle d'Air Liquide avec des erreurs systématiques :

- De $7 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour le SO₂,
- De 4 à $5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour le NO.

Pour essayer de résoudre le problème, il a été décidé que le LNE titrerait les bouteilles étalons basse concentration d'Air Liquide (cf. tableau ci-après).

	N° de la bouteille étalon d'Air Liquide	Concentration Air Liquide (en 10^{-9} mol/mol)	Concentration LNE (en 10^{-9} mol/mol)
SO ₂ /air	10397	100,1 ± 3,2	91,0 ± 1,7
NO/N ₂	14610	254,3 ± 3,2	249,0 ± 2,1

Tableau 43 : Concentrations des étalons Air Liquide déterminées par l'Air Liquide et par le LNE

Les résultats montrent en effet une erreur systématique de $9 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour le SO₂ et de $5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour le NO, les concentrations mesurées par le LNE étant inférieures à celles mesurées par Air Liquide.

Lors des comparaisons interlaboratoires effectuées dans le cadre du programme HAMAQ, il n'a pas été constaté d'erreur systématique entre les concentrations affichées par le LNE et celles des autres laboratoires participants.

Par conséquent, il semblerait que l'erreur systématique mise en évidence soit imputable à la société Air Liquide.

Des essais complémentaires seront effectués au cours du premier trimestre 2001 pour trouver les causes du désaccord existant entre le LNE et Air Liquide.

CHAPITRE VIII

CONCLUSION GENERALE

Les estimations des incertitudes élargies dues à la chaîne nationale d'étalonnage sur les concentrations en SO₂, en NO₂ et en O₃ conduisent aux valeurs indiquées dans le tableau ci-après, pour des concentrations voisines des seuils d'alerte : il ne s'agit que d'un seul exemple numérique.

Polluant	Seuils d'alerte (en µg/m ³)	Seuils d'alerte (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage (à 95 %) (en % relatif)
SO ₂	300	113	4,5 (pour une concentration de 100.10 ⁻⁹ mol/mol)	4,5
NO ₂	200	105	4,7 (pour une concentration de 100.10 ⁻⁹ mol/mol)	4,7
O ₃	180	90	3,5 (pour une concentration de 100.10 ⁻⁹ mol/mol)	3,5

Tableau 44 : Estimation des incertitudes élargies dues à la chaîne nationale d'étalonnage pour les polluants SO₂, NO₂ et O₃

Cependant, pour pouvoir estimer l'incertitude globale sur les concentrations en SO₂, en NO₂ et en O₃ mesurées dans l'air ambiant par les analyseurs de station, il faut en plus de l'incertitude due à la chaîne nationale d'étalonnage calculée ci-dessus tenir compte des 3 autres sources d'incertitude suivantes :

- L'influence des analyseurs (influence de la température et de l'hygrométrie du mélange gazeux prélevé sur la réponse de l'analyseur...),
- L'influence des lignes de prélèvement (phénomènes d'adsorption et de rétention...),

- La représentativité de la station de mesure (toutefois, les directives européennes n'indiquent pas clairement, si cette source d'incertitude doit réellement (ou non) faire partie du calcul de l'incertitude globale).

Les objectifs de qualité de la directive européenne 1999/30/CE du conseil du 22 avril 1999 ont été définis "en ce qui concerne l'exactitude requise des méthodes d'évaluation", pour les mesures en continu.

Ces objectifs de qualité sont repris dans le tableau ci-après.

Polluant	Exactitude (en % relatif)	Incertitude due exclusivement à la chaîne nationale d'étalonnage (à 95 %) (en % relatif)
SO ₂	15	4,5
NO ₂	15	4,7
O ₃	15	3,5

Tableau 45 : Objectifs de qualité de la directive européenne 1999/30/CE et incertitudes dues à la chaîne nationale d'étalonnage pour les polluants SO₂, NO₂ et O₃

Ce tableau montre que l'incertitude élargie due à la chaîne nationale d'étalonnage pour les 3 polluants considérés est 3 fois plus faible que l'objectif d'exactitude fixé par la directive européenne 1999/30/CE.

CHAPITRE IX

PERSPECTIVES

La suite de la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage va donc consister :

- à chiffrer les autres sources d'incertitude pour pouvoir ensuite calculer l'incertitude globale sur les concentrations en SO₂, en NO₂ et en O₃ mesurées dans l'air ambiant par les analyseurs de station,
- à déterminer si les incertitudes obtenues sont compatibles avec les exigences des directives européennes, sinon à les améliorer,
- à faire un choix pertinent des étalons de contrôle en stations (compte-tenu des spécifications des nouvelles directives européennes en matière de qualité des données et dans un objectif de recherche de meilleur rapport qualité/coût) et sur la fréquence des contrôles des analyseurs en station,
- à modifier les étalons de contrôle de façon à les transformer en des étalons de travail,
- à appliquer les chaînes aux polluants cités dans la directive européenne 96/62/CE,
- à essayer de mettre en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine des particules en suspension.

CHAPITRE X

BIBLIOGRAPHIE

- 1) Octobre 1998 : Mise en place des chaînes nationales d'étalonnage
 - Contexte général
 - Mise en place de la chaîne nationale d'étalonnage pilote "ozone" dans la région Ile-de-France
 - Etude menée sur des générateurs d'ozone portables (influence de la température et de la pression sur la concentration en ozone de mélanges gazeux générés, étude de la répétabilité)
 - Etude menée sur les générateurs d'ozone internes des analyseurs (reproductibilité dans le temps)

- 2) Décembre 1998 : Description des chaînes d'étalonnage "pilotes" et des procédures de raccordements mises en place dans la région Ile-de-France

- 3) Décembre 1998 : Définition de la chaîne nationale d'étalonnage et mise en place des premiers raccordements (Synthèse des travaux 1998)

- 4) Mai 1999 : Mise en place des chaînes nationales d'étalonnage
 - Synthèse des raccordements SO₂, NO et NO₂
 - Synthèse des raccordements O₃
 - Synthèse des résultats obtenus avec les générateurs d'ozone internes des analyseurs

- 5) Juillet 1999 : Guide pour estimer les incertitudes dues à la chaîne d'étalonnage sur les concentrations en ozone mesurées dans l'air ambiant

- 6) Septembre 1999 : Mise en place des chaînes nationales d'étalonnage
 - Synthèse des raccordements SO₂, NO et NO₂
 - Synthèse des raccordements O₃
 - Synthèse des problèmes rencontrés pour l'O₃

- 7) Mai 2000 : Mise en place des chaînes nationales d'étalonnage
 - Synthèse des raccordements SO₂, NO et NO₂
 - Synthèse des problèmes rencontrés pour l'O₃

8) Août 2000 : Mise en place des chaînes nationales d'étalonnage
 Synthèse des raccordements SO₂, NO et NO₂
 Synthèse des raccordements O₃
 Synthèse des décisions prises sur l'évolution des chaînes nationales
 d'étalonnage

9) Comptes rendus ADEME des réunions du « Comité de suivi de la mise en place de la chaîne nationale d'étalonnage » du 11 février 1999, 27 mai 1999, 4 novembre 1999, 2 mai 2000 et 23 novembre 2000 qui ont permis de faire des points réguliers de l'état d'avancement de la chaîne.