

PREAMBULE

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

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

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

RESUME

Au sein du LCSQA, le LNE a été chargé de mettre en place des **chaînes nationales d'étalonnage** dès 1997 pour que les mesures effectuées en stations de mesure soient raccordées aux étalons de référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence.

Ces **chaînes nationales d'étalonnage** sont constituées de **3 niveaux** : le **LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** créés au sein de réseaux de mesure déjà existants en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3.

Ces chaînes nationales d'étalonnage ont été mises en place pour le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO).

Dans ce cadre, les **étalons de transfert 1 vers 2 de chaque laboratoire d'étalonnage sont raccordés par le LNE/LCSQA tous les 3 mois**.

Toutefois, en marge des chaînes nationales d'étalonnage, des raccordements sont également effectués pour d'autres polluants et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS, EMD, fabricants de gaz).

La première partie du rapport fait le point sur l'ensemble des raccordements effectués par le LNE en 2003.

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	150
Raccordements BTX	32
Raccordements INERIS	7
Autres raccordements	32
Somme totale des raccordements pour 2003	221

Le tableau ci-dessus montre que globalement le LNE a effectué **220 raccordements pour l'ensemble des réseaux de mesure, l'INERIS, l'Ecole des Mines de Douai et le fabricant de gaz « Praxair », tous polluants confondus (NO, SO₂, O₃, CO, C₆H₆ et Air zéro) durant l'année 2003.**

La deuxième partie du rapport explique les difficultés rencontrées lors des raccordements et leurs causes :

- Pour le dioxyde de soufre (SO₂)

Des **écarts** ont été constatés entre les **concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par les laboratoires d'étalonnage d'APL et de COPARLY** pour les étalons de transfert 1 vers 2, à savoir des bouteilles de **SO₂** dans l'air.

Après investigations, il s'est avéré que ces problèmes étaient liés à **des dysfonctionnements des analyseurs de référence (SF 2000 et SF 2000G).**

- Pour le monoxyde de carbone (CO)

Des **écarts** ont été constatés entre les **concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par le laboratoire d'étalonnage d'APL** pour les étalons de transfert 1 vers 2, à savoir des bouteilles de **CO dans l'air**.

Après investigations, il s'est avéré que ces problèmes étaient liés **aux lignes de dilution du système d'étalonnage du LNE**.

La troisième partie du rapport porte sur le « Guide des bonnes pratiques de raccordement des résultats de mesure aux étalons » diffusé en avril 2003 à l'ensemble des réseaux de mesure et en rappelle les principaux objectifs.

La quatrième partie du rapport fait le point sur les étalonnages de bouteilles de NO₂ effectués dans le cadre de raccordements « pilotes » des laboratoires d'étalonnage d'AIRPARIF et de l'EMD.

Les essais menés pour déterminer les concentrations en NO₂ des mélanges gazeux en bouteilles ont soulevé un certain nombre de problèmes :

- les concentrations en NO₂ de certains mélanges gazeux en bouteilles ont tendance à évoluer dans le temps (ceci a également été constaté par le NPL en Angleterre),
- il peut y avoir des interactions entre certains mélanges gazeux en bouteilles et certains analyseurs classiques (avec four de conversion), ce qui conduit à une lecture pour le mélange gazeux en bouteille qui ne parvient pas à se stabiliser,
- les tubes à perméation NO₂ ont un comportement difficile à estimer et à suivre dans le temps,
- les concentrations mesurées pour un même mélange gazeux en bouteille peuvent être différentes en fonction de l'étalon de référence utilisé (tube à perméation ou dilution d'un mélange gazeux de référence à $10 \cdot 10^{-6}$ mol/mol de NO/NO_x préparé par le LNE par voie gravimétrique).

Vu les problèmes rencontrés, de nombreux essais ont été effectués pour améliorer la procédure d'étalonnage. Ces améliorations ont consisté à utiliser :

- D'une part, la balance à suspension électromagnétique qui permet de peser un tube à perméation en continu sans qu'il soit nécessaire de le sortir de son environnement. De cette façon, les tubes à perméation ne subissent ni chocs de température, ni changement d'environnement (gaz sec dans le banc de perméation / gaz humide lors de la pesée). Dans ces conditions, l'évolution de la stabilité du tube à perméation dans le temps est suivie avec davantage de précision et le calcul journalier du débit massique devient possible et plus fiable.
- D'autre part, l'analyseur LMA-3D qui permet de mesurer directement la concentration en NO₂ sans passer par un four de conversion.

Toutefois, comme cette nouvelle procédure a été mise en place récemment, il conviendra de poursuivre les raccordements « pilotes » pour disposer de nouveaux résultats et pouvoir conclure de manière objective.

L'étude sera donc poursuivie dans ce sens.

La cinquième partie du rapport donne le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 prévu pour l'année 2004 après accord des 7 laboratoires d'étalonnage.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
2. OBJECTIFS.....	3
3. BILAN DU NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2003.....	3
3.1. Planning des raccordements niveau 1 / Niveaux 2 pour 2003.....	3
3.2. Nombre de raccordements effectués en 2003.....	4
3.2.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2	4
3.2.2. Raccordements BTX	5
3.2.3. Raccordements réalisés pour l'INERIS	6
3.2.4. Autres raccordements effectués par le LNE	6
3.2.5. Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2003 par le LNE	7
4. DIFFICULTES RENCONTREES LORS DES RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2003.....	7
4.1. Etalonnage des bouteilles de SO₂.....	7
4.1.1. Les difficultés rencontrées.....	8
4.1.2. Causes des problèmes rencontrés et solutions apportées	9
4.1.3. Actions et vérification	10
4.1.4. Conclusion.....	11
4.2. Etalonnage des bouteilles de CO.....	11
4.2.1. Les difficultés rencontrées.....	11
4.2.2. Causes des problèmes rencontrés et actions entreprises	12
4.2.3. Conclusion.....	13
5. CONTENU DU « GUIDE DES BONNES PRATIQUES DE RACCORDEMENT DES RESULTATS DE MESURE AUX ETALONS » - VERSION 1 - AVRIL 2003	13
6. POINT SUR LES RACCORDEMENTS « PILOTES » EFFECTUES POUR LE NO₂..	15
6.1. Objectif	15
6.2. Définitions	15
6.3. Problèmes de la stabilité de la concentration de melanges gazeux en bouteille	16
6.4. Comparaison des concentrations mesurées avec différents analyseurs	17
6.5. Comparaison des concentrations mesurées avec différents étalons de référence	18
6.6. Résultats obtenus en modélisant le débit massique du tube en fonction du temps	19
6.7. Détermination des concentrations en NO₂ en utilisant l'analyseur LMA-3D et la balance à suspension électromagnétique	21
6.8. Conclusions	22
7. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2004.....	22
8. ANNEXES.....	23
8.1. Annexe 1	24
8.2. Annexe 2	26

1. INTRODUCTION

Au sein du LCSQA, **le rôle du LNE est d'assurer la cohérence des mesures de qualité de l'air sur le long terme.**

Après avoir mis en place des étalons de référence pour les principaux polluants atmosphériques gazeux, **le LNE a été chargé de mettre en place des chaînes nationales d'étalonnage dès 1997.**

Les objectifs de la chaîne nationale d'étalonnage sont les suivants :

- ∅ Le raccordement des mesures effectuées en station aux étalons de référence par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence,
- ∅ La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- ∅ L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- ∅ L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

Compte tenu du nombre élevé d'Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), il a été décidé de mettre en place des étalons intermédiaires gérés par un nombre restreint de laboratoires d'étalonnage régionaux ou inter-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux), ce qui s'est traduit par la création de chaînes nationales d'étalonnage à 3 niveaux.

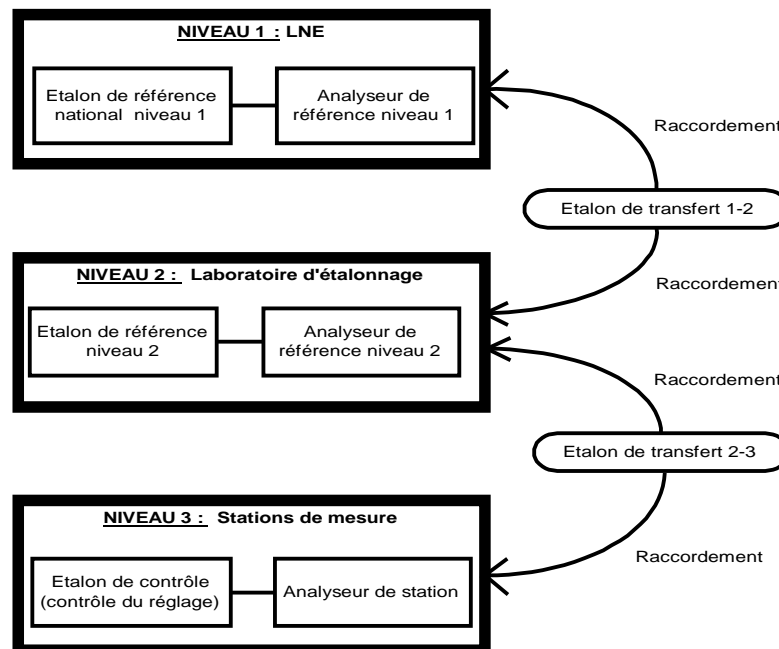


Figure 1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

Dans ce contexte, les coopérations inter-régionales entre réseaux furent fortement encouragées et se sont traduites par la création de 7 zones géographiques mises en place pour couvrir l'ensemble du territoire français :

- Ø **Ouest :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'APL,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux Air Pays de la Loire, AIR BREIZH et Air C.O.M.

- Ø **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.

- Ø **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 et ATMO PICARDIE.

- Ø **Grand Sud-Ouest :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ORAMIP, ATMO AUVERGNE, AIRAQ, ATMO Poitou Charente et ARQAL.

- Ø **Nord :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de l'Ecole des Mines de Douai,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AREMALM, AREMARTOIS, AREMASSE et OPAL'AIR.

- Ø **Rhône-Alpes :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de COPARLY,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux COPARLY, ASCOPARG, AMPASEL, ASQUADRA, AAPS et SUPAIRE.

- Ø **Sud-Est :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRFOBEP, AIRMARAIX, QUALITAIR 06 et AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON.

Ces chaînes nationales d'étalonnage ont été mises en place pour le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO/NO_x), l'ozone (O₃) et le monoxyde de carbone (CO).

Dans ce cadre, les **étalons de transfert 1 vers 2 de chaque laboratoire d'étalonnage sont raccordés par le LNE/LCSQA tous les 3 mois.**

Toutefois, en marge des chaînes nationales d'étalonnage, des raccordements sont également effectués pour d'autres polluants et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, INERIS, EMD, fabricants de gaz).

2. OBJECTIFS

Les objectifs de ce rapport sont :

- de faire le point sur l'ensemble des raccordements effectués par le LNE en 2003,
- d'expliquer les difficultés rencontrées et leurs causes,
- de rappeler brièvement le contenu du « Guide des bonnes pratiques de raccordement des résultats de mesure aux étalons » diffusé en avril 2003 à l'ensemble des réseaux de mesure,
- de faire le point sur les raccordements « pilotes » effectués pour le NO₂.

3. BILAN DU NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2003

3.1. PLANNING DES RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR 2003

Seuls les raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour les polluants SO₂, NO/NO_x, O₃ et CO sont planifiés sur l'année, après accord des 7 laboratoires d'étalonnage (cf. figure 1).

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

Figure 1 : Planning des raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 pour 2003

Ce planning indique la périodicité de raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 effectués pour l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage pour l'année 2003.

Note : Ce planning ne tient donc pas compte du raccordement des étalons de l'INERIS, du raccordement des niveaux 2 et 3 concernant les BTX et des raccordements divers.

3.2. NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2003

3.2.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2

Le tableau 1 ci-après fait le bilan des matériels que le LNE a raccordés en 2003 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO₂, NO/NO_x et O₃.

Nom du niveau 2	Matériel à étalonner			
	Nombre de bouteilles de NO	Nombre de bouteilles de CO	Nombre de bouteilles de SO ₂	Nombre de générateurs d'ozone
Laboratoire d'étalonnage d'APL	1 (à 200.10 ⁻⁹ mol/mol)	1 (à 9.10 ⁻⁶ mol/mol)	1 (à 100.10 ⁻⁹ mol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA	1 (à 200.10 ⁻⁹ mol/mol)	1 (à 9.10 ⁻⁶ mol/mol)	1 (à 100.10 ⁻⁹ mol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage de COPARLY	1 (à 200.10 ⁻⁹ mol/mol)	1 (à 9.10 ⁻⁶ mol/mol)	1 (à 100.10 ⁻⁹ mol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage de l'EMD	2 (à 400 et à 800.10 ⁻⁹ mol/mol)	1 (à 9.10 ⁻⁶ mol/mol)	2 (à 100 et à 200.10 ⁻⁹ mol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP	2 (à 200 et à 800.10 ⁻⁹ mol/mol)	1 (à 9.10 ⁻⁶ mol/mol)	1 (à 100.10 ⁻⁹ mol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP	1 (à 200.10 ⁻⁹ mol/mol)	1 (à 9.10 ⁻⁶ mol/mol)	1 (à 100.10 ⁻⁹ mol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF	2 (à 200 et à 800.10 ⁻⁹ mol/mol)	2 (à 9 et à 15.10 ⁻⁶ mol/mol)	1 (à 100.10 ⁻⁹ mol/mol)	1

Tableau 1 : Bilan des matériels des niveaux 2 étalonnés par le LNE en 2003

Ce tableau fait état d'un total de 35 matériels à étalonner pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2).

Comme ces matériels sont étalonnés tous les 3 mois, **150 étalonnages effectués par le LNE ont été recensés pour l'ensemble de ces matériels en 2003.**

3.2.2. Raccordements BTX

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, la procédure suivante a été adoptée : les concentrations des bouteilles neuves achetées par les réseaux de mesure sont systématiquement déterminées par le LNE/LCSQA (ces bouteilles peuvent ensuite être titrées à nouveau à la demande des réseaux de mesure : ceci est relativement rare, car les bouteilles sont rapidement utilisées par les réseaux pour étalonner les chromatographes en stations).

Le tableau 2 ci-après fait un bilan des réseaux s'adressant directement au LNE et du nombre de raccordements BTX effectués par le LNE pour l'ensemble des réseaux en 2003.

Nom du réseau de mesure	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
Coparly	Bouteille de BTX basse concentration	9
Airparif	Bouteille de BTX basse concentration	4
AAPS	Bouteille de BTX basse concentration	4
Ampasel	Bouteille de BTX basse concentration	1
Oramip	Bouteille de BTX basse concentration	3
Atmo PC	Bouteille de BTX haute concentration + diluteur	1
Aremasse	Bouteille de BTX basse concentration	2
Air LR	Bouteille de BTX basse concentration	1
ASPA	Bouteille de BTX basse concentration	1
APL	Bouteille de BTX basse concentration	1
Espol	Bouteille de BTX basse concentration	1
Asquadra	Bouteille de BTX basse concentration	1
Atmo Picardie	Bouteille de BTX basse concentration	2
Airfobep	Bouteille de BTX basse concentration	1

Tableau 2 : Bilan des raccordements BTX effectués par le LNE en 2003 pour l'ensemble des réseaux de mesure

Le tableau 2 montre qu'en 2003, **14 réseaux de mesure se sont adressés au LNE pour le raccordement de leurs bouteilles ou matériels de BTX.**

De plus, ce tableau fait état d'un total de **32 raccordements BTX réalisés sur l'ensemble de l'année 2003** par le LNE pour les réseaux de mesure.

3.2.3. Raccordements réalisés pour l'INERIS

Le tableau 3 fait état des raccordements effectués pour l'INERIS en 2003.

Matériel testé	Concentration
Bouteille de NO ₂	10.10 ⁻⁶ mol/mol
Bouteille de CO	8.10 ⁻⁶ mol/mol
Bouteille de CO	45.10 ⁻⁶ mol/mol
Bouteille de NO	800.10 ⁻⁹ mol/mol
Bouteille de SO ₂	200.10 ⁻⁹ mol/mol
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400.10 ⁻⁹ mol/mol
Générateur d'ozone MGC 101 (Env SA)	De 0 à 400.10 ⁻⁹ mol/mol

Tableau 3 : Bilan des raccordements effectués par le LNE pour l'INERIS en 2003

Le tableau 3 montre que le LNE a réalisé **7 raccordements pour l'INERIS en 2003**.

3.2.4. Autres raccordements effectués par le LNE

Aux précédents raccordements, il convient d'ajouter les raccordements suivants :

Ø **4 raccordements « Air zéro »** (bouteille d'air synthétique) réalisés pour **le laboratoire d'étalonnage d'Airparif**.

Ø **4 raccordements effectués pour le réseau de mesure ORA** (bouteilles de CO, NO, SO₂ et NO₂),

Vu la situation géographique du réseau de mesure ORA (La Réunion), il a été décidé pour l'instant de ne pas le rattacher aux chaînes nationales d'étalonnage. En contrepartie, le LNE effectue un raccordement direct des étalons CO, NO, SO₂ et NO₂ de ce réseau chaque année.

Ø **24 raccordements pour des bouteilles du fabricant de gaz « Praxair »**.

Le but de ces essais est de suivre dans le temps l'évolution de la concentration de 3 bouteilles de SO₂ dans l'air à 100.10⁻⁹ mol/mol et de 3 bouteilles de NO/NO_x dans l'azote à 200.10⁻⁹ mol/mol mises à disposition par le fabricant de gaz « Praxair ».

Ces bouteilles ont été livrées en décembre 2002 et ont été étalonnées 4 fois depuis leur arrivée.

Globalement, les concentrations en SO₂ et en NO/NO_x ont tendance à diminuer dans le temps.

Cependant, au vu des premiers résultats, il semble nécessaire de disposer d'un nombre plus important de résultats pour pouvoir tirer des conclusions sur l'évolution de la concentration de ces bouteilles au cours du temps.

Par conséquent, les étalonnages seront poursuivis en 2004 et l'ensemble des résultats seront exposés dans le prochain rapport.

3.2.5. Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2003 par le LNE

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	150
Raccordements BTX	32
Raccordements INERIS	7
Autres raccordements	32
Somme totale des raccordements pour 2003	221

Tableau 4 : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LNE pour l'année 2003

Le tableau 4 montre que globalement le LNE a effectué **220 raccordements** pour l'ensemble des réseaux de mesure, l'INERIS, l'Ecole des Mines de Douai et le fabricant de gaz « Praxair », **tous polluants confondus (NO, SO₂, O₃, CO, C₆H₆ et Air zéro) durant l'année 2003.**

Il est à noter que des premiers contacts ont été pris avec le réseau de mesure Madin'air pour réaliser un raccordement direct de leurs étalons. En effet, vu la situation géographique de ce réseau de mesure, il est difficile pour l'instant de le rattacher aux chaînes nationales d'étalonnage (même cas que pour le réseau de mesure ORA).

4. DIFFICULTES RENCONTREES LORS DES RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2003

4.1. ETALONNAGE DES BOUTEILLES DE SO₂

Les étalonnages des bouteilles de dioxyde de soufre dans l'air (SO₂/air) des laboratoires d'étalonnage d'APL et de COPARLY du 2^{ème} trimestre 2003 ont dû être recommencés plusieurs fois par le LNE.

Au terme de ces essais réitérés, les bouteilles ont été renvoyées aux 2 laboratoires d'étalonnage.

Toutefois, les titres des bouteilles déterminés par le LNE ne correspondaient pas aux vérifications réalisées par les laboratoires d'étalonnage eux-mêmes.

Ces bouteilles ont donc dû être renvoyées au LNE pour de nouveaux titrages.

Cette partie développe les difficultés rencontrées, les causes de ces problèmes et les actions mises en œuvre pour les résoudre.

4.1.1. Les difficultés rencontrées

4.1.1.1. Laboratoire d'étalonnage d'APL – Bouteille SO₂/Air – N° 6731 – B 20 d'Air Liquide

Cette bouteille a été réceptionnée le 11 juin 2003 au LNE. C'était une bouteille neuve comme l'atteste le relevé de 135 bars de la pression interne du gaz de la bouteille à la date de réception.

? **Le 1^{er} titrage** de cette bouteille a été effectué le **16 juin 2003**.

Le tube à perméation utilisé était le **tube 0007**, dont le débit massique était égal à $539,911.10^{-9}$ g/min \pm $2,016.10^{-9}$ g/min.

La chaîne de mesure comportait l'analyseur **SF 2000** (Seres) (N° Split ANA 0005), l'unité centrale des débits Cal Technics Molbox N° Split MOL 0006 et l'élément de mesure de débit modèle Molbloc N° Split DEB 0017.

Après étalonnage de la bouteille, la vérification du réglage de l'analyseur a conduit à une **non conformité** à la suite de la **différence importante de 4.10^{-9} mol/mol** relevée après stabilisation des débits entre, d'une part la concentration théorique du mélange gazeux de référence égale à **106.10^{-9} mol/mol** et d'autre part, la **lecture** effectuée sur l'affichage de l'analyseur de **102.10^{-9} mol/mol**.

? **Un 2^{ème} titrage** de cette bouteille a été réalisé le **17 juin 2003** avec le même matériel. Les essais se sont déroulés sans incident et le titre de la bouteille de **$108,3.10^{-9}$ mol/mol \pm $1,8.10^{-9}$ mol/mol** a été consigné dans un certificat d'étalonnage référencé C110711/187.

? Environ trois semaines plus tard, **M. Mickaël CHARUEL, responsable du laboratoire d'étalonnage d'APL**, nous signalait que le **titrage** de cette bouteille, **réalisé par ses soins, était de 6 à 7.10^{-9} mol/mol inférieur** à celui mentionné dans le **certificat C110711/187**. Il souhaitait donc que l'étalonnage soit effectué de nouveau par le LNE.

? Cette bouteille a donc été **renvoyée** au LNE où elle a été réceptionnée le **11/07/2003**.

? **Un 3^{ème} titrage** a été effectué le **16 juillet 2003** avec le même matériel en ce qui concerne la mesure des débits, **mais** avec le tube à perméation **0006** dont le débit massique était égal à $644,935.10^{-9}$ g/min \pm $2,288.10^{-9}$ g/min et l'analyseur **SF 2000G** (Seres) (N° Split ANA 0051).

Les essais se sont déroulés sans incident et la concentration de la bouteille était égale à **$102,1.10^{-9}$ mol/mol \pm $1,8.10^{-9}$ mol/mol**.

Le résultat a fait l'objet du certificat d'étalonnage C110711/207.

Ce nouveau titrage confirmait bien un dysfonctionnement lors du titrage du 17 juin 2003 et les résultats trouvés par le laboratoire d'étalonnage d'APL.

4.1.1.2. Laboratoire d'étalonnage de COPARLY – Bouteille SO₂/Air – N° 77625 – B 20 d'Air Liquide

Bien que la pression du gaz de la bouteille relevée à la réception le 26 juin 2003 était relativement basse (110 bars), cette bouteille a été considérée comme une nouvelle bouteille.

? Le **1^{er} titrage** de la bouteille a été effectué le **30 juin 2003**.

Le tube à perméation utilisé était le tube **0007** dont le débit massique était égal à $539,911.10^{-9}$ g/min \pm $2,016.10^{-9}$ g/min.

La chaîne de mesure comportait l'analyseur **SF 2000G** (Seres) (N° Split ANA 0051), l'unité centrale des débits Cal Technics Molbox N° Split MOL 0006 et l'élément de mesure de débit modèle Molbloc N° Split DEB 0017.

Bien que les **résultats** aient été **conformes**, ils n'ont **pas** été **retenus**, car la **valeur du débit de perméation** n'était **plus actualisée** depuis le **22 juin 2003**.

? Un **2^{ème} titrage** de cette bouteille a été réalisé le **03 juillet 2003** avec le même matériel, **mais** avec le tube à perméation **0006** dont le débit massique était égal à $644,935.10^{-9}$ g/min \pm $2,288.10^{-9}$ g/min.

Après étalonnage de la bouteille, la vérification du réglage de l'analyseur a conduit à une **non conformité** à la suite de la **différence** importante de **3.10^{-9} mol/mol** relevée après stabilisation des débits entre la concentration théorique du mélange gazeux de référence **égale à $112,02.10^{-9}$ mol/mol** et la **lecture** effectuée sur l'affichage de l'analyseur **de 115.10^{-9} mol/mol**.

? Un **3^{ème} titrage** de la bouteille a donc dû être effectué avec le même matériel le **4 juillet 2003**.

Les essais se sont déroulés sans incident.

Le résultat de **$110,0.10^{-9}$ mol/mol \pm $1,7.10^{-9}$ mol/mol** a fait l'objet du certificat d'étalonnage C110711/204.

? Une semaine plus tard, **M. David LORE, responsable du laboratoire d'étalonnage de COPARLY** nous signalait que le titrage de cette bouteille réalisé par ses soins était **de 2 à 3.10^{-9} mol/mol** plus **élevé** que celui mentionné dans le **certificat C110711/204** et qu'il souhaitait, comme M. CHARUEL, que l'étalonnage soit effectué de nouveau par le LNE.

? Cette bouteille a donc été **renvoyée** au LNE où elle a été réceptionnée le **11 juillet 2003**.

? Un **4^{ème} titrage** a été effectué le **17 juillet 2003**.

Le matériel utilisé a été le même que celui du 4 juillet 2003.

Les essais se sont déroulés sans incident.

Le résultat de **$110,0.10^{-9}$ mol/mol \pm $1,8.10^{-9}$ mol/mol** a été consigné dans le certificat d'étalonnage C110711/209.

Ce nouveau titrage confirmait bien un dysfonctionnement lors du titrage du 4 juillet 2003 et les résultats trouvés par le laboratoire d'étalonnage de COPARLY.

4.1.2. Causes des problèmes rencontrés et solutions apportées

Les vérifications des titres des bouteilles réalisés par les laboratoires d'étalonnage eux-mêmes ont incité le LNE, dans un premier temps, à émettre des hypothèses sur les causes de ces écarts de concentration.

Dans un second temps, et à la lumière de ces hypothèses, vérifiées ou non, des actions ont été entreprises.

4.1.2.1. Suivi des débits des tube à perméation

Le **suivi des courbes** des débits des tubes à perméation **TUB 0006** et **TUB 0007** en fonction du temps **montrait** que les trois dernières valeurs ne différaient pas beaucoup les unes des autres.

Par conséquent, **les anomalies relevées ne pouvaient pas provenir des changements peu significatifs des débits des tubes à perméation.**

4.1.2.2. Dysfonctionnements des analyseurs SF 2000 et SF 2000G

Lors de la maintenance de l'analyseur SF 2000G (Seres), il est apparu un certain nombre de dysfonctionnements :

- le courant de la lampe était supérieur à la spécification de 55 mA et arrivait même à dépasser 60 mA,
- la tension d'environ 4 volts de la lampe avait tendance à diminuer,
- la valeur de la température de l'enceinte était voisine de 60-65 °C au lieu de 40 °C comme spécifié dans le manuel.

Concernant l'analyseur SF 2000, il est apparu que la tension de la lampe n'était pas stable et diminuait fortement au cours du temps.

Pour pouvoir recommencer l'étalonnage des 2 bouteilles des laboratoires d'étalonnage d'APL et de COPARLY rapidement malgré les dysfonctionnements mis en évidence sur les 2 analyseurs de référence, une solution temporaire a été mise en place : en effet, le couvercle de l'analyseur SF 2000G a été entrouvert. De cette façon, l'alarme REF Lampe disparaissait et la température de l'enceinte était plus proche des 40°C spécifiés.

Ceci a donc permis d'effectuer les raccordements des bouteilles des laboratoires d'APL et de COPARLY dans des conditions normales d'utilisation de l'analyseur SF 2000G (Seres). Les résultats émis dans les certificats se rapprochaient de ceux mesurés par les laboratoires d'étalonnage eux-mêmes.

Ces dysfonctionnements ont été constatés par la société SERES le 4 juillet 2003, ce qui a conduit,

- d'une part, à changer la lampe de l'analyseur SF 2000,
- et d'autre part, à effectivement diagnostiquer un mauvais amortissement des variations de température de l'enceinte de l'analyseur SF 2000G dû à un déaxage du ventilateur de refroidissement et à un dérèglement de sa carte électronique d'asservissement.

Ces pièces ont donc été commandées.

4.1.3. Actions et vérification

Les pièces commandées pour l'analyseur SF 2000G ont été reçues le 24 juillet 2003 et changées le 25 juillet 2003.

Une première vérification des paramètres de bon fonctionnement de l'analyseur SF 2000G (Seres) a été effectuée avec une bouteille SO₂/Air – N° 116305 – 20 HA de PRAXAIR – 130.10^{-9} mol/mol \pm 10 %, après changement des pièces défectueuses.

Les étalonnages d'autres bouteilles de SO₂ effectués après cette maintenance ont montré que les concentrations mesurées n'étaient pas significativement différentes des concentrations mesurées 3 mois auparavant.

4.1.4. Conclusion

Les écarts constatés entre les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par les laboratoires d'étalonnage d'APL et de COPARLY pour les bouteilles de dioxyde de soufre dans l'air semblent donc bien être liées à des dysfonctionnements des analyseurs de référence (SF 2000 et SF 2000G).

Il est à noter que l'analyseur SF 2000 n'est utilisé qu'en secours vu qu'il est relativement ancien (10 ans d'utilisation).

4.2. ETALONNAGE DES BOUTEILLES DE CO

Les bouteilles de monoxyde de carbone dans l'air (CO/air) des laboratoires d'étalonnage d'APL et de l'ASPA ont été étalonnées en juin 2003 par le LNE.

Toutefois, le titre de la bouteille du laboratoire d'étalonnage d'APL déterminé par le LNE ne correspondait pas aux vérifications réalisées par le laboratoire d'étalonnage lui-même.

Cette partie développe les difficultés rencontrées, les causes de ces problèmes et les actions mises en œuvre pour les résoudre.

4.2.1. Les difficultés rencontrées

4.2.1.1. Laboratoire d'étalonnage d'APL – Bouteille CO/Air – N° 9102347 – B 20 d'Air Liquide

? ***Le 1^{er} titrage*** de cette bouteille a été effectué le ***3 septembre 2003***.

Le mélange gazeux de référence gravimétrique utilisé était un mélange gazeux à $411,41.10^{-6}$ mol/mol.

La chaîne de mesure comportait l'analyseur ***48C*** (TEI), l'unité centrale des débits Cal Technics Molbox N° Split MOL 0010 et les éléments de mesure de débit modèle Molbloc N° Split DEB 0023 et 0024.

Le résultat de ***$9,490.10^{-6}$ mol/mol \pm $0,069.10^{-6}$ mol/mol*** a été consigné dans le certificat d'étalonnage C110711/246.

? Quelques temps plus tard, **M. Mickaël CHARUEL, responsable du laboratoire d'étalonnage de COPARLY** nous signalait que le titrage de cette bouteille réalisé par ses soins était **de $0,2 \cdot 10^{-6}$ mol/mol** plus **élevé** que celui mentionné dans le **certificat C110711/246** et qu'il souhaitait que l'étalonnage soit effectué de nouveau par le LNE.

? Cette bouteille a donc été **renvoyée** au LNE.

? Un **2^{ème} titrage** a été effectué le **3 octobre 2003**.

Le matériel utilisé a été le même que celui du 3 septembre 2003.

Les essais se sont déroulés sans incident.

Le résultat de **$9,303 \cdot 10^{-6}$ mol/mol \pm $0,067 \cdot 10^{-6}$ mol/mol** a été consigné dans le certificat d'étalonnage **C110711/269**.

Ce nouveau titrage confirmait bien un dysfonctionnement lors du titrage du 3 septembre 2003 et les résultats trouvés par le laboratoire d'étalonnage d'APL.

4.2.1.2. Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA – Bouteille CO/Air – N° 11559 – B 11 d'Air Liquide

? **Le 1^{er} titrage** de cette bouteille a été effectué le **9 septembre 2003**.

Le mélange gazeux de référence gravimétrique utilisé était un mélange gazeux à $411,41 \cdot 10^{-6}$ mol/mol.

La chaîne de mesure comportait l'analyseur **48C** (TEI), l'unité centrale des débits Cal Technics Molbox N° Split MOL 0003 et les éléments de mesure de débit modèle Molbloc N° Split DEB 0009 et 0010.

Le résultat de l'étalonnage était **$9,400 \cdot 10^{-6}$ mol/mol \pm $0,068 \cdot 10^{-6}$ mol/mol**.

Mais, la concentration en CO était **de $0,2 \cdot 10^{-6}$ mol/mol** plus **élevée** que celle obtenue 3 mois auparavant.

Ce résultat a été rapproché du problème constaté précédemment et nous a confortés sur le fait qu'un dysfonctionnement s'était produit dans notre procédure.

? Une fois le problème résolu, il n'a pas été possible de titrer à nouveau cette bouteille vu la faible pression de gaz (20 bars).

4.2.2. Causes des problèmes rencontrés et actions entreprises

Les vérifications des titres des bouteilles réalisés par les laboratoires d'étalonnage eux-mêmes ont incité le LNE, dans un premier temps, à émettre des hypothèses sur les causes de ces écarts de concentration.

Dans un second temps, et à la lumière de ces hypothèses, vérifiées ou non, des actions ont été entreprises.

Les hypothèses ont été les suivantes :

Ø Des essais ont été effectués pour déterminer si des impuretés en CO étaient présentes en quantité non négligeable dans l'air de dilution qui servait à diluer le mélange gazeux de référence gravimétrique à $411,41 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour obtenir une concentration voisine de la concentration des mélanges gazeux à titrer.

Il s'est avéré que les concentrations en CO dans l'air de dilution étaient suffisamment faibles pour ne pas interférer sur le processus de mesure.

- ∅ La concentration de $411,41 \cdot 10^{-6}$ mol/mol du mélange gazeux de référence gravimétrique a été remise en cause (une pollution du mélange gazeux étant possible) et a été recontrôlée avec un autre mélange gazeux ayant servi lors d'une comparaison internationale.
Les résultats ont montré que la concentration de $411,41 \cdot 10^{-6}$ mol/mol du mélange gazeux de référence gravimétrique n'était pas à remettre en cause.
- ∅ **Les tests effectués n'ont pas mis en évidence des dysfonctionnements particuliers au niveau de l'analyseur 48C.**
- ∅ Des vérifications ont été ensuite effectuées au niveau de la partie « dilution ».
En effet, la chaîne de mesure des débits habituellement attribuée au banc d'étalonnage en CO avaient dû être remplacée par une autre chaîne, du fait d'un problème au niveau de la mesure de la température.
Après un certain nombre de vérifications (resserrage des raccords, détection d'éventuelles fuites...) et élimination d'une vanne d'arrêt, un nouvel étalonnage a été effectué sur la bouteille n°9102347 du laboratoire d'étalonnage d'APL le **3 octobre 2003**.
Ce nouvel étalonnage a montré que :
- la concentration mesurée par le LNE et celle mesurée par le laboratoire d'étalonnage d'APL se recoupaient,
 - la concentration mesurée par le LNE en octobre 2003 était en accord avec celle mesurée 3 mois auparavant en juin 2003 soit $9,253 \cdot 10^{-6}$ mol/mol \pm $0,067 \cdot 10^{-6}$ mol/mol.

4.2.3. Conclusion

Les écarts constatés entre les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par le laboratoire d'étalonnage d'APL pour les bouteilles de monoxyde de carbone dans l'air semblent donc bien être liées à des problèmes au niveau des lignes de dilution du système d'étalonnage du LNE.

Les étalonnages d'autres bouteilles de CO effectués depuis cette maintenance ont montré que les concentrations mesurées n'étaient pas significativement différentes des concentrations mesurées 3 mois auparavant.

5. CONTENU DU « GUIDE DES BONNES PRATIQUES DE RACCORDEMENT DES RESULTATS DE MESURE AUX ETALONS » - VERSION 1 - AVRIL 2003

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 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 MEDD et de l'ADEME, un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été conçu et mis en place dans le domaine de la qualité de l'air afin d'assurer un raccordement fiable et pérenne entre les étalons de stations et les étalons de référence 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 aux étalons de référence, malgré les avantages métrologiques évidents 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 inter-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux). Dans ce contexte, les coopérations inter-régionales entre réseaux furent fortement encouragées et se sont traduites par la création de 7 laboratoires d'étalonnage mis en place pour couvrir l'ensemble du territoire français.

Toutefois, il est rapidement apparu que les AASQA appliquaient des procédures qui pouvaient être parfois très différentes d'un réseau à l'autre.

Pour cette raison, le LNE et les laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) ont décidé d'un commun accord de rédiger un "Document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air en France – Version 1" qui a été diffusé en novembre 2001.

Cependant, il s'est avéré que ce document de référence était trop complet pour pouvoir être remis à jour régulièrement : il n'y aura donc pas d'autre version que la version 1 pour ce document de référence.

Or, il s'avère que les AASQA ont besoin au quotidien d'un document sur les raccordements pouvant être révisé rapidement.

Par conséquent, le LNE et les laboratoires d'étalonnage ont décidé de rédiger un document plus succinct à partir d'éléments déjà existants dans le "Document de référence" : ce guide a pour objectif final de décrire dans le détail les procédures de raccordement des mesures de concentrations effectuées par les AASQA aux étalons de référence, ainsi que les calculs d'incertitudes liés à la chaîne d'étalonnage.

A ce titre, il est donc destiné à évoluer relativement souvent en fonction des nouvelles orientations prises.

La première version du guide (cf. Annexe 1) s'adresse essentiellement aux laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) et rend compte :

- ∅ de l'ensemble des protocoles techniques à mettre en œuvre par les laboratoires d'étalonnage pour raccorder les étalons de transfert 2-3 (CO, SO₂, NO/NO_x et O₃) qui sont ensuite utilisés par les niveaux 3 (stations de mesure) pour régler les analyseurs de station,
- ∅ des calculs à effectuer pour estimer les incertitudes de mesure associées aux concentrations des étalons de transfert 2-3 et liées à la chaîne d'étalonnage.

6. POINT SUR LES RACCORDEMENTS « PILOTES » EFFECTUES POUR LE NO₂

6.1. OBJECTIF

Le dioxyde (NO₂) d'azote fait partie des polluants réglementés dans le cadre de la pollution de l'air.

Par le passé, plusieurs initiatives avaient été prises pour mettre en place une chaîne d'étalonnage NO₂ notamment en faisant circuler des bouteilles de gaz de NO₂ dans l'air. Mais, du fait du problème lié à l'instabilité des mélanges gazeux, les essais n'avaient pas pu aboutir.

Cependant, des comparaisons interlaboratoires ont été organisées pour le polluant NO₂ entre les AASQA françaises et leurs homologues étrangers dans les dernières années.

Les résultats ont montré des écarts significatifs entre les concentrations mesurées par les différents participants.

Par conséquent, à la demande des réseaux de mesure, le LNE effectue des raccordements « pilotes » d'étalons NO₂ pour 2 laboratoires d'étalonnage à savoir ceux d'AIRPARIF et de l'EMD, depuis juillet 2002.

Cette partie fait donc état des premiers résultats obtenus lors des raccordements des bouteilles de NO₂ dans l'air des laboratoires d'étalonnage d'AIRPARIF et de l'EMD depuis l'été 2002.

L'ensemble des résultats est regroupé dans un tableau récapitulatif en annexe 2. Ces différents résultats ont été repris dans les paragraphes ci-après pour y être expliqués.

6.2. DEFINITIONS

1) Les analyseurs seront nommés de la façon suivante dans l'ensemble des tableaux ci-après :

API 200A :	API 200A de Envitec (analyseur de NO/NO _x)
42C (ag) :	42C de T.E.I. ancienne génération (analyseur de NO/NO _x)
LMA-3D :	LMA-3D de Unisearch Associates (analyseur de NO ₂) (cf. fiche 4 sur les essais menés sur l'analyseur LMA-3D)
42C (ng) :	42C de T.E.I. nouvelle génération (analyseur de NO/NO _x)

2) ***Dans les essais réalisés, 2 étalons de référence sont utilisés pour étalonner les bouteilles de NO₂ : l'étalon NO/NO_x et l'étalon NO₂.***

L'étalon NO/NO_x est obtenu par dilution d'un mélange gazeux de référence à 10.10⁻⁶ mol/mol de NO/NO_x préparé par le LNE par voie gravimétrique. Dans ce cas, l'étalonnage est réalisé de la façon suivante :

- Réglage de l'analyseur en NO et en NO_x avec l'étalon NO/NO_x,
- Injection du mélange gazeux en bouteille et relevé de la lecture en NO₂ indiquée par l'analyseur.

La concentration mesurée en NO₂ du mélange gazeux en bouteille est égale à la lecture relevée pour ce mélange.

L'étalon NO₂ est obtenu en générant un mélange gazeux à partir d'un tube à perméation. Dans ce cas, l'étalonnage est réalisé de la façon suivante :

- Injection du mélange gazeux en bouteille et relevé de la lecture indiquée par l'analyseur (L_{mél}),
- Injection de l'étalon NO₂ à une concentration connue (C_{réf}) et relevé de la lecture indiquée par l'analyseur (L_{réf}) (L_{mél} et L_{réf} doivent être très voisines).

La concentration mesurée en NO₂ (C_{mél}) du mélange gazeux en bouteille est alors égale à :

$$C_{\text{mél}} = \frac{L_{\text{mél}} \times C_{\text{réf}}}{L_{\text{réf}}}$$

6.3. PROBLEMES DE LA STABILITE DE LA CONCENTRATION DE MELANGES GAZEUX EN BOUTEILLE

Par le passé, il est arrivé à plusieurs reprises, qu'au cours de l'étalonnage de bouteilles de NO₂ de divers fabricants, la mesure de la concentration en NO₂ s'avère impossible du fait de la chute continue de la lecture relevée sur l'affichage de l'analyseur, alors que ce phénomène n'était pas observé avec des mélanges gazeux générés par perméation.

Ceci s'est à nouveau reproduit lors de l'étalonnage de la première bouteille de NO₂ fournie par le laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF (n°70048) sur un analyseur classique 42C (TEI) ancienne génération.

Plusieurs hypothèses ont été émises concernant les causes possibles de ce problème : passivation du détendeur, instabilité du mélange gazeux, impuretés contenues dans la bouteille, altération du four de conversion de l'analyseur.

Disposant d'une autre bouteille à étalonner à cette même période pour le réseau de mesure ORA (n°580803) et d'analyseurs de types différents, des essais complémentaires ont été effectués.

Date	AIRPARIF n°70048			ORA n°580803		
	Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
08/07/2002	42C (ag)	NO/NO _x	182-179-177			
09/07/2002				42C (ag)	NO/NO _x	122,0
					tub0003	126,0
11/07/2002	42C (ag)	NO/NO _x	toujours pas de lecture stable			
	LMA-3D	tub0003	197,1	LMA-3D	tub0003	116,0
23/07/2002	LMA-3D	tub0003	196,4			
	API 200A	tub0003	202,1			
26/07/2002				API 200A	NO/NO _x	117,5
					tub0003	116,1
29/07/2002	API 200A	NO/NO _x	213,0			
		tub0003	206,0			

Tableau 5 : Stabilité des mélanges gazeux en bouteille

Au vu des résultats :

- Il semble qu'il y ait une interférence entre la bouteille n°70048 du laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF et l'analyseur classique 42C (TEI) ancienne génération, puisque le phénomène de chute ne se reproduit pas avec d'autres analyseurs et avec la bouteille n° 580803 du réseau de mesure ORA.
Il se pourrait donc qu'il y ait bien **une interférence entre certaines bouteilles et l'analyseur classique 42C (TEI) ancienne génération.**
- **les concentrations obtenues pour la bouteille n°70048** du laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF **sont différentes en fonction des analyseurs et des étalons de référence utilisés.** Par contre, dans le cas de la **bouteille n° 580803** du réseau de mesure ORA, **les concentrations mesurées se recoupent avec les analyseurs API 200A et LMA-3D.**

6.4. COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESUREES AVEC DIFFERENTS ANALYSEURS

Les concentrations de mélanges gazeux en bouteille ont été mesurées avec 4 analyseurs différents, dont l'analyseur LMA-3D qui analyse directement le NO₂ sans four de conversion.

N° de la bouteille	Date	AIRPARIF		
		Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
70048	08/07/2002	42C (ag)	NO/NO _x	182,0-179,0-177,0
	11/07/2002	LMA-3D	tub0003	197,1
	23/07/2002	LMA-3D	tub0003	196,4
		API 200A	tub0003	202,1
	29/07/2002	API 200A	NO/NO _x	213,0
52590	09/10/2002	42C (ag)	tub0003	179,0
			tub0004	187,0
			tub0004	183,0
	15/10/2002	42C (ng)	NO/NO _x	183,0
			tub0004	187,0
	21/10/2002	42C (ng)	NO/NO _x	188,0
			tub0004	190,0

Tableau 6 : Comparaison des concentrations mesurées avec différents analyseurs pour des bouteilles différentes

Les premiers résultats montrent qu'il y a un **réel désaccord entre les concentrations mesurées par différents analyseurs en utilisant le même étalon de référence**, même entre appareils identiques (générations différentes).

Toutefois, avant de conclure sur la fiabilité des analyseurs, il est également important de **s'intéresser aux étalons de référence.**

6.5. COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESUREES AVEC DIFFERENTS ETALONS DE REFERENCE

La concentration du mélange gazeux en bouteille est mesurée sur un même analyseur, mais avec des étalons de référence différents (bouteille de NO/NO_x à 10.10⁻⁶ mol/mol diluée avec de l'air de zéro, 2 tubes à perméation).

N° de la bouteille	Date	AIRPARIF			EMD		
		Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
52590	09/10/2002	42C (ag)	NO/NO _x	179			
			tub0003	187			
			tub0004	183			
70046	21/11/2002				42C (ng)	NO/NO _x	203
					tub0003	211	
					tub0004	207	

Tableau 7 : Comparaison des concentrations mesurées avec des étalons de référence différents pour des bouteilles différentes

Les résultats montrent que :

- **les concentrations mesurées pour une même bouteille ne se recoupent pas avec les 3 étalons de référence,**
- elles **ne se recoupent pas non plus,** lorsqu'on utilise **2 étalons de référence mettant en œuvre la même technique, à savoir la perméation** (tub0003 et tub0004).

Concernant les étalons NO₂, il est important de rappeler que **les tubes à perméation sont pesés tous les mois** pour déterminer leur débit de perméation.

Le calcul du débit massique **suppose donc que le débit massique reste relativement stable dans le temps entre deux pesées.**

Mais, ceci n'est **pas forcément le cas.** Ainsi, **entre le moment où le tube est utilisé et celui où il a été pesé, il est possible que le débit massique ait changé, d'où une mauvaise appréciation de la concentration théorique du mélange gazeux généré par perméation.**

Pour pallier ce problème, il a donc été entrepris de **générer des mélanges gazeux par perméation en utilisant :**

- **les tubes classiques pesés chaque mois ;** mais, cette fois-ci, l'évolution du débit massique est modélisée en fonction du temps par régression linéaire et le débit massique est **recalculé le jour de son utilisation,**
- **un tube à perméation placé dans la balance à suspension électromagnétique,** même si sa mise en place n'était pas totalement optimisée.

La concentration de ces mélanges gazeux est ensuite mesurée avec l'analyseur 42C nouvelle génération et comparée avec la concentration théorique.

Les résultats sont résumés dans le tableau 8.

Date	Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Conc. théorique générée (en 10^{-9} mol/mol)	Lecture (en 10^{-9} mol/mol)	Ecart entre la conc. théorique et la lecture (en %)
21/11/2002	42C (ng)	tub0004	203	199	2,0
22/11/2002	42C (ng)	tub0004	360	345	4,2
27/11/2002	42C (ng)	tub0004	210	205	2,4
04/12/2002	42C (ng)	tub bal	210	205	2,4
		tub bal	372	362	2,7

Tableau 8 : Mesure de la concentration de mélanges gazeux générés par perméation

Les résultats montrent que :

- Pour des concentrations voisines de 200.10^{-9} mol/mol, les **écarts entre la concentration théorique et la lecture** relevée sur l'affichage de l'analyseur 42C nouvelle génération **pour un mélange gazeux généré par perméation** sont du **même ordre de grandeur** lorsqu'on utilise les **tubes à perméation classiques** et un tube pesé en continu par la **balance à suspension électromagnétique**,
- Par contre, pour des concentrations voisines de 400.10^{-9} mol/mol, les **écarts sont plus éloignés**.

Ces essais tendent à confirmer la **nécessité de modéliser l'évolution du débit massique des tubes à perméation en fonction du temps par régression linéaire et à recalculer leur débit massique le jour de leur utilisation**.

6.6. RESULTATS OBTENUS EN MODELISANT LE DEBIT MASSIQUE DU TUBE EN FONCTION DU TEMPS

A partir du **début de l'année 2003**, il a été décidé de **recalculer le débit massique du tube à perméation le jour de son utilisation** par régression linéaire.

N° de la bouteille	Date	EMD		
		Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10^{-9} mol/mol)
614967	14/01/2003	42C (ng)	NO/NO _x	175
			tub0004	176
11026	15/01/2003	42C (ng)	NO/NO _x	359
			tub0004	371
	25/02/2003	42C (ng)	NO/NO _x	359
			tub0004	372
	API 200A		NO/NO _x	384
			tub0004	368
LMA-3D		tub0004	375-378	

Tableau 9 : Mesure de la concentration de mélanges gazeux en bouteille en recalculant le débit massique du tube à perméation le jour de son utilisation (série 1)

Au vu de ces premiers résultats,

- il y aurait une **meilleure concordance** entre concentrations mesurées avec les **étalons NO/NO_x et NO₂** pour des concentrations inférieures à **200.10.10⁻⁹ mol/mol**.

Par contre, il subsiste toujours un **écart important** entre les concentrations mesurées **avec les étalons NO/NO_x et NO₂** pour des valeurs plus élevées (de l'ordre de **400.10.10⁻⁹ mol/mol**) dans le cas des 3 analyseurs utilisés.

- à une concentration voisine de **400.10.10⁻⁹ mol/mol**, si l'on prend comme étalon de référence le mélange gazeux généré par **perméation** (tub0004), les **concentrations obtenues sur les différents analyseurs se resserrent plus autour d'une valeur centrale**.

Il est à noter que l'analyseur 42C (ng) donne les mêmes valeurs de concentrations à un mois d'intervalle avec les étalons NO/NO_x et NO₂, ce qui laisserait penser que sa réponse pourrait être reproductible au cours du temps.

Une **nouvelle série d'étalonnage a donc été effectuée en gardant la même méthode**, mais les **résultats sont beaucoup moins reproductibles dans le temps** (cf. tableau 10).

N° de la bouteille	Date	AIRPARIF		
		Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
52590	27/03/2003	42C (ng)	NO/NO _x	177,4
			tub0004	179,0
		LMA-3D	tub0004	182,1
	01/04/2003	42C (ng)	NO/NO _x	180
			tub0004	183,2
		LMA-3D	tub0004	186,3
	03/07/2003	42C (ng)	NO/NO _x	191,3
			tub0003	190,4 186,4
	04/07/2003	LMA-3D	tub0003	193,9 187,0
	18/07/2003	pesées des tubes nouveaux calculs		

Tableau 10 : Mesure de la concentration de mélanges gazeux en bouteille en recalculant le débit massique du tube à perméation le jour de son utilisation (série 2)

Le tube à perméation 0003 est de nouveau pesé le 18 juillet 2003 : les résultats obtenus montrent que la nouvelle équation de la régression linéaire est très différente de l'ancienne.

Les dernières concentrations obtenues le 4 juillet 2003 sont recalculées par rapport à cette nouvelle équation (cf. **en rouge** dans le tableau 10).

Les concentrations mesurées pour la bouteille n°52590 sont alors très différentes de celles obtenues avec l'ancienne régression linéaire.

Lorsqu'on prend en compte les concentrations recalculées avec la nouvelle régression linéaire du tube 0003, les concentrations mesurées avec les deux analyseurs LMA-3D et 42C (ng) deviennent équivalentes entre elles, mais ne se recourent pas avec les concentrations obtenues avec l'étalon NO/NO_x.

Ces derniers résultats montrent que le fait de **recalculer le débit massique du tube à perméation le jour de son utilisation par régression linéaire n'est pas toujours une méthode fiable**, car, non seulement le débit massique des tubes peut ne pas être stable dans le temps, mais sa décroissance (ou sa croissance) peut également ne pas être linéaire au cours du temps.

Par ailleurs, au cours de tous ces essais, une **autre source potentielle d'erreur** a été **soulevée**.

En effet, **les résultats paraissent meilleurs au niveau de la concordance entre les étalons NO/NO_x et NO₂** (cf. résultats de fin mars 2003 du tableau 10), lorsque les **tubes à perméation sont utilisés trois semaines/un mois après leur pesée**.

En effet, lors de leur pesée, ils passent de 30°C (température des bains d'eau) à 20°C (température de pesée), puis à nouveau à 30°C (température des bains d'eau) en l'espace d'une heure environ.

Apparemment, lorsqu'ils sont de nouveau dans le bain d'eau à 30°C, **leur temps de stabilisation serait beaucoup plus long que pour d'autres tubes** (SO₂ entre autre).

Ceci pourrait expliquer la difficulté à obtenir des résultats reproductibles dans le temps.

6.7. DETERMINATION DES CONCENTRATIONS EN NO₂ EN UTILISANT L'ANALYSEUR LMA-3D ET LA BALANCE A SUSPENSION ELECTROMAGNETIQUE

L'analyseur LMA-3D fait lui aussi l'objet d'une étude (cf. fiche 4).

Comme il s'avère répétable et reproductible dans les résultats obtenus, il a été décidé de le coupler à la **balance à suspension électromagnétique** en étude également (cf. fiche 4) pour essayer de **développer une méthode qui pourrait permettre de résoudre les problèmes rencontrés**.

En parallèle, la balance à suspension électromagnétique a également été couplée avec les analyseurs classiques 42C (ng) et 42C (ag).

Et, un essai a été effectué en utilisant l'étalon de référence NO/NO_x pour évaluer à nouveau la cohérence des étalons NO/NO_x et NO₂.

Ainsi, les derniers résultats fournis à ce jour sont résumés dans le tableau ci-après.

Date	AIRPARIF n°52590		
	Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
24/09/2003	LMA-3D	tub bal	178,6
	42C (ag)	tub bal	177,7
26/09/2003	42C (ng)	NO/NO _x	178,5

Tableau 11 : Derniers résultats obtenus pour la bouteille n° 52590 d'AIRPARIF

Les résultats montrent que les concentrations se recoupent avec 3 analyseurs différents et avec les étalons de référence NO/NO_x et NO₂.

Les prochains essais permettront de confirmer (ou non) ces résultats.

6.8. CONCLUSIONS

Les essais menés pour déterminer les concentrations en NO₂ des mélanges gazeux en bouteilles ont soulevé un certain nombre de problèmes :

- les concentrations en NO₂ de certains mélanges gazeux en bouteilles ont tendance à évoluer dans le temps (ceci a également été constaté par le NPL en Angleterre),
- il peut y avoir des interactions entre certains mélanges gazeux en bouteilles et certains analyseurs classiques (avec four de conversion), ce qui conduit à une lecture pour le mélange gazeux en bouteille qui ne parvient pas à se stabiliser,
- les tubes à perméation NO₂ ont un comportement difficile à estimer et à suivre dans le temps,
- les concentrations mesurées pour un même mélange gazeux en bouteille peuvent être différentes en fonction de l'étalon de référence utilisé (tube à perméation ou dilution d'un mélange gazeux de référence à 10.10⁻⁶ mol/mol de NO/NO_x préparé par le LNE par voie gravimétrique).

Vu les problèmes rencontrés, de nombreux essais ont été effectués pour améliorer la procédure d'étalonnage. Ces améliorations ont consisté à utiliser :

- D'une part, la balance à suspension électromagnétique qui permet de peser un tube à perméation en continu sans qu'il soit nécessaire de le sortir de son environnement. De cette façon, les tubes à perméation ne subissent ni chocs de température, ni changement d'environnement (gaz sec dans le banc de perméation / gaz humide lors de la pesée). Dans ces conditions, l'évolution de la stabilité du tube à perméation dans le temps est suivie avec davantage de précision et le calcul journalier du débit massique devient possible et plus fiable.
- D'autre part, l'analyseur LMA-3D qui permet de mesurer directement la concentration en NO₂ sans passer par un four de conversion.

Toutefois, comme cette nouvelle procédure a été mise en place récemment, il conviendra de poursuivre les raccordements « pilotes » pour disposer de nouveaux résultats et pouvoir conclure de manière objective.

L'étude sera donc poursuivie dans ce sens.

7. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2004

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2004 a été envoyé aux 7 laboratoires d'étalonnage en septembre 2003, pour qu'ils puissent eux-mêmes définir un planning de raccordement des étalons de transfert 2 vers 3 des niveaux 3.

Aucun commentaire n'ayant été reçu à ce jour de la part de l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage, le planning ci-dessous sera donc appliqué en 2004.

	JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
1	1	5		14	18		27	31		40		
2												
3												
4												
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												
23												
24												
25												
26												
27												
28												
29												
30												
31												
	jours de fermeture du LNE											

Figure 2 : Planning des raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 pour 2004

Ce planning indique la périodicité de raccordement des étalons de transfert 1 vers 2 effectués pour l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage.

Il ne tient pas compte du raccordement des étalons de l'INERIS, du raccordement des niveaux 2 et 3 concernant les BTX et des raccordements divers.

8. ANNEXES

8.1. Annexe 1

Cette annexe reprend l'intégralité des essais effectués dans le cadre des raccordements « pilotes » effectués pour le NO₂.

PETIT LEXIQUE

1) Les analyseurs seront nommés de la façon suivante dans l'ensemble des tableaux ci-après :

API 200A :	API 200A de Envitec (analyseur de NO _x)
42C (ag) :	42C de T.E.I. ancienne génération (analyseur de NO _x)
LMA-3D :	LMA-3D de Unisearch Associates (analyseur de NO ₂) (cf. fiche 4 sur les essais menés sur l'analyseur LMA-3D)
42C (ng) :	42C de T.E.I. nouvelle génération (analyseur de NO _x)

2) L=*** pour ***th signifie : lecture de L=*** .10⁻⁹ mol/mol pour une concentration théorique de ***th 10⁻⁹ mol/mol générée par un tube à perméation

Ensemble des résultats obtenus :

Client	N° de la bouteille	Date	Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Observations
AIRPARIF	70048	08/07/2002	42C (ag)	NO/NO _x	182-179-177	problème de stabilité pour la bouteille
ORA	580803	09/07/2002	42C (ag)	NO/NO _x	122	or pas pour celle-ci (1)
				tub0003	126	
AIRPARIF	70048	11/07/2002	LMA-3D	tub0003	197,1	(2) comparaison analyseurs d'où différents résultats
ORA	580803	11/07/2002	LMA-3D	tub0003	116	
AIRPARIF	70048	23/07/2002	LMA-3D	tub0003	196,4	
			API 200A	tub0003	202,1	
ORA	580803	26/07/2002	API 200A	NO/NO _x	117,5	
				tub0003	116,1	
AIRPARIF	70048	29/07/2002	API 200A	NO/NO _x	213	(3) comparaison tubes
				tub0003	206	
	52590	09/10/2002	42C (ag)	tub0003	179	
				tub0004	187	
15/10/2002	42C (ng)	NO/NO _x	183	(2) comparaison analyseurs		
		tub0004	187			
AIRPARIF	52590	21/10/2002	42C (ng)	NO/NO _x	188	(3) comparaison tubes
				tub0004	190	
EMD	70046	21/11/2002	42C (ng)	NO/NO _x	203	
				tub0003	211	
				tub0004	207	
		21/11/2002	42C (ng)	tub0004	L=199 pour 203th	
EMD	11026	22/11/2002	42C (ng)	NO/NO _x	360	
				tub0004	376	

Client	N° de la bouteille	Date	Analyseur utilisé	Etalon utilisé	Concentration mesurée pour la bouteille (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	Observations
		22/11/2002	42C (ng)	tub0004	L=345 pour 360th	(4) début régression linéaire
		27/11/2002	42C (ng)	tub0004	L=205 pour 210th	
		04/12/2002	42C (ng)	tub bal tub bal	L=205 pour 210th L=362 pour 372th	
EMD	614967	14/01/2003	42C (ng)	NO/NO _x tub0004	175 176	
EMD	11026	15/01/2003	42C (ng)	NO/NO _x tub0004	359 371	
		25/02/2003	42C (ng)	NO/NO _x tub0004	359 372	
			API 200A	NO/NO _x tub0004	384 368	
			LMA-3D	tub0004	375-378	
AIRPARIF	52590	27/03/2003	42C (ng)	NO/NO _x tub0004	177,4 179,0	
			LMA-3D	tub0004	182,1	
		01/04/2003	42C (ng)	NO/NO _x tub0004	180 183,2	
			LMA-3D	tub0004	186,3	
		03/07/2003	42C (ng)	NO/NO _x tub0003	191,3 190,4 186,4	(4) problème de régression
		04/07/2003	LMA-3D	tub0003	193,9 187,0	
		18/07/2003	pesées des tubes nouveaux calculs			
AIRPARIF	52590	24/09/2003	LMA-3D	tub bal	178,6	(5) méthode "LMA-3D" + "Balance à suspension électromagnétique"
			42C (ag)	tub bal	177,7	
		26/09/2003	42C (ng)	NO/NO _x	178,5	

8.2. ANNEXE 2

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

QUALITE DE L'AIR

GUIDE DES BONNES PRATIQUES

DE RACCORDEMENT

DES RESULTATS DE MESURE AUX ETALONS

Réf. LNE : C370J14.gbpr.version 1 (Avril 2003)

INTRODUCTION GENERALE

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 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 MEDD et de l'ADEME, un dispositif appelé « chaîne nationale d'étalonnage » a été conçu et mis en place dans le domaine de la qualité de l'air afin d'assurer un raccordement fiable et pérenne entre les étalons de stations et les étalons de référence 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 aux étalons de référence, malgré les avantages métrologiques évidents 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 inter-régionaux (des étalons de transfert permettant d'effectuer les raccordements entre les trois niveaux). Dans ce contexte, les coopérations inter-régionales entre réseaux furent fortement encouragées et se sont traduites par la création de 7 laboratoires d'étalonnage mis en place pour couvrir l'ensemble du territoire français.

Toutefois, il est rapidement apparu que les AASQA appliquaient des procédures qui pouvaient être parfois très différentes d'un réseau à l'autre.

Pour cette raison, le LNE et les laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) ont décidé d'un commun accord de rédiger un "Document de référence pour la mise en place des chaînes nationales d'étalonnage dans le domaine de la qualité de l'air en France – Version 1" qui a été diffusé en novembre 2001.

Cependant, il s'est avéré que ce document de référence était trop complet pour pouvoir être remis à jour régulièrement : il n'y aura donc pas d'autre version que la version 1 pour ce document de référence.

Or, il s'avère que les AASQA ont besoin au quotidien d'un document sur les raccordements pouvant être révisé rapidement.

Par conséquent, le LNE et les laboratoires d'étalonnage ont décidé de rédiger un document plus succinct à partir d'éléments déjà existants dans le "Document de référence" : ce guide a pour objectif final de décrire dans le détail les procédures de raccordement des mesures de concentrations effectuées par les AASQA aux étalons de référence, ainsi que les calculs d'incertitudes liés à la chaîne d'étalonnage.

A ce titre, il est donc destiné à évoluer relativement souvent en fonction des nouvelles orientations prises.

Cette première version du guide s'adresse essentiellement aux laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) et rend compte :

- Ø de l'ensemble des protocoles techniques à mettre en œuvre par les laboratoires d'étalonnage pour raccorder les étalons de transfert 2-3 (CO, SO₂, NO/NO_x et O₃) qui sont ensuite utilisés par les niveaux 3 (stations de mesure) pour régler les analyseurs de station,
- Ø des calculs à effectuer pour estimer les incertitudes de mesure associées aux concentrations des étalons de transfert 2-3 et liées à la chaîne d'étalonnage.

SOMMAIRE

1. OBJECTIFS.....	31
2. SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	31
3. RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS.....	32
3.1. Définition de la traçabilité (VIM 6.10) _____	33
3.2. Définitions des différents étalons intervenant dans la chaîne nationale d'étalonnage __	33
3.3. Définitions des opérations pouvant être effectuées sur les analyseurs _____	33
3.4. Définitions des principaux termes liés à l'expression des résultats de mesurage _____	35
4. DESCRIPTION DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE MISE EN PLACE DANS LE DOMAINE DE LA QUALITE DE L'AIR	37
4.1. Schéma général _____	37
4.2. Principe _____	38
4.3. Spécificités de la chaîne nationale d'étalonnage _____	39
4.4. Couverture géographique _____	39
4.5. Concentrations usuelles de raccordement _____	40
4.6. Etalons de transfert et de référence préconisés _____	41
4.7. Cas particulier des polluants Benzène / Toluène _____	41
4.8. Pratiques d'utilisation préconisées pour le matériel _____	42
5. PROCEDURES TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR DETERMINER LES CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE.....	43
5.1. Enoncés des règles de réglage des analyseurs et de détermination de la concentration de mélanges gazeux à titrer _____	43
5.2. Détermination des concentrations en SO ₂ , en NO/NO _x , en CO et en O ₃ des étalons de transfert 2-3 au point echelle _____	44

6. MOYENS MATHÉMATIQUES ET STATISTIQUES MIS EN ŒUVRE POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES	51
6.1. Règles d'arrondissement utilisées	51
6.2. Nombre de chiffres significatifs et présentation des résultats	52
6.3. Incertitude-type de répétabilité	52
6.4. Incertitude-type due au réglage d'un appareil de mesure	53
7. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAÎNE D'ÉTALONNAGE SUR LA CONCENTRATION DES ÉTALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ÉCHELLE.....	57
7.1. Démarche suivie	57
7.2. Procédure d'estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle	59
7.3. Procédure d'estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne des étalons de transfert 2-3 au point échelle.....	71

1. OBJECTIFS

Les objectifs de la chaîne nationale d'étalonnage mise en place dans le domaine de la qualité de l'air dès 1997, sont les suivants :

- ∅ Le raccordement des mesures effectuées en station aux étalons de référence via des laboratoires d'étalonnage par l'intermédiaire d'une chaîne ininterrompue de comparaisons, ce qui permet d'assurer la traçabilité des mesures aux étalons de référence,
- ∅ La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- ∅ L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- ∅ L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air,
- ∅ La préparation à l'accréditation des organismes impliqués dans l'évaluation de la qualité de l'air (associations de surveillance et laboratoires).

2. SYMBOLES ET ABREVIATIONS

AR 2	Analyseur de référence du niveau 2
ET ₁₋₂	Etalon de transfert 1-2 au point échelle
ET ₂₋₃	Etalon de transfert 2-3 au point échelle
ER 2	Etalon de référence du niveau 2 au point échelle
C	Concentration
C ₀	Concentration du gaz de zéro
C _{ET 1-2}	Concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle
$\bar{C}_{ER 2}$	Concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle
$\bar{C}_{ET 2-3}$	Concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle
L	Lecture obtenue sur l'analyseur de référence du niveau 2
L ₀	Lecture obtenue pour le gaz de zéro sur l'analyseur de référence du niveau 2
L _{ET 1-2}	Lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle sur l'analyseur de référence du niveau 2
L _{ER 2}	Lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle sur l'analyseur de référence du niveau 2

$u_r^2(L_0)$	Variance de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point zéro
u_{r1}^2	Variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle]
$u^2(C_0)$	Variance sur la concentration du gaz de zéro
u_{r2}^2	Variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle]
$u^2(\bar{C}_{ER2})$	Variance sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle
u_{r3}^2	Variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle]
u_e^2	Variance due à l'échelon
$u_r(L_0)$	Incertitude-type de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point zéro
u_{r1}	Incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle]
$u(C_0)$	Incertitude-type sur la concentration du gaz de zéro
u_{r2}	Incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle]
$u(\bar{C}_{ER2})$	Incertitude-type sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle
u_{r3}	Incertitude-type de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle]
u_e	Incertitude-type due à l'échelon
$U(C)$	Incertitude élargie (k=2) due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration

3. RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS

Ces définitions sont tirées :

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

3.1. DEFINITION DE LA TRAÇABILITE (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.
La chaîne ininterrompue de comparaisons est appelée chaîne de raccordement aux étalons ou chaîne d'étalonnage.
2. La manière dont s'effectue la liaison aux étalons est appelée **raccordement aux étalons**.

3.2. DEFINITIONS DES DIFFERENTS ETALONS INTERVENANT DANS LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE

3.2.1. 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.

3.2.2. 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.

3.2.3. 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**.

3.3. DEFINITIONS DES OPERATIONS POUVANT ETRE EFFECTUEES SUR LES ANALYSEURS

3.3.1. 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**.

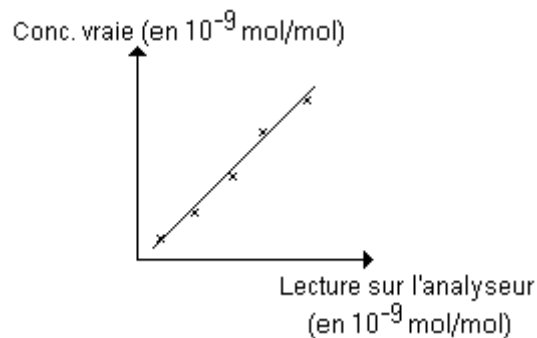
Ex :

Figure 1 : Etalonnage d'un analyseur

3.3.2. 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 ».

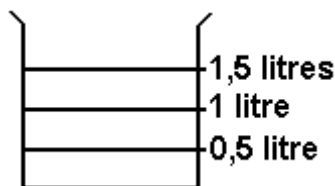
Ex :

Figure 2 : Graduation de l'échelle de mesure d'un bécher

3.3.3. 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

3.3.4. 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)

3.3.5. Indépendance des mesures

On considérera que le fait de retourner à une concentration voisine de zéro est suffisant pour rendre les mesures indépendantes.

3.4. DEFINITIONS DES PRINCIPAUX TERMES LIES A L'EXPRESSION DES RESULTATS DE MESURAGE

3.4.1. 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.

3.4.2. 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.

3.4.3. Echelon/Valeur d'une division (VIM 4.22)

Différence entre les valeurs correspondant à deux repères successifs

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

3.4.4. Incertitude de mesure (GUM 2.2.3)

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.

3.4.5. Incertitude-type (GUM 2.3.1)

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

3.4.6. 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).

3.4.7. 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.

4. DESCRIPTION DE LA CHAÎNE NATIONALE D'ÉTALONNAGE MISE EN PLACE DANS LE DOMAINE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

4.1. SCHEMA GENERAL

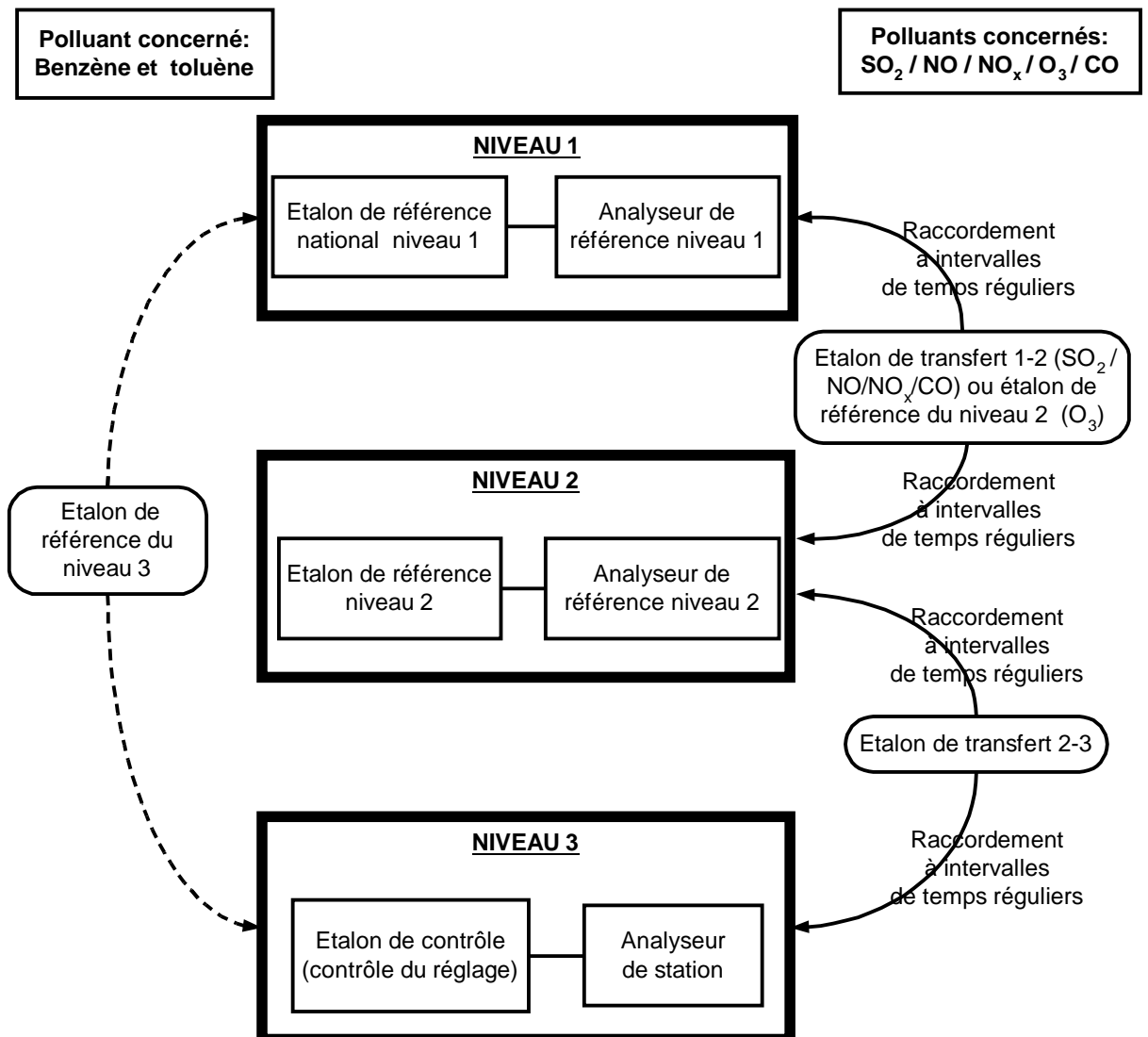


Figure 3 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

4.2. PRINCIPE

Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage,

Ø **Le niveau 1** est le LNE, Laboratoire National de Métrologie du Bureau National de Métrologie (BNM).

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 dans le domaine de la qualité de l'air.
- Sa seconde mission est d'assurer la cohérence des étalons de référence 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 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 étalons de référence. 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.

Ø **Des étalons de transfert 1-2** circulent entre les niveaux 1 et 2.

Ø **Les niveaux 2** sont des laboratoires d'étalonnage dont le rôle 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 (détermination de la concentration et de l'incertitude associée),
- de raccorder les étalons de transfert 2-3 avec les étalons de référence du niveau 2 (détermination de la concentration et de l'incertitude associée).

Ø **Des étalons de transfert 2-3** circulent entre les niveaux 2 et 3.

Ø **Les niveaux 3** gèrent les stations de mesure.

Leur rôle est de raccorder avec les étalons de transfert 2-3 :

- les mesures réalisées par les analyseurs de station,
- les étalons de contrôle des stations.

NOTE : Les étalons de contrôle en station ne servent qu'à contrôler le bon fonctionnement des analyseurs.

4.3. 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).
- ∅ L'air zéro est une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995% dont on considérera que les concentrations en SO₂, O₃, NO/NO_x et CO sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro).
- ∅ Dans les mélanges gazeux de NO/NO_x utilisés, les concentrations en NO_x sont voisines de celles en NO.
Lors de l'analyse de ces mélanges, la procédure analytique mise en œuvre conduit à ce que la concentration molaire en NO du mélange gazeux à titrer soit égale à la valeur indiquée par l'analyseur. Quant à celle en NO_x, elle est égale à la valeur indiquée par l'analyseur après transformation du NO₂ en NO (cette concentration est égale à la concentration molaire de NO augmentée de la concentration molaire de NO₂ transformé en NO).
- ∅ Les périodicités de raccordement sont déterminées 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.
- ∅ L'étalon de référence du niveau 2 lorsqu'il est constitué d'une bouteille haute concentration et d'un diluteur peut être raccordé de 2 façons différentes :
 - soit par réattribution d'une nouvelle concentration au mélange gazeux généré par l'étalon de référence du niveau 2 en utilisant l'étalon de transfert 1-2,
 - soit par mesure des débits du diluteur et ensuite par redétermination de la concentration de la bouteille haute concentration en utilisant l'étalon de transfert 1-2 dans le cas où le niveau 2 dispose de moyens de mesure de débit raccordés.

4.4. COUVERTURE GEOGRAPHIQUE

La chaîne nationale d'étalonnage couvre les 7 zones géographiques suivantes :

- ∅ **Ouest :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de la Loire,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux Air Pays de la Loire, AIR BREIZH et Air C.O.M.
- ∅ **Est :**
 - Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage LIM à l'ASPA,
 - Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ASPA, AIRLOR, ESPOL, ARPAM, ASQAB, AERFOM et ATMO Champagne Ardenne.

Ø **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 et ATMO PICARDIE.

Ø **Grand Sud-Ouest :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP,
Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux ORAMIP, ATMO
AUVERGNE, AIRAQ, ATMO Poitou Charentes et LIMAIR.

Ø **Nord :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de l'Ecole des Mines de Douai,
Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AREMALM,
AREMARTOIS, AREMASSE et OPAL'AIR.

Ø **Rhône-Alpes :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage de GIERSA/COPARLY,
Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux COPARLY, ASCOPARG,
AMPASEL, ASQUADRA, AAPS et SUPAIRE.

Ø **Sud-Est :**

Niveau 2 : le laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP,
Niveaux 3 : les stations de mesure des réseaux AIRFOBEP, AIRMARAIX,
QUALITAIR et AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON.

4.5. CONCENTRATIONS USUELLES DE RACCORDEMENT

Les concentrations usuelles de raccordement sont reportées dans le tableau 1.

Polluant	Concentration nominale	Matrice
SO ₂	100.10 ⁻⁹ mol/mol (fond) et/ou 200.10 ⁻⁹ mol/mol (proximité)	Air
NO/NO _x	200.10 ⁻⁹ mol/mol (fond) et/ou 800.10 ⁻⁹ mol/mol (proximité)	Azote (mélange gazeux comprimé) / Air (dilution d'une bouteille haute concentration)
CO	9 et/ou 15.10 ⁻⁶ mol/mol	Air
O ₃	100.10 ⁻⁹ mol/mol	Air

Tableau 1 : Concentrations usuelles de raccordement dans le cas des polluants SO₂,
NO/NO_x, CO et O₃

4.6. ETALONS DE TRANSFERT ET DE REFERENCE PRECONISES

Le tableau récapitulatif des principes de fonctionnement des étalons (référence/transfert) préconisés est le suivant :

Type d'étalons	Polluant			
	SO ₂	NO/NO _x	CO	O ₃
Etalons de référence du niveau 1	Perméation	Dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE	Dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE	Photomètre SRP-24 (NIST)
Etalons de transfert 1-2	Bouteille basse concentration ou perméation portable	Bouteille basse concentration	Bouteille basse concentration	Générateur d'ozone asservi en pression et en température (*)
Etalons de référence en 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 ou dilution d'une bouteille haute concentration (RDM (**)) ou buses soniques)	
Etalons de transfert 2-3	Bouteille basse concentration ou perméation portable ou dilution portable	Bouteille basse concentration ou dilution portable	Bouteille basse concentration	Générateur d'ozone portable asservi en pression et en température
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 ou dilution d'une bouteille haute concentration	Générateur d'ozone interne ou externe

Tableau 2 : Principe des étalons (référence/transfert) préconisés pour les polluants SO₂, NO/NO_x, CO et O₃

(*) Les générateurs d'ozone de référence des niveaux 2 sont directement raccordés au photomètre SRP-24 (NIST) qui est l'étalon de référence du niveau 1. Il n'existe donc pas d'étalon de transfert 1-2 pour le polluant ozone.

(**) RDM signifie Régulateur de Débit Massique

4.7. CAS PARTICULIER DES POLLUANTS BENZENE / TOLUENE

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 : les concentrations des bouteilles neuves achetées par les réseaux de mesure sont systématiquement déterminées par le LNE/LCSQA (ces bouteilles pourront ensuite être titrées à nouveau selon une périodicité à définir).

Les concentrations usuelles de raccordement sont reportées dans le tableau 3 ci-après.

Polluant	Concentration nominale	Matrice
Benzène Toluène	20.10 ⁻⁹ mol/mol 60.10 ⁻⁹ mol/mol	Air

Tableau 3 : Concentrations usuelles de raccordement en benzène et en toluène

Le tableau récapitulatif des principes de fonctionnement des étalons de référence préconisés est le suivant :

Type d'étalons	Polluant	
	Benzène	Toluène
Etalons de référence du niveau 1	Dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE	Dilution d'un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE
Etalons de référence du niveau 3	Bouteille basse concentration ou dilution portable	Bouteille basse concentration ou dilution portable

Tableau 4 : Principe des étalons préconisés pour le benzène et le toluène

4.8. PRATIQUES D'UTILISATION PRECONISEES POUR LE MATERIEL

Il conviendra de respecter les bonnes pratiques d'utilisation des systèmes constitués de bouteilles de gaz et de leurs mano-détendeurs qui sont explicitées dans la norme française AFNOR XP X 43-055 "Qualité de l'air – Air ambiant – Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques – Gaz de calibrage" (Mars 1999).

Les principales recommandations sont résumées ci-après :

- ∅ Choisir le mano-détendeur en fonction des constituants du mélange gazeux contenu dans la bouteille (§4.2. page 6 de la norme AFNOR XP X 43-055),
- ∅ Dédier le mano-détendeur à une bouteille de gaz du début à la fin de son utilisation sans jamais le retirer (§4.3. page 7 de la norme AFNOR XP X 43-055),
- ∅ Avant chaque mise en service d'une nouvelle bouteille de gaz, purger le mano-détendeur 2 fois de suite (§4.3. page 6 de la norme AFNOR XP X 43-055),
- ∅ Après cette mise en service, laisser toujours le mano-détendeur sous pression de gaz (§4.3. page 7 de la norme AFNOR XP X 43-055).

En plus des recommandations fournies par la norme AFNOR XP X 43-055, on pourra éventuellement prendre en compte les points suivants :

- Ø En utilisation courante, lorsque le mano-détendeur est constamment laissé sous pression de gaz, une ou deux purges peuvent être effectuées avant d'utiliser le mélange gazeux de la bouteille,
- Ø Conditionner les systèmes (bouteilles de gaz et mano-détendeurs) pendant au moins 24 heures à la température du laboratoire avant de les utiliser.

5. PROCEDURES TECHNIQUES MISES EN OEUVRE POUR DETERMINER LES CONCENTRATIONS EN CO, NO/NO_x, SO₂ ET O₃ DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE

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 $2,8 \times u_r$, 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)).

Dans les calculs, la valeur de la limite de répétabilité sera toujours arrondie au nombre entier inférieur.

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

5.1.1. 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 :

- Ø 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,
- Ø 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,
- Ø 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.

5.1.2. 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 réglage (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, à la suite d'une panne ou lors d'une dérive trop importante de l'étalon de référence du niveau 2 par rapport aux concentrations nominales.

Cette règle s'applique dans les cas suivants :

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

5.2. DETERMINATION DES CONCENTRATIONS EN SO₂, EN NO/NO_x, EN CO ET EN O₃ DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE

Remarques préliminaires :

- Ø Dans la chaîne nationale d'étalonnage « ozone » mise en place dans chacune des zones géographiques, l'étalon de référence de niveau 2 (ER 2) est directement envoyé au niveau 1 pour étalonnage.

Cette chaîne a donc la particularité de ne pas mettre en œuvre des étalons de transfert 1-2.

Pour cette raison, le paragraphe 5.2.2. concernant le raccordement des étalons de référence du niveau 2 s'appliquera uniquement aux polluants SO₂, NO/NO_x et CO et le paragraphe 5.2.3. concernant le raccordement des étalons de transfert 2-3 s'appliquera à l'ensemble des polluants (SO₂, NO/NO_x, CO et O₃).

- Ø Dans un souci de clarté, une application numérique (A.N.) a été associée à la procédure.

5.2.1. Au Niveau 1 (LNE) : Raccordement de l'étalon de transfert 1-2 ou de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle

A chaque raccordement, le LNE détermine systématiquement une nouvelle valeur de concentration pour l'étalon de transfert 1-2 dans le cas des polluants SO₂, NO/NO_x et CO et pour l'étalon de référence de niveau 2 pour le polluant O₃ au point échelle.

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

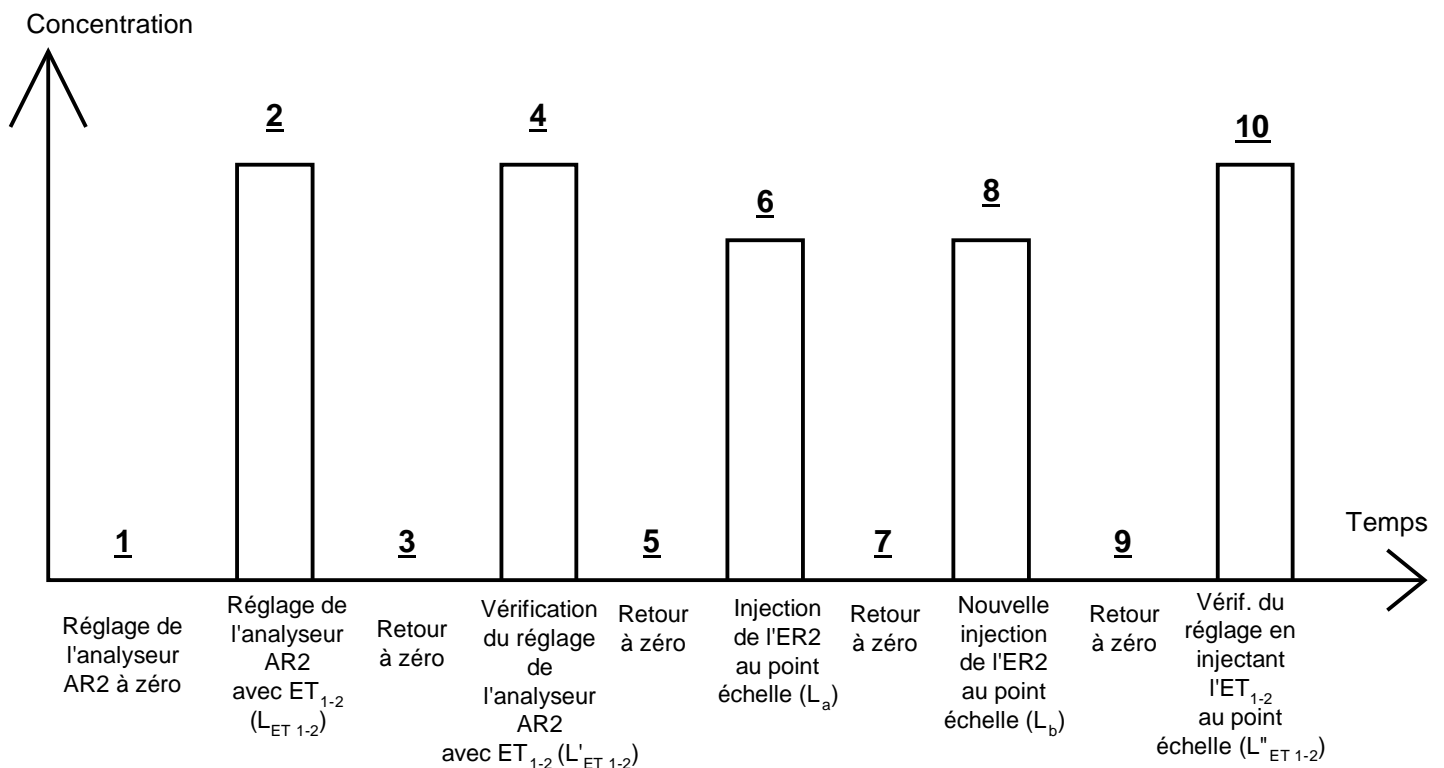
A.N. : $C_{ET\ 1-2} = (194,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-9}$ mol/mol (avec un coefficient d'élargissement k égal à 2)

5.2.2. Au Niveau 2 (Laboratoire d'étalonnage) : Raccordement des étalons de référence du niveau 2 au point échelle (Polluants SO₂, NO/NO_x et CO)

On attendra le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs de référence du niveau 2 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).

On pourra éventuellement utiliser le signal en sortie des analyseurs.

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



5.2.2.1. Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Pour régler l'analyseur de référence du niveau 2 à zéro, on utilisera une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995% dont on considérera que les concentrations en SO₂, NO/NO_x et CO sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : l'incertitude associée sera calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1.10^{-9} mol/mol pour le SO₂ et le NO/NO_x et de demi-étendue $0,1.10^{-6}$ mol/mol pour le CO.

Après injection dans l'analyseur de référence du niveau 2 et une fois la stabilité de la réponse de l'analyseur atteinte, la valeur L₀ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture L₀ soit égale à zéro.

A.N. : C₀ = L₀ = 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

5.2.2.2. Etape 3 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

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

Si $\delta L > 2,8u_{r1} \rightarrow$ 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].

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

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

On a $u_{r1} > u_{\text{échelon}}$; par conséquent, $u_{r1} = 0,95.10^{-9}$ mol/mol (cf. paragraphe 6.3.3.)

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

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

5.2.2.4. Etape 5 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

5.2.2.5. Etapes 6, 7 et 8 : Détermination des concentrations des étalons de référence du niveau 2 au 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 retourne à une concentration voisine de 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.

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

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

Où :

∅ \bar{C}_{ER2} est la concentration moyenne 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 au point échelle].

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

On a $u_{r2} > u_{\text{échelon}}$; par conséquent, $u_{r2} = 1,45.10^{-9}$ mol/mol (cf. paragraphe 6.3.3.)

$$\delta L = |L_a - L_b| = 2.10^{-9} \text{ mol/mol} \leq 2,8 \times 1,45 = 4.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

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

5.2.2.6. Etape 9 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

5.2.2.7. 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''_{ET1-2} la lecture obtenue après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur :

$$\text{On pose : } \delta L = |L_{ET1-2} - L''_{ET1-2}|$$

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

Si $\delta L > 2,8u_{r1} \rightarrow$ 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 5.2.2.3.).

A.N. : On pose $L_{ET\ 1-2} = 194.10^{-9}$ mol/mol et $L''_{ET\ 1-2} = 192.10^{-9}$ mol/mol

$u_{r1} = 0,95.10^{-9}$ mol/mol (cf. application numérique du paragraphe 5.2.2.3.)

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

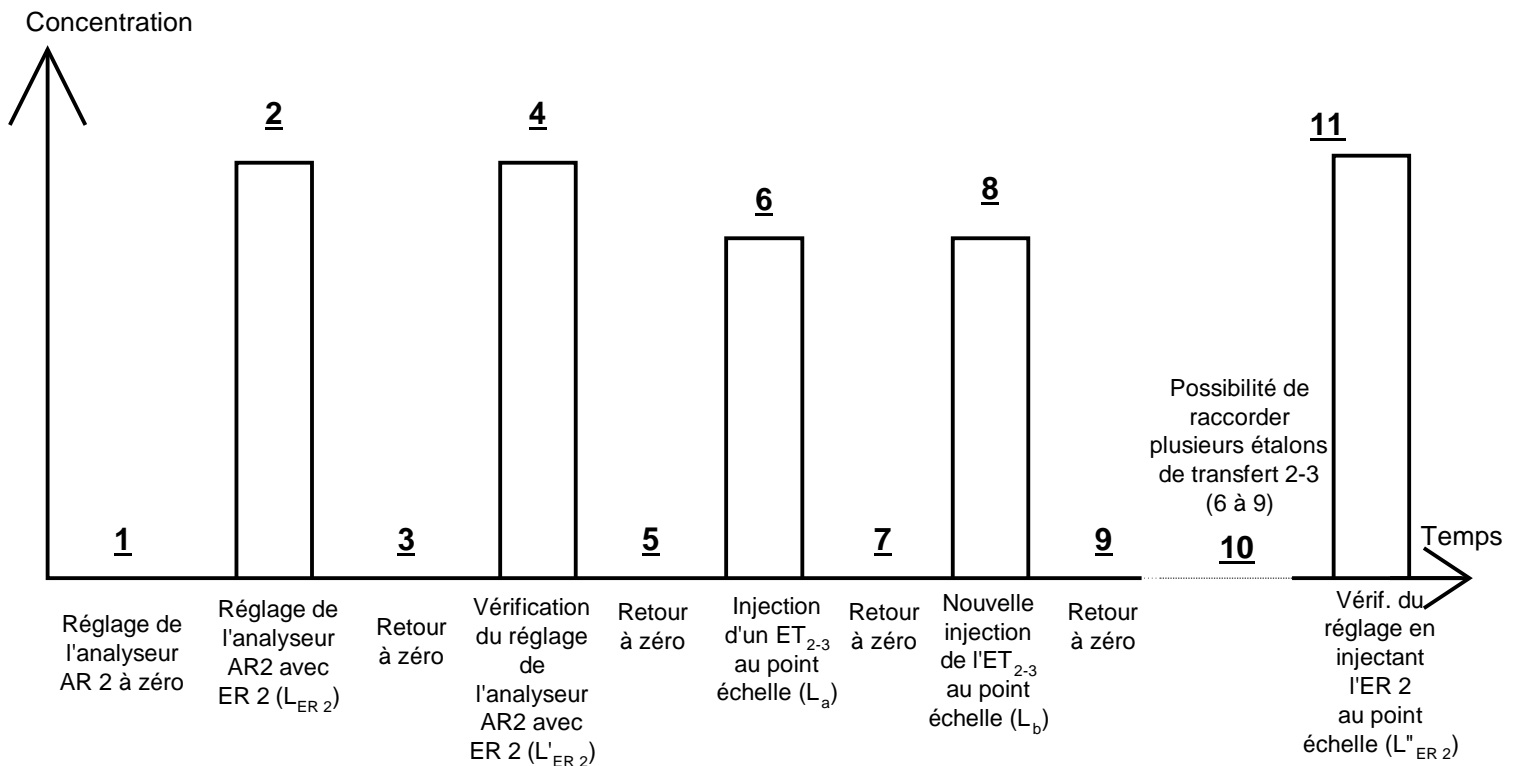
Le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 est resté identique tout le temps des essais \Rightarrow les étapes précédentes sont validées.

5.2.3. Au Niveau 2 (Laboratoire d'étalonnage) : Raccordement des étalons de transfert 2-3 au point échelle (Polluants SO_2 , NO/NO_x , O_3 et CO)

On attendra le temps nécessaire pour obtenir un palier de stabilité de la réponse des analyseurs de référence du niveau 2 d'au moins 10 minutes avec une variation de la réponse de $\pm 1.10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x , SO_2 et O_3 et de $\pm 0,3.10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

On pourra éventuellement utiliser le signal en sortie des analyseurs.

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



5.2.3.1. Etapes 1 et 2 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Pour régler l'analyseur de référence du niveau 2 à zéro, on utilisera une bouteille d'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995% dont on considérera que les concentrations en SO₂, NO/NO_x, CO et O₃ sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : l'incertitude associée sera calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1.10⁻⁹ mol/mol pour le SO₂, le NO/NO_x et l'O₃ et de demi-étendue 0,1.10⁻⁶ mol/mol pour le CO.

Après injection dans l'analyseur de référence du niveau 2 et une fois la stabilité de la réponse de l'analyseur atteinte, la valeur L₀ lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture L₀ soit égale à zéro.

A.N. : C₀ = L₀ = 0.10⁻⁹ mol/mol

L'étalon de référence du niveau 2 au point échelle de concentration \bar{C}_{ER2} est injecté dans l'analyseur de référence du niveau 2. Après avoir atteint la stabilité de la réponse de l'analyseur, la valeur L_{ER2} lue sur l'afficheur est relevée.

⇒ L'analyseur de référence du niveau 2 est réglé de façon à ce que la lecture L_{ER2} soit égale à la concentration \bar{C}_{ER2} .

A.N. : $\bar{C}_{ER2} = L_{ER2} = 189.10^{-9}$ mol/mol

5.2.3.2. Etape 3 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

5.2.3.3. 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'_{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].

A.N. : Soit L_{ER2} = 189.10⁻⁹ mol/mol, L'_{ER2} = 191.10⁻⁹ mol/mol, u_{r2} = 1,45.10⁻⁹ mol/mol

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

On a u_{r2} > u_{échelon} ; par conséquent, u_{r2} = 2,9.10⁻⁹ mol/mol (cf. paragraphe 6.3.3.)

$\delta L = |L_{ER2} - L'_{ER2}| = 2.10^{-9}$ mol/mol $\leq 2,8 \times 1,45 = 4.10^{-9}$ mol/mol

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

5.2.3.4. Etape 5 : Retour à zéro

On retourne à une concentration voisine de zéro.

5.2.3.5. Etapes 6, 7, 8, 9 et 10 : Détermination de la concentration des étalons de transfert 2-3 au 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 retourne à une concentration voisine de zéro.

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].

On retourne à une concentration voisine de zéro.

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 au point échelle accompagnée de son incertitude élargie soit $\bar{C}_{ET\ 2-3} \pm U(\bar{C}_{ET\ 2-3})$.

A.N. : Soit $L_a = 181 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, $L_b = 179 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, $u_{r3} = 1,0 \cdot 10^{-9}$ mol/mol et $u_{\text{échelle}} = 1/(2\sqrt{3}) = 0,29 \cdot 10^{-9}$ mol/mol

On a $u_{r3} > u_{\text{échelle}}$; par conséquent, $u_{r3} = 1,0 \cdot 10^{-9}$ mol/mol (cf. paragraphe 6.3.3.)

$$\delta L = |L_a - L_b| = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol} \leq 2,8 \times 1 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$\text{D'où, } \bar{C}_{ET\ 2-3} = \frac{C_a + C_b}{2} = \frac{181 + 179}{2} = 180 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$$

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

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

Si $\delta L > 2,8u_{r2} \rightarrow$ 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. 5.2.3.3.).

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 5.2.3.3.)

$$\delta L = |L_{ER2} - L''_{ER2}| = 2.10^{-9} \text{ mol/mol} \leq 2,8 \times 1,45 = 4.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

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

6. MOYENS MATHÉMATIQUES ET STATISTIQUES MIS EN ŒUVRE POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES

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

Dans ce paragraphe, l'incertitude de linéarité n'est pas traitée.

En effet, l'analyseur étant utilisé pour déterminer une concentration de $\pm 20\%$ au maximum de la concentration des étalons servant au réglage de l'analyseur, on suppose que dans ce domaine la réponse de l'analyseur est linéaire.

6.1. REGLES D'ARRONDISSEMENT UTILISÉES

6.1.1. Lors de la détermination 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 \rightarrow arrondi à 101,3
 101,28 \rightarrow 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 \rightarrow arrondi à 101,2
 101,21 \rightarrow arrondi à 101,2

6.1.2. Lors de la détermination 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

6.2. 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

La concentration et l'incertitude associée sont arrondies à la résolution retenue de l'analyseur.

Lors de l'exploitation des certificats d'étalonnage, la concentration et l'incertitude associée sont arrondies à la résolution retenue de l'analyseur ; pour l'incertitude, on arrondit au chiffre supérieur.

Ex : $101,2 \pm 1,3$ à 101 ± 2 .

6.3. INCERTITUDE-TYPE DE REPETABILITE

6.3.1. Mode opératoire

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

- ∅ On attendra 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, O₃ et SO₂ et de $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ 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 retourne à une concentration voisine de zéro 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 $\pm 1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour NO/NO_x, O₃ et SO₂ et de $\pm 0,3 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour CO (Valeurs guides).

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

6.3.2. Calcul des incertitudes-types de répétabilité

L'incertitude-type de répétabilité est calculée de la façon suivante :

$$\emptyset \text{ Moyenne des lectures : } \bar{L} = \sum L_i / n$$

$$\emptyset \text{ Variance : } u_r^2 = \sum (L_i - \bar{L})^2 / n - 1$$

$$\emptyset \text{ Incertitude-type de répétabilité: } u_r = \sqrt{u_r^2}$$

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

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 :

- \emptyset 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,
- \emptyset 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.

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

Pour effectuer le réglage d'un appareil de mesure, on utilise deux moyens :

- l'un ayant une concentration nulle (point zéro),
- l'autre ayant une concentration connue C_1 (point échelle).

La concentration C_i du mélange gazeux à titrer doit être proche de la concentration C_1 de l'étalon au point échelle.

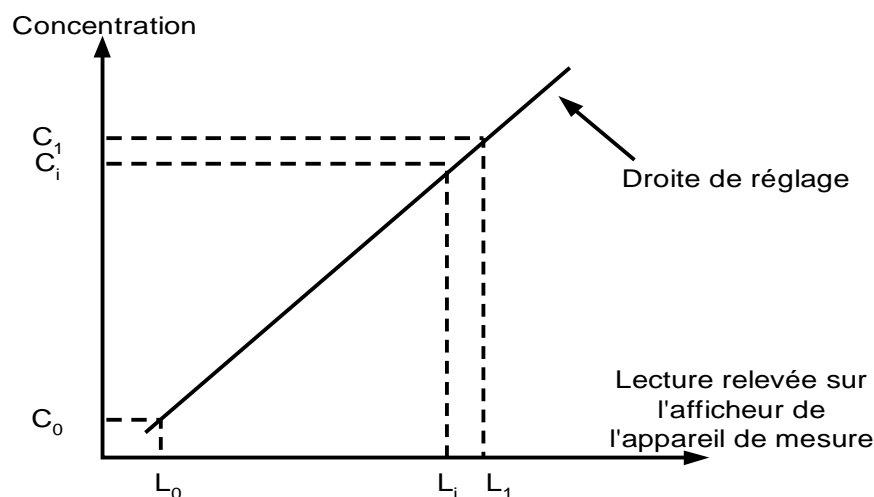


Figure 4 : Réglage d'un appareil de mesure

L'équation de la droite de réglage est :

$$C_i = C_0 + \left(\frac{C_1 - C_0}{L_1 - L_0} \right) \times (L_i - L_0)$$

Où :

- Ø C_i est la concentration du mélange gazeux à titrer.
- Ø C_0 est la concentration du gaz de zéro.
- Ø C_1 est la concentration de l'étalon au point échelle.
- Ø L_1 est la lecture obtenue pour l'étalon au point échelle.
- Ø L_0 est la lecture obtenue pour le gaz de zéro.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour le mélange gazeux à titrer.

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

$$u^2(C_i) = f(C_0, C_1, L_0, L_1, L_i)$$

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 :

$$u_{\text{Réglage}}^2(C_i) = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right)^2 \times u^2(L_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right)^2 \times u^2(C_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \times u(x_i, x_j)$$

On pose :

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

Avec :

→ u_L^2 la variance liée à l'incertitude sur les lectures L_1 et L_0

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right)^2 \times u^2(L_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right) \times u(L_0, L_1)$$

→ u_c^2 la variance liée à l'incertitude sur les concentrations C_1 et C_0

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right)^2 \times u^2(C_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right) \times u(C_0, C_1)$$

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

$$u_d^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right) \times u(L_i, L_1) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right) \times u(L_i, L_0)$$

6.4.1. Expression de u_L^2

u_L^2 est la variance liée à l'incertitude sur les lectures L_1 et L_0 respectivement de l'étalon au point échelle et du gaz de zéro.

$$u_L^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right)^2 \times u^2(L_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right)^2 \times u^2(L_0) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right) \times u(L_0, L_1)$$

Concernant les covariances : les lectures étant rendues indépendantes par retours à des concentrations voisines de zéro, on peut considérer que la covariance entre L_0 et L_1 est nulle.

$$\text{De ce fait, } u_L^2 = \frac{(C - C_0)^2}{(L_1 - L_0)^4} \times [(L_1 - L_i)^2 \times u_r^2(L_0) + (L_i - L_0)^2 \times u_r^2(L_1)]$$

Comme $C_0=L_0=0$ et $C_1=L_1$, l'équation ci-dessus devient :

$$u_L^2 = \frac{1}{(L_1^2)} \times [(L_1 - L_i)^2 \times u_r^2(L_0) + (L_i^2) \times u_r^2(L_1)]$$

Où :

- Ø u_L^2 est la variance liée à l'incertitude sur les lectures L et L_0 respectivement de l'étalon au point échelle et du gaz de zéro.
- Ø L_1 est la lecture obtenue pour l'étalon au point échelle.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour le mélange gazeux à titrer.
- Ø $u_r^2(L_0)$ est la variance de répétabilité d'un appareil de mesure au point zéro.
- Ø $u_r^2(L_1)$ est la variance de répétabilité d'un appareil de mesure au point échelle.

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

6.4.2. Expression de u_c^2

u_c^2 est la variance liée à l'incertitude sur les concentrations C_1 et C_0 respectivement de l'étalon au point échelle et du gaz de zéro.

$$u_c^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right)^2 \times u^2(C_1) + \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right)^2 \times u^2(C_0) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_1} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial C_0} \right) \times u(C_0, C_1)$$

Concernant les covariances : Etant donné que les deux moyens utilisés pour régler l'appareil de mesure au point zéro et au point échelle sont différents, on peut considérer que la covariance entre C_0 et C_1 est nulle.

$$\text{Soit, } u_c^2 = \frac{1}{(L_1 - L_0)^2} \times [(L_i - L_0)^2 \times u^2(C_1) + (L_1 - L_i)^2 \times u^2(C_0)]$$

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

$$u_c^2 = \frac{1}{(L_1^2)} \times [(L_i^2) \times u^2(C_1) + (L_1 - L_i)^2 \times u^2(C_0)]$$

Où :

- Ø u_c^2 est la variance liée à l'incertitude sur les concentrations C_1 et C_0 respectivement de l'étalon au point échelle et du gaz de zéro.
- Ø L_1 est la lecture obtenue pour l'étalon au point échelle.
- Ø L_i est la lecture obtenue pour le mélange gazeux à titrer.
- Ø $u^2(C_1)$ est la variance sur la concentration de l'étalon au point échelle.
- Ø $u^2(C_0)$ est la variance sur la concentration du gaz de zéro.

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

6.4.3. Expression de u_d^2

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

$$u_d^2 = \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right)^2 \times u^2(L_i) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_1} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right) \times u(L_i, L_1) + 2 \times \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_0} \right) \left(\frac{\partial C_i}{\partial L_i} \right) \times u(L_i, L_0)$$

Concernant les covariances : les lectures étant rendues indépendantes par retours à des concentrations voisines de zéro, on peut considérer que les covariances entre L_i , L_0 et L_1 sont nulles.

$$\text{De ce fait, } u_d^2 = \left(\frac{C_1 - C_0}{L_1 - L_0} \right)^2 \times u_r^2(L_i)$$

Comme $C_0=L_0=0$ et $C_1=L_1$, l'équation ci-dessus devient :

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

Où :

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

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 une concentration voisine de zéro entre chaque détermination.

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

7. ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE

Dans un souci de clarté, une application numérique a été associée à la procédure. L'exemple numérique du paragraphe 5 a été utilisé pour estimer l'incertitude élargie sur la concentration d'un étalon de transfert 2-3 au point échelle.

7.1. DEMARCHE SUIVIE

La démarche suivie est divisée en 2 étapes qui sont les suivantes :

- Ø L'estimation de l'incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle,
- Ø L'estimation de l'incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

Chaque étape a été traitée en suivant le logigramme ci-après.

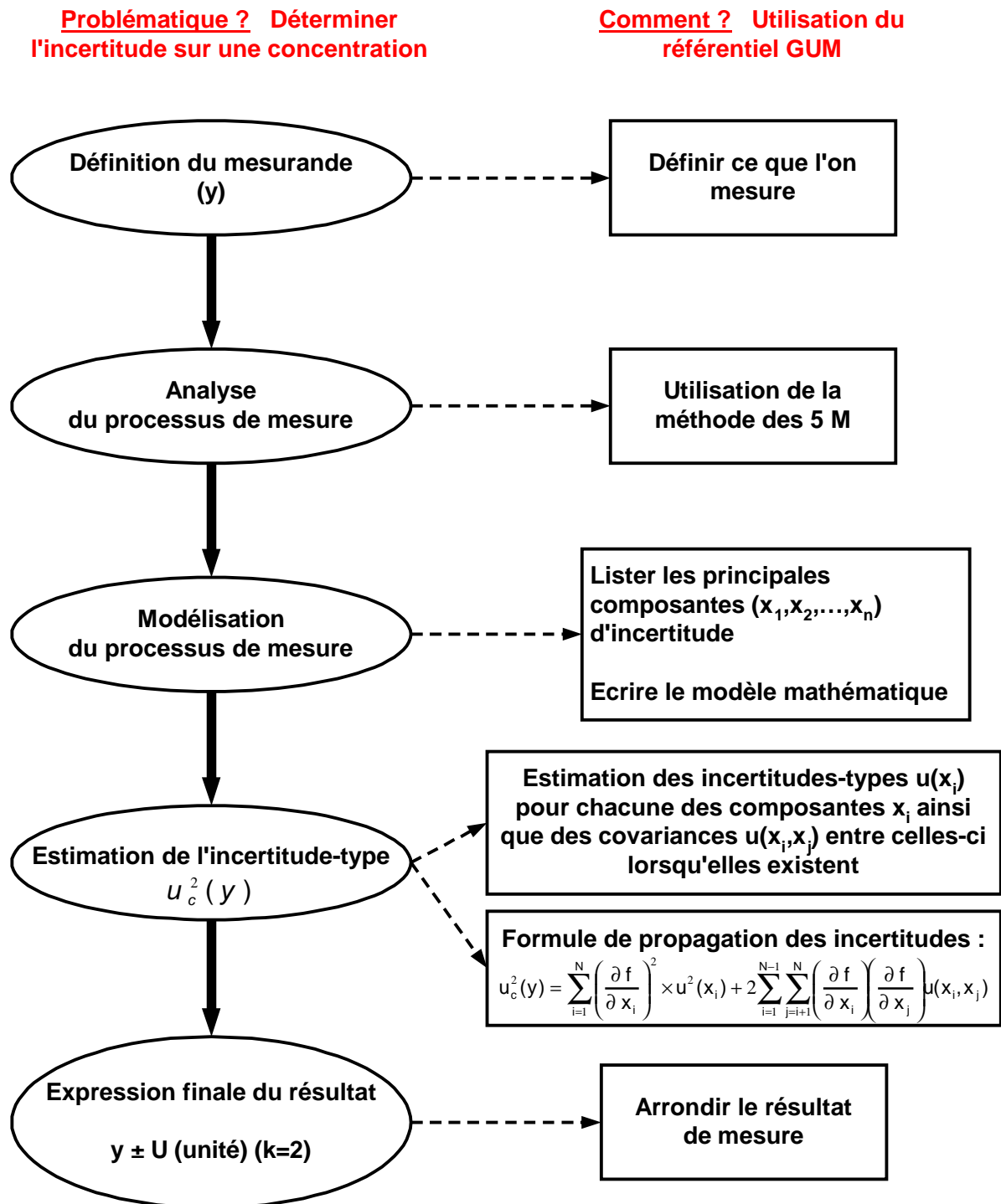


Figure 5 : Démarche suivie pour estimer une incertitude de mesure

7.2. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION MOYENNE DE L'ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2 AU POINT ECHELLE

Cette étape s'applique aux polluants SO₂, NO/NO_x et CO, mais pas au polluant O₃.

7.2.1. Définition du mesurande

Le mesurande est la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

Cette concentration exprimée en 10⁻⁶ mol/mol ou en 10⁻⁹ mol/mol selon le polluant considéré est une moyenne de 2 déterminations.

7.2.2. Méthode des 5 M

La méthode des 5M consiste à analyser le processus de mesure en listant les principales composantes d'incertitude.

Cette méthode a été appliquée dans le cas de la détermination de la concentration moyenne des étalons de référence de niveau 2 au point échelle (cf. figure ci-après).

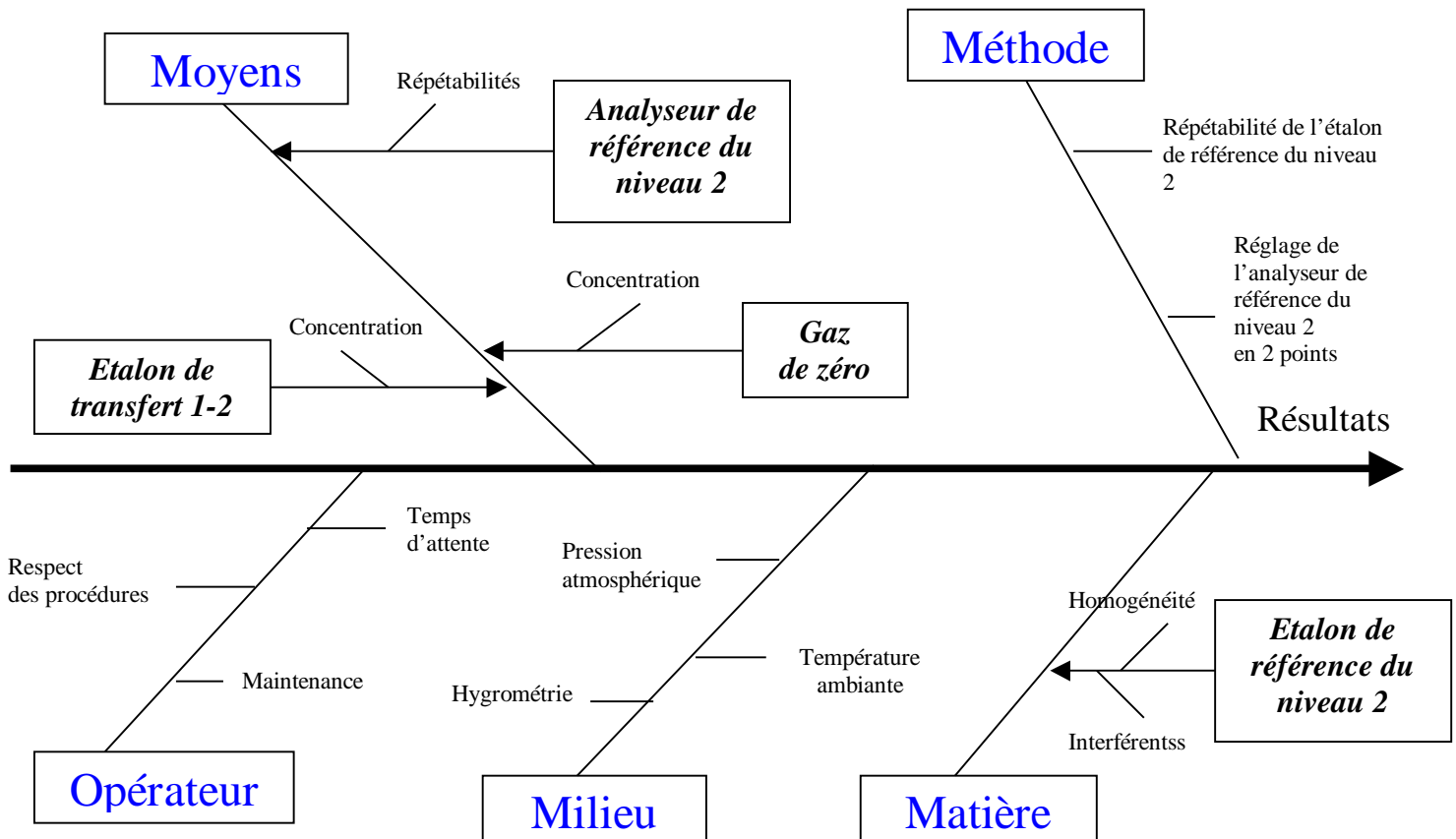


Figure 6 : Application de la méthode des 5M à l'estimation de l'incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle

7.2.2.1. Incertitude due aux moyens

a) Etalon de transfert 1-2 au point échelle

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

b) Gaz de zéro

∅ Le gaz de zéro est de l'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995 % : on considère que les concentrations en SO₂, NO/NO_x et CO sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : l'incertitude associée sera calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue 1.10⁻⁹ mol/mol pour le SO₂ et le NO/NO_x et de demi-étendue 0,1.10⁻⁶ mol/mol pour le CO.

c) Analyseur de référence du niveau 2

∅ Répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle].

∅ Répétabilité au point zéro.

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.

7.2.2.2. Incertitude due à la méthode

La méthode est basée sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 en 2 points (à zéro et au point échelle).

Elle prend en compte la répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].

7.2.2.3. Incertitude 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.

Les opérations d'étalonnage étant effectuées dans un milieu climatisé et pendant un temps suffisamment court (une journée maximum), les fluctuations des paramètres environnementaux n'influent pas sur les caractéristiques métrologiques des appareils et sont prises en compte dans la répétabilité des appareils.

7.2.2.4. Incertitude 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.

7.2.2.5. Incertitude due à la matière

Compte-tenu des systèmes d'épuration utilisés (conformité à la norme AFNOR XP X 43-054 "Qualité de l'air – Air ambiant – Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques – Gaz de zéro" de Décembre 1997), les composés présents dans l'air ambiant ne peuvent pas interférer sur les mesures de concentrations.

7.2.3. Modélisation du processus de mesure

7.2.3.1. Détermination du modèle mathématique

Pour effectuer le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2, on utilise deux moyens :

- Un gaz de zéro (point zéro),
- L'étalon de transfert 1-2 de concentration connue (point échelle).

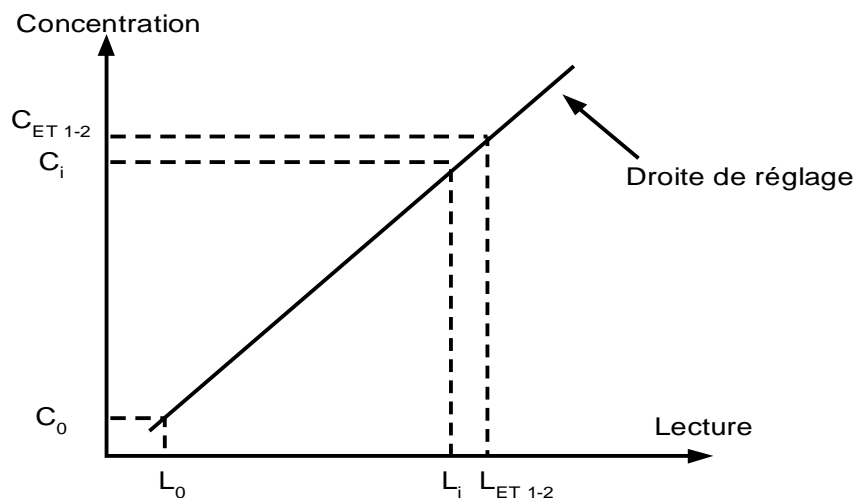


Figure 7 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Puis, le mélange gazeux généré par l'étalon de référence du niveau 2 est injecté 2 fois de suite dans l'analyseur de référence du niveau 2 : on obtient donc 2 valeurs de L_i soit L_a et L_b , à partir desquelles, on calcule la lecture moyenne \bar{L}_{ER2} .

A partir de la lecture moyenne \bar{L}_{ER2} , on détermine la concentration moyenne \bar{C}_{ER2} de l'étalon de référence de niveau 2 au point échelle en utilisant l'équation de la droite de réglage qui est la suivante :

$$\bar{C}_{ER2} = C_0 + \left(\frac{C_{ET1-2} - C_0}{L_{ET1-2} - L_0} \right) \times (\bar{L}_{ER2} - L_0)$$

Où :

- ∅ \bar{C}_{ER2} correspond à la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ C_0 est la concentration du gaz de zéro.
- ∅ $C_{ET\ 1-2}$ est la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- ∅ $L_{ET\ 1-2}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- ∅ L_0 est la lecture obtenue pour le gaz de zéro.
- ∅ \bar{L}_{ER2} correspond à la lecture moyenne obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

En appliquant la méthodologie décrite au paragraphe 6.4., on obtient la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle soit :

$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = \frac{1}{(L_{ET\ 1-2}^2)} \times \left[(L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2})^2 \times u_r^2(L_0) + (\bar{L}_{ER2}^2) \times u_{r1}^2 \right] + \frac{1}{2} \times u_{r2}^2 \\ + \frac{1}{(L_{ET\ 1-2}^2)} \times \left[(\bar{L}_{ER2}^2) \times u^2(C_{ET\ 1-2}) + (L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2})^2 \times u^2(C_0) \right]$$

Où :

- ∅ $u^2(\bar{C}_{ER2})$ est la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ $L_{ET\ 1-2}$ est la lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- ∅ \bar{L}_{ER2} correspond à la lecture moyenne obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ $u_r^2(L_0)$ est la variance de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point zéro.
- ∅ u_{r1}^2 est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 1-2 au point échelle].
- ∅ u_{r2}^2 est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].
- ∅ $u^2(C_{ET\ 1-2})$ est la variance sur la concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point échelle.
- ∅ $u^2(C_0)$ est la variance sur la concentration du gaz de zéro.

7.2.3.2. Détermination des incertitudes-types de répétabilité

Le niveau 2 estime pour le point échelle:

- ∅ 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}).

Le mode opératoire et le traitement des résultats sont décrits dans le paragraphe 6.3.

7.2.3.3. Estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle

La concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle est obtenue en appliquant la formule ci-après :

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

L'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage avec un facteur d'élargissement k égal à 2 est calculée sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle en utilisant la formule suivante :

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

La démarche est résumée dans le tableau 5 en page suivante.

Tableau 5 : INCERTITUDE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION MOYENNE DE L'ETALON DE REFERENCE DU NIVEAU 2 AU POINT ECHELLE

Paramètre	Eléments d'estimation de l'incertitude-type	Incertitude-type sur le paramètre	Coefficient de sensibilité	u_i
Concentration de l'étalon de transfert 1-2 au point d'échelle ($C_{ET\ 1-2}$)	Incertitude-type fournie par le niveau 1	$u(C_{ET\ 1-2})$	$\frac{\bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{\bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}} \times u(C_{ET\ 1-2})$
Concentration de la bouteille d'air comprimé (C_0)	Postulat posé au §5.2.2.1 Application d'une loi uniforme	$u(C_0) = \frac{a}{\sqrt{3}}$, a étant la demi-étendue	$\frac{L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}} \times u(C_0)$
Lecture obtenue pour l'étalon de transfert 1-2 au point d'échelle ($L_{ET\ 1-2}$)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	u_{r1}	$\frac{\bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{\bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}} \times u_{r1}$
Lecture obtenue pour la bouteille d'air comprimé (L_0)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	$u_r(L_0)$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}}$	$\frac{L_{ET\ 1-2} - \bar{L}_{ER2}}{L_{ET\ 1-2}} \times u_r(L_0)$
Lecture moyenne obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 (\bar{L}_{ER2})	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	u_{r2}	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \times u_{r2}$
INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE				$u(\bar{C}_{ER2}) = \sqrt{\sum u_i^2}$
INCERTITUDE ELARGIE				$U(\bar{C}_{ER2}) = k \times u(\bar{C}_{ER2})$ (avec $k=2$)

7.2.4. Application numérique

On applique la formule du § 7.2.3.1. à l'application numérique du §5.2.2.

On pose :

$$C_a = L_a = 188.10^{-9} \text{ mol/mol} ; C_b = L_b = 190.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

$$\bar{C}_{ER2} = 189.10^{-9} \text{ mol/mol}$$

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

$$u_{r1}^2 = 0,90.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_r^2(L_0) = (0,5)^2 = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

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

$$u^2(C_0) = 1^2/3 = 0,33.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

$$u_{r2}^2 = 2,10.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On obtient après calcul : $U(\bar{C}_{ER2}) = 3,3.10^{-9} \text{ mol/mol}$

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

7.3. PROCEDURE D'ESTIMATION DE L'INCERTITUDE ELARGIE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION MOYENNE DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE

Cette étape s'applique aux polluants SO₂, NO/NO_x, CO et O₃.

7.3.1. Définition du mesurande

Le mesurande est la concentration moyenne des étalons de transfert 2-3 au point échelle.

Cette concentration exprimée en 10⁻⁶ mol/mol ou en 10⁻⁹ mol/mol selon le polluant considéré est une moyenne de 2 déterminations.

7.3.2. Méthode des 5 M

La méthode des 5M consiste à analyser le processus de mesure en listant les principales composantes d'incertitude.

Cette méthode a été appliquée dans le cas de la détermination de la concentration moyenne des étalons de référence de niveau 2 au point échelle (cf figure ci-après).

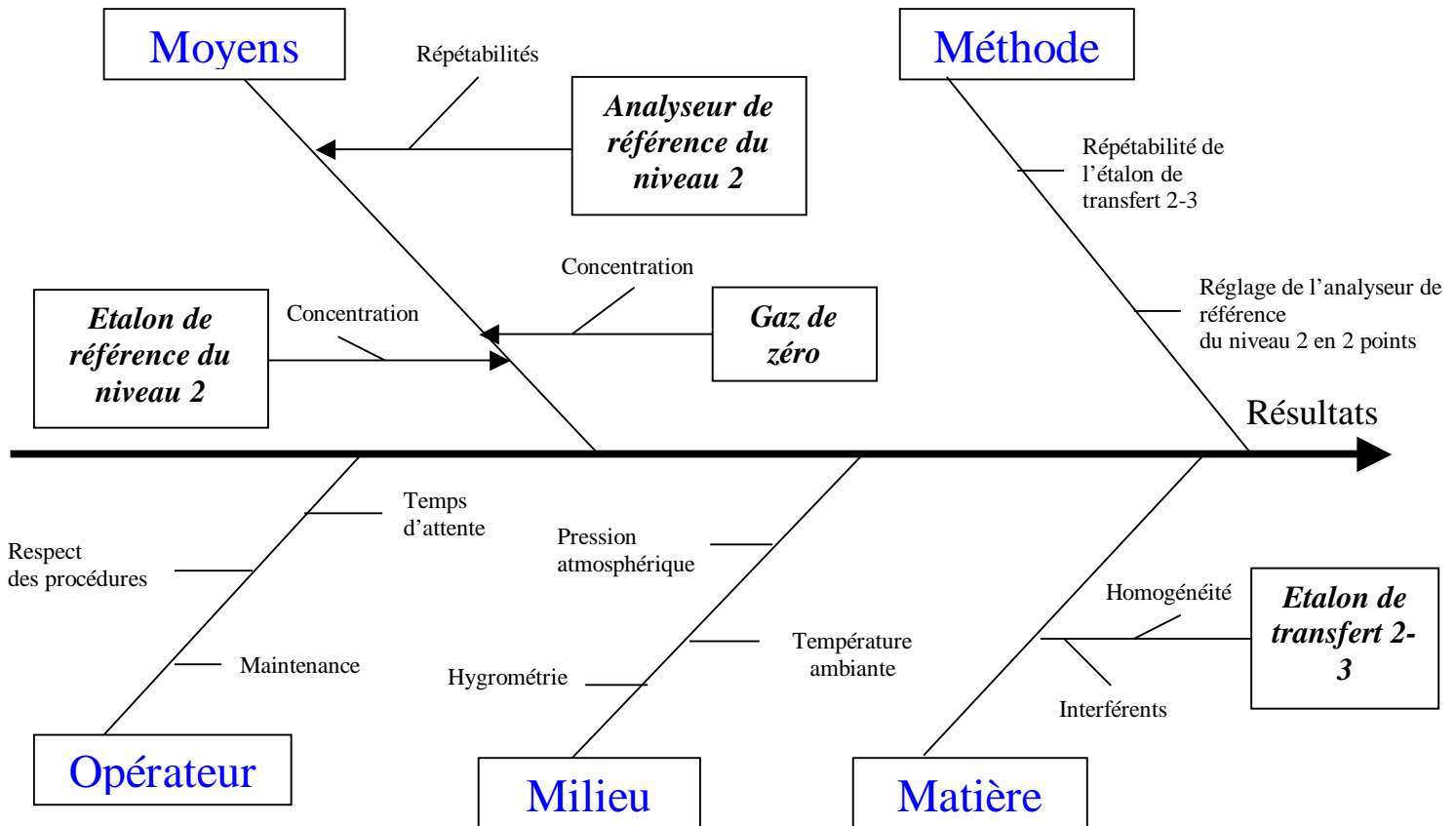


Figure 8 : Application de la méthode des 5M à l'estimation de l'incertitude due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle

7.3.2.1. Incertitude due aux moyens

a) Etalon de référence du niveau 2 au point échelle

- ∅ Concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.

b) Gaz de zéro

- ∅ Le gaz de zéro est de l'air comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995 % : on considère que les concentrations en SO_2 , NO/NO_x , CO et O_3 sont nulles (n'étant pas pour l'instant en mesure de quantifier les concentrations voisines de zéro) : l'incertitude associée sera calculée en utilisant une loi uniforme de demi-étendue $1 \cdot 10^{-9}$ mol/mol pour le SO_2 , le NO/NO_x et l' O_3 et de demi-étendue $0,1 \cdot 10^{-6}$ mol/mol pour le CO .

c) Analyseur de référence du niveau 2

- Ø Répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].
- Ø Répétabilité au point zéro.

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.

7.3.2.2. Incertitude due à la méthode

La méthode est basée sur le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2 en 2 points (à zéro et au point échelle).

Elle prend en compte la répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence de transfert 2-3 au point échelle].

7.3.2.3. Incertitude 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.

Les opérations d'étalonnage étant effectuées dans un milieu climatisé et pendant un temps suffisamment court (une journée maximum), les fluctuations des paramètres environnementaux n'influent pas sur les caractéristiques métrologiques des appareils et sont prises en compte dans la répétabilité des appareils.

7.3.2.4. Incertitude 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.

7.3.2.5. Incertitude due à la matière

Compte-tenu des systèmes d'épuration utilisés (conformité à la norme AFNOR XP X 43-054 "Qualité de l'air – Air ambiant – Manuel d'instruction sur le calibrage des analyseurs et des échantillonneurs de polluants atmosphériques – Gaz de zéro" de Décembre 1997), les composés présents dans l'air ambiant ne peuvent pas interférer sur les mesures de concentrations.

7.3.3. Modélisation du processus de mesure

7.3.3.1. Détermination du modèle mathématique

Pour effectuer le réglage de l'analyseur de référence du niveau 2, on utilise deux moyens :

- Un gaz de zéro (point zéro),
- L'étalon de référence du niveau 2 de concentration connue (point échelle).

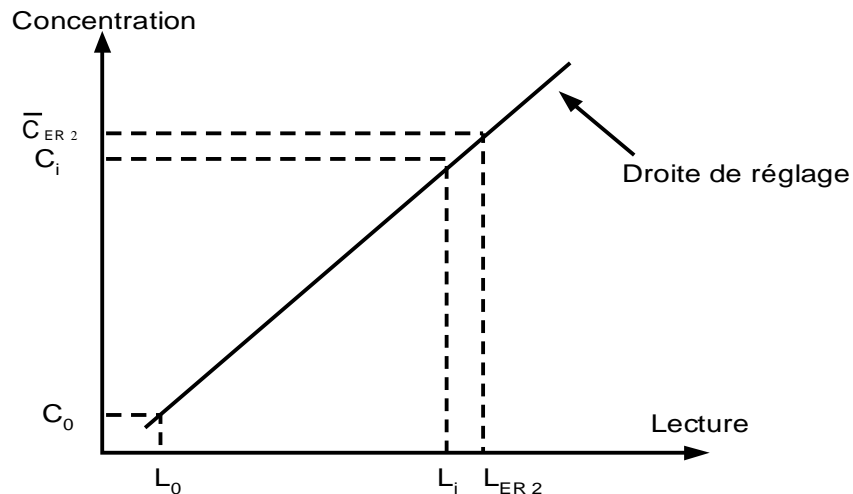


Figure 9 : Réglage de l'analyseur de référence du niveau 2

Puis, le mélange gazeux généré par l'étalon de transfert 2-3 est injecté 2 fois de suite dans l'analyseur de référence du niveau 2 : on obtient donc 2 valeurs de L_i soit L_a et L_b à partir desquelles, on calcule la lecture moyenne \bar{L}_{ET2-3} .

A partir de la lecture moyenne \bar{L}_{ET2-3} , on détermine la concentration moyenne \bar{C}_{ET2-3} de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle en utilisant l'équation de la droite de réglage qui est la suivante :

$$\bar{C}_{ET2-3} = C_0 + \left(\frac{\bar{C}_{ER2} - C_0}{L_{ER2} - L_0} \right) \times (\bar{L}_{ET2-3} - L_0)$$

Où :

- Ø \bar{C}_{ET2-3} correspond à la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- Ø C_0 est la concentration du gaz de zéro.
- Ø \bar{C}_{ER2} est la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- Ø L_{ER2} est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- Ø L_0 est la lecture obtenue pour le gaz de zéro.
- Ø \bar{L}_{ET2-3} correspond à la lecture moyenne obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.

En appliquant la méthodologie décrite au paragraphe 6.4., on obtient la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle :

$$u^2(\bar{C}_{ET2-3}) = \frac{1}{(L_{ER2}^2)} \times \left[(L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3})^2 \times u_r^2(L_0) + (\bar{L}_{ET2-3})^2 \times u_{r2}^2 \right] + \frac{1}{2} \times u_{r3}^2 \\ + \frac{1}{(L_{ER2}^2)} \times \left[(\bar{L}_{ET2-3})^2 \times u^2(\bar{C}_{ER2}) + (L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3})^2 \times u^2(C_0) \right]$$

Où :

- ∅ $u^2(\bar{C}_{ET2-3})$ est la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- ∅ L_{ER2} est la lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ \bar{L}_{ET2-3} correspond à la lecture moyenne obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 au point échelle.
- ∅ $u_r^2(L_0)$ est la variance de répétabilité de l'analyseur de référence du niveau 2 au point zéro.
- ∅ u_{r2}^2 est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de référence du niveau 2 au point échelle].
- ∅ u_{r3}^2 est la variance de répétabilité du couple [analyseur de référence du niveau 2 / étalon de transfert 2-3 au point échelle].
- ∅ $u^2(\bar{C}_{ER2})$ est la variance sur la concentration moyenne de l'étalon de référence du niveau 2 au point échelle.
- ∅ $u^2(C_0)$ est la variance sur la concentration du gaz de zéro.

7.3.3.2. Détermination des incertitudes-types de répétabilité

Le niveau 2 estime pour le point échelle:

- ∅ 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 par type d'étalon de transfert 2-3 (u_{r3}).

Lorsque l'étalon de transfert 2-3 est une bouteille basse concentration, le niveau 2 prendra comme incertitude-type de répétabilité, l'incertitude u_{r1} estimée au paragraphe 7.2.3.2.

Le mode opératoire et le traitement des résultats sont décrits dans le paragraphe 6.3.

7.3.3.3. Estimation de l'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle

La concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle est obtenue en appliquant la formule ci-après :

$$\bar{C}_{ET\ 2-3} = \frac{\sum C_i}{2} = \frac{C_a + C_b}{2}$$

L'incertitude élargie due à la chaîne d'étalonnage avec un facteur d'élargissement k égal à 2 est calculée sur la concentration moyenne de l'étalon de transfert 2-3 au point échelle en utilisant la formule suivante :

$$U(\bar{C}_{ET\ 2-3}) = 2 \times \sqrt{u^2(\bar{C}_{ET\ 2-3})}$$

La démarche est résumée dans le tableau 6 en page suivante.

Tableau 6 : INCERTITUDE DUE A LA CHAINE D'ETALONNAGE SUR LA CONCENTRATION MOYENNE DES ETALONS DE TRANSFERT 2-3 AU POINT ECHELLE				
Paramètre	Eléments d'estimation de l'incertitude-type	Incertitude-type sur le paramètre	Coefficient de sensibilité	u_i
Concentration de l'étalon de référence du niveau 2 au point d'échelle (\bar{C}_{ER2})	Incertitude-type fournie par le niveau 2	$u(\bar{C}_{ER2})$	$\frac{\bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}}$	$\frac{\bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}} \times u(\bar{C}_{ER2})$
Concentration de la bouteille d'air comprimé (C_0)	Postulat posé au §5.2.3.1 Application d'une loi uniforme	$u(C_0) = \frac{a}{\sqrt{3}}$, a étant la demi-étendue	$\frac{L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}}$	$\frac{L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}} \times u(C_0)$
Lecture obtenue pour l'étalon de référence du niveau 2 au point d'échelle (L_{ER2})	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	u_{r2}	$\frac{\bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}}$	$\frac{\bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}} \times u_{r2}$
Lecture obtenue pour la bouteille d'air comprimé (L_0)	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	$u_r(L_0)$	$\frac{L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}}$	$\frac{L_{ER2} - \bar{L}_{ET2-3}}{L_{ER2}} \times u_r(L_0)$
Lecture moyenne obtenue pour l'étalon de transfert 2-3 (\bar{L}_{ET2-3})	Incertitude-type de répétabilité calculée suivant le §6.3	u_{r3}	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} \times u_{r3}$
INCERTITUDE-TYPE COMPOSEE				$u(\bar{C}_{ET2-3}) = \sqrt{\sum u_i^2}$
INCERTITUDE ELARGIE				$U(\bar{C}_{ET2-3}) = k \times u(\bar{C}_{ET2-3})$ (avec $k=2$)

7.3.4. Application numérique

On applique la formule du § 7.3.3.1. à l'application numérique du § 5.2.3.

On pose :

$$C_a = L_a = 181.10^{-9} \text{ mol/mol} ; C_b = L_b = 179.10^{-9} \text{ mol/mol}$$
$$\bar{L}_{ET2-3} = 180.10^{-9} \text{ mol/mol}$$
$$L_{ER2} = 189.10^{-9} \text{ mol/mol}$$
$$u_{r2}^2 = 2,10.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$
$$u_r^2(L_0) = 0,25.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$
$$u^2(\bar{C}_{ER2}) = 2,62.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$
$$u^2(C_0) = 0,33.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$
$$u_{r3}^2 = 0,99.10^{-18} \text{ mol}^2/\text{mol}^2$$

On obtient après calcul : $U(\bar{C}_{ET2-3}) = 4,5.10^{-9} \text{ mol/mol}$

Par conséquent, $\bar{C}_{ET2-3} = (180,0 \pm 4,5) .10^{-9} \text{ mol/mol}$