



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage

*Jérôme Couette, Jean-Pierre Kosinski,
Christelle Stumpf, Ana Surget,
Christophe Sutour, Tatiana Macé (LNE)
François Mathé, Benoît Herbin (EMD)*

Novembre 2007

Convention LNE : 0000652



LNE

Le progrès, une passion à partager





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'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'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables 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.

**LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE
ET D'ESSAIS**

**MAINTIEN ET AMELIORATION DES CHAINES
NATIONALES D'ETALONNAGE**

Convention : 0000652

**Jérôme Couette, Ana Surget, Christelle
Stumpf, Christophe Sutour, Tatiana Macé
Novembre 2007**

ECOLE DES MINES DE DOUAI
DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**MAINTIEN ET AMELIORATION DES CHAINES
NATIONALES D'ETALONNAGE**

Convention : 000653

François MATHE
Avec la collaboration technique de Benoît HERBIN
Novembre 2007

RESUME

Au sein du LCSQA, le LCSQA-LNE maintient des **chaînes nationales d'étalonnage** pour que les mesures de polluants gazeux 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 **LCSQA-LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3.

Ces chaînes nationales d'étalonnage concernent 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 1-2 de chaque laboratoire d'étalonnage sont raccordés par LCSQA-LNE tous les 3 mois**.

De plus, le LCSQA-LNE est également mandaté pour réaliser le raccordement direct des étalons BTX utilisés par les réseaux de mesure, car vu le nombre de bouteilles de BTX utilisées en réseaux qui reste relativement faible, il a été décidé en concertation avec le MEDAD et l'ADEME qu'il n'était pas nécessaire de créer une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux.

Cette étude a donc pour objectifs :

- ü De faire le point sur les étalonnages effectués par le LNE **pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA- INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants confondus (NO/NO_x, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2007** (cf. tableau ci-après).

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	180
Raccordements BTX	42
Raccordements LCSQA-INERIS	21
Raccordements ORA (La Réunion)	8
Raccordements Madininais	24
Raccordements « Air zéro » (Airparif)	4
Somme totale des raccordements	279

- ü De faire une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2007 par le LCSQA-LNE lors des raccordements.
- ü D'exposer les différentes phases de l'automatisation des étalonnages, cette automatisation ayant pour objectif de s'affranchir de certaines étapes des procédures actuellement mises en oeuvre pouvant être à l'origine de sources d'erreurs.
- ü De faire le bilan sur les mises à disposition de moyens de contrôle d'étalonnage d'appareils effectués par le LCSQA-EMD dans le cas des particules. En effet, étant donné que la chaîne d'étalonnage nationale ne concerne que les polluants atmosphériques gazeux (SO₂, NO, NO₂, CO et O₃), une mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée dans l'attente de

l'intégration du polluant PM₁₀ dans la chaîne. Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalon pour les microbalances à variation de fréquence permettant aux AASQA de vérifier l'étalonnage, la linéarité et le débit de prélèvement de leurs appareils directement en station de mesure. Pour l'année 2007, 17 mises à disposition ont été effectuées.

Les essais montrent un comportement correct de l'ensemble des appareils contrôlés. Concernant le contrôle de la constante d'étalonnage de la microbalance, la moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0,59 et 1,52 % (soit une moyenne \pm écart-type de $1,10 \pm 0,29\%$). L'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre +2,92 et -3,03 % pour 151 appareils contrôlés (soit environ 38% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Le respect de la consigne pour le débit de prélèvement est également constaté (moyenne de valeur absolue d'écart de $1,63 \pm 1,43\%$ pour 77 appareils vérifiés (soit environ 19% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure)).

Le contrôle de la linéarité montre l'excellent comportement de la microbalance sur ce paramètre : le coefficient de régression moyen R^2 varie de 0,9995 à 1, la pente et l'ordonnée à l'origine moyennes de la droite de régression varient respectivement de 0,986 à 1,016 et de - 344 à - 2, sachant que 80 TEOM ont été contrôlés sur ce paramètre (soit environ 20% du parc de microbalances TEOM actuellement en station de mesure).

Le comportement de la « chaîne de contrôle » mise en place par le LCSQA-EMD peut être qualifié de satisfaisant. Son principe peut donc inspirer la future chaîne d'étalonnage pour le polluant PM₁₀ par microbalance TEOM et les résultats obtenus (sur les paramètres débit de prélèvement, étalonnage et linéarité) sont utilisables dans le cadre d'une estimation de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	2
2. OBJECTIFS.....	4
3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2007.....	5
3.1. Raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 _____	5
3.2. Raccordements BTX _____	6
3.3. Raccordements réalisés pour LCSQA-INERIS _____	8
3.4. Raccordements des réseaux de mesure des DOM-TOM _____	9
3.5. Autres raccordements : Raccordements « Air zéro » _____	11
3.6. Bilan global du nombre de raccordements effectués en 2007 par le LCSQA-LNE _____	11
3.7. Etablissement du nouveau planning de raccordements niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2008 _____	11
4. SYNTHESE DES PROBLEMES RENCONTRES EN 2007.....	12
4.1. Problèmes rencontrés sur les matériels _____	12
4.2. Problèmes rencontrés au niveau des étalons de référence du LCSQA-LNE _____	15
4.3. Problèmes rencontrés au niveau du transport des étalons de transfert 1? 2 _____	16
4.4. Problèmes rencontrés au niveau des raccordements _____	16
5. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES	20
5.1. Contexte _____	20
5.2. Travaux réalisés en 2007 _____	20
6. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EFFECTUES EN 2007	23
6.1. Introduction _____	23
6.2. Moyens mis en oeuvre _____	23
6.3. Résultats _____	25
6.4. Conclusion _____	35
7. ANNEXES.....	36
7.1. Annexe 1 : Programme de travail 2007 _____	36
7.2. Annexe 2 : Compte-rendu de la réunion niveau 1/réseaux de mesure des DOM du 2 fevrier 2007 _____	39
7.3. Annexe 3 : Compte-rendu de la réunion du 29 mars 2007 _____	48
7.4. Annexe 4 : Cahier des charges _____	49
7.5. Annexe 5 : Compte-rendu de la réunion du 14 juin 2007 _____	61
7.6. Annexe 6 : Compte-rendu de la réunion du 29 juin 2007 _____	64
7.7. Annexe 7 : Tableaux de résultats de contrôle de linéarité de microbalances à variation de fréquence TEOM Marque Rupprecht & Pataschnik Type 1400 AB _____	66

1. INTRODUCTION

Le rôle du LCSQA-LNE est d'assurer la cohérence des mesures de qualité de l'air sur le long terme, en maintenant des chaînes nationales d'étalonnage pour les principaux polluants atmosphériques gazeux.

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.

Cette **chaîne nationale d'étalonnage** est constituée de **3 niveaux** : le **LCSQA-LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3 (cf. figure ci-après).

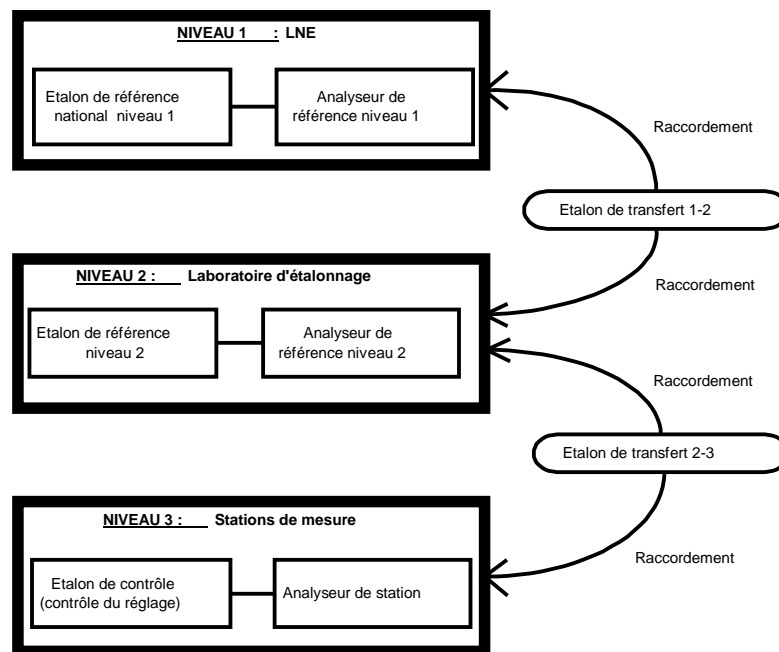


Figure 1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

Dans ce contexte, 7 zones géographiques ont été créées et couvrent actuellement l'ensemble du territoire français.

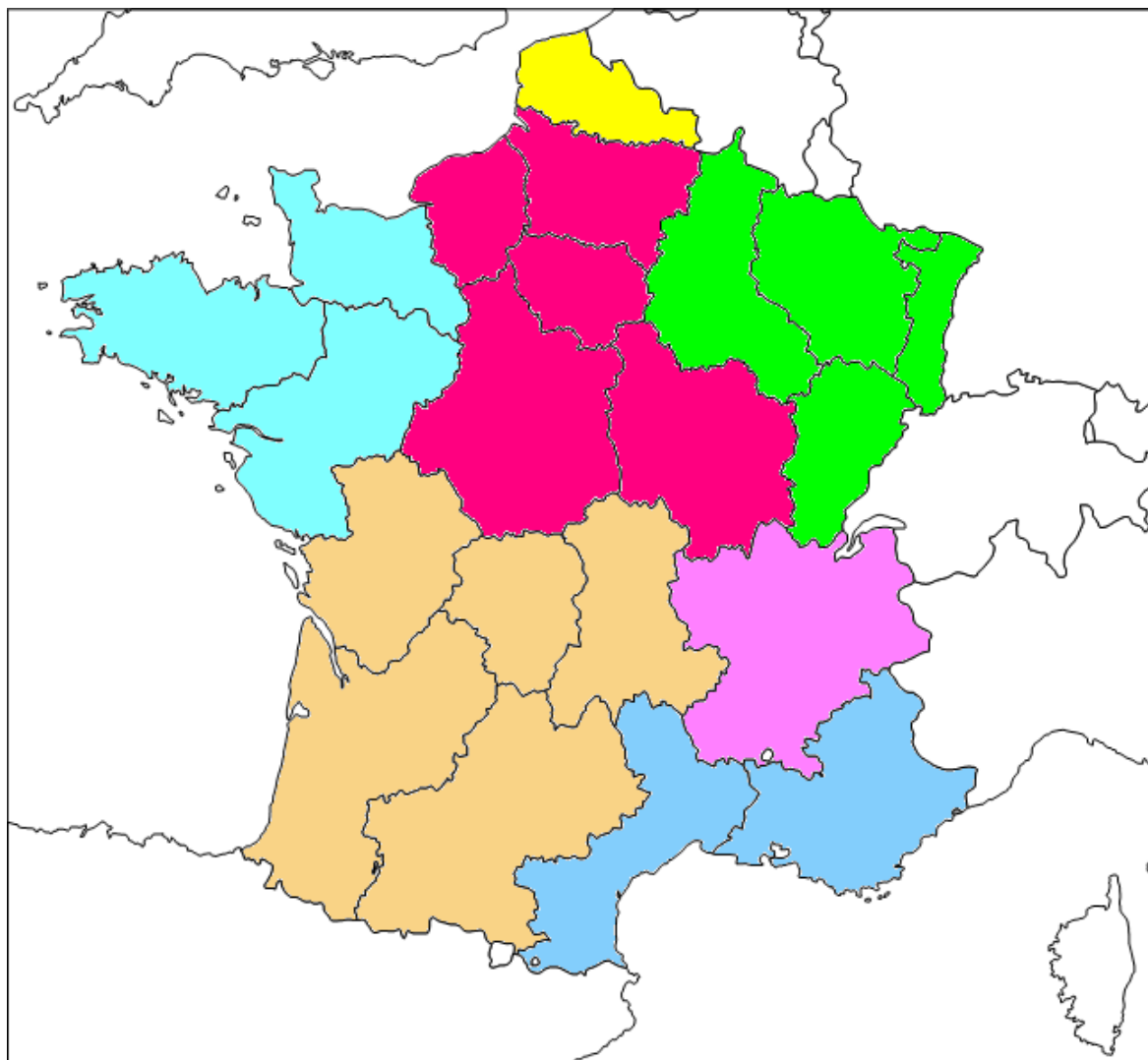


Figure 2 : Représentation des 7 zones géographiques mises en place pour couvrir l'ensemble du territoire français

Ces chaînes nationales d'étalonnage concernent 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 1-2 de chaque laboratoire d'étalonnage (Niveau 2) sont raccordés par le LCSQA-LNE tous les 3 mois.

De plus, des raccordements sont également effectués pour d'autres polluants (BTX, NO₂, air zéro) et d'autres acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA-INERIS, LCSQA-EMD, AASQA).

Concernant les particules, dans l'attente de l'intégration du polluant PM₁₀ dans la chaîne, une mise à disposition directe à chaque AASQA volontaire de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée.

Les objectifs de la mise à disposition par le LCSQA-EMD de moyens d'intercomparaison de mesure de particules en suspension dans l'air ambiant sont les suivants:

- Û fournir aux AASQA un moyen de contrôle raccordé à une chaîne d'étalonnage, leur permettant de vérifier, si possible directement sur le site, la constante d'étalonnage de leurs microbalances à variation de fréquence,
- Û vérifier la conformité du débit d'aspiration de l'appareil par le biais d'une procédure commune et, donc, de permettre une intercomparaison de l'ensemble des résultats de mesures au niveau national (les éventuels problèmes liés aux caractéristiques des sites de prélèvements ne sont pas pris en compte dans cette étude).
- Û tester la linéarité de la microbalance dans les conditions les plus réalistes possibles, à savoir dans une gamme de masses correspondant à l'empoussièrement usuel observé sur un site de mesure

2. OBJECTIFS

Les objectifs de ce rapport sont :

- Û De faire le point sur les raccordements effectués par le LCSQA-LNE en 2007 pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants gazeux confondus (NO/NOx, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2007 ;
- Û De faire le point sur les mises à disposition aux AASQA de cales étalon effectués par le LCSQA-EMD en 2007
- Û De réaliser une synthèse des problèmes techniques rencontrés en 2007 par le LCSQA-LNE lors des raccordements ;
- Û D'exposer les différentes phases de l'automatisation des étalonnages, cette automatisation ayant pour objectif de s'affranchir de certaines étapes des procédures actuellement mises en oeuvre pouvant être à l'origine de sources d'erreurs.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2007 est fourni en annexe 1.

3. BILAN DES RACCORDEMENTS EN POLLUANTS GAZEUX EFFECTUES EN 2007

3.1. RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2

Seuls les raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour les polluants gazeux SO₂, NO/NO_x, NO₂, O₃ et CO sont planifiés sur l'année, après accord des 7 laboratoires d'étalonnage (cf. figure 3).

JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
1	5		13	18	22	26				44	
		9 ASPA					31 AIRFOBEP	35 ASPA			48 ASPA
			14 AIRPARIIF						40 AIRAPRIIF		
					23 APL	27 AIRAPRIIF	32	36 APL		45 AIRFOBEP	49 APL
2 AIRAPRIIF	6 AIRFOBEP	10 APL	15	19 AIRFOBEP		28					
	7			20	24 COPARLY		33	37 COPARLY	41 EMD	46	50 COPARLY
		11 COPARLY									
3 EMD			16 EMD		25	28 EMD		38	42 ORAMP		51
	8	12								47	
							34				
				21 ASPA					43		
4 ORAMP			17 ORAMP		26	30 ORAMP		39			52
	9 ASPA										
		13									
				22							
5										48 ASPA	
			18				31 AIRFOBEP	35 ASPA			
									44		
											1
	jours de fermeture du LNE										

Figure 3 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2007

Le tableau 1 ci-après fait le bilan des matériels que le LCSQA-LNE a raccordés en 2007 pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2) et pour les composés CO, SO₂, NO/NO_x, NO₂ 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 bouteilles de NO ₂	Nombre de générateurs d'ozone
Laboratoire d'étalonnage d'APL	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage de COPARLY	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	2
Laboratoire d'étalonnage du LCSQA-EMD	2 (à 400 et à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	2 (à 100 et à 200 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'ORAMIP	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRFOBEP	1 (à 200 nmol/mol)	1 (à 9 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	1 (à 200 nmol/mol)	1
Laboratoire d'étalonnage d'AIRPARIF	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	2 (à 9 et à 15 µmol/mol)	1 (à 100 nmol/mol)	2 (à 200 et à 800 nmol/mol)	1

Tableau 1 : Bilan des matériels des niveaux 2 étalonnés par le LCSQA-LNE en 2007

Ce tableau fait état d'un total de 43 matériels à étalonner pour les laboratoires d'étalonnage (Niveaux 2).

Comme ces matériels sont étalonnés tous les 3 mois, **180 étalonnages effectués par le LCSQA-LNE ont été recensés pour l'ensemble de ces matériels en 2007.**

3.2. 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 en concertation avec l'ADEME et le MEDAD : les concentrations des bouteilles neuves achetées par les réseaux de mesure sont systématiquement déterminées par le LCSQA-LNE (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 LCSQA-LNE et du nombre de raccordements BTX effectués par le LCSQA-LNE pour l'ensemble des réseaux en 2007.

Nom du réseau de mesure	Matériel étalonné	Nombre de raccordements effectués
ORAMIP	Bouteille de BTX basse concentration	2
ATMO PC	Bouteille de BTX basse concentration	5
ATMO NPC	Bouteille de BTX basse concentration	2
ASPA	Bouteille de BTX basse concentration	3
AIR NORMAND	Bouteille de BTX basse concentration	1
AIRPARIF	Bouteille de BTX basse concentration	4
AIR LR	Bouteille de BTX basse concentration	2
COPARLY	Bouteille de BTX basse concentration	6
AIRFOBEP	Bouteille de BTX basse concentration	3
ATMO PICARDIE	Bouteille de BTX basse concentration	6
AIRLOR	Bouteille de BTX basse concentration	1
ATMO AUVERGNE	Bouteille de BTX basse concentration	1
EMD	Bouteille de BTX basse concentration	3
ATMO DROME ARDECHE	Bouteille de BTX basse concentration	1
ESPOL	Bouteille de BTX basse concentration	1
APL	Bouteille de BTX basse concentration	1

Tableau 2 : Bilan des raccordements BTX effectués par le LNE en 2007 pour l'ensemble des réseaux de mesure

Le tableau 2 montre qu'en 2007 :

- ü 15 réseaux de mesure et l'EMD se sont adressés au LNE pour le raccordement de leurs bouteilles de BTX ;
- ü **42 étalonnages BTX ont été réalisés en 2007 par le LNE** pour l'ensemble des réseaux de mesure et l'EMD.

3.3. RACCORDEMENTS REALISES POUR LCSQA-INERIS

Le planning des raccordements effectués pour le LCSQA-INERIS est représenté sur la

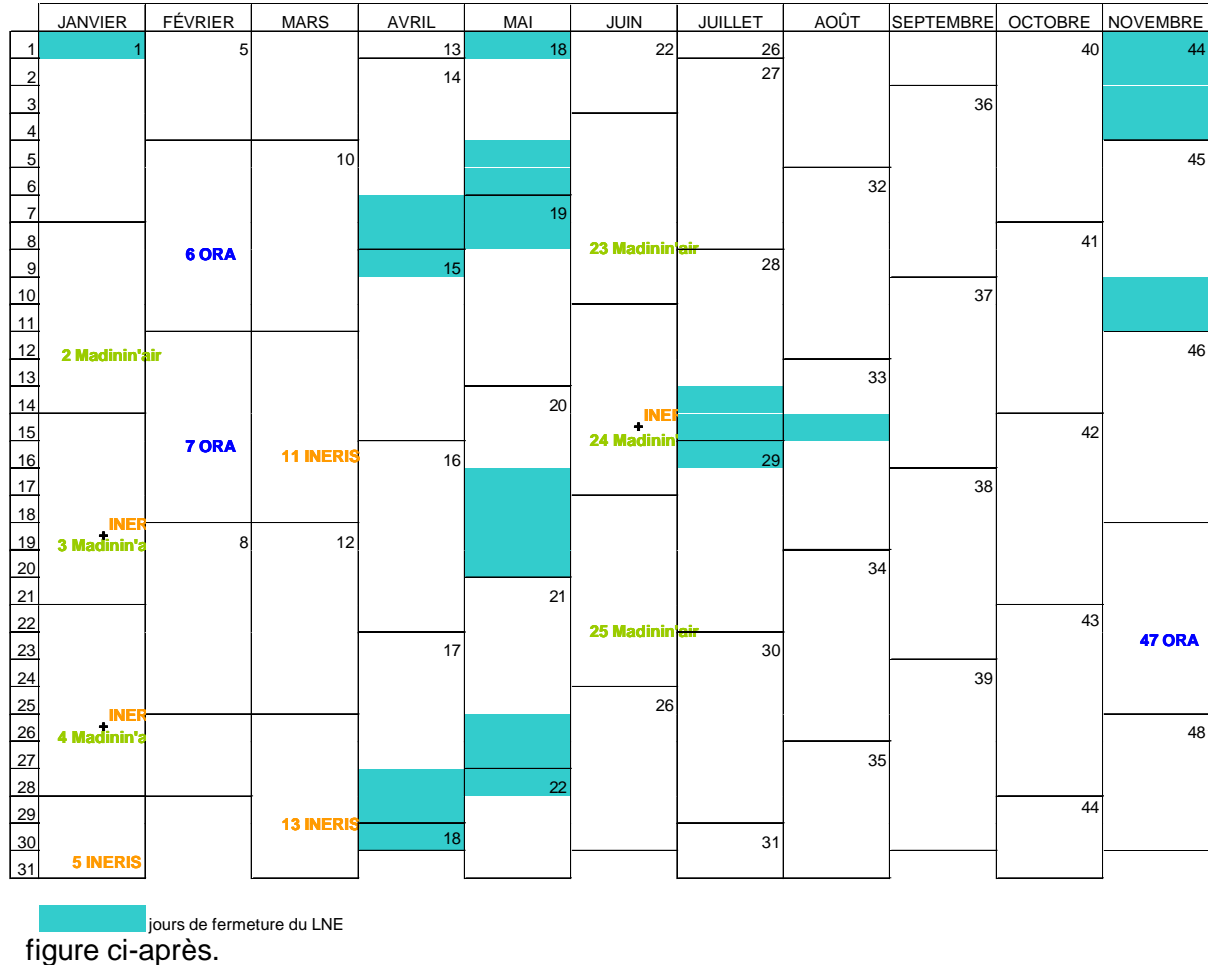


Figure 4 : Planning des raccordements effectués en 2007 pour le LCSQA-INERIS

Le tableau 3 fait état des raccordements effectués pour le LCSQA-INERIS en 2007.

Matériel testé	Concentration	Nombre de raccordements effectués
Bouteille de NO	200 nmol/mol	3
Bouteille de NO	800 nmol/mol	5
Bouteille de SO ₂	100 nmol/mol	4
Bouteille de SO ₂	200 nmol/mol	2
Bouteille de CO	9 µmol/mol	3
Bouteille de CO	15 µmol/mol	2
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400 nmol/mol	2

Tableau 3 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour le LCSQA-INERIS en 2007

Le tableau 3 montre que le LCSQA-LNE a réalisé **21 raccordements pour le LCSQA-INERIS en 2007.**

3.4. RACCORDEMENTS DES RESEAUX DE MESURE DES DOM-TOM

3.4.1. Raccordement du réseau de mesure ORA (La Réunion)

3.4.1.1. Contexte

Dès 2003, **le réseau de mesure ORA (La Réunion)** s'est posé la question du raccordement des mesures de pollution atmosphérique qu'il réalisait et a décidé de s'équiper d'étalons de référence pour effectuer le raccordement de ses analyseurs de mesure : ces étalons de référence sont des **mélanges gazeux en bouteilles basse concentration de NO, de NO₂, de SO₂ et de CO**.

Vu la situation géographique de ce réseau de mesure, il a été décidé pour l'instant de ne pas le rattacher aux chaînes nationales d'étalonnage. En contrepartie, **le LCSQA-LNE effectue un raccordement direct des étalons de ce réseau chaque année**.

3.4.1.2. Raccordements effectués par le LCSQA-LNE en 2007

En février, puis en novembre 2007, le LNE a raccordé 4 mélanges gazeux basse concentration en bouteille de NO, NO₂, CO et SO₂.

Le planning des raccordements effectués pour ORA (La Réunion) est représenté sur la figure 4.

Ces bouteilles sont ensuite directement utilisées dans les stations de mesure du réseau ORA (La Réunion) pour étalonner les analyseurs.

3.4.2. Raccordement du réseau de mesure Madininais

3.4.2.1. Contexte

Fin 2003, **le réseau de mesure Madininais** a mené une étude sur les différentes possibilités de raccordement de ses analyseurs de station.

L'option retenue a été de s'équiper de 2 systèmes portables composés chacun :

- ü D'un diluteur de gaz portable LNI modèle 3012,
- ü De deux bouteilles de gaz haute concentration contenant chacune du NO, du CO et du SO₂.

Chaque système portable est étalonné chaque année par le LCSQA-LNE : le premier système courant premier semestre et le second courant deuxième semestre de l'année.

De plus, le réseau de mesure Madininais s'est équipé d'un générateur d'ozone 49CPS (TEI) qui est étalonné une fois par an par le LCSQA-LNE.

Ces systèmes sont ensuite directement utilisés dans les stations de mesure du réseau Madininais pour étalonner les analyseurs.

Comme pour le réseau de mesure ORA (La Réunion), il a été décidé pour l'instant de ne pas les rattacher aux chaînes nationales d'étalonnage et d'effectuer un raccordement direct des étalons de ce réseau de mesure par le LCSQA-LNE.

3.4.2.2. Raccordements effectués par le LCSQA-LNE en 2007

Le planning des raccordements effectués pour Madininair est représenté sur la figure 4.

Le tableau 4 fait état des raccordements effectués pour le réseau de mesure Madininair en 2007.

Matériel testé	Composé	Nombre de raccordements effectués
Diluteur 2219	NO	4 (entre 100 et 500 nmol/mol)
	SO ₂	4 (entre 100 et 300 nmol/mol)
	CO	4 (entre 1 et 10 µmol/mol)
Diluteur 2657	NO	4 (entre 100 et 500 nmol/mol)
	SO ₂	4 (entre 100 et 300 nmol/mol)
	CO	4 (entre 1 et 10 µmol/mol)
Générateur d'ozone 49CPS (TEI)	De 0 à 400 nmol/mol	0

Tableau 4 : Bilan des raccordements effectués par le LCSQA-LNE pour Madininair en 2007

3.4.2.3. Conclusion

En conclusion, pour 2007, le LCSQA-LNE a réalisé **24 raccordements pour le réseau de mesure Madininair**.

3.4.3. Conclusion des raccordements effectués pour les réseaux de mesure des DOM

Une réunion a été organisée le vendredi 2 février 2007 pour discuter du raccordement des réseaux de mesure des DOM et proposer au MEDAD et à l'ADEME, une structure pour les chaînes d'étalonnage à mettre en œuvre dans les DOM, en s'appuyant sur les retours d'expérience des chaînes d'étalonnage en métropole et des chaînes d'étalonnage « pilotes » des DOM (cf. compte-rendu en annexe 2).

Cette réunion très riche en débats a permis de définir les procédures de raccordement et les matériels nécessaires à la mise en œuvre de ces procédures dans les DOM.

Par ailleurs, C. Guadagno (ORA – La Réunion) a rendu visite au LCSQA-LNE le 15 octobre 2007 pour discuter d'un certain nombre de points dont les principaux sont résumés ci-après :

- ü Difficultés d'approvisionnement des bouteilles de gaz par ORA – La Réunion : il est demandé au LCSQA-LNE d'étudier la possibilité d'acheter les bouteilles de gaz chez Air Liquide et de les revendre ensuite à ORA – La Réunion.
- ü Planification des étalonnages : il est demandé au LCSQA-LNE de planifier les étalonnages des étalons de transfert 1-2 d'ORA – La Réunion sur l'année civile.
- ü Etalonnage des matériels « annexes » : il est demandé au LCSQA-LNE d'établir des devis pour l'étalonnage du débitmètre et des capteurs de pression d'ORA - La Réunion.

Toutefois, les différentes actions menées en 2007 (réunion du 2 février 2007, nombreuses relances par courrier électronique...) pour définir des protocoles de raccordement pour les DOM n'ont pas permis de les finaliser, pour des raisons organisationnelles (manque de consensus pour la création d'un pôle d'étalonnage dans la zone des Antilles) et pour des raisons techniques (manque de matériels).

En conséquence, il sera nécessaire de poursuivre ces actions en 2008 afin de pouvoir terminer et mettre en œuvre les protocoles de raccordement dans les DOM.

3.5. AUTRES RACCORDEMENTS : RACCORDEMENTS « AIR ZERO »

Pour l'instant, les raccordements « Air zéro » ont été maintenus pour le laboratoire d'étalonnage d'Airparif.

En 2007, **4 raccordements « Air zéro »** (bouteille d'air synthétique) ont été réalisés pour **le laboratoire d'étalonnage d'Airparif**.

3.6. BILAN GLOBAL DU NOMBRE DE RACCORDEMENTS EFFECTUES EN 2007 PAR LE LCSQA-LNE

	Nombre
Raccordements Niveau 1/ Niveaux 2	180
Raccordements BTX	42
Raccordements LCSQA-INERIS	21
Raccordements ORA (La Réunion)	8
Raccordements Madininair	24
Raccordements « Air zéro » (Airparif)	4
Somme totale des raccordements	279

Tableau 5 : Bilan global de l'ensemble des raccordements effectués par le LCSQA-LNE en 2007

Le tableau 5 montre que globalement le LCSQA-LNE a effectué **270 raccordements pour les différents acteurs du dispositif de surveillance de la qualité de l'air (AASQA, LCSQA-INERIS et LCSQA-EMD), tous polluants confondus (NO/NOx, NO₂, SO₂, O₃, CO, BTX et Air zéro) en 2007.**

3.7. ETABLISSEMENT DU NOUVEAU PLANNING DE RACCORDEMENTS NIVEAU 1 / NIVEAUX 2 POUR L'ANNEE 2008

Le planning des raccordements Niveau 1 / Niveaux 2 pour l'année 2008 a été transmis aux 7 laboratoires d'étalonnage en octobre 2007 par courrier électronique et par courrier.

Le planning ci-dessous ayant été accepté par l'ensemble des niveaux 2, il sera donc appliqué en 2008.

JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE	NOVEMBRE	DÉCEMBRE
			14	Ascension + FT		27			40		
1					23 ASPA			36 ASPA			49 ASPA
	6 AIRFOBEP	10 ASPA		19 AIRFOB 08-mai			32			45 AIRFOBEP	
2 AIRPARIF			15 AIRPARIF			28 AIRPARIF		37 APL	41 AIRPARIF		
	7	11 APL		Lundi pentecôte	24 APL		33			11-nov	50 APL
				20		14-juil				46	
3 EMD			16 EMD			29 EMD	15 Aout			42 EMD	
	8	12 COPARLY		21	25 COPARLY			38 COPARLY		47	51 COPARLY
		Pâques	17 ORAMIP			30 ORAMIP					
4 ORAMIP					26			39	43 ORAMIP		52
	9	13		22						48	Noel
5			18					40	44		53
						31 AIRFOBEP					

 jours de fermeture du LNE

Figure 5 : Planning des raccordements des étalons de transfert 1-2 pour 2008

Ce planning indique la périodicité des raccordements des étalons de transfert 1-2 qui seront effectués pour l'ensemble des 7 laboratoires d'étalonnage en 2008.

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

4. SYNTHÈSE DES PROBLÈMES RENCONTRÉS EN 2007

4.1. PROBLÈMES RENCONTRÉS SUR LES MATÉRIELS

4.1.1. Analyseurs de SO₂

L'analyseur SO₂ modèle 43 CTL (TEI) a présenté des instabilités de l'affichage en janvier 2007, ainsi que des variations de la tension de la lampe (de 964 à 977 V) et de son intensité. Le même phénomène s'était déjà produit en 2006. La lampe UV et le détecteur de Flash intensité avaient alors été changés.

Par conséquent, l'analyseur SO₂ modèle 43 CTL (TEI) a été envoyé en réparation chez le distributeur français (MEGATEC) afin de déterminer si l'usure prématurée des lampes UV sur cet appareil pouvait être expliquée (carte de commande, embase de la lampe...). Cet appareil de type « TRACE LEVEL » étant le seul présent en France, le distributeur a donc une expérience réduite sur les pannes susceptibles de survenir. Seule l'hypothèse que les lampes UV s'usaient plus vite sur les analyseurs de ce type a été émise.

Par conséquent, le distributeur a changé la lampe de l'analyseur SO₂.

A son retour au LCSQA-LNE, ayant de nouveau retrouvé une excellente stabilité, l'analyseur SO₂ modèle 43 CTL a pu être remis en service.

En attendant la réparation de l'analyseur SO₂ modèle 43 CTL, l'analyseur SO₂ modèle 43C (TEI) a été utilisé en remplacement.

4.1.2. Chromatographe en phase gazeuse Chrompack

En janvier 2007, le chromatographe en phase gazeuse de marque Chrompack utilisé pour les étalonnages de BTX est tombé en panne : en effet, aucun pic n'était détecté suite à une injection. Il s'est avéré que l'électrovanne « 3 voies » dont le basculement permet l'envoi de l'échantillon vers le piège ne fonctionnait plus. Aucun échantillon n'était piégé et injecté.

Cette électrovanne a pu être changée et le chromatographe en phase gazeuse à nouveau utilisé.

En juin 2007, le chromatographe en phase gazeuse de marque Chrompack est de nouveau tombé en panne. Certaines parties du chromatographe n'étaient plus alimentées (module de prélèvement, électrovannes..). En fait, l'alimentation 24V s'est avérée défectueuse. Le régulateur de tension a pu être changé et le chromatographe en phase gazeuse de nouveau utilisé.

En juillet 2007, une nouvelle panne est survenue. Les chromatogrammes n'étaient constitués que de la ligne de base. La pré-colonne étant cassée au niveau de sa connexion sur la vanne « 4 voies », l'échantillon n'était plus injecté. Cette pré-colonne a été remplacée et les étalonnages ont pu reprendre.

Pendant les périodes de réparation du chromatographe en phase gazeuse, les étalonnages ont été réalisés au moyen du chromatographe en phase gazeuse de marque Varian.

En effet, une méthode a été mise en place et validée avec ce chromatographe afin d'assurer la continuité des étalonnages en cas de défaillance du chromatographe en phase gazeuse de marque Chrompack.

Une bouteille de BTX dans l'azote du LCSQA-LNE a été étalonnée sur les deux appareils afin de s'assurer de la concordance des méthodes utilisées. Cette bouteille a également été étalonnée après chaque réparation pour s'assurer du bon fonctionnement du chromatographe en phase gazeuse de marque Chrompack.

Le tableau ci-dessous présente les résultats des étalonnages de la bouteille obtenus avec les deux chromatographes en phase gazeuse.

Date de l'étalonnage	Chromatographe utilisé	Résultats des étalonnages de la bouteille BTX/N ₂ n°3418		
		Concentration en Benzène (nmol/mol)	Concentration en Toluène (nmol/mol)	Concentration en O-Xylène (nmol/mol)
24/11/2005	Chrompack	20,08 ± 0,16	18,83 ± 0,16	19,65 ± 0,21
15/12/2005	Chrompack	20,16 ± 0,16	18,95 ± 0,15	19,59 ± 0,15
20/01/2006	Chrompack	20,07 ± 0,15	18,85 ± 0,15	19,48 ± 0,17
28/06/2006	Chrompack	20,02 ± 0,16	18,82 ± 0,15	19,01 ± 0,16
14/11/2006	Chrompack	20,14 ± 0,16	18,93 ± 0,15	19,16 ± 0,16
15/11/2006	Varian	20,07 ± 0,17	18,86 ± 0,16	19,09 ± 0,16
14/12/2006	Chrompack	20,10 ± 0,16	18,88 ± 0,16	18,98 ± 0,20
17/01/2007	Chrompack	20,00 ± 0,16	18,80 ± 0,15	19,04 ± 0,16
24/05/2007	Chrompack	20,11 ± 0,16	18,91 ± 0,15	19,12 ± 0,16
26/06/2007	Varian	20,13 ± 0,17	19,02 ± 0,15	19,24 ± 0,17
10/07/2007	Chrompack	20,16 ± 0,16	18,93 ± 0,15	19,17 ± 0,15

Tableau 6 : Résultats des étalonnages de la bouteille BTX du LCSQA-LNE n°3418

4.1.3. Alimentation en hydrogène du laboratoire

En mai 2007, le signal observé sur le détecteur FID du chromatographe en phase gazeuse utilisé pour les étalonnages des bouteilles BTX était anormalement élevé et bruité. Le même phénomène se produisait sur les autres appareils du laboratoire munis de détecteurs alimentés en hydrogène.

Une nouvelle centrale de distribution d'hydrogène venait d'être installée pour que le laboratoire soit alimenté par 2 bouteilles avec basculement automatique au lieu d'une seule. Il s'est avéré que des impuretés étaient libérées par un flexible de raccordement d'une des bouteilles. L'ensemble de la ligne d'hydrogène a dû être purgée. Le flexible défectueux et la centrale de distribution ont dû être remplacés.

4.1.4. Balance à suspension électromagnétique

Les tubes à perméation sont positionnés dans une pièce de verre double paroi permettant le passage du gaz à l'intérieur et le passage d'eau à l'extérieur afin de réguler la température.

Lors du changement d'un tube à perméation, celui-ci s'est décroché et a percé la paroi de verre. L'eau a alors pénétré dans la partie réservée au gaz.
La réparation de la pièce en verre double-paroi a été réalisée rapidement par un verrier.

Un nouveau tube a pu alors être installé et la balance à suspension électromagnétique à nouveau utilisée.

4.1.5. Qualité de l'air POL N57 du laboratoire.

Lors d'un étalonnage d'une bouteille de monoxyde de carbone dans l'air, une évolution surprenante de la concentration a été observée. En effet, le résultat de l'étalonnage était de $8,50 \pm 0,06$ $\mu\text{mol/mol}$ alors que la concentration déterminée lors des étalonnages précédents était comprise entre 8,43 et 8,45 $\mu\text{mol/mol}$.

Il a alors été mis en évidence que l'air de dilution utilisé pour le réglage de l'analyseur était de mauvaise qualité. La concentration d'une des bouteilles d'air installées sur la centrale était d'environ 14 % d'oxygène au lieu de $20,9 \pm 0,2$ %.

Or, la concentration de réglage de l'analyseur était déterminée à partir de mesures effectuées au moyen de débitmètres Molbloc très sensibles à la teneur en oxygène de l'air.

La mesure du débit de dilution était donc fautive et le réglage de l'analyseur qui en découle également.

L'ensemble du lot de bouteilles d'air N57 a été analysé. Seule la bouteille utilisée précédemment était défectueuse. Par conséquent, les autres bouteilles ont pu être installées sur la centrale et les étalonnages ont pu reprendre.

4.1.6. Thermo-hygromètre

Le Thermo-hygromètre utilisé pour effectuer les corrections de poussée de l'air lors des pesées des tubes à perméation est tombé en panne en janvier 2007.

Le coût de la réparation étant élevé, un nouvel appareil a été acheté.

4.1.7. Mélanges de SO₂ dans l'air à 100 nmol/mol

Des mélanges de SO₂ dans l'air à 100 nmol/mol sont utilisés pour la réalisation des campagnes d'intercomparaison Niveau 1 / Niveaux 3.

Quatre nouveaux mélanges achetés au fabricant de gaz MESSER se sont avérés non-conformes à leur mise en service en janvier 2007. Leurs concentrations étaient de 38, 61, 62, et 181 nmol/mol donc bien trop éloignées de la valeur demandée (100 nmol/mol) pour permettre la réalisation des campagnes d'intercomparaison.

Ces mélanges gazeux ont été repris et échangés par le fabricant MESSER.

4.2. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DES ETALONS DE REFERENCE DU LCSQA-LNE

Après leur fabrication par méthode gravimétrique, les mélanges gazeux de référence d'oxydes d'azote du LCSQA-LNE sont validés entre eux avant d'être utilisés pour la réalisation des étalonnages.

Les valeurs gravimétriques sont comparées aux valeurs analytiques déterminées par comparaison directe au moyen d'un analyseur.

Le mélange gazeux de référence NO/N₂ 0044 avait été validé en 2006 par comparaison aux mélanges gazeux de référence NO/N₂ 0028 et NO/N₂ 0043.

En 2007, lors d'une nouvelle comparaison, une dérive de la concentration du mélange gazeux de référence NO/N₂ 0044 a été constatée.

Date	Ecart relatif entre NO/N ₂ 0044 et NO/N ₂ 0043	Ecart relatif entre NO/N ₂ 0044 et NO/N ₂ 0028	Ecart relatif entre NO/N ₂ 0044 et NO/N ₂ 0048
Juin 2006	- 0,17%	+ 0,10%	-
Mai 2007	- 0,62%	-	-0,43%

Tableau 7 : Résultats des comparaisons du mélange gazeux de référence NO/N₂ 0044

Une comparaison au moyen d'un spectrophotomètre infra-rouge à transformée de fourrier des mélanges gazeux de référence NO/N₂ 0044 et NO/N₂ 0048 a permis de déceler la présence de CO₂ à une concentration de l'ordre de 136 nmol/mol dans le mélange gazeux de référence NO/N₂ 0044.

L'apparition de CO₂ explique donc la dérive de la concentration de ce mélange gazeux de référence.

Suite à ces analyses, le mélange gazeux de référence NO/N₂ 0044 a été réformé.

Aucune impureté n'ayant été détectée dans le mélange gazeux de référence NO/N₂ 0048, celui-ci a pu être utilisé pour la réalisation des étalonnages.

4.3. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DU TRANSPORT DES ETALONS DE TRANSFERT 1? 2

La livraison des étalons de transfert 1? 2 d'Air Pays de la Loire n'a eu lieu que le mercredi de la semaine 36 pour un raccordement prévu cette même semaine.

Les étalonnages ont été néanmoins effectués rapidement et les étalons réexpédiés au milieu de la semaine suivante.

Le raccordement de l'ASPA prévu semaine 21 a dû être décalé en raison d'une erreur du transporteur.

Le LCSQA-LNE n'a reçu les étalons de transfert 1? 2 que le vendredi de la semaine 21 alors que l'ASPA les avait envoyés au milieu de la semaine 20. Les étalonnages n'ont pu être terminés qu'en semaine 23, le photomètre NIST n'étant pas disponible en semaine 22 pour le raccordement du générateur d'ozone de l'ASPA.

Lors de la réception de l'étalon de transfert 1? 2 de CO dans l'air d'AIRFOBEP, le mano-détendeur équipant la bouteille était cassé.

Le LCSQA-LNE l'a remplacé par l'un de ses mano-détendeurs pour pouvoir réaliser l'étalonnage.

4.4. PROBLEMES RENCONTRES AU NIVEAU DES RACCORDEMENTS

4.4.1. Raccordement en NO₂ d'ORAMIP en janvier 2007

Préalablement au raccordement de l'étalon de transfert 1? 2 de NO₂ dans l'air d'ORAMIP en janvier 2007, le tube à perméation TUB 0035 avait été pesé au moyen d'une balance à suspension électromagnétique quelques heures avant l'étalonnage afin de déterminer son débit (834,5 ng/min). Celui-ci ne semblait pas présenter d'anomalie. Le résultat de l'étalonnage avait conduit à une concentration de 155,3 ± 1,6 nmol/mol.

Or, lors de la pesée suivante du tube à perméation TUB 0035, une décroissance importante du taux de perméation indiquant la fin de vie proche du tube avait été observée (débit de 819 ng/min).

L'étalonnage précédent étant réalisé entre les deux pesées, le LCSQA-LNE a demandé à ORAMIP de renvoyer la bouteille de NO₂ dans l'air afin de refaire un étalonnage.

Ce nouvel étalonnage a conduit à une concentration en NO₂ de 149,2 ± 1,3 nmol/mol.

Les 2 séries de mesure montrent que le premier étalonnage de l'étalon de transfert 1? 2 de NO₂ d'ORAMIP en janvier 2007 avait bien été effectué alors que le débit de perméation avait commencé à décroître dans le temps, ce qui avait entraîné un résultat erroné.

4.4.2. Raccordement en NO₂ d'AIRPARIF en avril 2007

Le LCSQA-LNE a rencontré des fluctuations importantes de la réponse de l'analyseur de NO₂ 42C (TEI) lors du raccordement de l'étalon de transfert 1? 2 de NO₂ dans l'air à 200 nmol/mol d'AIRPARIF (Bouteille n°52583).

Plusieurs étalonnages ont donc été effectués et ont donné des résultats significativement différents.

Date	Concentration en NO ₂ déterminée par le LCSQA-LNE (nmol/mol)
04/04/2007	167,0 ± 2,1
04/04/2007 (changement d'étalon)	178
06/04/2007	174,2 ± 2,6

Tableau 8 : Résultats des étalonnages de l'étalon de transfert 1? 2 de NO₂ d'AIRPARIF en avril 2007 (Bouteille n°52583)

Suite à ces résultats, le LCSQA-LNE a procédé à la vérification des éléments constituant les bancs d'étalonnage NO₂ :

- ü Les débits des tubes à perméation ont été déterminés de nouveau.
- ü Les rendements des fours des analyseurs NO/NO_x ont été vérifiés.
- ü Des éventuelles fuites ont été recherchées.

Ces recherches n'ont pas permis de mettre en évidence un problème déterminé permettant d'expliquer la non répétabilité des étalonnages réalisés par le LCSQA-LNE.

Les mélanges gazeux de NO₂ en bouteille ayant parfois des évolutions surprenantes, le LCSQA-LNE a fait part de ses difficultés à AIRPARIF et leur a proposé de leur envoyer un nouveau mélange gazeux de NO₂ en bouteille.

4.4.3. Raccordement en NO₂ d'AIRPARIF en juillet 2007

Le LCSQA-LNE raccorde 2 étalons de transfert 1? 2 de NO₂ pour AIRPARIF, l'un à 200 nmol/mol et l'autre à 800 nmol/mol.

En juillet 2007, le tube à perméation du LCSQA-LNE utilisé pour générer l'étalon de référence NO₂ à 800 nmol/mol s'est avéré en fin de vie.

Il a donc fallu installer un nouveau tube à perméation et attendre la stabilisation du débit de perméation généré.

L'étalonnage a pu être réalisé fin août 2007.

4.4.4. Raccordement en NO₂ du LCSQA-EMD en juillet 2007

En juillet 2007, le résultat d'étalonnage de l'étalon de transfert 1? 2 de NO₂ dans l'air du LCSQA-EMD (Bouteille n°6746) montrait une augmentation de la concentration d'environ 20 nmol/mol par rapport aux résultats d'étalonnage précédemment obtenus (cf. tableau ci-après).

Date	Concentration en NO ₂ déterminée par le LCSQA-LNE (nmol/mol)
10/01/2005	174,4 ± 1,4
12/04/2006	177,1 ± 1,3
12/07/2006	173,8 ± 2,0
09/10/2006	172,5 ± 1,5
17/01/2007	168,9 ± 1,4
20/04/2007	175,7 ± 1,6
19/07/2007	196,1 ± 1,9

Tableau 9 : Résultats des étalonnages de l'étalon de transfert 1? 2 de NO₂ du LCSQA-EMD (Bouteille n°6746)

En août 2007, le LCSQA-EMD a confirmé la dérive brutale de la concentration du mélange gazeux en bouteille en obtenant dans son laboratoire d'étalonnage une concentration de 215 nmol/mol. Il arrive souvent que la concentration en NO₂ d'une bouteille augmente en fin de vie. La pression résiduelle étant inférieure à 30 bars, il s'est avéré inutile de confirmer cette dérive.

Le LCSQA-EMD a donc envoyé un nouveau mélange gazeux de NO₂ en bouteille au LCSQA-LNE pour étalonnage.

4.4.5. Raccordement en NO₂ de l'ASPA en août 2007

En août 2007, le résultat d'étalonnage de l'étalon de transfert 1? 2 de NO₂ dans l'air de l'ASPA (Bouteille n°77619) montrait une augmentation de la concentration d'environ 8 nmol/mol par rapport aux résultats d'étalonnage précédemment obtenus (cf. tableau ci-après).

Date	Concentration en NO ₂ déterminée par le LCSQA-LNE (nmol/mol)
01/06/2006	173,8 ± 1,3
05/09/2006	173,6 ± 1,5
14/12/2006	176,0 ± 1,7
02/03/2007	173,7 ± 1,7
29/05/2007	172,3 ± 1,5
23/08/2007	180,7 ± 1,4
18/09/2007	169 (valeur lue à l'ASPA)
24/09/2007	172,7 ± 1,7

Tableau 10 : Résultats des étalonnages de l'étalon de transfert 1? 2 de NO₂ de l'ASPA (Bouteille n°77619)

A son retour au niveau 2, l'ASPA n'a pas confirmé cette augmentation de la concentration de NO₂ trouvant même une légère diminution. L'ASPA a donc renvoyé le mélange gazeux de NO₂ en bouteille au LCSQA-LNE pour un nouvel étalonnage en septembre 2007.

Ce nouvel étalonnage a confirmé les résultats obtenus par l'ASPA, ce qui a montré une erreur lors de l'étalonnage d'août 2007.

L'erreur commise lors du 1^{er} étalonnage peut s'expliquer par le fait que juste avant cet étalonnage, le LCSQA-LNE avait étalonné un mélange gazeux de NO₂ en bouteille à 800 nmol/mol. Une pollution des tuyauteries utilisées peut éventuellement expliquer l'erreur commise.

4.4.6. Raccordement de COPARLY en septembre 2007

Le raccordement des étalons de transfert 1? 2 prévu en semaine 37 a été décalé en semaine 39 à la demande de COPARLY.

4.4.7. Raccordements en BTX d'ATMO Picardie

En mars 2007, ATMO-Picardie a demandé le raccordement d'un mélange gazeux de BTX en bouteille dont la concentration nominale en toluène était de 250 nmol/mol.

Le domaine d'accréditation du LCSQA-LNE s'arrêtant à 100 nmol/mol, il n'était donc pas possible pour le LCSQA-LNE de réaliser une prestation « COFRAC ».

Le LCSQA-LNE a néanmoins adapté sa méthode pour pouvoir réaliser l'étalonnage de ce mélange gazeux en bouteille et un certificat d'étalonnage non-COFRAC a été émis.

En juin 2007, ATMO-Picardie a demandé le raccordement d'un mélange gazeux de BTX en bouteille en fin de vie.

Cependant, lors des analyses chromatographiques, il a été impossible d'obtenir des surfaces stables pour le toluène et l'o-xylène : ce phénomène se produit parfois lorsque la pression résiduelle dans la bouteille est trop faible.

Le certificat d'étalonnage émis n'a donc mentionné que la concentration en benzène du mélange gazeux en bouteille.

En juillet 2007, ATMO-Picardie a demandé le raccordement de 4 mélanges gazeux de BTX en bouteille contenant également du styrène.

A cette période, le chromatographe en phase gazeuse de marque Chrompack utilisé habituellement pour les étalonnages était en panne. Les étalonnages ne pouvaient donc être réalisés qu'au moyen du chromatographe en phase gazeuse de marque Varian.

Or, la méthode validée avec cet appareil ne permettait pas d'obtenir une bonne séparation du styrène et de l'o-xylène. En effet, la colonne capillaire utilisée est différente pour les 2 chromatographes en phase gazeuse. Il a donc été nécessaire de remplacer la colonne capillaire type CP SIL 5CB installée sur le chromatographe en phase gazeuse de marque Varian par une colonne capillaire type CP-Al₂O₃/KCl PLOT qui assure la séparation du styrène et de l'o-xylène. Une nouvelle méthode a donc été développée et validée au moyen du mélange gazeux de BTX en bouteille du LCSQA-LNE n°3418 (voir tableau 6). De cette façon, les mélanges gazeux en bouteille d'ATMO-Picardie contenant du styrène ont pu être raccordés.

5. ETUDE DE FAISABILITE SUR L'AUTOMATISATION DES ETALONNAGES

5.1. CONTEXTE

En 2006, une étude de faisabilité d'un logiciel pour l'automatisation des étalonnages de mélanges gazeux a été réalisée. En effet, les procédures mises en œuvre obligent à des recopies de résultats pouvant être à l'origine d'erreurs. L'automatisation des étalonnages jusqu'à l'édition des certificats doit permettre d'éviter ces recopies et de supprimer ce risque d'erreurs.

Après plusieurs échanges entre le personnel de l'unité technique « gaz/air » et les informaticiens du LNE, cette étude a abouti en 2006 à la rédaction d'une première version d'un plan de développement du logiciel appelé « dossier de spécifications logiciel » (cf. rapport LCSQA « Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage » de 2006).

5.2. TRAVAUX REALISES EN 2007

Le 29 mars 2007, une réunion entre les informaticiens du LNE et le personnel de l'unité « gaz/air » a été organisée (cf. Compte-rendu en annexe 3). Cette réunion a permis :

- Û De corriger la première version du « dossier de spécifications logiciel » et de la considérer comme cahier des charges fonctionnel ;
- Û De fixer une date butée pour un programme opérationnel pour l'étalonnage des mélanges gazeux de CO et de NO/NOx au 15 octobre 2007 ;
- Û D'évoquer l'utilisation de la sous-traitance pour le développement du logiciel.

En avril 2007, un cahier des charges a été rédigé (cf. annexe 4) et envoyé à 4 sous-traitants possibles.

Suite à cet appel d'offre, le service informatique du LNE a retenu la société ALTEN. Il a alors été convenu que le logiciel serait développé par un consultant de cette société qui serait détaché au LNE début juin et ceci pendant deux mois.

Le 14 juin 2007, une première réunion a été organisée entre le personnel du LNE et l'ingénieur de la société ALTEN (cf. Compte-rendu en annexe 5). Cette réunion a permis :

- Û D'établir des premiers contacts entre la société ALTEN et le personnel de l'unité « gaz/air » ;
- Û De présenter une première maquette du logiciel ;
- Û De définir les données d'entrées paramétrables et leurs valeurs par défaut ;
- Û De définir les différents types de matériels et configurations susceptibles d'être utilisés.

Le 29 juin 2007, les premiers essais ont été réalisés dans le laboratoire d'étalonnage des mélanges de gaz (cf. Compte-rendu en annexe 6). Ces essais consistaient à tester les dialogues par liaison GPIB et RS 232 du matériel utilisé pour les étalonnages des mélanges gazeux (analyseurs, Molbox, régulateurs de débit...). L'extension du logiciel à d'autres étalonnages (SO₂, BTX, NO₂) a été également évoquée afin de prévoir des fonctionnalités pouvant s'avérer utiles ultérieurement.

Une première livraison du Logiciel a eu lieu **le 26 juillet 2007**. Cette première livraison ne concernait que la partie opérationnelle du logiciel, hors édition du certificat et interface de saisie de la base de données des mélanges de gaz.

Les premiers essais mettaient en évidence un certain nombre de dysfonctionnements :

- Û Le calcul de la concentration de réglage n'était pas conforme à la demande. En effet, la concentration de réglage de l'analyseur doit être calculée à partir du résultat du dernier étalonnage du mélange gazeux et non de la concentration nominale donnée par le fabricant.
- Û Un problème de réglage des analyseurs a été détecté. La concentration réglée était souvent différente de celle demandée.
- Û Un problème d'impression du graphique à la fin de l'étalonnage a été mis en évidence.
- Û Il a été demandé de rajouter un enregistrement des données provisoires utilisées pour le tracé du graphique.
- Û Concernant les mesures de débits, la tare des Molbox était effectuée trop rapidement : par conséquent, il a été nécessaire de rajouter des délais de stabilisation.

La mission de l'ingénieur de la société ALTEN se terminant deux jours plus tard, il lui était impossible de corriger tous les problèmes constatés et de livrer un logiciel opérationnel.

Il a donc été décidé que les modifications du programme seraient réalisées par le personnel informatique du LNE selon sa disponibilité.

Le personnel de l'unité « gaz/air » du LNE a toutefois poursuivi les essais jusqu'à mi-août afin de mettre en évidence un maximum de dysfonctionnements et de les soumettre à nouveau au service informatique du LNE pour correction.

Le 10 août, les trois problèmes principaux non résolus étaient les suivants :

- Û Le graphique était limité à 1000 points ce qui était trop peu pour représenter un étalonnage complet.
- Û Le réglage des analyseurs n'était toujours pas correct, surtout pour NO/NO_x. La valeur réglée était souvent différente de la valeur calculée de l'étalon. Un message d'erreur était même parfois renvoyé.
- Û Le calcul initial de la concentration de réglage n'était toujours pas conforme à la demande. La concentration de réglage de l'analyseur devait être calculée à partir du résultat du dernier étalonnage du mélange gazeux et non de la concentration nominale donnée par le fabricant

Le personnel informatique du LNE est de nouveau intervenu à partir du **15 septembre 2007**.

Le problème lié au graphique a alors été résolu rapidement. En revanche, les deux autres problèmes semblaient plus difficiles à résoudre.

Concernant le réglage des analyseurs, la procédure définie dans le logiciel était différente de celle effectuée « manuellement » au moyen des touches en face avant de l'analyseur.

En effet, sur l'analyseur, il suffit de jouer sur les touches pour indiquer la concentration de réglage voulue et la valider. L'analyseur affiche alors cette concentration et le nouveau coefficient de réglage obtenu.

Par contre, le logiciel est obligé d'envoyer le coefficient de réglage à l'analyseur ce qui implique de le calculer au préalable. Pour ce faire, le logiciel procède en quatre étapes :

- Ü Lecture des coefficients en mémoire dans l'analyseur ainsi que des valeurs de concentration affichées ;
- Ü Calcul du nouveau coefficient à partir des valeurs précédemment lues et de la nouvelle concentration de réglage ;
- Ü Envoi du nouveau coefficient à l'analyseur ;
- Ü Lecture de la nouvelle concentration affichée.

La nouvelle concentration affichée était souvent différente de celle attendue. Ces opérations nécessitaient plusieurs secondes et pendant ce temps la concentration affichée fluctuait forcément. C'est ce laps de temps qui semblait être à l'origine des erreurs de réglage observées.

Après réflexion, le service informatique du LNE proposait de pallier le défaut en utilisant un autre mode de fonctionnement. Il s'agissait de simuler à distance l'appui sur les touches du clavier afin d'effectuer les réglages de la même manière par le logiciel que « manuellement ». Pour cela, le service informatique du LNE a entièrement repris le module de réglage des analyseurs développé par la société ALTEN.

Concernant le calcul de la concentration de réglage, l'erreur provenait des lectures des valeurs inscrites dans les cellules Excel faites par le logiciel au début de l'étalonnage. Pour résoudre le problème, le personnel informatique du LNE a dû identifier toutes les plages nommées de la feuille Excel (soit environ 380) définies par l'ingénieur de la société ALTEN avant de pouvoir reprendre la partie du programme où s'effectue réellement ce calcul.

En novembre 2007, le service informatique du LNE a livré une nouvelle version du logiciel avec les modifications effectuées.

Le calcul de la concentration de réglage est maintenant correct. La procédure de réglage de l'analyseur s'effectue dorénavant en mode « screen » et donne entière satisfaction.

Le logiciel d'étalonnage des mélanges de gaz était donc opérationnel.

Il restait alors à configurer l'automatisation de l'édition des certificats d'étalonnage et à établir l'interface de saisie de la base de données des mélanges de gaz.

Une première version de l'interface de saisie a été rapidement réalisée et a permis la saisie des mélanges de gaz dans la base de données.

L'édition des certificats d'étalonnage en automatique est réalisée au moyen d'un Logiciel LNE appelé Editrapp.

En décembre 2007, le personnel de l'unité technique « gaz/air » a été formé à l'utilisation de ce logiciel. Le paramétrage des fonds de certificats a été rapidement réalisé. Il a été alors constaté qu'il était nécessaire de reprendre une partie du logiciel d'étalonnage pour réaliser le lien avec Editrapp. Le Fond Excel rempli par le logiciel devait être ouvert au moyen d'Editrapp et non plus à partir du logiciel directement.

Le déroulement final d'un étalonnage en automatique sera donc le suivant :

- Le logiciel Editrapp ouvre le fonds excel et permet d'accéder à l'historique du mélange gazeux à étalonner et de récupérer des données utiles pour l'étalonnage.
- Le logiciel d'étalonnage permet la réalisation de l'étalonnage en automatique, remplit le fond Excel et l'enregistre.
- Le logiciel Editrapp récupère les données et édite le certificat d'étalonnage.

En suivant ce protocole, la réalisation des étalonnages des mélanges de gaz s'effectue sans aucune saisie manuelle.

La partie du logiciel d'étalonnage établissant le lien avec Editrapp est en cours de finalisation par le service informatique du LNE.

En conclusion, le logiciel devrait être complètement opérationnel au cours du premier trimestre 2008.

6. BILAN DES MISES A DISPOSITION DE MOYENS DE CONTROLE D'ETALONNAGE D'ANALYSEURS DE PARTICULES EFFECTUES EN 2007

6.1. INTRODUCTION

Les objectifs de la mise à disposition par le LCSQA-EMD de moyens d'intercomparaison de mesure de particules en suspension dans l'air ambiant sont les suivants:

- ü fournir aux réseaux de mesure de la qualité de l'air un moyen de contrôle raccordé à une chaîne d'étalonnage, leur permettant de vérifier, si possible directement sur le site, l'étalonnage de leurs microbalances à variation de fréquence,
- ü vérifier les caractéristiques métrologiques suivantes (justesse de l'étalonnage, linéarité et débit de prélèvement de l'appareil) par le biais d'une procédure commune et, donc, de permettre une intercomparaison de l'ensemble des résultats de mesures au niveau national (les éventuels problèmes liés aux caractéristiques des sites de prélèvements ne sont pas pris en compte dans cette étude).

Pour mémoire, début 2007, le parc de microbalances TEOM se répartissait de la manière suivante :

- ü 515 TEOM (463 en PM₁₀ et 62 en PM_{2.5}).
- ü 48 TEOM-FDMS PM₁₀ (pour le moment non concernés par le contrôle de débit, le protocole actuel n'étant pas adapté au principe de mesure de ce type d'appareil).

401 appareils sont en station de mesure fixe.

6.2. MOYENS MIS EN OEUVRE

Dans le domaine de la mesure des particules en suspension, le LCSQA-EMD effectue depuis la fin de l'année 2000 une mise à disposition de moyens d'intercomparaison pour les microbalances TEOM.

L'objectif principal est de contrôler sur site, avec un matériel adéquat, le débit de prélèvement, l'étalonnage correct ou la linéarité des TEOM.
La chaîne d'intercomparaison est décrite dans le tableau 11.

Raccordement à la référence nationale par l'intermédiaire d'un laboratoire accrédité (agrément n°2.47)	
Etalon de Transfert et Etalon de référence de l'EMD	Série de 8 masses raccordée 2 fois par an Entre 10 et 500 mg
	Balance dédiée Marque METTLER TOLEDO type UMT2
Dispositif de transfert entre l'EMD et les AASQA	<u>Contrôle de la constante d'étalonnage :</u> "filtre" de masse connue et raccordée à chaque passage en réseau $M_{\text{filtre}} \approx 100 \text{ mg}$
	<u>Contrôle de la linéarité de microbalance :</u> Série de 3 "filtres" de masse connue et raccordées à chaque passage en AASQA $M_{\text{filtre}} \approx 95 \text{ à } 105 \text{ mg}$

Tableau 11 : Chaîne d'intercomparaison pour le contrôle de la microbalance R&P TEOM

Une procédure spécifique d'utilisation de la cale étalon pour le contrôle de l'étalonnage, de contrôle des débits de la microbalance ou de la vérification de la linéarité de l'appareil est fournie avec le matériel de mise en œuvre aux réseaux de surveillance.

Chaque cale étalon est accompagnée d'un certificat d'étalonnage.

Concernant le contrôle de débit, l'AASQA utilise ses propres moyens de mesure de débit (ex : débitmètre volumique à piston marque BIOS type DRYCAL).

Le principe général de la comparaison est le suivant :

- Détermination de la masse m_0 de la cale étalon pour TEOM au laboratoire de l'EMD
- Transmission de la cale étalon à l'AASQA avec communication de la masse m_0 correspondante
- Utilisation par l'AASQA sur ses appareils (détermination de la constante de réglage K_0)
- Calcul de l'écart relatif $\frac{K_{0 \text{ station}} - K_{0 \text{ calcul}}}{K_{0 \text{ station}}} \times 100$ entre les constantes $K_{0 \text{ station}}$ effectivement utilisée dans l'appareil et $K_{0 \text{ calcul}}$ calculée lors de l'utilisation de la cale de l'EMD
- Au retour au laboratoire de l'EMD, vérification de la masse m_0 de la cale étalon pour TEOM pour confirmation de la valeur communiquée à l'AASQA (tout écart jugé anormal invalide les manipulations)
- Concernant le débit, l'écart relatif $\frac{D_0 - D_{\text{mesure}}}{D_0} \times 100$ entre la consigne D_0 de fonctionnement correct ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et le débit D_{mesure} effectivement mesuré par le réseau (avec ses propres moyens de contrôle) est calculé.

7. Concernant la linéarité, 3 cales étalons sont fournies. L'objectif est de mesurer la masse de chaque cale à l'aide de la microbalance configurée spécifiquement à cet usage (lecture directe de la masse de la cale). Le zéro « vivant » de l'appareil est relevé entre les mesures sur cale.
8. Sur la base des résultats des 3 cales et du zéro « vivant », les paramètres de la droite de régression linéaire « Masse mesurée = f(Masse réelle) » sont calculés (coefficient de détermination, pente et ordonnée à l'origine)

6.3. RESULTATS

Suite aux courriers de proposition de mise à disposition des cales étalon transmis aux AASQA à la fin de l'année 2006 et en cours d'année 2007, les AASQA désirant recevoir une cale étalon ou un ensemble de vérification de linéarité précisent leurs souhaits quant à la date de mise à disposition du matériel.

Le planning de mise à disposition en figure 6 représente l'ensemble des mises à disposition effectuées pour l'année 2007.

Compte tenu de l'ampleur des manipulations et des résultats satisfaisants obtenus les années précédentes, certaines AASQA ont reporté leur demande de mise à disposition à l'année prochaine. Il est à noter que dans certains cas, les résultats ne sont pas systématiquement renvoyés avec le matériel mis à disposition.

	JANVIER	FÉVRIER	MARS	AVRIL	MAI	JUIN	JUILLET	AOÛT	SEPTEMBRE	OCTOBRE
1	1	5	Air Normand R	13	18	22	26			40
2			Air Normand LH	Espol	Atmo Auvergne					
3				Airmaraix	Atmos'Air				36	
4				AIRAQ		23				
5		6	10	AAPS						
6						ORA Guyane		32		
7						Madininair				
8	2					Gwad'Air				41
9				15			28			
10				Atmo NPdC					37	
11				ARPAM		24				
12		7	11	Air PL						
13								33		
14					20					42
15	3				Atmo Picardie		29			
16	Air Normand R			16					38	
17	Air Normand LH									
18						25				
19		8	12					34		
20					21					
21										43
22	4						30			
23									39	
24						26				
25										
26		9	13					35	AAPS	
27										
28					22					
29	5							Atmo PC		44
30				18			31	ASPA		
31						27			40	

 Jour Fermeture EMD

Figure 6 : Planning des mises à disposition de cales étalon pour 2007

6.3.1 Vérification du débit de prélèvement

S'agissant du contrôle des débits de la microbalance, le tableau 12 résume les résultats obtenus. La vérification du débit peut se faire de plusieurs façons mais peut présenter des difficultés techniques (mesure en tête de ligne nécessitant un accès sur toit de station parfois délicat, mesure en façade arrière de microbalance nécessitant un démontage parfois peu aisé en station à espace réduit). Pour l'année 2007, 17 AASQA ont effectivement contrôlé le débit des microbalances selon l'une des 2 procédures conseillées par le LCSQA-EMD.

Le tableau 12 et la figure 7 résument les résultats obtenus à ce jour (impliquant 11 AAQA pour un total de 77 appareils, soit 19 % du parc de microbalances actuellement en station de mesure fixe).

Tableau 12 : Résultats (au 15/11/07) des contrôles du débit principal des microbalances TEOM

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
LIG'AIR	4	1,98	1,87	5,04	0,30
AIRMARAIX	4	0,15	0,05	0,18	0,06
ARPAM	2	0	0	0	0
ATMO AUVERGNE	10	1,25	0,47	-0,42	-1,62
AIRAQ	1	3,06	0,00	3,06	3,06
ORA DE GUYANE	2	1,05	0,51	0,54	-1,56
ATMOSF'AIR BCN	7	0,68	0,30	-0,42	-1,02
MADININAIR	7	0,70	0,94	2,58	0,78
ASPA	15	1,19	1,00	3,90	-2,28
AIR NORMAND REMAPPA	10	1,19	0,79	1,98	-2,40
AIR NORMAND ALPA	12	4,08	2,50	10,38	0,78
GWAD'AIR	3	4,22	2,45	-0,90	-6,72

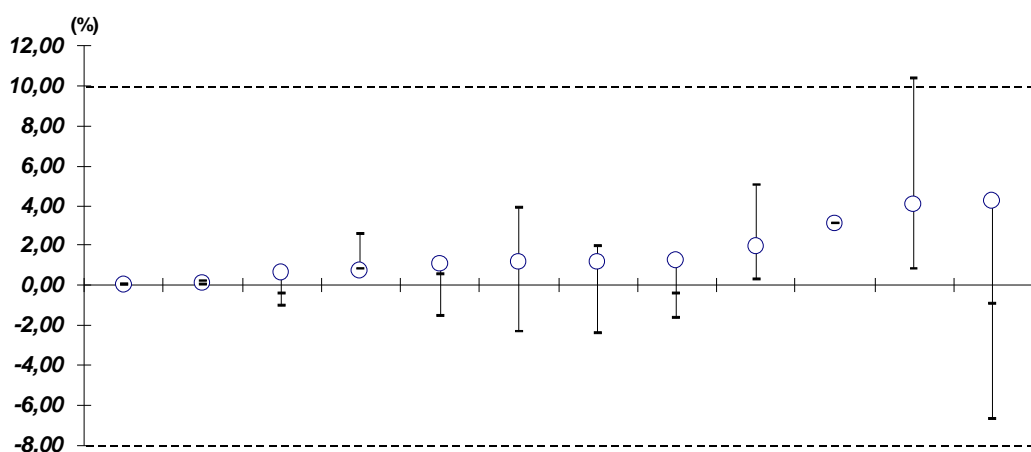


Figure 7 : Evolution de l'écart moyen et des extréma constatés en AASQA (vérification du débit de prélèvement du TEOM)

Ces résultats montrent le respect du réglage du débit sur les analyseurs contrôlés sur site. Rappelons qu'il doit être fixé à 16,67 L.min⁻¹ pour assurer la coupure à 10 µm par la tête de prélèvement et que le contrôle de ce paramètre n'est pas aisé selon la configuration de la station. La moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0 et 4,22% (soit une moyenne ± écart-type de 1,63 ± 1,43%), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est comprise entre ± 10%.

6.3.2 Vérification de la constante d'étalonnage de microbalance

Les résultats obtenus à ce jour sont satisfaisants : la moyenne de la valeur absolue de l'écart (MVAE) varie entre 0,59 et 1,52% (soit une moyenne ± écart-type de 1,10 ± 0,29%), l'étendue de l'écart réel constaté sur le terrain est restreinte car comprise entre + 2,92 et -3,03%. 151 appareils de 15 AASQA ont été contrôlés (soit environ 38 % du parc de microbalances actuellement en station de mesure fixe).

Le tableau 13 et la figure 8 résument les résultats obtenus.

AASQA	Nbre d'appareils contrôlés	Moyenne de la valeur absolue des écarts (%)	Ecart-type (%)	Ecart maxi (%)	Ecart mini (%)
ATMO POITOU-CHARENTES	3	0,59	0,48	-0,19	-1,26
ORA DE GUYANE	2	0,73	0,44	1,18	0,29
MADININAIR	7	0,75	0,45	1,12	-1,37
AIR PAYS DE LA LOIRE	12	0,75	0,77	1,77	-2,64
ARPAM	1	0,91	0,00	-0,91	-0,91
GWAD'AIR	3	0,96	0,80	2,04	-0,73
LIG'AIR	4	1,06	0,78	2,41	-0,71
AIR NORMAND ALPA	12	1,07	0,63	1,46	-2,13
AIRMARAIX	4	1,20	0,27	1,11	-1,64
ATMO AUVERGNE	10	1,24	0,56	2,39	0,51
AIR APS	18	1,27	0,90	2,58	0,10
ESPOL	7	1,33	0,77	0,22	-2,32
ATMO Nord - Pas de Calais	47	1,37	0,78	3,03	-2,92
AIRAQ	4	1,39	0,87	1,13	-2,69
AIR NORMAND REMAPPA	10	1,47	0,86	2,61	0,05
ATMOSF'AIR BCN	7	1,52	0,93	2,63	-1,57

Tableau 13 : Résultats (au 15/11/07) des mises à disposition aux AASQA de cales étalon TEOM (contrôle de la constante d'étalonnage)

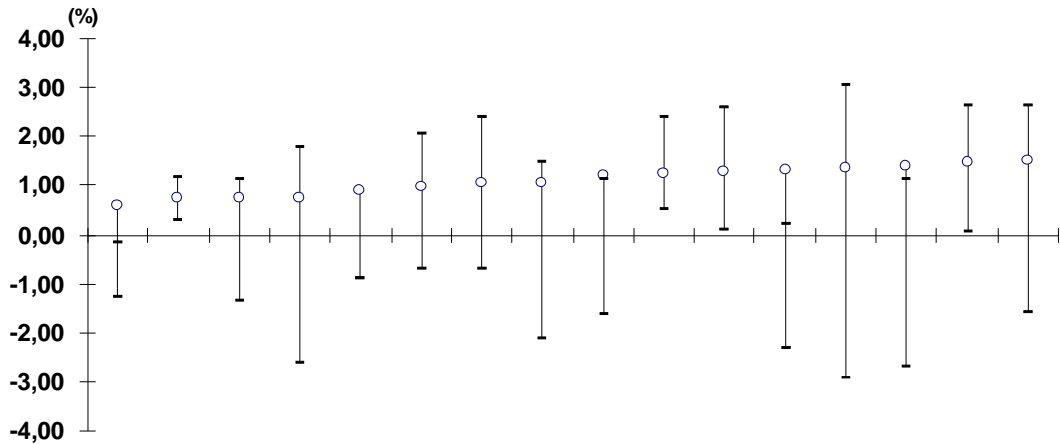


Figure 8 : Evolution de la moyenne de la valeur absolue de l'écart et des extréma constatés en AASQA (vérification de la constante d'étalonnage de microbalance)

6.3.3 Vérification de la linéarité de microbalance

L'objectif de ce contrôle est de vérifier la caractéristique de linéarité sur site et sur une plage de masse correspondant à une masse accumulée de particules PM₁₀ sur un filtre de collecte de microbalance de 10 mg. Pour vérifier cette caractéristique, la microbalance est configurée dans un mode de fonctionnement spécifique, permettant de changer l'appareil en une balance classique. Dans ce cas, il est possible de lire directement la masse d'un filtre vierge et de la comparer à la masse affichée sur le certificat d'étalonnage du filtre fourni. Pour des raisons pratiques, le nombre de points de vérification de la linéarité a été fixé à 4 (3 points d'échelle et le zéro).

Un calcul de régression linéaire est ensuite effectué et les paramètres de la droite de régression sont comparés à des spécifications. Ces spécifications ont été arbitrairement fixées à partir des résultats obtenus par le LCSQA-EMD lors de la mise au point en laboratoire de la procédure de vérification de la linéarité et sur la base de spécifications utilisées dans la norme EN 12341 (1999). Ces spécifications sont rappelées dans le tableau 14.

Critères statistiques LCSQA-EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]	
Coefficient de régression	R ² = 0,98
Ordonnée à l'origine de la droite de régression	- 500 (*) ≤ Ordonnée à l'origine ≤ + 50
Pente de la droite de régression	0,98 = pente = 1,02

Tableau 14 : Spécifications sur les paramètres statistiques issus du contrôle de linéarité sur site de TEOM

(*) : la valeur de 500 µg correspond à environ 0,5% de la moyenne des masses des 3 filtres étalon constituant le kit de vérification de linéarité fourni à l'AASQA.

Les résultats montrent l'excellent comportement de la microbalance : le coefficient de régression R^2 varie de 0,9995 à 1, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de régression varient respectivement de 0,986 à 1,016 et de - 344 à - 2.

Dans tous les cas, les spécifications sur la linéarité fixées par le LCSQA-EMD ont été respectées. 80 TEOM ont été contrôlés sur ce paramètre (soit environ 20 % du parc d'analyseurs actuellement en station de mesure fixe).

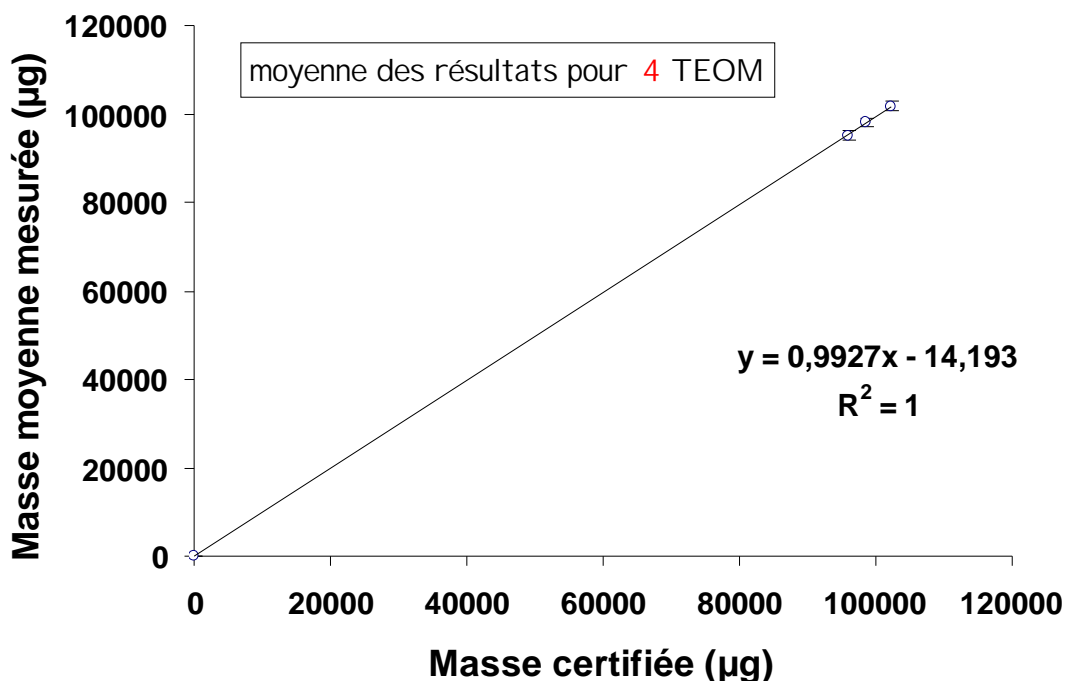


Figure 9 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Lig'Air

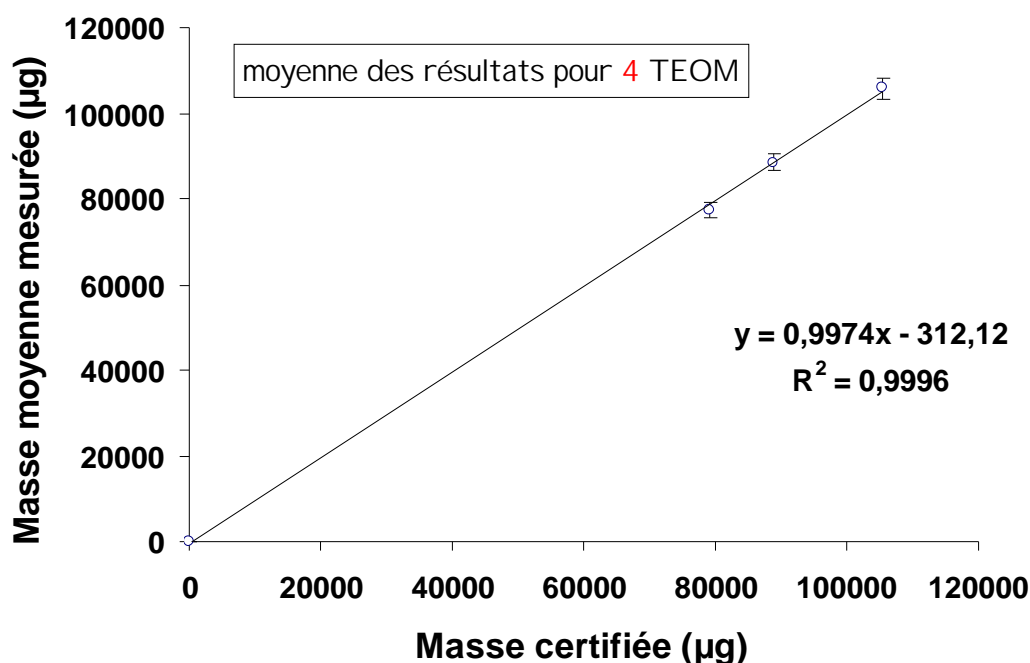


Figure 10 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Airmaraix

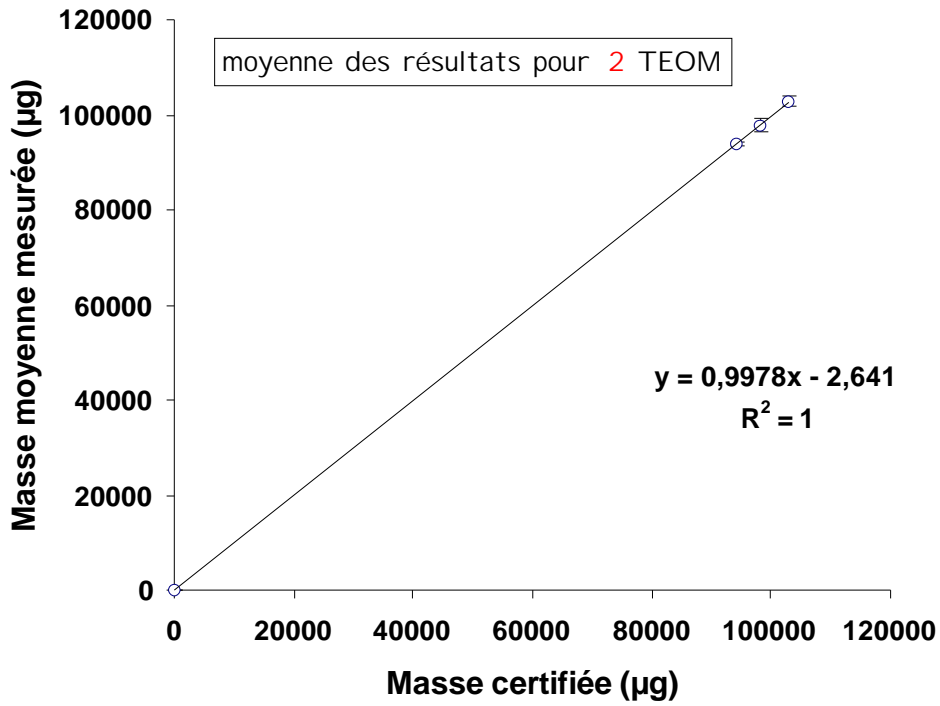


Figure 11 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ARPAM

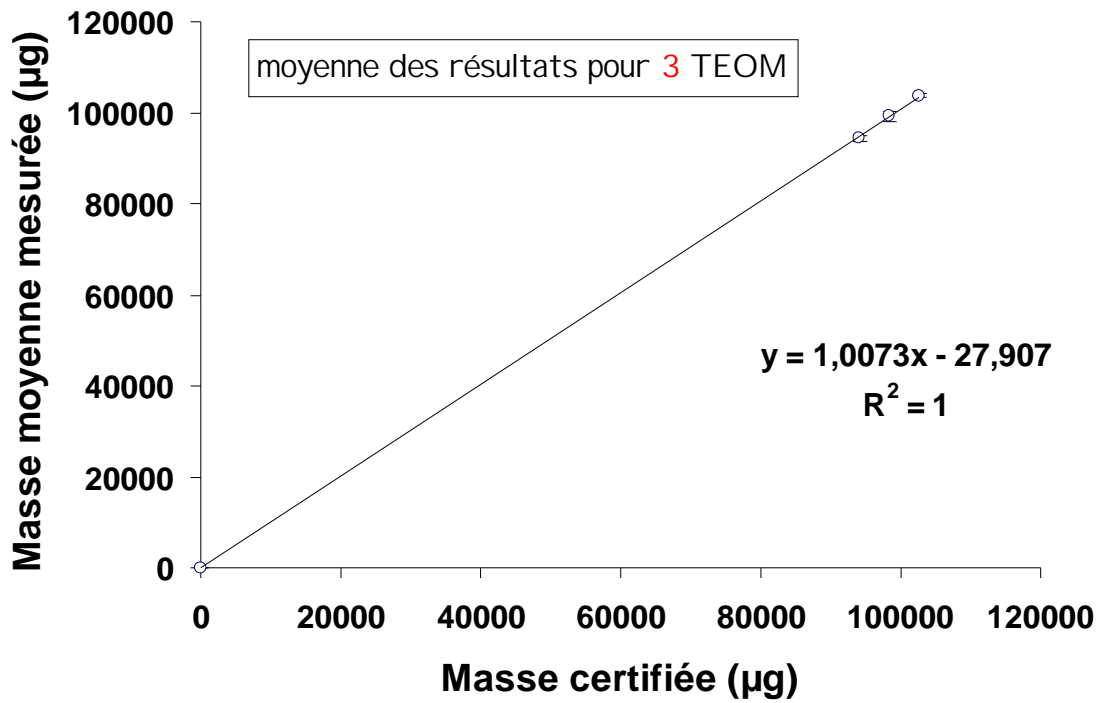


Figure 12 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ESPOL

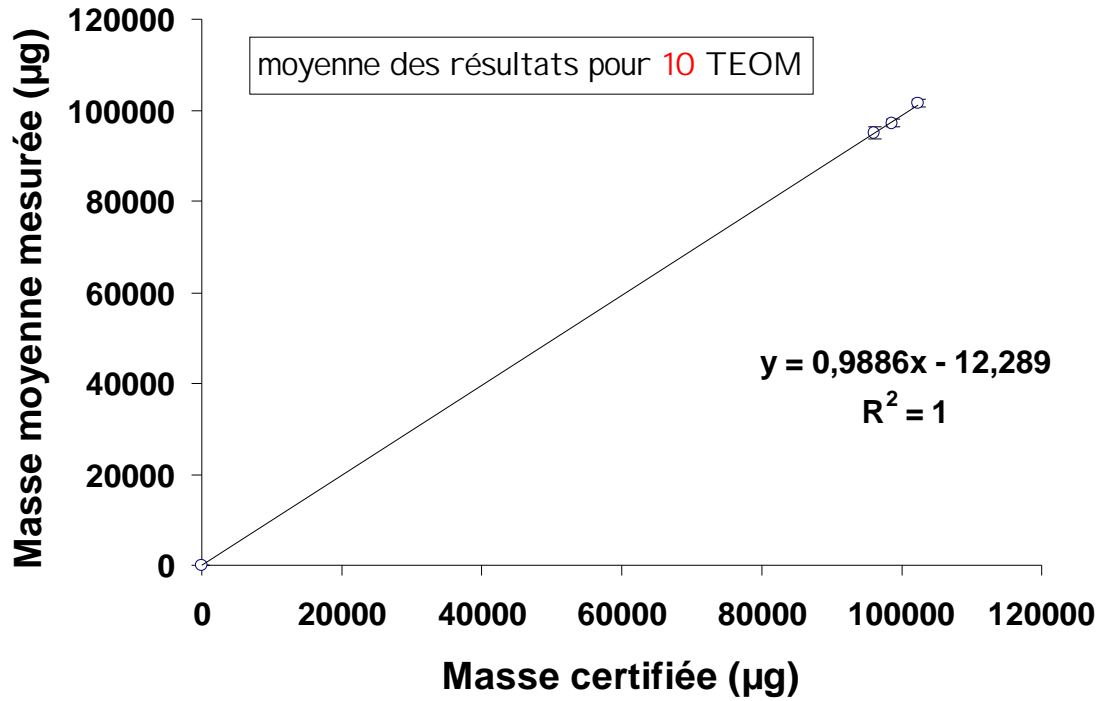


Figure 13 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Atmo Auvergne

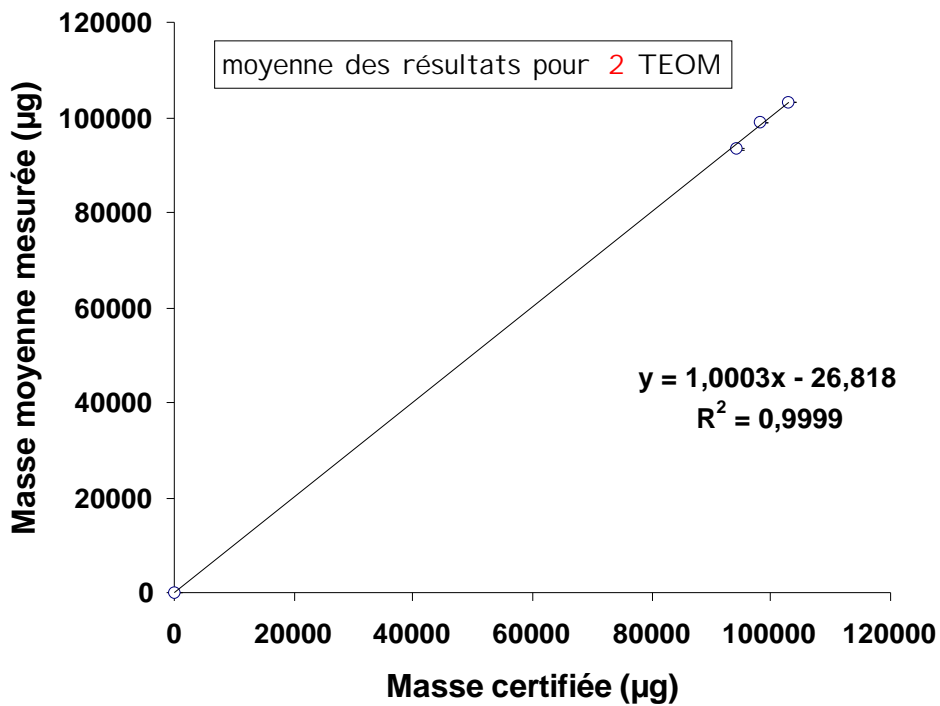


Figure 14 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ORA Guyane

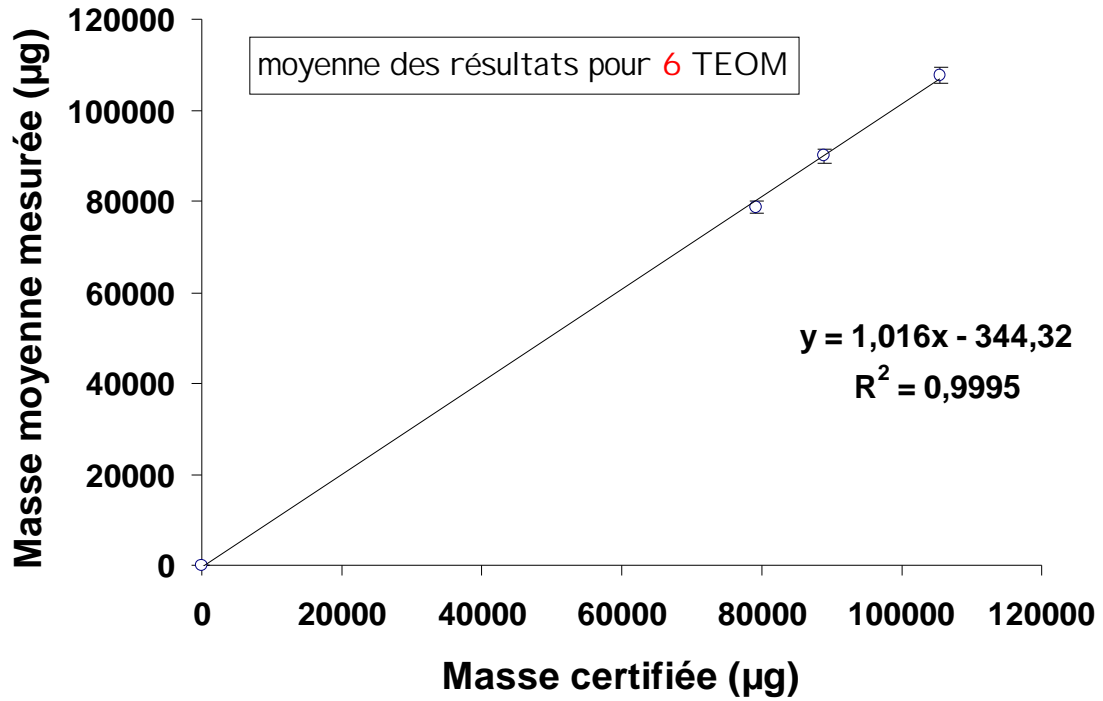


Figure 15 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Atmosf'Air BCN

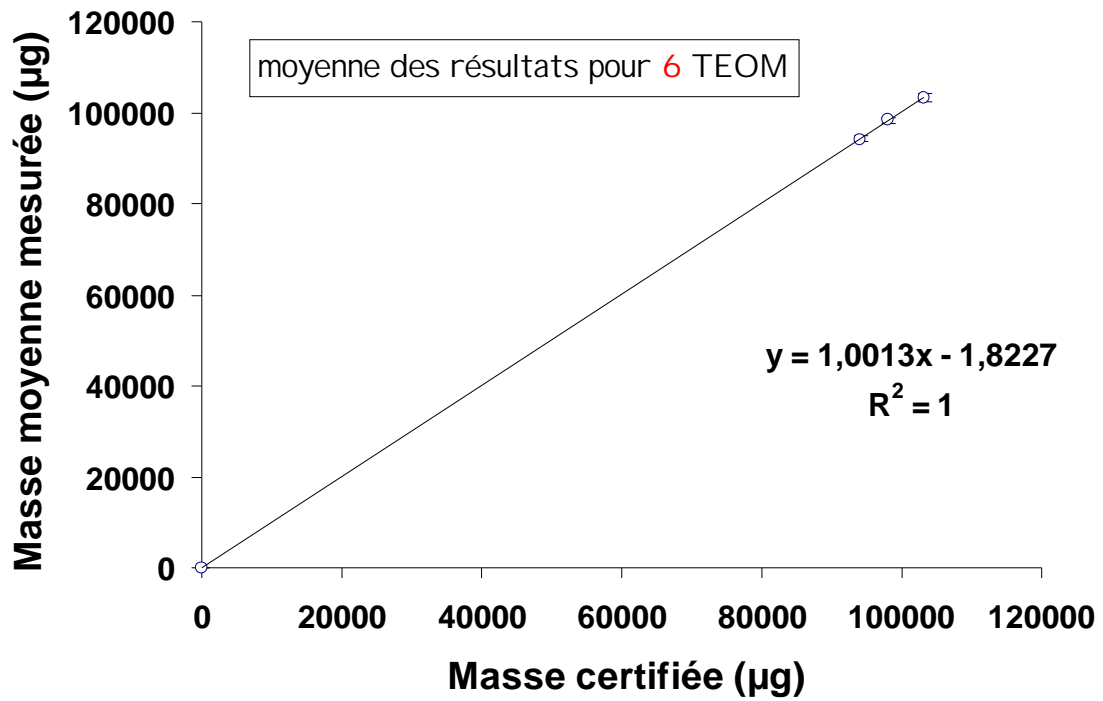


Figure 16 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Madinair

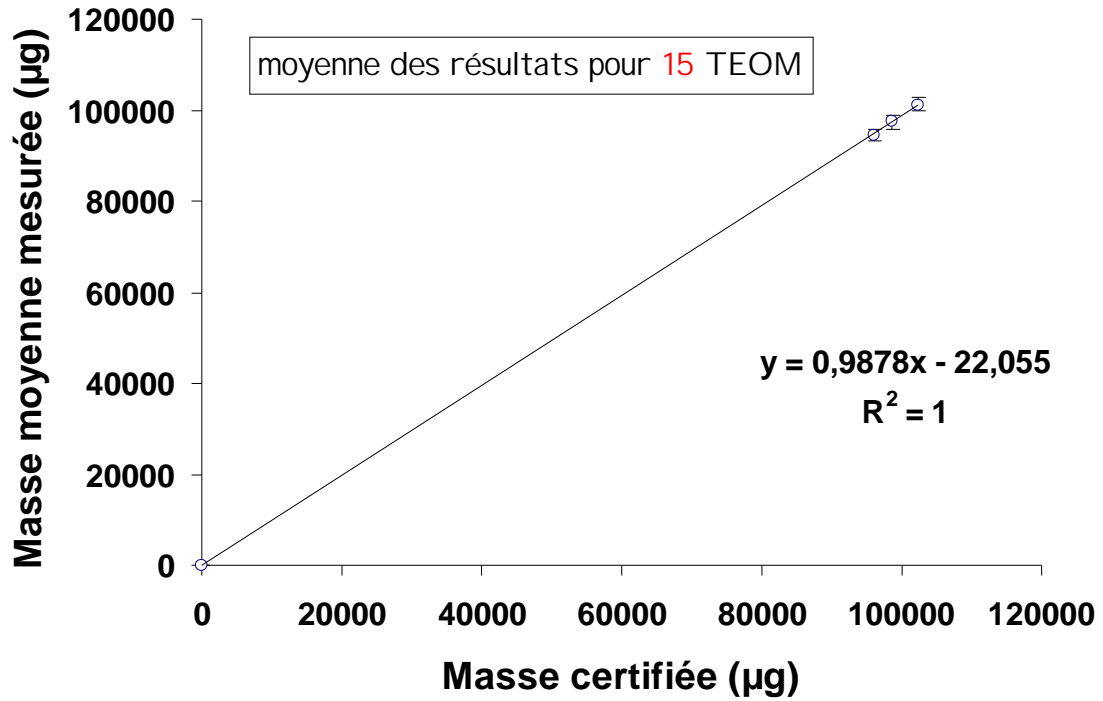


Figure 17 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA ASPA

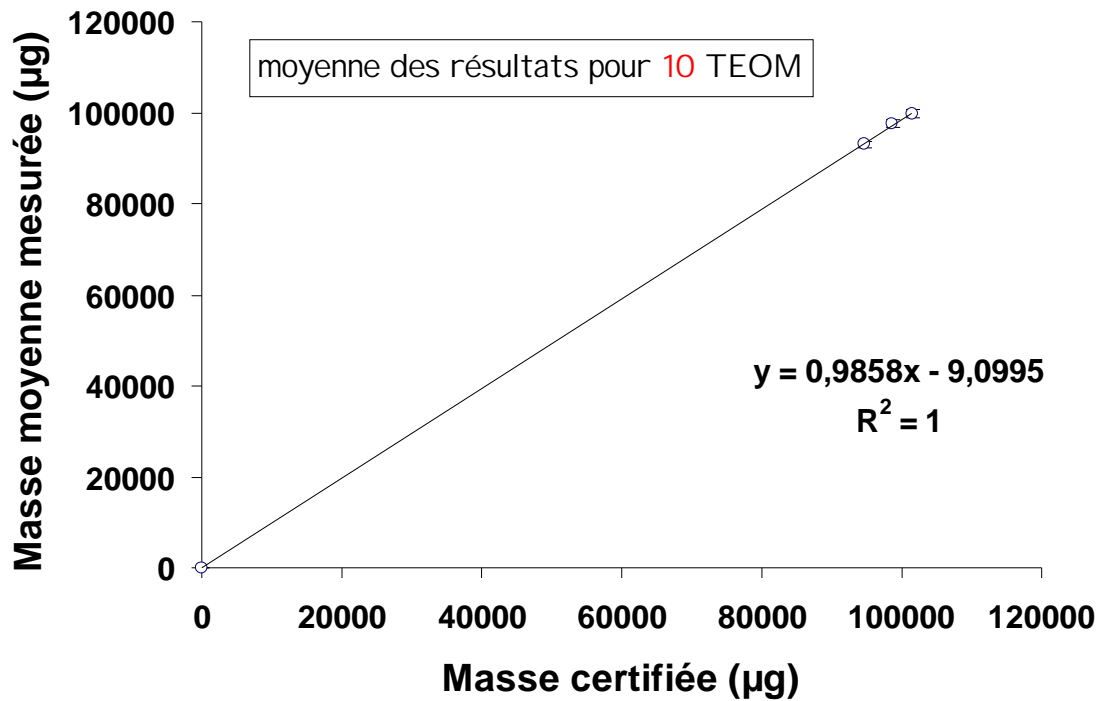


Figure 18 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Air Normand (Rouen)

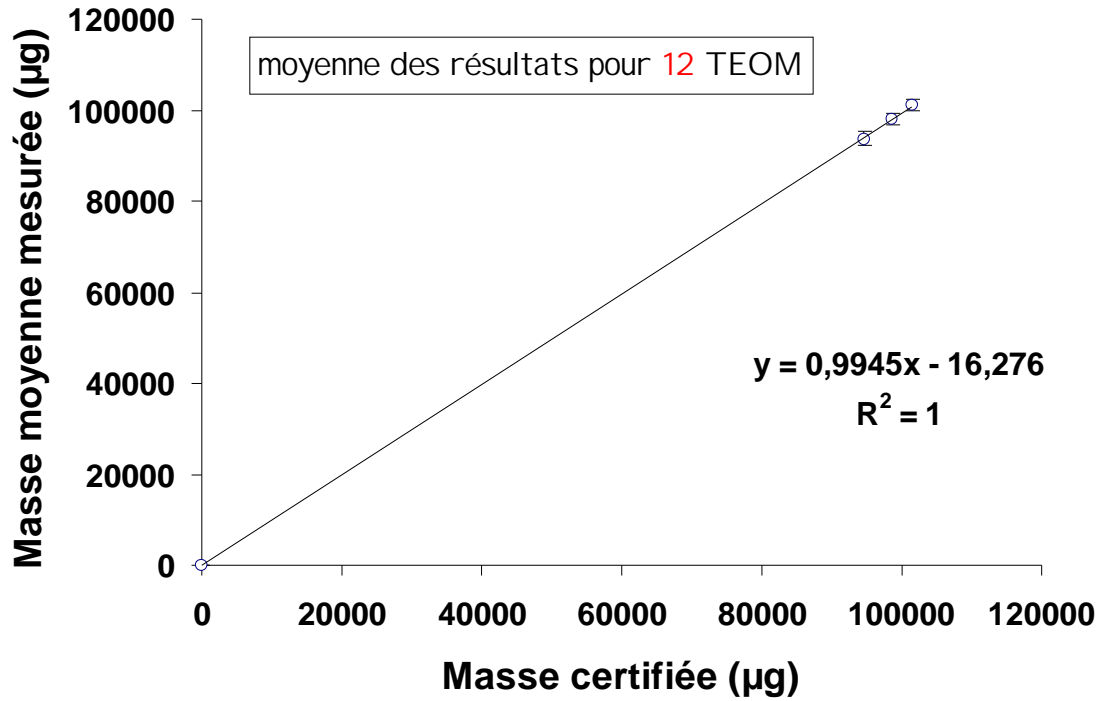


Figure 19 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Air Normand (Le Havre)

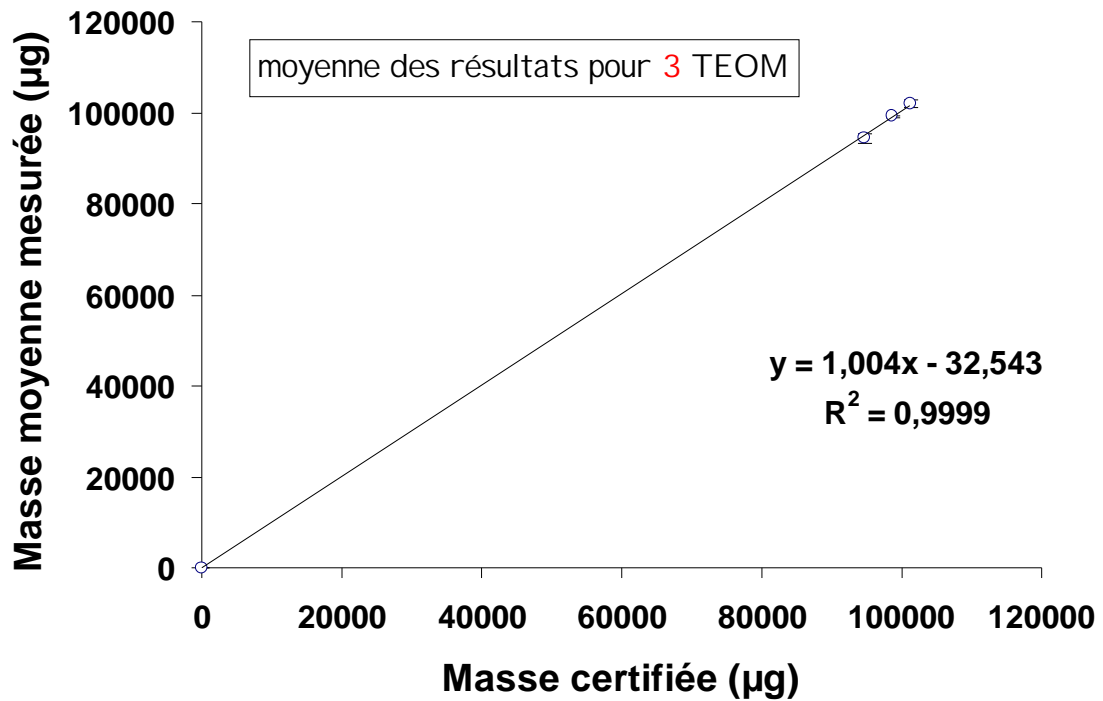


Figure 20 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Atmo Poitou Charentes

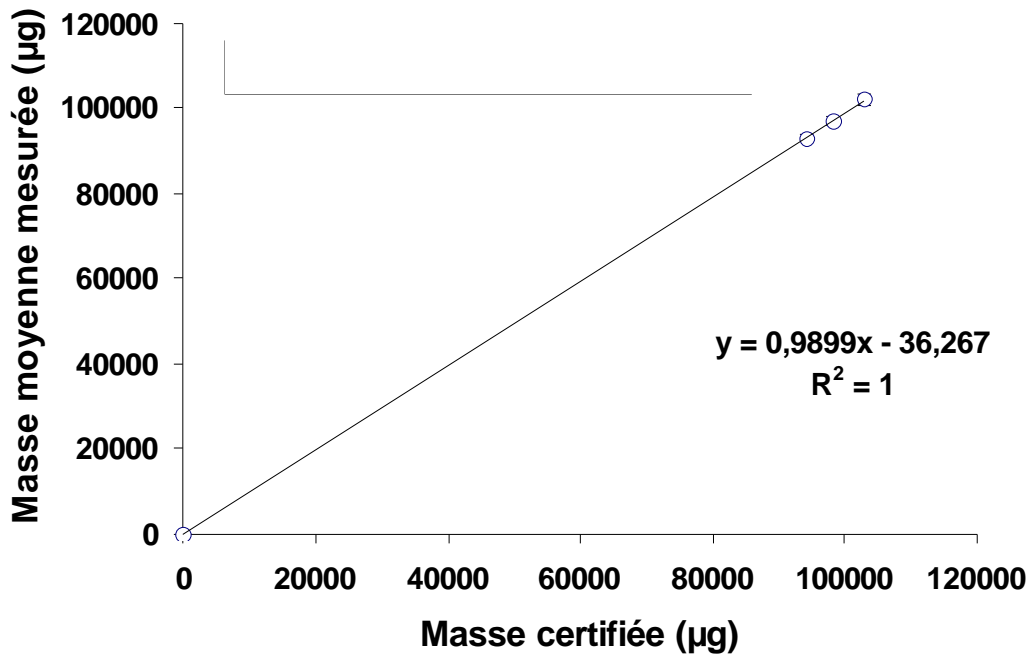


Figure 21 : Droite de régression moyenne obtenue pour le contrôle de linéarité des appareils de l'AASQA Gwad'Air

6.4. Conclusion

En conclusion, la mise à disposition des cales étalon pour vérification du bon réglage des microbalances TEOM sur site met en évidence l'étalonnage correct de l'ensemble des appareils contrôlés ainsi que le bon ajustage du débit de prélèvement.

Le comportement de la « chaîne de contrôle » mise en place par le LCSQA-EMD est pour l'instant satisfaisant. Son « architecture » pourrait donc inspirer la future chaîne d'étalonnage pour le polluant PM₁₀ selon un schéma similaire à celui de la chaîne nationale d'étalonnage à 3 niveaux pour les polluants atmosphériques SO₂, NO/NO_x, CO et O₃ :

- ü Utilisation d'un outil de référence au laboratoire de niveau 2 (balance de référence raccordée à la référence nationale (niveau 1) par l'intermédiaire d'un laboratoire accrédité, selon une périodicité appropriée d'une année par exemple)
- ü Transfert au niveau 3 (en station) via un dispositif portable (cale étalon ou autre), selon une périodicité appropriée (entre 6 et 12 mois par exemple)
- ü Contrôle des débits de prélèvement avec des outils appropriés selon une périodicité appropriée. Compte tenu de l'importance de ce paramètre, cette périodicité devrait être dans un premier temps de 3 mois puis pourra être étendue entre 6 et 12 mois par exemple). Il est à noter que le raccordement de ces outils à la référence nationale en débitmétrie sera alors nécessaire, selon le principe actuel (raccordement direct entre les niveaux 1 et 3)

Cette procédure ne prétend pas être la solution en matière de chaîne d'étalonnage. Son application a pour objectif de mettre en évidence un appareil douteux parmi un ensemble d'analyseurs. Dans le cadre de la chaîne d'étalonnage nationale, elle pourrait être utilisée comme moyen de contrôle transversal de la qualité de cette chaîne ou du moins comme une source de données pour l'estimation de l'incertitude de mesure sur ce type d'appareil.

7. ANNEXES

7.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2007

Assurance qualité

Programme permanent

MAINTIEN ET AMELIORATION DES CHAINES NATIONALES D'ETALONNAGE

*Responsable de l'étude : LNE
en collaboration avec : EMD*

1. OBJECTIF

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 AASQA.

Il convenait donc de prendre des dispositions afin que ceux-ci soient adéquatement maintenus et étalonnés.

Dans ce but, concernant les polluants gazeux, un dispositif appelé "chaîne nationale d'étalonnage" a été conçu et mis en place afin d'assurer un raccordement fiable et pérenne des concentrations mesurées par les AASQA aux étalons de référence gérés par le LNE dans le cadre de ses missions au sein du LCSQA.

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

- Ø 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,
- Ø La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- Ø L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- Ø L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

S'agissant des particules, dans la mesure où il n'existe pas d'étalon primaire, une mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site a été mise en place à partir de 1999. Cette mise à disposition constitue la seule preuve de traçabilité de ces mesures non normalisées à la référence massique nationale par l'intermédiaire d'un laboratoire accrédité.

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

Les travaux antérieurs ont abouti à la mise en place d'une chaîne nationale d'étalonnage qui couvre à présent l'ensemble du territoire français, par le biais de 7 zones géographiques.

Ces chaînes d'étalonnage ont été mises en place pour CO, NO/NO_x, SO₂ et O₃, et depuis 1999, le LCSQA-LNE effectue les raccordements des étalons CO, NO/NO_x, SO₂ et O₃ des laboratoires d'étalonnage (niveaux 2) tous les 3 mois selon un planning défini. De plus, depuis 2005-2006, à ces étalonnages s'ajoute le raccordement des étalons de NO₂ des niveaux 2, également avec une fréquence trimestrielle.

En plus des chaînes nationales d'étalonnage décrites ci-dessus, le LCSQA-LNE est mandaté pour réaliser le raccordement direct des étalons BTX utilisés par les AASQA, car vu le nombre de bouteilles de BTX utilisées dans les AASQA qui reste relativement faible, il a été décidé en concertation avec le MEDAD et l'ADEME qu'il n'était pas nécessaire de créer une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux.

Le LNE est accrédité pour l'ensemble de ces prestations en tant que Laboratoire National de Métrologie depuis janvier 2001. L'annexe technique est téléchargeable sur le site du COFRAC.

Pour les particules, la mise à disposition de moyens de contrôle de l'étalonnage des analyseurs sur site est assurée depuis 1999 par le LCSQA-EMD. Ces dispositifs de transfert consistent en des cales étalon pour les microbalances à variation de fréquence permettant aux réseaux de vérifier l'étalonnage de leurs appareils et leur linéarité directement en station de mesure.

Une procédure de contrôle de la conformité des débits de prélèvement accompagne également les dispositifs, permettant ainsi de vérifier le respect des consignes de prélèvement. Pour l'année 2006, 26 mises à disposition de moyens de contrôle ont été assurées.

Chaque année, un rapport d'étude rassemble les résultats obtenus.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2007

En 2007, le LCSQA propose de poursuivre :

- Ø Les raccordements 1→2 (de l'ordre de 180) prévus selon un planning défini entre le LNE et l'ensemble des niveaux 2 pour les composés SO₂, NO/NO_x, CO, O₃ et NO₂ (Ø action LCSQA-LNE) ;
- Ø Les raccordements (de l'ordre d'une vingtaine) des étalons de transfert de l'INERIS (Ø action LCSQA-LNE) ;
- Ø Les raccordements de tous les mélanges gazeux de BTX utilisés par les AASQA, ce qui représente environ 40 raccordements (Ø action LCSQA-LNE) ;
- Ø Les raccordements "pilotes" des étalons des réseaux de mesure ORA (La Réunion), ce qui consiste à raccorder des mélanges basses concentrations de NO, NO₂, CO et SO₂ au moins une fois par an (Ø action LCSQA-LNE) ;
- Ø Les raccordements "pilotes" des étalons des réseaux de mesure Madininair (Martinique), ce qui consiste à raccorder deux fois par an deux diluteurs générant des mélanges gazeux de CO, NO et SO₂ ainsi qu'un générateur d'ozone (Ø action LCSQA-LNE) ;
- Ø La mise à disposition de moyens de contrôle des mesures pour les analyseurs de particules en suspension dans l'air ambiant (Ø action LCSQA-EMD).

Il est à noter que les travaux "pilotes" de raccordements des étalons des réseaux de mesure ORA Réunion et Madininaise seront terminés fin 2007 et se concluront par la définition d'un protocole adapté aux DOM.

Enfin, une étude de faisabilité sur l'automatisation des étalonnages a été réalisée en 2006, car certains éléments des procédures mises en oeuvre nous semblaient pouvoir être à l'origine d'erreurs. Par exemple, les certificats d'étalonnage sont remplis en recopiant les résultats d'un fichier excel, ce qui peut induire des erreurs de recopie : il a donc été étudié la possibilité d'automatiser l'édition de ces certificats d'étalonnage.

Par conséquent, au vu des conclusions de cette étude, le LCSQA-LNE propose de modifier certaines procédures d'étalonnage, afin de limiter les sources d'erreurs lors de la récupération et du transfert des données (Récupération automatique des données tels que les débits... dans les fichiers de calcul sous Excel, automatisation de l'édition des certificats d'étalonnage...) et d'améliorer la qualité du rendu des données d'étalonnage.

4. COLLABORATION

- Ø EMD, INERIS
- Ø AASQA
- Ø MEDAD, ADEME

5. DUREE DES TRAVAUX

Ceci s'inscrit dans une activité permanente de raccordement des AASQA.

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Ø Christophe Sutour (coordinateur), François Mathé (Particules)
- Ø Ana Surget, Jérôme Couette, Jean-Pierre Kosinski, Christelle Stumpf, Tatiana Macé (LCSQA-LNE)
- Ø Benoît Herbin (LCSQA-EMD)

7.2. ANNEXE 2 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION NIVEAU 1/RESEAUX DE MESURE DES DOM DU 2 FEVRIER 2007



NOTE D'INFORMATION SUR LA MISE EN PLACE DE CHÂÎNES D'ETALONNAGE DANS LES DOM (Février 2007)

Préambule :

Une réunion a été organisée le vendredi 2 février 2007 pour discuter du raccordement des réseaux de mesure des DOM.

A cette réunion, ont participé :

- ü Stéphane Gandar, Olivier Noteuil (Madininair)
- ü Emmanuel Duriez (ORA – La Réunion)
- ü Christophe Sutour, Jérôme Couette, Ana Surget, Christelle Stumpf, Tatiana Macé (LNE)

Rémy Stroebel (ADEME), Kathy Panechou-Pulcherie (ORA - Guyane) et Christelle Rippon (Gwadair) se sont excusés de ne pas pouvoir y participer.

En fin de réunion, il a été décidé d'écrire ***cette note d'information pour orienter le choix des autorités de tutelle sur la structure des chaînes d'étalonnage à mettre en place dans les DOM.***

Liste de diffusion de la note d'information :

- ü Stéphane Gandar, Olivier Noteuil (Madininair)
- ü Emmanuel Duriez (ORA – La Réunion)
- ü Kathy Panechou-Pulcherie (ORA - Guyane)
- ü Christelle Rippon (Gwadair)
- ü Rémy Stroebel, Céline Phillips (ADEME)
- ü Marc Rico, Nadia Herbelot (MEDAD)
- ü Christophe Sutour, Jérôme Couette, Ana Surget, Christelle Stumpf, Gilles Hervouët, Tatiana Macé (LNE)

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, en maintenant des chaînes nationales d'étalonnage pour les principaux polluants atmosphériques gazeux.

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

- Ø 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,
- Ø La maîtrise des moyens de mesure mis en œuvre par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air,
- Ø L'estimation des incertitudes de mesure à chaque étape,
- Ø L'amélioration de l'assurance qualité du dispositif de surveillance de la qualité de l'air.

En métropole, cette **chaîne nationale d'étalonnage** est constituée de **3 niveaux** : le **LNE** en tant que Niveau 1, **des laboratoires d'étalonnage inter-régionaux (au nombre de 7)** en tant que Niveau 2 et les **stations de mesures** en tant que Niveau 3 (cf. figure ci-après).

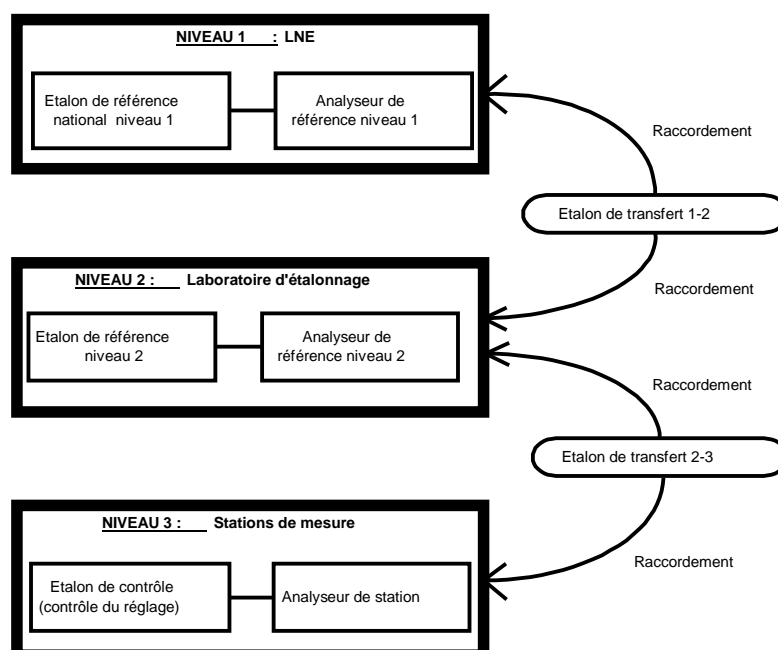


Figure n°1 : Schéma général de la chaîne nationale d'étalonnage dans le domaine de la pollution atmosphérique

Dans ce contexte, 7 zones géographiques ont été créées et couvrent actuellement l'ensemble du territoire français en métropole.

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

Pour répondre aux mêmes objectifs de qualité dans les territoires d'Outre-Mer (DOM), des chaînes d'étalonnage « pilotes » ont été initiées :

- ü en 2003 avec le réseau de mesure ORA – La Réunion,
- ü en 2005 avec le réseau de mesure Madininair.

2. OBJECTIF

L'objectif de cette note d'information est de proposer une structure pour les chaînes d'étalonnage à mettre en œuvre dans les DOM, en s'appuyant sur les retours d'expérience des chaînes d'étalonnage en métropole et des chaînes d'étalonnage « pilotes » des DOM.

3. MATERIELS UTILISES

Les étalons mis en œuvre par le réseau de mesure ORA – La Réunion pour régler leurs analyseurs de station sont des mélanges gazeux basse concentration de NO, de NO₂, de SO₂ et de CO (Messer) en bouteille directement étalonnés par le LNE une fois par an.

Par contre, les mesures d'ozone effectuées par les analyseurs ne sont pas raccordées à l'étalon de référence du LNE.

Quant au réseau de mesure Madinainair, le raccordement des analyseurs en station est effectué par le biais de 2 systèmes portables composés chacun :

- ü D'un diluteur de gaz portable LNI modèle 3012,
- ü De deux bouteilles de gaz haute concentration contenant du NO, du CO et du SO₂ (Air Liquide).

Ces 2 systèmes sont étalonnés en alternance tous les 6 mois par le LNE (4 points par gaz à chaque raccordement).

De plus, le générateur d'ozone (49CPS – TEI) qui est utilisé pour régler les analyseurs d'ozone en station est raccordé tous les ans par le LNE.

4. BILAN DU FONCTIONNEMENT DES CHAINES D'ETALONNAGE « PILOTES » PAR LE BIAIS DES EXERCICES D'INTERCOMPARAISON

4.1. DESCRIPTION DES EXERCICES D'INTERCOMPARAISON

Tous les ans, le LNE fait circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue dans les AASQA pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

De cette façon, on peut s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il convient ensuite d'apporter des actions correctives.

Pratiquement, le LNE fait circuler des mélanges gazeux de SO₂ (100 nmol/mol), de NO (200 nmol/mol) et de CO (9 µmol/mol) de concentration inconnue dans les AASQA.

Le mode opératoire est le suivant :

- ü Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux par le LNE (étalonnage aller) ;
- ü Dans les AASQA : Détermination de la concentration du mélange gazeux par l'AASQA avant et après réglage de l'analyseur de station avec un étalon de transfert ;
- ü Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux par le LNE (étalonnage retour).

Les concentrations déterminées par les AASQA sont ensuite comparées aux concentrations déterminées par le LNE.

Ce contrôle Qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage a pu être effectué avec les 2 réseaux de mesure ORA – La Réunion et Madininair raccordés au LNE et le réseau de mesure Gwadair non raccordé pour l'instant au LNE.

Les résultats obtenus ont pu être ensuite exploités pour tirer des conclusions des chaînes d'étalonnage « pilotes ».

4.2. RESULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci-après.

Ecart relatifs entre les concentrations du LNE et celles du réseau de mesure						
Réseaux de mesure raccordés au LNE				Réseau de mesure non raccordé au LNE		
Madininair		ORA – La Réunion		Gwadair		
	Avant réglage de l'analyseur	Après réglage de l'analyseur	Avant réglage de l'analyseur	Après réglage de l'analyseur	Avant réglage de l'analyseur	Après réglage de l'analyseur
SO ₂	6 à 15 %	1 à 2 %	10 à 16 %	7 à 10 %	15 à 20 %	25 à 48 %
NO	1 à 5 %	2 %	15 à 20 %	16 à 19 %	2 à 3 %	40 %
CO	4 %	0 %	6 à 18 %	1 %	-	-

Tableau n°1 : Résultats des essais d'intercomparaison

4.3. CONCLUSION

Les résultats montrent que les concentrations obtenues par le réseau de mesure Gwadair sont assez éloignées de celles du LNE : par conséquent, **ces résultats soulignent l'importance de la mise en place du raccordement des réseaux de mesure des DOM au LNE.**

Les concentrations obtenues par le réseau de mesure Madininair sont plus proches de celles du LNE que ceux du réseau de mesure ORA – La Réunion.

Cette observation peut s'expliquer par les étalons utilisés pour régler les analyseurs, qui sont différents suivant le réseau de mesure considéré.

En effet, le réseau de mesure ORA – La Réunion met en œuvre toute l'année des mélanges gazeux basse concentration en bouteille qui sont étalonnés une fois par an par le LNE : or, il a été montré que la concentration de ces mélanges gazeux restait stable sur un laps de temps relativement court tel que quelques semaines, mais pas sur une période longue comme 6 mois/un an.

Par contre, le réseau de mesure Madininair utilise un diluteur avec des mélanges gazeux haute concentration dont la concentration est plus stable dans le temps et raccordée tous les 6 mois par le LNE, pour régler ses analyseurs.

Par ailleurs, les mélanges gazeux basse concentration en bouteille ont été étalonnés par le LNE avant et après envoi aux réseaux de mesure des DOM : les résultats d'étalonnage du LNE montrent que les concentrations des mélanges gazeux basse concentration en bouteille obtenues avant et après envoi (durée moyenne : un mois) ne sont pas significativement différentes. Par conséquent, ceci indique que **les concentrations des mélanges gazeux basse concentration en bouteille ne semblent pas « perturbées » par le trajet aller/retour dans les DOM.**

5. PROPOSITION DE STRUCTURE DES CHAINES D'ETALONNAGE A METTRE EN ŒUVRE DANS LES DOM

5.1. DETERMINATION DU PROTOCOLE DE RACCORDEMENT

Les résultats des exercices d'intercomparaison, des différents raccordements effectués avec le réseau de mesure Madininaire et de l'expérience acquise dans la mise en œuvre des chaînes d'étalonnage en métropole montrent qu'il est préférable **de raccorder les DOM au LNE par l'intermédiaire de mélanges gazeux haute concentration dilués**.

En effet, les résultats montrent que les diluteurs mis en œuvre sont relativement stables au cours du temps en termes de débit et qu'il en est de même pour les mélanges gazeux haute concentration, même après des transports en avion.

Par ailleurs, un tel système donne la possibilité au réseau de mesure de générer des mélanges gazeux à différentes concentrations.

Ceci a l'avantage de permettre aux réseaux de mesure de vérifier un certain nombre de caractéristiques métrologiques de leur appareil (répétabilité en différents points, linéarité...), ce qui est d'autant plus important que ces réseaux de mesure se trouvent éloignés de la métropole et donc des fabricants.

De plus, ce système multi-points permet de réaliser les essais imposés par la nouvelle réglementation européenne.

Toutefois, le raccordement du système de dilution peut s'effectuer de 2 façons différentes :

- ü Soit un raccordement direct du système composé du diluteur et des mélanges gazeux haute concentration en bouteille par le LNE (comme ce qui est actuellement réalisé avec le réseau de mesure Madininaire) ;
- ü Soit un raccordement de mélanges gazeux basse concentration en bouteille par le LNE, mélanges gazeux ensuite utilisés par le niveau 2 pour étalonner ses propres étalons (comme ce qui est actuellement réalisé avec les niveaux 2 de métropole).
Au vu des résultats des intercomparaisons, les concentrations des mélanges gazeux basse concentration en bouteille ayant fait l'aller-retour dans les DOM (durée : un mois) ne sont pas plus instables qu'en métropole : ce laps de temps d'un mois est suffisant pour que le LNE puisse effectuer l'étalonnage et que le niveau 2 des DOM puisse raccorder ses propres étalons. Cela multiplie néanmoins le nombre de bouteilles qui transitent entre les îles et la métropole.

5.2. PROPOSITIONS DE DIFFERENTES STRUCTURES DE CHAINES D'ETALONNAGE

Ayant déterminé le protocole de raccordement à mettre en œuvre, 2 principaux schémas de chaînes d'étalonnage pouvaient être envisagés :

- ü ***Soit, une chaîne d'étalonnage à 2 niveaux avec un raccordement direct des 4 réseaux de mesure Madininaire, d'ORA - Guyane, d'ORA – La Réunion et Gwadaïr par le LNE,***
- ü ***Soit, une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux avec création de 2 niveaux 2 : l'une dans la zone des Caraïbes et l'autre à l'île de la Réunion.***

La première proposition implique :

- ü Qu'il n'y ait aucune mutualisation des moyens techniques et de personnel, et donc des dépenses importantes en termes de matériel, d'aménagement de locaux pour recevoir les matériels de référence..., mais également en termes d'équivalent temps plein ;
- ü Qu'il y ait une multiplication des envois de matériels entre le LNE et les DOM, impliquant des coûts importants en termes de logistique ;

- ü Qu'il y ait une multiplication des échanges techniques avec le LNE, qui rappelons-le est très éloigné des différentes structures ;
- ü Qu'il y ait une multiplication des opérations de raccordements à réaliser par le LNE : il est important de noter que les raccordements déjà effectués pour le réseau de mesure Madininair impliquent 3 à 4 semaines de travail par an pour le LNE.

Par conséquent, la première proposition s'avère d'une part, très coûteuse en termes d'équipements et d'équivalent temps plein et d'autre part, difficile à mettre en œuvre techniquement.

Par ailleurs, l'estimation financière réalisée montre qu'une multiplication d'échanges aboutit à un coût de fonctionnement plus élevé que dans le cadre d'un choix orienté vers des niveaux 2.

De ce fait, il a été conclu que ***cette première proposition serait très difficile à développer et donc qu'il convenait d'explorer la seconde proposition aboutissant à la création de 2 chaînes d'étalonnage à 3 niveaux comme en France métropolitaine.***

5.3. PROPOSITION DE STRUCTURE RETENUE POUR LES CHAINES D'ETALONNAGE DANS LES DOM

Cette ***proposition de création de 2 chaînes d'étalonnage à 3 niveaux*** comprend 2 volets :

- ü Le volet « Localisation » des 2 niveaux 2 potentiels,
- ü Le volet « Choix de matériels techniques » à mettre en œuvre.

Vu les matériels, l'expérience, les locaux et les équivalents temps-plein disponibles dans les différents réseaux de mesure, il est proposé ***la création des 2 niveaux 2 suivants*** :

- ü ***l'un dans le réseau de mesure Madininair pour la zone des Caraïbes qui raccorderait les stations de mesure de Madininair, d'ORA - Guyane et de Gwadaïr,***
- ü ***l'autre dans le réseau de mesure ORA – La Réunion qui raccorderait ses propres stations de mesure.***

En se basant sur la création de ces 2 niveaux 2, ***des choix en termes de matériels techniques à mettre en œuvre ont été effectués.***

Ces choix sont explicités dans les schémas ci-après pour les 2 chaînes d'étalonnage : celle de la zone des Caraïbes et celle de l'île de la Réunion.

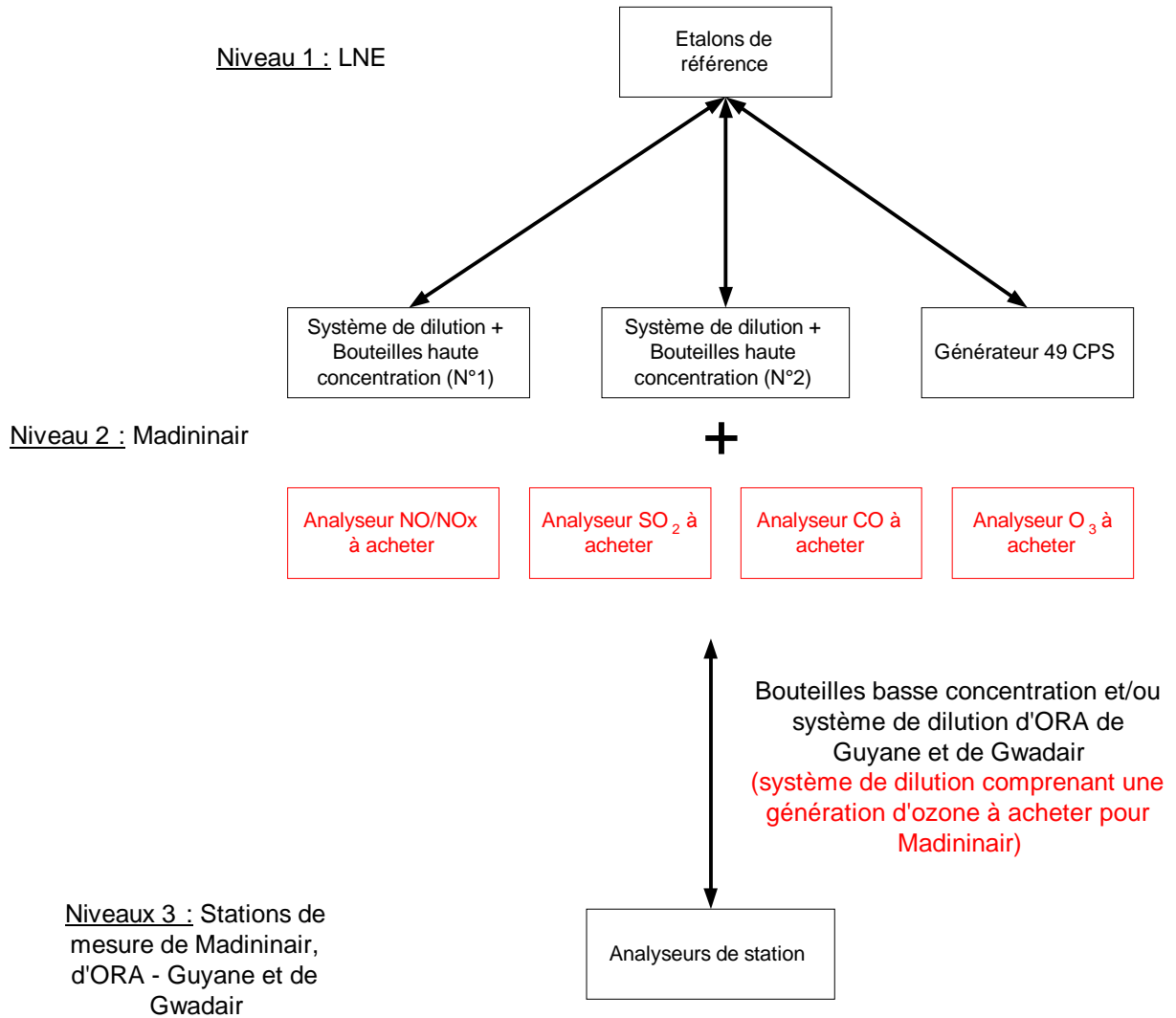


Figure n°2 : Proposition de structure pour la chaîne d'étalonnage à mettre en œuvre dans la zone des Caraïbes

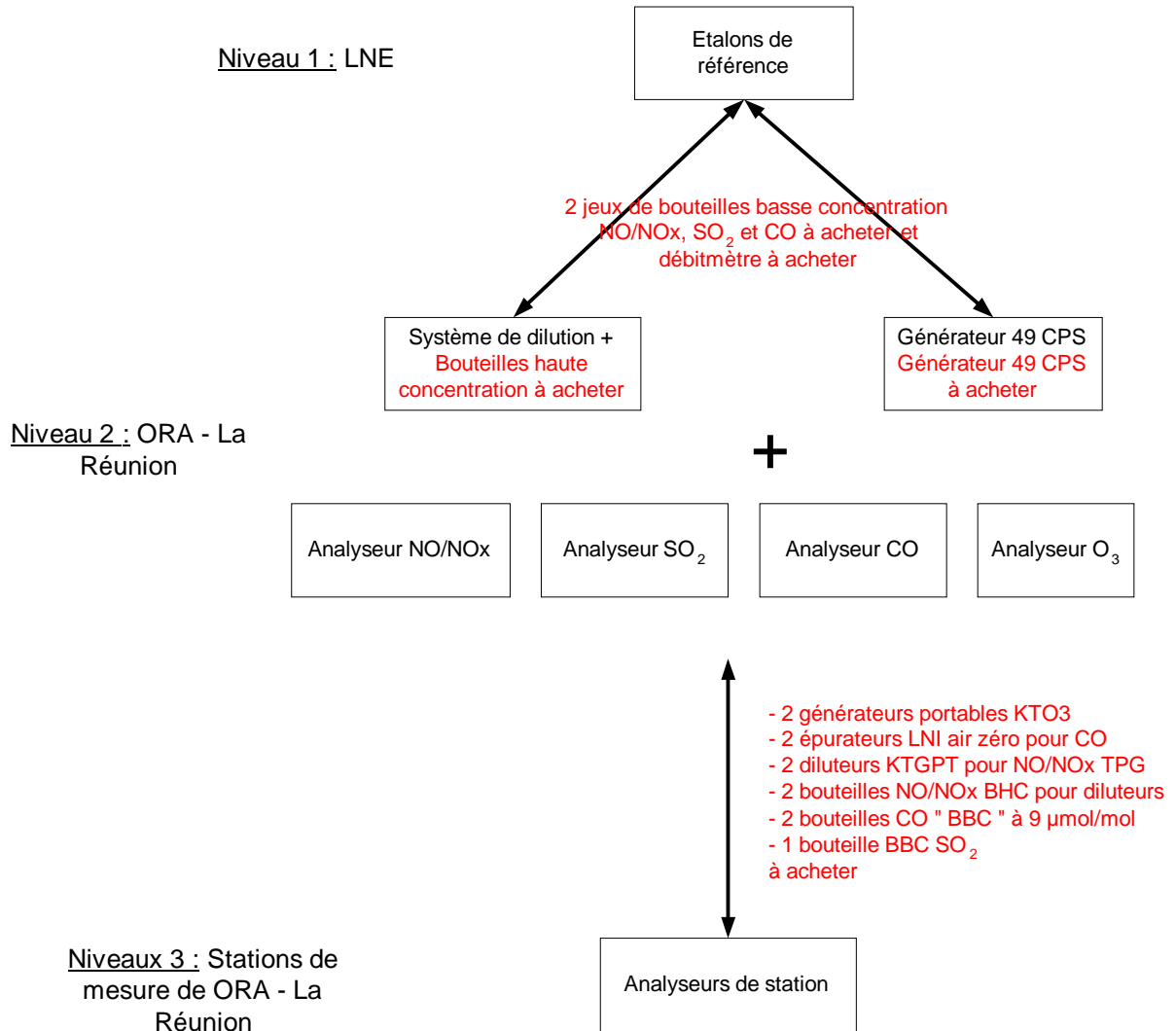


Figure n°3 : Proposition de structure pour la chaîne d'étalonnage à mettre en œuvre à l'île de la Réunion

6. CONCLUSION

La réunion du 2 février 2007 a permis de conclure à la **nécessité de mettre en place des chaînes d'étalonnage dans les DOM**, au vu des résultats obtenus lors des exercices d'intercomparaison.

De plus, d'un commun accord, il est proposé **la création de 2 chaînes d'étalonnage dans les DOM** :

- ü **Une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux dans la zone des Caraïbes avec comme niveau 2, le réseau de mesure Madinainair qui raccorderait ensuite les niveaux 3 que sont les stations de mesure de Madinainair, d'ORA - Guyane et de Gwadaïr,**
- ü **Une chaîne d'étalonnage à 3 niveaux à l'île de la Réunion avec comme niveau 2, le réseau de mesure ORA – La Réunion qui raccorderait ses propres stations de mesure.**

Stéphane Gandar a été ensuite mandaté pour informer les réseaux de mesure Gwadair et ORA – Guyane des conclusions de la réunion.

Les premiers contacts pris avec les directrices des réseaux de mesure Gwadair et ORA – Guyane semblent indiquer un accueil très favorable aux propositions faites lors de cette réunion.

De même, Emmanuel Duriez a fait part des propositions à ORA – La Réunion à son retour : ces propositions ont été accueillies très favorablement, d'autant qu'Emmanuel Duriez vient d'être embauché en partie pour mettre en place le laboratoire d'étalonnage, en tenant compte des matériels déjà achetés par le réseau.

Toutefois, **la création de ces chaînes d'étalonnage est asujettie à des investissements en termes de matériels** comme indiqué sur les figures 2 et 3.

Le montant de ces investissements est détaillé dans le paragraphe 7 ci-après.

7. ANNEXE - INVESTISSEMENT A PREVOIR

7.1. ZONE DES CARAÏBES

	Nombre	PU (k€)	Prix total (k€)
Analyseurs	4	14	56
Diluteur portable	1	14	14
Bouteilles haute concentration	1	5	5

Soit un total en investissement de 75 k€. (TTC y compris taxes locales)

Note : Il conviendra également de prévoir un budget en termes d'équivalent temps plein pour l'accréditation du niveau 2.


7.2. ILE DE LA REUNION

	Nombre	PU (k€)	Prix total (k€)
Débitmètre BIOS	1	10	10
Bouteilles basse concentration	9	5	45
Générateur 49CPS pour étalon 1 vers 2	1	15	15
Diluteur portable ANSYCO KTGPT (NO-NOx et TPG pour 2 vers 3)	2	12	24
Bouteilles haute concentration	5	5	25
Epurateur LNI pour zéro 2 vers 3 pour CO	2	1	2
Générateur O ₃ portable pour 2 vers 3	2	12	24

Soit un total en investissement de 145 k€.

Note : Il conviendra également de prévoir un budget en termes d'équivalent temps plein pour l'accréditation du niveau 2.

7.3. ANNEXE 3 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION DU 29 MARS 2007

 LNE Le progrès, une passion à partager	COMPTE RENDU DE REUNION
Lieu	Paris
Date	29/03/2007
Objet	A637136A - DTI 1 - Logiciel d'étalonnage de mélanges de gaz
Type	Revue de conception
Animateurs	F. Proust / C. Brivet
Participants	T. Macé ; C. Sutour ; J. Couette ; JC Thomas
Principales conclusions : <ul style="list-style-type: none">• Le premier document datant du 18/10/2006 intitulé « Dossier de spécifications logiciel » est considéré comme le cahier des charges fonctionnelles.• Une spécification technique a été discutée et doit être réalisée pour Mi-avril par l'équipe informatique de Paris• La date butée pour un programme recetté est fixée au 15 octobre 2007• L'utilisation de la sous-traitance est une possibilité acceptée : budget pris en charge par la division CMSI 370	
Prochaine(s) réunion(s)	Mi-avril
Destinataires	Participants ; O. Marroux ; G. Hervouet

7.4. ANNEXE 4 : CAHIER DES CHARGES

SPECIFICATIONS TECHNIQUES DU BESOIN

<i>Objet</i>	Logiciel d'étalonnage de mélange de gaz
<i>Maîtrise d'ouvrage</i>	CMSI - 371
<i>Date de la demande</i>	16/04/2007
<i>Documents de références</i>	

Sommaire

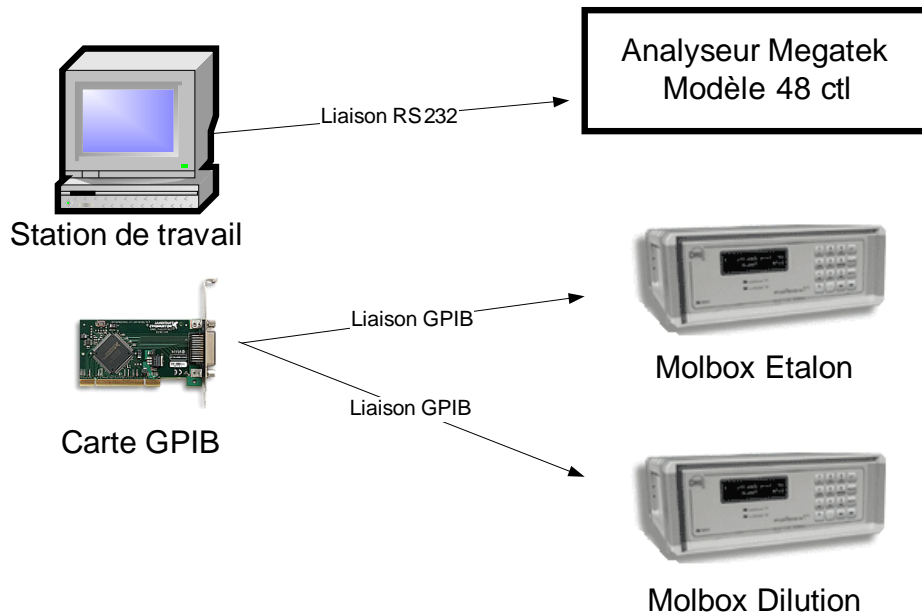
1. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION RETENUE.....	51
1.1. Architecture	51
1.1.1. Matériel	51
1.1.2. Logiciel.....	51
1.2. fonctionnement général.....	52
1.2.1. Menu Etalonnage	52
1.2.2. Menu Paramètres.....	58
1.3. la cible : les utilisateurs et les besoins couverts.....	58
1.4. contraintes imposées.....	58
1.4.1. Mode de fonctionnement	58
1.4.2. Jalons.....	58
1.4.3. Echéances de paiement	58
1.4.4. Documentation et livraison	59

1. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION RETENUE

1.1. ARCHITECTURE

1.1.1. Matériel

Le banc est constitué tel que le schéma ci-dessous le décrit :



1.1.2. Logiciel

Le logiciel est développé en Visual Basic 2005 .NET sous Windows XP SP2.

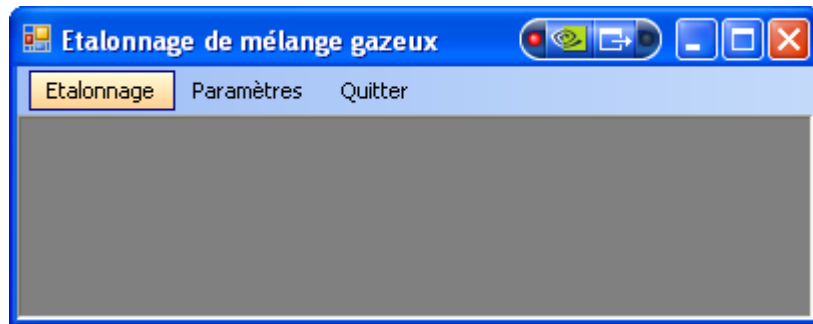
Procédure :

1. EditRapp (Edition de rapport automatique) crée un fichier au format Excel (fiche de travail voir Annexe 1) contenant les données nécessaires à l'étalonnage.
2. Le logiciel d'étalonnage extrait les informations de ce fichier.
3. A la fin de l'étalonnage, le logiciel incorpore les résultats obtenus lors de l'étalonnage.
4. EditRapp récupère ce fichier afin d'éditer le certificat d'étalonnage sous Word.

Le logiciel utilise un fichier d'initialisation pour stocker tous les paramètres dont elle a besoin.

1.2. FONCTIONNEMENT GENERAL

Le logiciel démarre sur une fenêtre permettant d'accéder via des menus à toutes les fonctionnalités :



1.2.1. Menu Etalonnage

Ce menu permet de réaliser un nouvel étalonnage

L'étalonnage se déroule en trois phases successives :

1. Ouverture d'une fiche de travail
2. Etalonnage
3. Ecriture des résultats

1.2.1.1. Ouverture d'une fiche de travail

L'ouverture d'une fiche de travail permet de choisir le fichier Excel sur le disque dur contenant les informations nécessaires à l'étalonnage.

Une fenêtre affiche les informations de la fiche de travail :

Etalonnage :

L'opérateur doit saisir la date et choisir son nom dans la liste.

Client :

L'opérateur voit la référence du dossier.

Mélange gazeux à titrer :

L'opérateur voit les informations du mélange gazeux à étalonner.

Mélange gazeux Etalon :

L'opérateur voit les informations du mélange gazeux étalon.

1.2.1.2.Etalonnage

L'étalonnage est décomposé en trois fenêtres avec chacune, une procédure :

1. L'étalonnage
2. Le Titrage
3. La vérification

Etalonnage



Procédure étalonnage

1. L'opérateur saisi le débit total « d ».
Le logiciel calcule les consignes d1 et d2 des molbox par la formule suivante :

- Où :
- $d1 = d * C_{\text{finale}} / C_{\text{étalon}}$ et $d2 = d - d1$
- C_{finale} est la concentration du mélange à étalonner issue soit du dernier étalonnage soit de la donnée constructeur.
 - $C_{\text{étalon}}$ est la concentration du gaz étalon.
2. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture Gaz dilution »
Le logiciel envoie la consigne d2 au molbox dilution, démarre le chronomètre situé sous le bouton et initialise le fichier d'enregistrement des valeurs de l'analyseur.

Mode manuel :

3. L'opérateur clique sur le bouton « Réglage zéro analyseur » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant ou voyant stabilité allumé)
Le logiciel envoie la commande de réglage de zéro à l'analyseur et lit la valeur du zéro après réglage.
4. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture Gaz étalon »
Le logiciel envoie la consigne d1 au molbox étalon et démarre le chronomètre situé sous le bouton.
5. L'opérateur clique sur le bouton « Tare Molbox » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant ou voyant stabilité allumé)
Le logiciel envoie la commande aux molbox.
6. L'opérateur clique sur le bouton « Réglage analyseur »
Le logiciel fait l'acquisition de d1 et d2 réel, les stockent, puis calcule $C_{\text{réglage}} = C_{\text{étalon}} * d1 / (d1 + d2)$ puis envoie la commande de réglage à l'analyseur et récupère les coefficients de réglage et de zéro.
7. L'opérateur clique sur le bouton « Fermeture Gaz étalon »
Le logiciel envoie la consigne 0 au molbox étalon.
8. L'opérateur vérifie que l'analyseur affiche 0 et clique sur le bouton « Fermeture Gaz dilution »
Le logiciel envoie la consigne 0 au molbox dilution.

Mode automatique :

6. Dès que l'analyseur est stable après un temps écoulé suffisant (à définir), Le logiciel envoie la commande de réglage de zéro à l'analyseur et lit la valeur du zéro après réglage.
7. Le logiciel envoie la consigne d1 au molbox étalon et démarre le chronomètre situé sous le bouton.
8. Dès que l'analyseur est stable après un temps écoulé suffisant (à définir), le logiciel envoie la commande de tare aux molbox.
9. Le logiciel fait l'acquisition de d1 et d2 réel, les stockent, puis calcule $C_{\text{réglage}} = C_{\text{étalon}} * d1 / (d1 + d2)$ puis envoie la commande de réglage à l'analyseur et récupère les coefficients de réglage et de zéro.
10. Le logiciel envoie la consigne 0 au molbox étalon.

11. Après stabilité de la valeur de l'analyseur, le logiciel compare la valeur du 0 à celle du début. Si la valeur est correcte (selon un critère défini), il envoie la consigne 0 au molbox dilution.

Titration

Procédure Titration

1. L'opérateur saisit la pression initiale de la bouteille cliente.
2. L'opérateur ouvre manuellement la vanne et clique sur le bouton « Ouverture vanne manuelle »
Le logiciel démarre le chronomètre situé sous le bouton.
3. L'opérateur clique sur le bouton « Prise de mesure » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant et voyant stabilité allumé)
Le logiciel enregistre la valeur de l'analyseur et incrémente le nombre de mesures situé sous le bouton.
4. L'opérateur ferme manuellement la vanne et clique sur le bouton « Fermeture vanne manuelle »

Mode manuel :

5. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture Gaz dilution »
Le logiciel envoie la consigne d2 au molbox dilution et démarre le chronomètre situé sous le bouton.

6. L'opérateur vérifie que l'analyseur affiche 0 dès que le temps écoulé est suffisant ou que le voyant stabilité est allumé et clique sur le bouton « Fermeture Gaz dilution »
Le logiciel envoie la consigne 0 au molbox dilution.

Mode automatique :

5. Le logiciel envoie la consigne d2 au molbox dilution et démarre le chronomètre situé sous le bouton.
6. Après stabilité de la valeur de l'analyseur, le logiciel compare la valeur du 0 à celle du début. Si la valeur est correcte (selon un critère défini), il envoie la consigne 0 au molbox dilution.
7. L'opérateur recommence à partir du point 2 jusqu'à ce qu'il obtienne le nombre de mesure voulu.
8. L'opérateur saisit la pression finale de la bouteille cliente.

Vérification

Procédure Vérification

Le logiciel calcule :

ü C_{finale} en faisant la moyenne des mesures.

ü d1_{bis} et d2_{bis} des molbox par la formule suivante

$$d1_{bis} = d * C_{finale} / C_{étalon}$$

$$d2_{bis} = d - d1_{bis}$$

Mode manuel :

1. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture Gaz dilution »
Le logiciel envoie la consigne d2_{bis} au molbox dilution et démarre le chronomètre situé sous le bouton.
2. L'opérateur clique sur le bouton « Ouverture Gaz étalon » dès qu'il le décide.
Le logiciel envoie la consigne d1_{bis} au molbox étalon et démarre le chronomètre situé sous le bouton.
3. L'opérateur clique sur le bouton « Tare Molbox » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant ou voyant stabilité allumé), le logiciel envoie la commande de tare aux molbox.
4. L'opérateur clique sur le bouton « Mesure de d1, d2, C » dès qu'il le décide (temps écoulé suffisant et voyant stabilité allumé)
Le logiciel stocke les valeurs des débits et de l'analyseur.
5. L'opérateur clique sur le bouton « Fermeture Gaz étalon »
Le logiciel envoie la consigne 0 au molbox étalon.
6. L'opérateur vérifie que l'analyseur affiche 0 et clique sur le bouton « Fermeture Gaz dilution »
Le logiciel envoie la consigne 0 au molbox dilution et finalise le fichier d'enregistrement des valeurs de l'analyseur.

Mode automatique :

1. Le logiciel envoie la consigne d2_{bis} au molbox dilution et démarre le chronomètre situé sous le bouton.
2. Après 30 s, le logiciel envoie la consigne d1_{bis} au molbox étalon et démarre le chronomètre situé sous le bouton.
3. Dès que l'analyseur est stable après un temps écoulé suffisant (à définir), le logiciel envoie la commande de tare aux molbox.
4. Le logiciel stocke les valeurs des débits et de l'analyseur.
5. Le logiciel envoie la consigne 0 au molbox étalon.

6. Après stabilité de la valeur de l'analyseur, le logiciel compare la valeur du 0 à celle du début. Si la valeur est correcte (selon un critère défini), il envoie la consigne 0 au molbox dilution. Il finalise le fichier d'enregistrement des valeurs de l'analyseur.

1.2.1.3. Ecriture des résultats

A la fin de l'étalonnage, les résultats sont écrits dans la fiche de travail.

1.2.2. Menu Paramètres

Ce menu permet de saisir les paramètres de l'application qui seront sauvegardés dans le fichier d'initialisation.

1.3. LA CIBLE : LES UTILISATEURS ET LES BESOINS COUVERTS

Le logiciel est utilisé par le personnel de l'unité technique « Unité gaz air » ayant pour responsable Mme Mace Tatiana.

1.4. CONTRAINTES IMPOSEES

1.4.1. Mode de fonctionnement

Le projet devra être en Assistance Technique sur le site de Trappes avec des déplacements à prévoir sur le site de Paris.

1.4.2. Jalons

Le projet doit être découpé selon les jalons suivants :

- ü Maquette fonctionnelle
- ü Réalisation
- ü Intégration / Livraison
- ü Validation / Recette

Note : la réalisation ne doit commencer qu'après validation de la maquette.

1.4.3. Echéances de paiement

L'échéancier de paiement doit être le suivant :

- ü 20 % à la commande
- ü 50 % à la livraison sur site
- ü 30 % à la recette

1.4.4. Documentation et livraison

Le partenaire s'engage à fournir au cours du projet la documentation suivante :

- ü Manuel d'exploitation
- ü Cahier de recette
- ü Manuel d'utilisation

Le partenaire s'engage à livrer en fin de projet :

- ü Le logiciel sur CD Rom avec setup
- ü Les sources du logiciel

Commanditaire

Chargé de Projet

SUTOUR.Ch

Francois PROUST

CMSI - 371

760

Annexe 1 - Fiche de travail

371 A 0519-7-01 rev D - Conc CO_48C.xls

impli

Etalonnage d'un mélange gazeux de CO/AIR

Client	comparaison niv 3
Date	18/09/2006
Opérateur	J.Couette
Analyseur	ANA 0049(48C)
Molbox	MOL 0010
Molbloc	DEB 0023 DEB 0024
Pression initiale (bars)	83
Pression finale (bars)	80

Mélange gazeux à titrer	
Composé	CO
Matrice	AIR
Concentration	8.45 ppm
Incertitude	0.17 ppm
Fabricant	Air Liquide
N°	1248
Type Bouteille	B20

Mélange gazeux gravimétrique de référence CO/N2		Mélange gazeux étalon généré par dilution dynamique			
Composé	CO		Débit CO/N2 ml/min	Débit AIR ml/min	Concentration ppm
Matrice	N2		40.75	2000.61	8.94
Concentration (ppm)	447.78		0.1019	5.0015	0.0313
Incertitude (k=2) (ppm)	0.48	u			
N°Split	CO/ N2 0019				

Réglage (ppm)	8.94
Coef de réglage	1.096

Mesures (ppm)	
1	8.44
2	8.45
3	8.44

Moyenne	8.443
Ecartype	0.00591

Valeur de réglage conforme

VERIFICATION DE L'ETALONNAGE

Mélange gazeux étalon généré par dilution				Lecture (ppm)
	CO/N2 ml/min	AIR ml/min	Concentration ppm	
	38.57	2006.39	8.4456	8.45
u	0.0964	5.0160	0.0296	

Résultat de l'étalonnage du mélange gazeux CO/AIR N°1248


Vérification conforme

Concentration	8.443	ppm
Incertitude (k=2)	0.062	ppm

Commentaires :



7.5. ANNEXE 5 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION DU 14 JUIN 2007

	COMPTE RENDU DE REUNION
Lieu	TRAPPES
Date	14/06/07
Objet	Présentation de la maquette fonctionnelle – banc mélange de gaz
Animateurs	F. Proust
Participants	C. Brivet C. Sutour J. Couette L. Van Poucke

Lors de la présentation de la maquette, les points suivants ont été soulevés.

Paramètres

Chemin d'accès par défaut

Affichage des concentration en ppm ou ppb

Les critères de stabilité de la mesure peuvent se résumer à des valeurs se situant dans un intervalle de concentration pendant un intervalle de temps. L'intervalle de temps peut être fixé à 10 min mais l'intervalle de concentration sera défini ultérieurement.

Fréquence d'acquisition des concentrations (1 sec par défaut)

Type d'analyseur utilisé

Configuration de mesure/régulation de débit

MATERIEL

Il est à prévoir un fonctionnement avec différents types d'analyseurs et différents types de configurations.

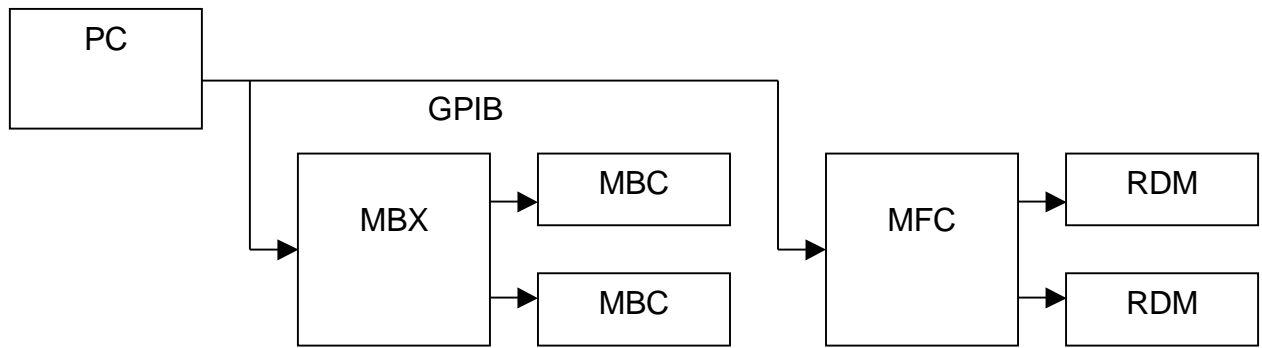
MBX : Molbox

MBC : Molbloc

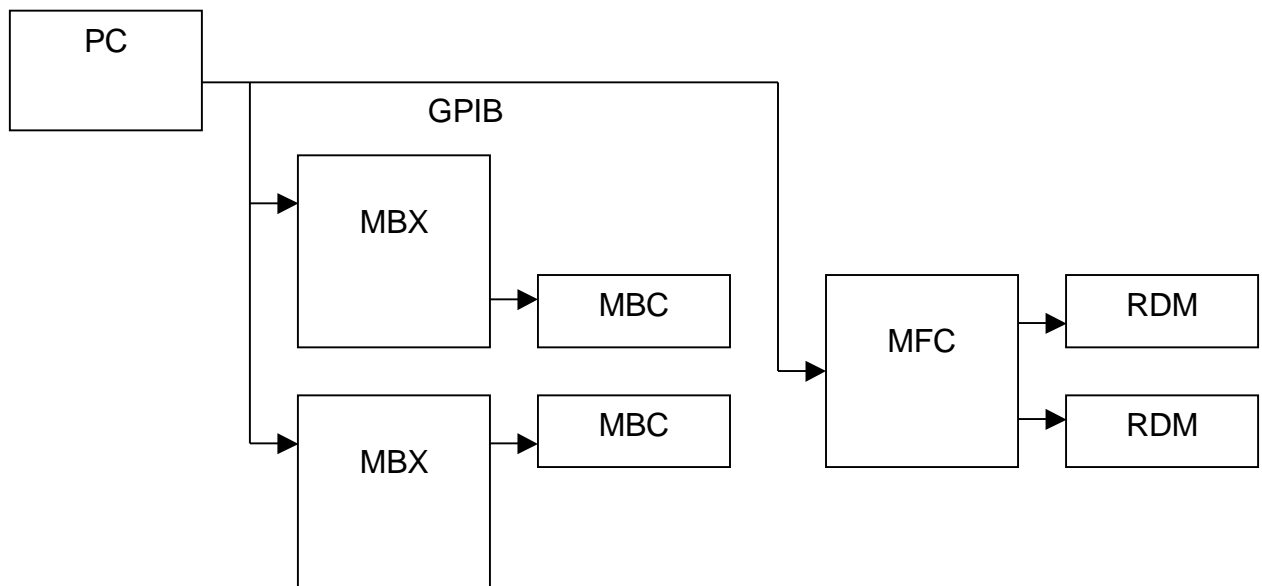
MFC : Mass Flow Control

RDM : Régulateur de Débit Massique

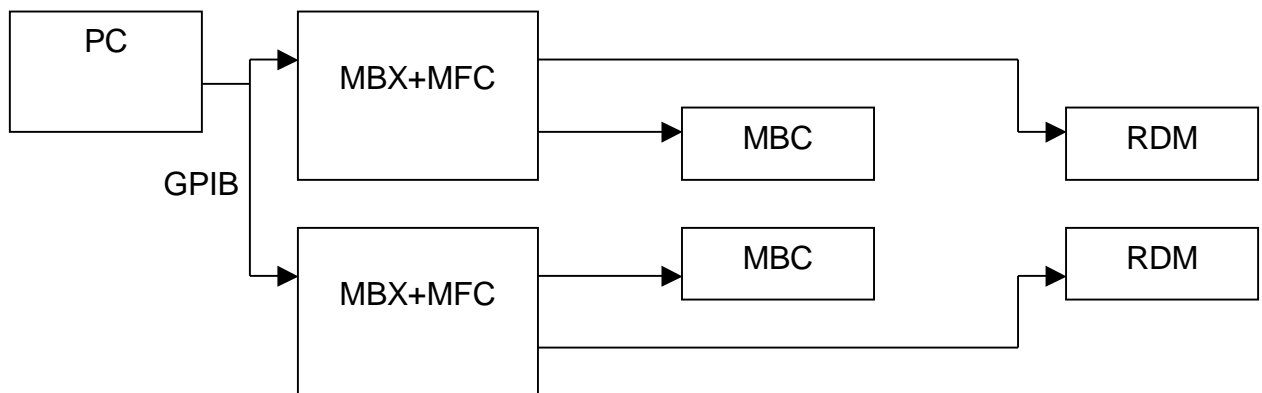
Config 1 (configuration actuelle)



Config 2 (double affichages des débits)



Config 3 (contrôle des débits par les MBX+MFC)



Fonctionnement

Le logiciel permettra une utilisation sans fiche de travail initiale. C'est à dire en cliquant sur **nouveau** l'utilisateur sera invité à spécifier un nom de fichier et les informations nécessaires au lancement de l'étalonnage, notamment les caractéristiques des gaz accessibles via la base de données.

Les actions de réglage de l'analyseur et de tare des Molbox pourront être exécutées plusieurs fois de suite.

Au moins 3 mesures de concentrations seront nécessaires pour l'enregistrement de la fiche de travail. Un message d'avertissement s'affichera si cette condition n'est pas respectée. Mais il sera possible de ne pas effectuer les 3 mesures (notamment pour effectuer une mesure rapide, préalable à l'étalonnage).

La concentration prise en compte pour le calcul des débits lors de la procédure d'étalonnage est égale à la concentration attendue plus la majoration.

Interface utilisateur

Une indication sur le passage de gaz sera ajoutée.

La saisie du débit devra être limitée à 600 mL/min.

Les indicateurs de temps d'ouvertures de vannes seront réinitialisés à chaque ouverture.

La concentration moyenne des mesures effectuées sera visible pendant la phase de titrage et de vérification.

Le bouton **annuler** sera remplacé par un menu **fermer**.

Le bouton **réinitialiser** permettra de revenir au début de l'étalonnage.

Un message de confirmation sera ajouté pour la réinitialisation et la fermeture.

La mesure de concentration de l'analyseur sera affichée sans arrondi.

Les concentrations calculées seront affichées à 3 décimales en ppm et 1 en ppb.


Graphique

La courbe graphique sera unique, sera lancée au début de l'étalonnage et arrêtée à la fin de la vérification.

Le graphique aura une abscisse temporelle absolue en hh :mm :ss.

Les courbes pourront être imprimées.

7.6. ANNEXE 6 : COMPTE-RENDU DE LA REUNION DU 29 JUIN 2007

	COMPTE RENDU DE REUNION
Lieu	Paris
Date	29/06/07
Objet	Présentation de la maquette fonctionnelle – banc mélange de gaz
Animateurs	L. Van Poucke
Participants	J. Couette J. Bézier

Paramètres

Les paramètres suivants seront ajoutés :

L'intervalle de temps pour le calcul de la moyenne des débits instantanés (10 s par défaut) et des concentrations instantanées (180 s par défaut)

Le logiciel enregistrera un historique de **certains paramètres de l'analyseur (coefficients de réglage...)**. Ces valeurs seront explicitées ultérieurement.

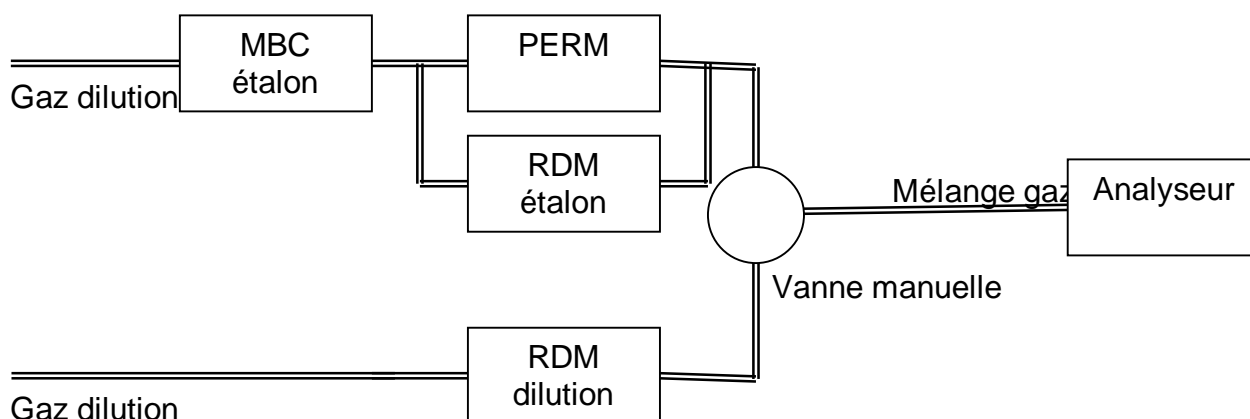
TUBES A PERMEATION

Il est à prévoir un fonctionnement avec les tubes à perméation. Un tube à perméation est rempli de composé pur liquide dont la phase gazeuse s'échappe à un débit massique constant. Placé dans une enceinte thermique, il est balayé en permanence par un gaz de dilution. **On peut considérer** qu'il remplace la bouteille étalon.

PERM : Tube à perméation + enceinte thermique

MBC : Molbloc

RDM : Régulateur de Débit Massique



L'utilisation de tubes à perméation implique les modifications suivantes :

Concernant l'étalonnage, l'utilisateur indique le débit de dilution souhaité pour le réglage de zéro. L'ouverture du gaz de dilution et le réglage de zéro de l'analyseur reste inchangé. En revanche, pour le réglage du gain, la chaîne de dilution n'est plus utilisée et le RDM étalon ajoute un débit de dilution au débit du tube pour obtenir la concentration attendue. Après la tare du MBC étalon, on obtient le débit de mélange étalon qui permet de calculer la concentration obtenue. Cette concentration est utilisée pour le réglage du gain. Enfin, la chaîne de dilution est utilisée seule pour vérifier que l'analyseur retrouve une valeur nulle. Le passage de la chaîne de dilution à la chaîne étalon se fait grâce à une vanne manuelle de sorte qu'elles ne peuvent être utilisées simultanément.

La procédure de titrage reste inchangée car les mélanges à étalonnés sont **gérés manuellement**. La procédure de vérification est similaire à la procédure d'étalonnage.

Cas particulier du NO₂ : Dans le cas de la procédure utilisée, il n'est pas effectué de réglage de gain et de zéro pour le NO₂. l'étalonnage est réalisé par une comparaison de la lecture de l'analyseur pour la bouteille cliente et de la lecture pour une concentration étalon générée par dilution d'un tube à perméation.

Autres configurations

La bouteille client basse concentration est parfois remplacée par un système de dilution (bouteille haute concentration associée à un diluteur). On peut considérer dans un premier temps que le système de dilution est assimilé à une bouteille basse concentration et est géré manuellement

L'étalonnage de mélanges multi-composés **BTEX** à l'aide d'un chromatographe utilise plusieurs mélanges étalons simultanément.

Cette configuration sera étudiée ultérieurement.

Stabilité

L'analyse de la stabilité ne concerne que **les lectures des concentrations** de chaque composé. Elle est vérifiée, avec des critères différents, avant chaque réglage de l'analyseur, avant chaque retour à une concentration nulle et avant chaque mesure de concentration. Si l'utilisateur poursuit la procédure lors d'une concentration instable, un avertissement s'affiche mais la procédure n'est pas bloquée. Les critères de stabilité seront explicités ultérieurement.

Fiche de travail

Il sera possible de ne prendre en compte qu'une partie des mesures de concentrations pour le calcul de la concentration finale. Cependant la fiche de travail fera apparaître le tableau des valeurs prises en compte et le tableau des valeurs écartées.

Si moins de 3 mesures de concentrations sont effectuées, un avertissement s'affichera mais l'enregistrement sera possible.

Graphique

Les courbes pourront être imprimées uniquement à la fin de la vérification. **Après réflexion, est-il possible de rajouter des zooms sur le graphique en cours de manipulation ?**

7.7. ANNEXE 7 : TABLEAUX DE RESULTATS DE CONTROLE DE LINEARITE DE MICROBALANCES A VARIATION DE FREQUENCE TEOM MARQUE RUPPRECHT & PATASCHNIK TYPE 1400 AB

Résultats d'ESPOL

TEOM n°	1	2	3
Réf ₀ (µg)	0,00		
Réf ₁ (µg)	94090		
Réf ₂ (µg)	98300		
Réf ₃ (µg)	102680		
Moyenne M _o (µg)	-0,02	0,00	-0,02
M ₁ (µg)	93860	94114	94892
M ₂ (µg)	97982	100100	99596
M ₃ (µg)	103183	103620	103951
Critères statistiques EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]			
R ² = 0,98	1		
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-27,9		
0,98 = pente = 1,02	1,0073		

Résultats d'Atmo Poitou-Charentes

TEOM n°	1	2	3
Réf ₀ (µg)	0,00		
Réf ₁ (µg)	94560		
Réf ₂ (µg)	98530		
Réf ₃ (µg)	101240		
Moyenne M _o (µg)	0,01	-0,02	0,00
M ₁ (µg)	94863	93168	94883
M ₂ (µg)	99416	99283	98754
M ₃ (µg)	101022	102875	101850
Critères statistiques EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]			
R ² = 0,98	0,9999		
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-32,5		
0,98 = pente = 1,02	1,004		

Résultats de l'ORA Guyane

TEOM n°	1	2
Réf ₀ (µg)	0,00	
Réf ₁ (µg)	94090	
Réf ₂ (µg)	98130	
Réf ₃ (µg)	103040	
Moyenne M _o (µg)	-0,40	-0,01
M ₁ (µg)	93257	93555
M ₂ (µg)	98827	98831
M ₃ (µg)	103052	102973
Critères statistiques EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]		
R ² = 0,98	0,9999	
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-26,8	
0,98 = pente = 1,02	1,0003	

Résultats de GWAD'AIR

TEOM n°	1	2	3
Réf ₀ (µg)	0,00		
Réf ₁ (µg)			
Réf ₂ (µg)			
Réf ₃ (µg)			
Moyenne M _o (µg)	-0,20	-97,1	-3,31
M ₁ (µg)	93625	93633	92055
M ₂ (µg)	97610	97804	95730
M ₃ (µg)	102970	102780	100304
Critères statistiques EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]			
R ² = 0,98	1		
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-36,3		
0,98 = pente = 1,02	0,9899		

Résultats d'ARPAM

TEOM n°	1	2
Réf ₀ (µg)	0,00	
Réf ₁ (µg)	94089	
Réf ₂ (µg)	98143	
Réf ₃ (µg)	103046	
Moyenne M _o (µg)	-0,01	-0,02
M ₁ (µg)	94322	93526
M ₂ (µg)	98770	96807
M ₃ (µg)	103606	102207
Critères statistiques EMD: Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]		
R ² = 0,98	1	
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-2,64	
0,98 = pente = 1,02	0,9978	

Résultats de MADININAIR

TEOM n°	1	2	3	4	5	6
Réf ₀ (µg)	0,00					
Réf ₁ (µg)	94090					
Réf ₂ (µg)	98130					
Réf ₃ (µg)	103040					
Moyenne M _o (µg)	-0,29	-0,16	-0,06	-0,08	-0,06	-0,04
M ₁ (µg)	94349	93361	94826	93558	93713	95298
M ₂ (µg)	98320	97960	98626	97563	97550	99550
M ₃ (µg)	103295	102414	103580	102435	102761	104619
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]						
R ² = 0,98	1					
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-1,82					
0,95 = pente = 1,05	1,0013					

Résultats d' Air Normand Le Havre

TEOM n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Réf ₀ (µg)	0,00											
Réf ₁ (µg)	94600											
Réf ₂ (µg)	98560											
Réf ₃ (µg)	101290											
Moyenne M _o (µg)	-0,08	-0,07	-0,37	0,61	-0,08	-0,25	-0,05	0,52	0,11	0,52	0,31	0,02
M ₁ (µg)	92675	92924	93119	96114	94305	94390	93222	96670	92990	94098	92326	92654
M ₂ (µg)	97182	97247	96871	100427	99450	98508	98008	100637	96991	97788	96678	96987
M ₃ (µg)	99966	99925	99738	103844	101164	101181	99901	102999	100044	100771	99845	101564
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]												
R ² = 0,98	1											
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-16,3											
0,95 = pente = 1,05	0,9945											

Résultats d' Air Normand Rouen

TEOM n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Réf ₀ (µg)	0,00									
Réf ₁ (µg)	94600									
Réf ₂ (µg)	98560									
Réf ₃ (µg)	101290									
Moyenne M _o (µg)	-0,02	-0,02	-0,05	-0,02	0,00	-0,03	-0,22	-0,03	-0,02	-0,02
M ₁ (µg)	93472	91990	92265	92319	93716	93608	92266	92662	93261	94257
M ₂ (µg)	98044	96184	96914	96390	98468	98437	96734	97237	97611	98814
M ₃ (µg)	100064	98401	99036	98929	100819	100345	99101	99421	100698	101006
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]										
R ² = 0,98	1									
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-9,1									
0,95 = pente = 1,05	0,9858									

Résultats d' Atmo Auvergne

TEOM n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Réf ₀ (µg)	0,00									
Réf ₁ (µg)	96020									
Réf ₂ (µg)	98630									
Réf ₃ (µg)	102230									
Moyenne M _o (µg)	0,32	0,07	0,19	-0,01	1,28	0,13	0,55	-0,01	0,01	-0,08
M ₁ (µg)	94924	94830	95232	95573	93917	94296	94147	93833	94354	97862
M ₂ (µg)	97285	97904	98325	98047	97092	97117	96772	96601	97378	95049
M ₃ (µg)	103709	101372	101759	101619	100705	100892	100607	101143	100744	101243
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]										
R ² = 0,98	1									
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-12,3									
0,95 = pente = 1,05	0,9886									

Résultats d' Atmosf'Air BCN							Résultats de Lig'Air				
TEOM n°	1	2	3	4	5	6	TEOM n°	1	2	3	4
Réf ₀ (µg)	0,00						Réf ₀ (µg)	0,00			
Réf ₁ (µg)	79130						Réf ₁ (µg)	96050			
Réf ₂ (µg)	88760						Réf ₂ (µg)	98670			
Réf ₃ (µg)	105460						Réf ₃ (µg)	102260			
Moyenne M _o (µg)	0,06	0,06	0,06	0,00	0,09	0,01	Moyenne M _o (µg)	0,00	-0,01	-0,06	0,19
M ₁ (µg)	77255	77153	78705	80527	78482	79377	M ₁ (µg)	93567	95308	95793	95602
M ₂ (µg)	88273	88219	89970	92075	90293	91077	M ₂ (µg)	96863	97960	99026	98113
M ₃ (µg)	105583	105980	107884	110300	108265	108720	M ₃ (µg)	100304	101627	102300	102549
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]							Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]				
R ² = 0,98	0,9995						R ² = 0,98	1			
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-344						-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-14,2			
0,95 = pente = 1,05	1,016						0,95 = pente = 1,05	0,9927			

Résultats d'Airmaraix				
TEOM n°	1	2	3	4
Réf ₀ (µg)	0,00			
Réf ₁ (µg)	79143			
Réf ₂ (µg)	88763			
Réf ₃ (µg)	105459			
Moyenne M _o (µg)	-0,01	-0,04	0,00	-0,77
M ₁ (µg)	77499	76000	75734	79622
M ₂ (µg)	88322	87057	87074	91423
M ₃ (µg)	105575	104440	103732	109118
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]				
R ² = 0,98	0,9996			
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-312			
0,95 = pente = 1,05	0,9974			

Résultats de l'ASPA

TEOM n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Réf ₀ (µg)	0,0														
Réf ₁ (µg)	96040														
Réf ₂ (µg)	98650														
Réf ₃ (µg)	102220														
Moyenne M _o (µg)	-0,08	0,10	-0,23	-0,72	-1,08	-0,19	-0,03	-0,02	-0,08	-0,02	-1,06	0,36	-0,03	-0,04	-0,02
M ₁ (µg)	94021	93365	94491	93408	94098	94528	93562	96858	94021	93982	93211	93895	93435	96731	97057
M ₂ (µg)	96906	96789	97174	96339	96768	97613	96391	100298	96906	97211	96303	96940	96426	99969	100334
M ₃ (µg)	100495	100410	103385	100298	100474	101185	100774	102960	100495	100758	99648	100609	99940	103761	103710
Critères statistiques EMD : Y (masse mesurée M) = f [X(masse annoncée Réf)]															
R ² = 0,98	1														
-500 = Ordonnée à l'origine = 50	-22,1														
0,95 = pente = 1,05	0,9878														