



Contrôle qualité de la chaîne nationale d'étalonnage

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

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

**Jérôme Couette, Fabien Mary, Laurent Saragoza, Christophe Sutour,
Thomas Venault, Tatiana Macé (LCSQA-LNE)**

Octobre 2015



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

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

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
1. OBJECTIF GENERAL	9
2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO.....	9
2.1 But	9
2.2 Mode opératoire	9
2.3 Critères de traitement des données	10
2.4 Planification des essais.....	10
2.5 Résultats de l'ensemble des campagnes.....	10
2.5.1 Comparaison SO ₂	10
2.5.2 Comparaison NO/NO _x	14
2.5.3 Comparaison CO	22
2.5.4 Comparaison NO ₂	27
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃	34
3.1 But	34
3.2 Matériel utilisé	34
3.3 Mode opératoire	34
3.4 Liste des participants.....	35
3.5 Résultats bruts obtenus	35
3.6 Exploitation des résultats obtenus	39
3.7 Conclusion	41

RESUME

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires entre le LCSQA-LNE et les AASQA pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en NO/NO_x, NO₂, CO et SO₂ :

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue (NO/NO_x de l'ordre de 200 nmol/mol, CO de l'ordre de 9 µmol/mol, NO₂ de l'ordre de 200 nmol/mol et SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol) dans les niveaux 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

Ces mélanges gazeux ont été titrés par le LCSQA-LNE puis envoyés à des niveaux 3.

Ces niveaux 3 ont ensuite déterminé la concentration de ces mélanges gazeux avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2-3, puis les ont renvoyés au LCSQA-LNE qui les a titrés de nouveau.

En 2015, 3 comparaisons interlaboratoires ont été réalisées :

- Avec les réseaux de mesure AIR LR, ATMO NPDC, ATMO PC, AIRPARIF et AIR PL de mars à mai 2015,
- Avec les réseaux de mesure Observatoire Réunionnais de l'Air, ATMO Picardie, Qualit'air Corse et ORA de Guyane d'avril à août 2015,
- Avec les réseaux de mesure AIR Lorraine, Madinair, AIRBREIZH et LIG'Air de septembre à décembre 2015.

En règle générale, les AASQA communiquent au LCSQA-LNE les concentrations mesurées soit sans les incertitudes élargies associées, soit avec des incertitudes de mesure inexploitable (inférieures à celles du LCSQA-LNE, valeurs très élevées...). Dans ces conditions, il n'est pas possible de traiter les résultats par des méthodes statistiques.

Par conséquent, dans le présent document, le traitement des données est effectué en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus depuis 2002 lors des campagnes précédentes qui ont conduit à définir des intervalles maximums dans lesquels doivent se trouver les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LCSQA-LNE et celles déterminées par les niveaux 3 après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Globalement, en 2013, lorsque les concentrations aberrantes sont éliminées, les écarts relatifs entre le LCSQA-LNE et les niveaux 3 restent dans ces intervalles qui sont les suivants :

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

Les résultats montrent que :

- ✓ Globalement la chaîne nationale d'étalonnage mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de SO_2 , de NO/NO_x , de NO_2 et de CO aux étalons de référence fonctionne correctement ;
- ✓ Le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs au cours du temps.

Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en O_3 :

Comme pour les composés SO_2 , NO/NO_x , CO et NO_2 , le but est de faire circuler, dans les niveaux 3, un générateur d'ozone portable délivrant un mélange gazeux à une concentration voisine de 100 nmol/mol pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

La présente comparaison interlaboratoires a été effectuée avec 12 niveaux 3 en 2015, à savoir : Ora Réunion, ATMO Poitou-Charentes, AIR Languedoc-Roussillon, AIRAQ, AIR Rhône-Alpes, ATMO Franche Comté, AIR Normand, ATMO Picardie, QUALITAIR CORSE, AIR Lorraine, ATMOSF'AIR Bourgogne et ORA Guyane.

Les résultats obtenus en 2015 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O_3 déterminées par les 12 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de $\pm 5\%$.

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

1. OBJECTIF GENERAL

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires entre le niveau national (LCSQA-LNE) et les AASQA pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO

2.1 But

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue dans les niveaux 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x de l'ordre de 200 nmol/mol, de SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol, de NO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol et de CO de l'ordre de 9 µmol/mol ont donc été titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3.

Les niveaux 3 ont ensuite déterminé la concentration de ces mélanges gazeux, puis les ont renvoyés au LNE qui les a titrés de nouveau.

2.2 Mode opératoire

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage aller).
- Au niveau 3 :
 - Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison par le niveau 3 avant réglage de l'analyseur de station :
 - Injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C1),
 - Retour à zéro,
 - Nouvelle injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C'1).
 - Réglage de l'analyseur de station avec un étalon de transfert 2-3 par le niveau 3.
 - Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison par le niveau 3 après réglage de l'analyseur de station :
 - Injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C2),
 - Retour à zéro,

- Nouvelle injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station \Rightarrow Lecture de la concentration (C'2).
- Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage retour).

2.3 Critères de traitement des données

En règle générale, les AASQA communiquent au LNE uniquement les concentrations mesurées sans les incertitudes élargies associées. Dans ces conditions, il n'est pas possible de traiter les résultats par des méthodes statistiques.

Par conséquent, dans le présent document, le traitement des données est effectué en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus lors des campagnes précédentes qui ont conduit à définir des intervalles maximums dans lesquels doivent se trouver les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Les valeurs de ces intervalles sont les suivantes :

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

2.4 Planification des essais

3 campagnes ont été réalisées en 2015 :

- Avec les réseaux de mesure AIR LR, ATMO NPDC, ATMO PC, AIRPARIF et AIR PL de mars à mai 2015,
- Avec les réseaux de mesure Observatoire Réunionnais de l'Air, ATMO Picardie, Qualit'air Corse et ORA de Guyane d'avril à août 2015,
- Avec les réseaux de mesure AIR Lorraine, Madinair, AIRBREIZH et LIG'Air de septembre à décembre 2015.

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

2.5 Résultats de l'ensemble des campagnes

2.5.1 Comparaison SO_2

2.5.1.1 Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 1 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. Avant réglage (*)	Conc. Après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
842759	12/03/15	79,1	1,6	A	31/03/15	78,4±8,8	80,2±4,6	100E (API) – 2008	12/05/15	78,0	1,9
					02/04/15	77,0±9,8	81,3±4,7	T100 (API) – 2013			
16090	11/03/15	82,3	1,8	B	14/04/15	79,55±3,3	84,9±3,2	43i (TEI) – 2012	05/05/15	82,7	1,5
					08/04/15	82,25±3,3	82,95±3,3	43i (TEI) – 2011			
3284	10/03/15	95,5	1,5	C	13/04/15	92,0	97,0	100E (API) – 2009	22/04/15	95,2	1,4
496395	06/03/15	115,8	1,7	D	16/04/15	124±13,1%	120±13,1%	APSA 370 (Horiba) – 2013	13/05/15	120,7	1,6
					20/04/15	124,5±13,1%	122,1±13,1%	APSA 370 (Horiba) – 2012			
235053	05/03/15	93	1,6	E	09/04/15	90	92	SF2000G (SERES) – 2002	06/05/15	92,5	1,4
					13/04/15	94,05	97,4	AF22M (ENV SA) – 2006			
842759	12/05/15	78,0	1,9	F	15/06/15	76,0	79,8	AF22M (ENV SA) – 2013	24/06/15	79,1	1,3
					01/06/15	81,6	83,3	AF22M (ENV SA) – 2010			
16090	05/05/15	82,7	1,5	G	24/06/15	85,4	83,8	43i (TEI) – 2011	30/07/15	83,2	1,3
4465	18/05/15	94,2	1,6	H	05/06/15	96,7	95,5	43i (TEI) – 2011	30/07/15	95,1	1,4
					05/06/15	95,6	94,7	43i (TEI) – 2011			
4499	19/05/15	96,3	2,2	I	05/06/15	98,2	97,6	43i (TEI) – 2008	26/06/15	97,6	1,5
					10/06/15	109,0	97,6	43i (TEI) – 2012			
16090	08/09/15	82,0	1,3	J	19/10/15	85,1±3,2	84,8±3,2	43i (TEI) – 2009	08/12/15	81,6	1,5
					20/10/15	78,9±3,9	81±4	AF22M (ENV SA) – 2008			
583403	03/09/15	100,2	2,2	L	07/10/15	100,0±14,5	99,0±14,4	APSA 370 (Horiba) – 2014	12/11/15	101,0	1,5
					09/10/15	105,0±15,1	99,0±14,4	APSA 370 (Horiba) – 2014			
					09/10/15	96±14	101,0±14,6	APSA 370 (Horiba) – 2008			
842759	02/09/15	76,8	1,6	M	08/10/15	77,9	77,9	APSA 370 (Horiba) – 2010	26/10/15	77,4	1,3

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

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

Le réseau K n'a pas rendu de résultats pour le SO₂, car il ne mesure plus ce composé sur son territoire.

2.5.1.2 Traitement des résultats bruts obtenus

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

- Calcul de la moyenne des concentrations aller et retour du LNE,
- Calcul de l'écart relatif entre les concentrations données par les niveaux 3 (avant et après réglage) et les concentrations moyennes du LNE, soit :

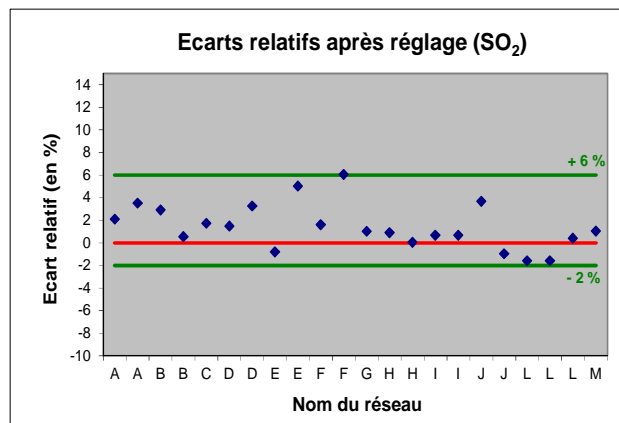
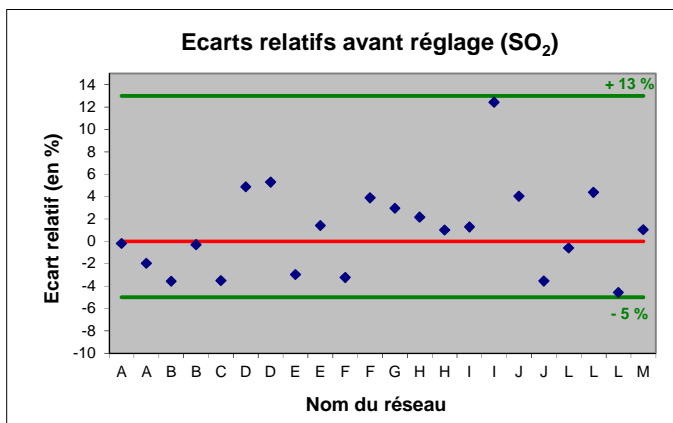
$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

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

Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	78,55	78,4	-0,2	80,2	2,1
		77	-2,0	81,3	3,5
B	82,5	79,55	-3,6	84,9	2,9
		82,25	-0,3	82,95	0,5
C	95,35	92	-3,5	97	1,7
D	118,25	124	4,9	120	1,5
		124,5	5,3	122,1	3,3
E	92,75	90	-3,0	92	-0,8
		94,05	1,4	97,4	5,0
F	78,55	76	-3,2	79,8	1,6
		81,6	3,9	83,3	6,0
G	82,95	85,4	3,0	83,8	1,0
H	94,65	96,7	2,2	95,5	0,9
		95,6	1,0	94,7	0,1
I	96,95	98,2	1,3	97,6	0,7
		109,0	12,4	97,6	0,7
J	81,8	85,1	4,0	84,8	3,7
		78,9	-3,5	81	-1,0
L	100,6	100	-0,6	99	-1,6
		105	4,4	99	-1,6
		96	-4,6	101	0,4
M	77,1	77,9	1,0	77,9	1,0

Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

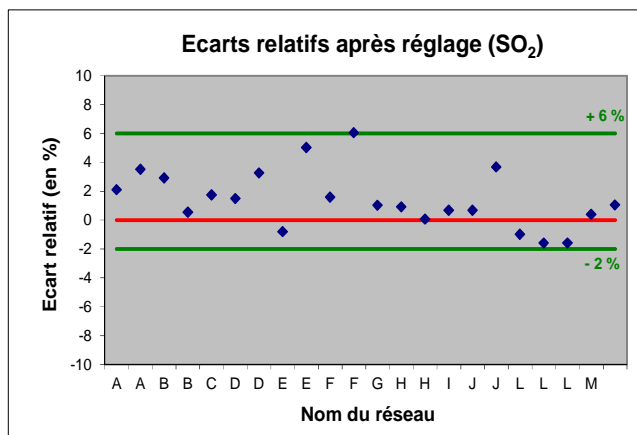
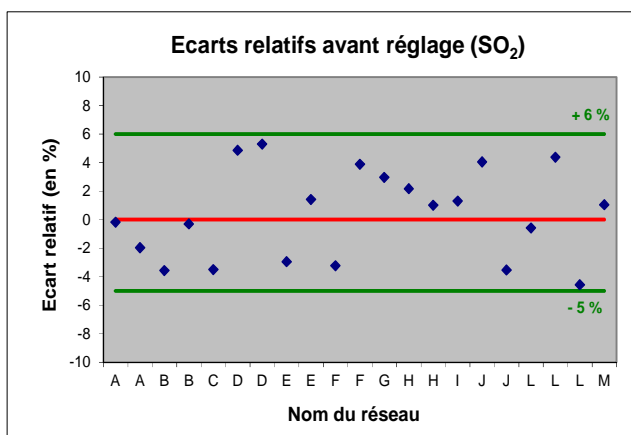


Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que l'écart relatif calculé pour la 2^{ème} mesure du réseau I avant réglage soit relativement élevé.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte cette mesure, pour déterminer son influence sur la dispersion.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 3 et 4 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015 sans prendre en compte la 2^{ème} mesure du réseau I avant réglage

2.5.1.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 3 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	-5% à +13%	-5% à +6%
Après réglage	-2% à +6%	-2% à +6%

Tableau 3 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

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

La prise en compte de la 2^{ème} mesure du réseau I avant réglage élargit de 7% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage.

2.5.1.4 Conclusion

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

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I (1^{ère} mesure), J, L et M et celles déterminées par le LNE sont de $\pm 6\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 7\%$).
Par contre, l'écart relatif entre la 2^{ème} mesure en SO₂ du réseau I et celle déterminée par le LNE est plus élevé ($+12,4\%$). Le réseau I indique que cet écart élevé est dû au fait que la comparaison a été effectuée sur un analyseur de SO₂ d'un moyen mobile qui venait juste d'être remis en fonctionnement.
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en SO₂ déterminées par les 12 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre -2% et $+6\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 7\%$).

2.5.2 Comparaison NO/NO_x

2.5.2.1 Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 4 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
235083	05/03/15	199,9/ 200,0	2,0/2,2	A	31/03/15	198±23/ 199±22	197,0±11/ 197,4±9,8	AC32M (ENV SA) - 2010	12/05/15	200,5/ 200,7	2,2/2,2
					02/04/15	198±11/ 199±11	200,5±7,7/ 201,7±8,3	M200E (API) - 2008			
					08/04/15	199±12/ 200±12	199,9±8,6/ 201,1±9,0	T200 (API) - 2013			
583393	09/03/15	198,0/ 198,0	2,0/2,2	B	12/04/15	204,0±9,1/ 203,5±9,1	201,5±9,2/ 202,5±9,2	AC32M (ENV SA) - 2011	07/05/15	196,9/ 196,9	2,3/2,3
					08/04/15	196,5±9,2/ 197,5±9,2	199,0±9,2/ 199,5±9,2	AC32M (ENV SA) - 2013			
					09/04/15	201,65±9,2 /200,35±9, 2	199,55±9,2 /198,7±9,2	42I (TEI) - 2013			
4672	12/03/15	201,5/ 201,5	2,3/2,3	C	30/03/15	202/203	204/204	AC32M (ENV SA) - 2008	22/04/15	200,4/ 200,7	2,0/2,0
					31/03/15	201/201	203/203	200E (API) - 2010			
320094	11/03/15	208,6/ 208,8	2,4/2,4	D	31/03/15	207,2±15%/ 206,7±15%	210,1±15%/ 211,5±15%	AC32M (ENV SA) - 2011	11/05/15	207,7/ 207,7	2,5/2,5
					16/04/15	209,3±15%/ 209,0±15%	208,8±15%/ 206,5±15%	AC32M (ENV SA) - 2008			
					22/04/15	203,7±15%/ 204,5±15%	206,5±15%/ 202,9±15%	AC32M (ENV SA) - 2012			
772137	10/03/15	204,3/ 204,4	2,1/2,1	E	09/04/15	196/197	208/208,5	2000G (SERES) - 2002	06/05/15	202,7/ 202,9	2,1/2,1
					13/04/15	204,55/ 204,05	210,7/ 211,25	200E (API) - 2011			

Tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015
 (*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol
 (**) La première valeur correspond à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO, la seconde à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO_x

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
235083	12/05/15	200,5/ 200,7	2,2/2,2	F	15/05/15	196,4/195,7	197,4/197,2	APNA (HORIBA) - 2013	23/06/15	201,0/ 201,0	2,1/2,1
					04/06/15	197,7/197,0	199,2/197,0	AC32M (ENV SA) - 2010			
					29/05/15	190,0/186,5	196,9/196,5	200E (API) - 2006			
					27/05/15	203,3/203,0	197,2/197,2	APNA (HORIBA) - 2013			
583393	07/05/15	196,9/ 196,9	2,3/2,3	G	22/06/15	201/202	202/201	42I (TEI) - 2014	30/07/15	196,4/ 196,5	2,1/2,1
					29/06/15	198,7/198,2	201,0/200,5	42I (TEI) - 2014			
4672	22/04/15	200,4/ 200,7	2,0/2,0	H	05/06/15	203,0/203,0	201,5/202,0	42I (TEI) - 2013	31/07/15	200,1/ 200,6	2,1/2,1
					05/06/15	200,3/200,8	202,5/203,0	42I (TEI) - 2005			
320094	11/05/15	207,7/ 207,7	2,5/2,5	I	05/06/15	208,1/207,8	203,2/203,3	T200 (API) - 2013	29/06/15	209,0/ 210,0	2,1/2,3
					10/06/15	206,3/206,3	202,8/202,8	T200 (API) - 2013			
772137	07/09/15	202,4/ 202,4	2,1/2,1	J	16/10/15	203,9±4,4/ 205,1±4,8	207,3±4,6/ 206,8±5,1	42I (TEI) - 2009	09/12/15	203,0/ 203,5	2,1/2,1
					03/11/15	208,0±3,8/ 208,6±3,7	207,2±3,8/ 208,2±3,7	42I (TEI) - 2014			
320094	04/09/15	209,5/ 209,6	2,2/2,2	K	06/10/15	208,0±28,7/ 208,0±28,7	212,0±29,3/ 212,5±29,3	42I (TEI) - 2014	28/10/15	210,4/ 210,4	2,5/2,7
					20/10/15	212,0±29,3/ 215,0±29,7	210,5±29,0/ 212,5±29,3	42I (TEI) - 2014			

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

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

() La première valeur correspond à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO, la seconde à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO_x**

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
4672	03/09/15	200,0/ 200,0	2,0/2,0	L	07/10/15	208,0±27,1/ 208,0±27,2	200,0±26,3/ 200,0±26,4	200E (API) - 2011	09/11/15	199,1/ 199,1	2,1/2,1
					09/10/15	203,0±26,6/ 203,0±26,7	201,0±26,4/ 202,0±26,6	42I (TEI) - 2015			
					09/10/15	198,0±26,1/ 198,0±26,2	200,0±26,3/ 200,0±26,4	200E (API) - 2008			
583393	02/09/15	196,7/ 196,7	2,0/2,1	M	29/09/15	194,1/194,7	195,3/196,3	AC32M (ENV SA) - 2015	29/10/15	195,7/ 195,7	2,3/2,3

Tableau 4 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015
 (*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol
 (**) La première valeur correspond à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO, la seconde à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO_x

2.5.2.2 Traitement des résultats bruts obtenus

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

Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans les tableaux ci-après.

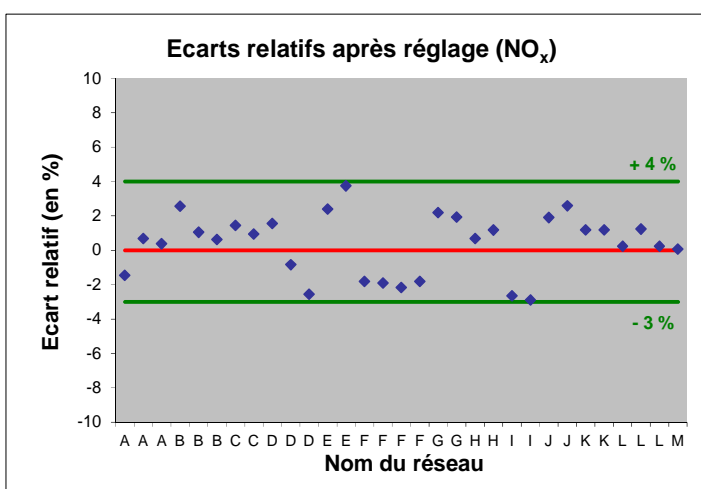
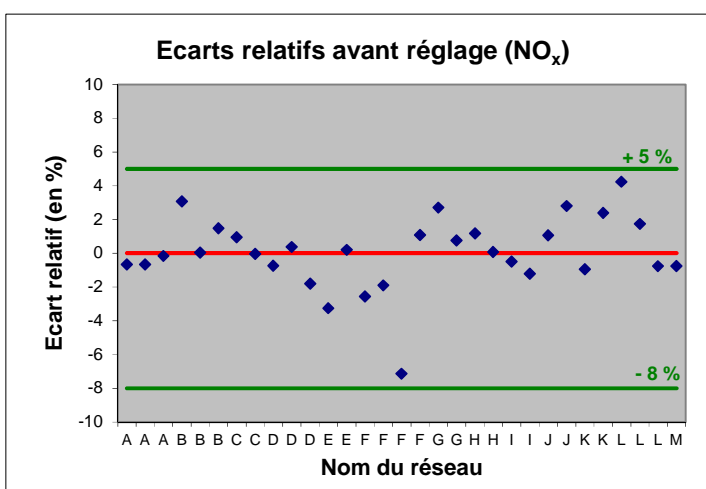
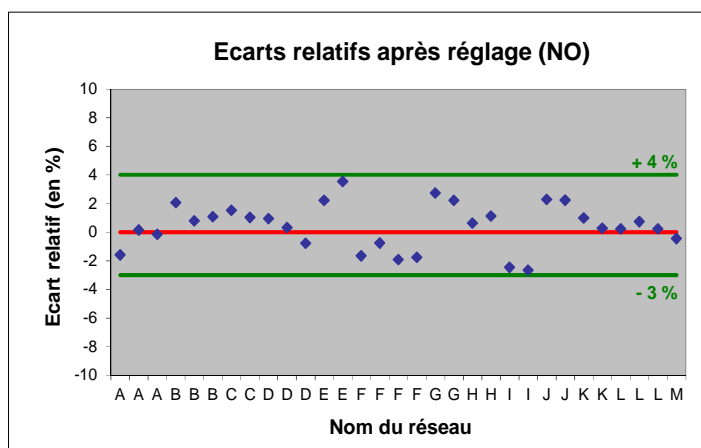
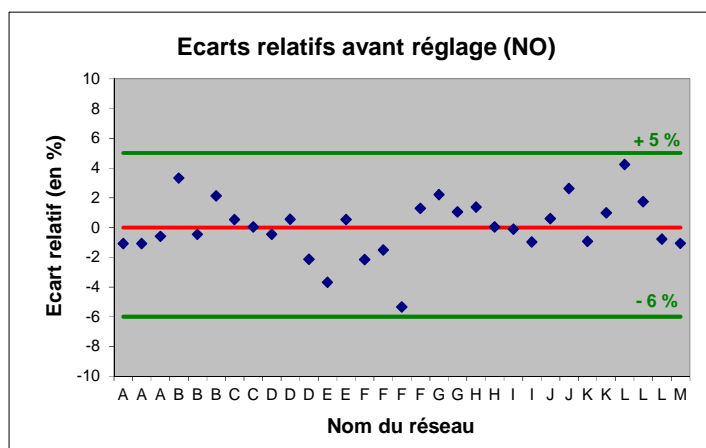
Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	200,2	198	-1,1	197	-1,6
		198	-1,1	200,5	0,1
		199	-0,6	199,9	-0,1
B	197,45	204	3,3	201,5	2,1
		196,5	-0,5	199	0,8
		201,65	2,1	199,55	1,1
C	200,95	202	0,5	204	1,5
		201	0,0	203	1,0
D	208,15	207,2	-0,5	210,1	0,9
		209,3	0,6	208,8	0,3
		203,7	-2,1	206,5	-0,8
E	203,5	196	-3,7	208	2,2
		204,55	0,5	210,7	3,5
F	200,75	196,4	-2,2	197,4	-1,7
		197,7	-1,5	199,2	-0,8
		190	-5,4	196,9	-1,9
		203,3	1,3	197,2	-1,8
G	196,65	201	2,2	202	2,7
		198,7	1,0	201	2,2
H	200,25	203	1,4	201,5	0,6
		200,3	0,0	202,5	1,1
I	208,35	208,1	-0,1	203,2	-2,5
		206,3	-1,0	202,8	-2,7
J	202,7	203,9	0,6	207,3	2,3
		208	2,6	207,2	2,2
K	209,95	208	-0,9	212,0	1,0
		212	1,0	210,5	0,3
L	199,55	208	4,2	200,0	0,2
		203	1,7	201,0	0,7
		198	-0,8	200,0	0,2
M	196,2	194,1	-1,1	195,3	-0,5

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

Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	200,35	199	-0,7	197,4	-1,5
		199	-0,7	201,7	0,7
		200	-0,2	201,1	0,4
B	197,45	203,5	3,1	202,5	2,6
		197,5	0,0	199,5	1,0
		200,35	1,5	198,7	0,6
C	201,1	203	0,9	204	1,4
		201	0,0	203	0,9
D	208,25	206,7	-0,7	211,5	1,6
		209	0,4	206,5	-0,8
		204,5	-1,8	202,9	-2,6
E	203,65	197	-3,3	208,5	2,4
		204,05	0,2	211,25	3,7
F	200,85	195,7	-2,6	197,2	-1,8
		197	-1,9	197	-1,9
		186,5	-7,1	196,5	-2,2
		203	1,1	197,2	-1,8
G	196,7	202	2,7	201	2,2
		198,2	0,8	200,5	1,9
H	200,65	203	1,2	202	0,7
		200,8	0,1	203	1,2
I	208,85	207,8	-0,5	203,3	-2,7
		206,3	-1,2	202,8	-2,9
J	202,95	205,1	1,1	206,8	1,9
		208,6	2,8	208,2	2,6
K	210	208	-1,0	212,5	1,2
		215	2,4	212,5	1,2
L	199,55	208	4,2	200	0,2
		203	1,7	202	1,2
		198	-0,8	200	0,2
M	196,2	194,7	-0,8	196,3	0,1

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

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

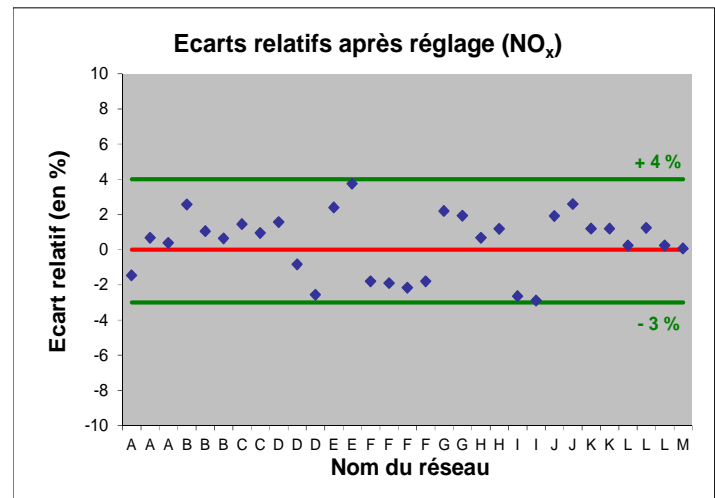
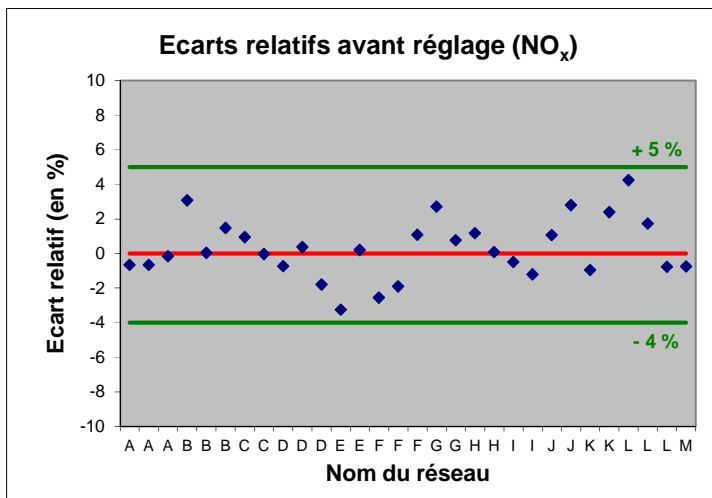
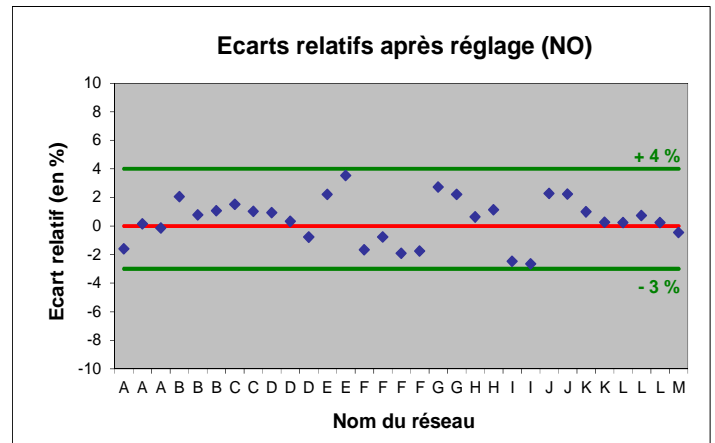
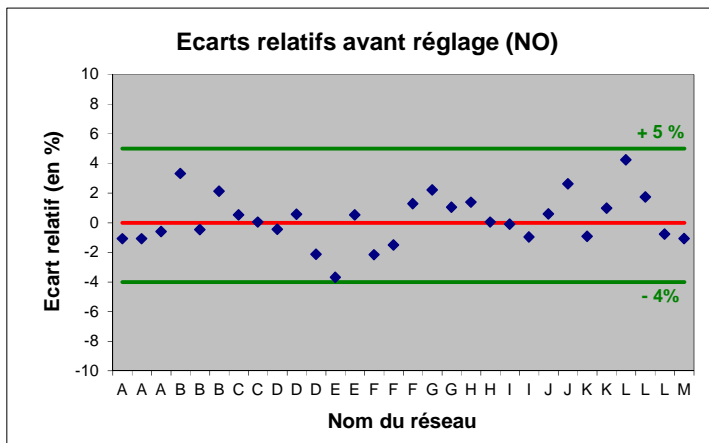


Figures 5, 6, 7 et 8 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que l'écart relatif calculé pour la 3^{ème} mesure du réseau F avant réglage soit relativement élevé.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte cette mesure en NO et NO_x, pour déterminer son influence sur la dispersion.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 9, 10, 11 et 12 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015 sans prendre en compte la 3^{ème} mesure du réseau F avant réglage

2.5.2.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	-6% à +5%	-8% à +5%	-4% à +5%	-4% à +5%
Après réglage	-3% à +4%	-3% à +4%	-3% à +4%	-3% à +4%

Tableau 7 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

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

La prise en compte de la 3^{ème} mesure du réseau F avant réglage élargit de 2% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage pour le NO et de 4% pour le NO_x.

2.5.2.4 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F (1^{ère}, 2^{ème} et 4^{ème} mesures), G, H, I, J, K, L et M et celles déterminées par le LNE sont de $\pm 4\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, l'écart relatif entre la 3^{ème} mesure du réseau F et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-5,4% en NO et -7,1% en NO_x). Après vérification avec la GMAO, il est apparu que l'appareil mis en cause était un analyseur de NO/NO_x dont les données avaient dû être invalidées quelques jours après la comparaison. En effet, il avait été observé une fuite interne sur le circuit.

- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les 13 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de $\pm 4\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

2.5.3 Comparaison CO

2.5.3.1 Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*)	Conc. après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
1518	09/03/15	9,295	0,069	A	08/04/15	9,55±0,84	9,27±0,53	CO12M (ENV SA) - 2011	13/05/15	9,319	0,070
13501	10/03/15	9,196	0,069	B	09/04/15	9,265±0,15	9,2±0,15	48i (TEI) - 2013	07/05/15	9,185	0,069
					08/04/15	9,255±0,15	9,270±0,15	48i (TEI) - 2011			
-	-	-	-	C	-	-	-	-	-	-	-
914	12/03/15	9,420	0,071	D	31/03/15	9,86±9,60%	9,39±10,10%	CO12M (ENV SA) - 2011	05/05/15	9,401	0,070
4671	05/03/15	9,367	0,073	E	09/04/15	9,4	9,53	CO11M (ENV SA) - 1997	06/05/15	9,385	0,072
1610	19/05/15	8,975	0,067	F	29/05/13	8,86	8,99	APMA (HORIBA) - 2011	09/07/15	8,965	0,067
13501	07/05/15	9,185	0,069	G	25/06/15	9,21	9,24	48i (TEI) - 2013	30/07/15	9,201	0,069
914	05/05/15	9,401	0,070	H	05/06/15	9,27	9,30	T300 (API) - 2014	31/07/15	9,403	0,070
4671	06/05/15	9,385	0,072	I	05/06/15	8,72	8,94	T300 (API) - 2012	10/07/15	9,377	0,070
					08/06/15	9,35	9,43	300E (API) - 2011			
1610	07/09/15	8,972	0,067	J	16/10/15	8,98±0,09	8,94±0,09	48i (TEI) - 2008	08/12/15	8,933	0,067
4671	04/09/15	9,356	0,072	K	06/10/15	9,395	9,645	CO12M (ENV SA) - 2016	28/10/15	9,382	0,073
					20/10/15	9,27±0,97	9,94±1,04	48i (TEI) - 2012			
13501	03/09/15	9,198	0,070	L	09/10/15	9,3±1,1	9,2±1,1	300E (API) - 2010	09/11/15	9,238	0,120
914	02/09/15	9,390	0,070	M	14/10/15	9,35	9,41	APMA 370 (HORIBA) - 2008	29/10/15	9,383	0,077

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

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

Le réseau C n'a pas pu participer à la comparaison sur le polluant CO, car il ne dispose plus d'analyseur de CO en mesure pérenne.

2.5.3.2 Traitement des résultats bruts obtenus

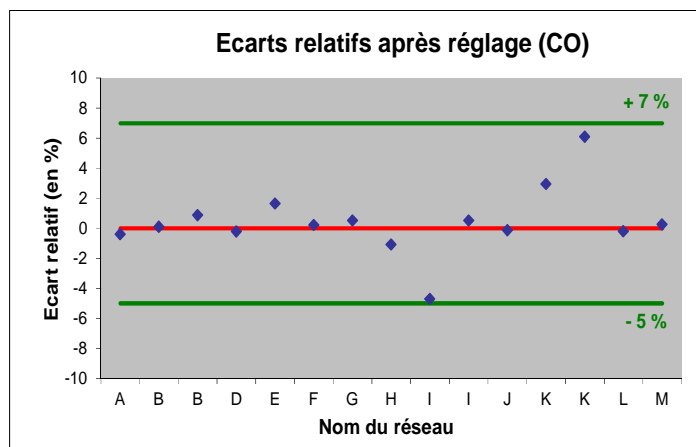
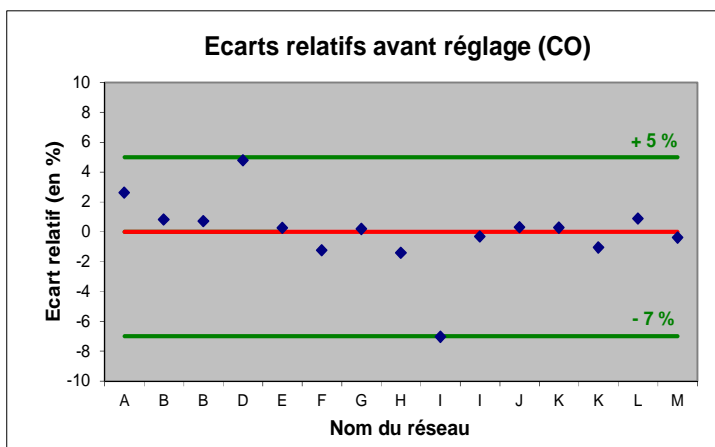
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	9,307	9,55	2,6	9,27	-0,4
B	9,1905	9,265	0,8	9,2	0,1
		9,255	0,7	9,27	0,9
D	9,4105	9,86	4,8	9,39	-0,2
E	9,376	9,4	0,3	9,53	1,6
F	8,97	8,86	-1,2	8,99	0,2
G	9,193	9,21	0,2	9,24	0,5
H	9,402	9,27	-1,4	9,30	-1,1
I	9,381	8,72	-7,0	8,94	-4,7
		9,35	-0,3	9,43	0,5
J	8,9525	8,98	0,3	8,94	-0,1
K	9,369	9,395	0,3	9,645	2,9
		9,27	-1,1	9,94	6,1
L	9,218	9,3	0,9	9,2	-0,2
M	9,3865	9,35	-0,4	9,41	0,3

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

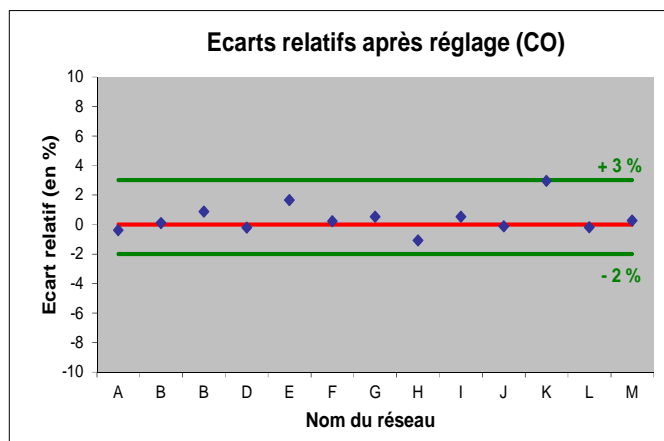
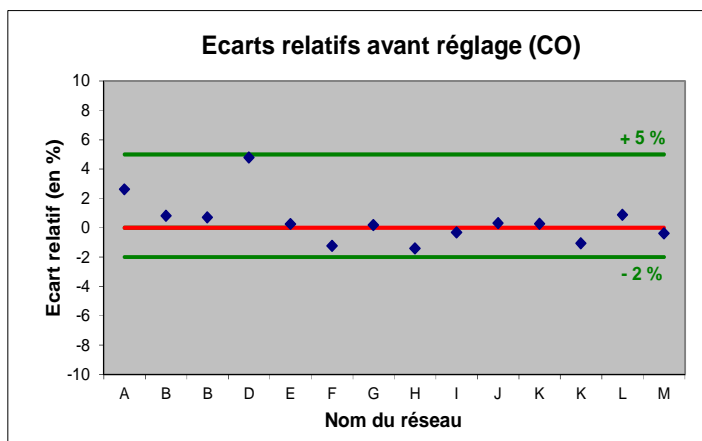


Figures 13 et 14 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour la 1^{ère} mesure du réseau I avant et après réglage et pour la 2^{ème} du réseau K après réglage soient relativement élevés.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte ces mesures pour déterminer leur influence sur la dispersion.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 15 et 16 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015 sans prendre en compte la 1^{ère} mesure du réseau I avant et après réglage et la 2^{ème} du réseau K après réglage

2.5.3.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 10 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	-7% à +5%	-2% à +5%
Après réglage	-5% à +7%	-2% à +3%

Tableau 10 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

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

La prise en compte de la 1^{ère} mesure du réseau I avant et après réglage et de la 2^{ème} du réseau K après réglage élargit de 5% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 7% après réglage.

2.5.3.4 Conclusion

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

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure A, B, D, E, F, G, H, I (2^{ème} mesure), J, K, L et M et celles déterminées par le LNE sont compris entre -2% et +5%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$). Par contre, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure du réseau I et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-7,0%). Le réseau I indique que cet écart relatif élevé est dû à un retard de raccordement de l'appareil et donc à sa dérive dans le temps.
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure A, B, D, E, F, G, H, I (2^{ème} mesure), J, K (1^{ère} mesure), L et M et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 3\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 4\%$). Par contre, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure du réseau I et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-4,7%). Le réseau I indique que cet écart relatif élevé est dû à une durée d'attente de stabilisation de la mesure trop courte. De même, l'écart relatif entre la 2^{ème} mesure du réseau K et celle déterminée par le LNE est plus élevé (+6,1%). L'analyseur 48I est très sensible aux variations de température. Au cours de cette comparaison, la porte de la station a dû être ouverte et fermée à plusieurs reprises, ce qui a engendré des fluctuations de température aléatoires. En début de

manipulation, le zéro et le point de consigne étaient correctement réglés, mais avec les écarts de température, le zéro s'est décalé d'environ 0,3 µmol/mol, ce qui accentue l'écart entre la concentration du réseau K et celle du LNE.

2.5.4 Comparaison NO₂

2.5.4.1 Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 11 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*)	Conc. après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
1733	10/03/15	191,5	1,8	A	31/03/15	185±18	187,4±6,8	AC32M (ENV SA) – 2010	13/05/15	189,9	2,1
					02/04/15	179,1±7,7	181,2±5,7	M200E (API) - 2008			
					08/04/15	183,0±8,3	183,4±5,7	T200 (API) - 2013			
6307	12/03/15	195,0	3,1	B	14/04/15	191±19	191±19	AC32M (ENV SA) – 2011	13/05/15	190,6	2,2
					08/04/15	184,5±19	187±19	AC32M (ENV SA) – 2013			
					09/04/15	189,65±19	186±19	42I (TEI) - 2013			
1742	11/03/15	198,1	2	C	30/03/15	197	197	AC32M (ENV SA) – 2008	19/05/15	197,4	1,4
					31/03/15	193	193	200E (API) - 2010			
487215	12/03/15	192,0	2,7	D	31/03/15	182,4±9%	184,2±9%	AC32M (ENV SA) – 2011	12/05/15	187,6	2,2
					16/04/15	186,4±9%	182,3±9%	AC32M (ENV SA) – 2008			
					22/04/15	179,7±9%	177,2±9%	AC32M (ENV SA) – 2012			

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

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*)	Conc. après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
3182	13/03/15	177,6	1,8	E	13/04/15	162,35	165,85	42I (TEI) - 2006	12/05/15	172,5	2,0
					13/04/15	155,7	159,6	200E (API) - 2011			
1733	13/05/15	189,9	2,1	F	15/06/15	181,4	182,8	APNA (HORIBA) - 2013	24/06/15	188,1	1,8
					28/05/15	180,6	180,9	APNA (HORIBA) - 2013			
					04/06/15	182,3	182,6	AC32M (ENV SA) - 2010			
6307	13/05/15	190,6	2,2	G	22/06/15	188,3	190,25	42I (TEI) - 2014	04/08/15	190,1	1,9
					29/06/15	190,7	190,3	42I (TEI) - 2014			
487215	12/05/15	187,6	2,2	H	05/06/15	178,0	186,3	42I (TEI) - 2013	03/08/15	186,9	2,4
					03/06/15	164,6	178,1	42I (TEI) - 2005			
3182	12/05/15	172,5	2,0	I	05/06/15	154,6	163,7	T200 (API) - 2013	26/06/15	175,1	1,9
					11/06/15	-	164,6	T200 (API) - 2013			
3182	04/09/15	172,0	1,5	J	15/10/15	164,5±4,5	165,6±4,8	42I (TEI) - 2009	08/12/15	171,3	1,9
					03/11/15	167,6±3,8	171,1±3,8	42I (TEI) - 2014			
487215	03/09/15	182,0	1,6	K	06/10/15	180,9±34	181,5±34	42I (TEI) - 2014	10/11/15	184,0	1,7
					07/10/15	176,0±34	178,9±34	42I (TEI) - 2013			

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

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*)	Conc. après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
320256	09/09/15	124,7	1,3	L	07/10/15	122±19,1	118±18,5	200E (API) - 2011	12/11/15	122,4	1,4
					09/10/15	121±18,9	122±19,1	42I (TEI) - 2015			
					09/10/15	118±18,5	118±18,5	200E (API) - 2008			
6307	08/09/15	188,0	1,8	M	29/09/15	186,8	187,2	AC32M (ENV SA) - 2015	16/11/15	188,3	1,6

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

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

Le réseau I n'a pas fourni de résultat avant réglage, car la comparaison a été faite en même temps que le raccordement prévu faisant suite au redémarrage de l'appareil (mesure non représentative après maintenance et changement du four de conversion).

2.5.4.2 Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

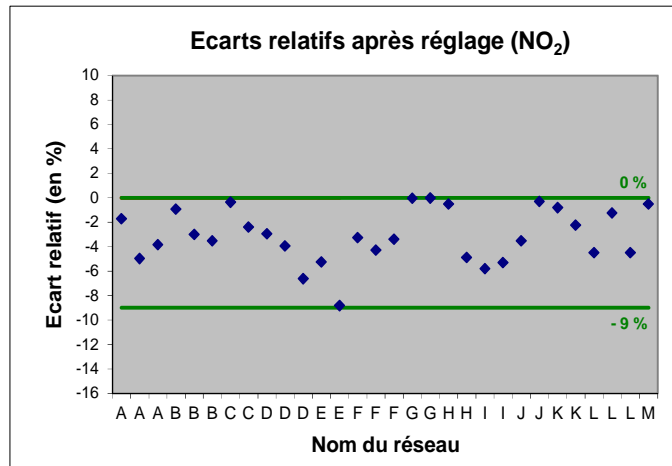
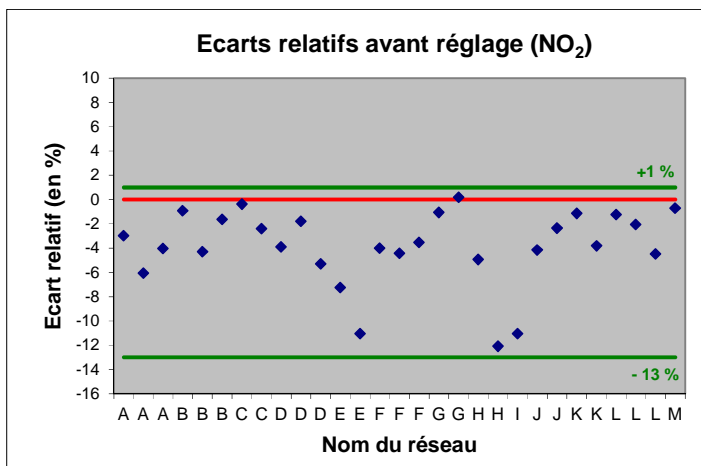
Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	190,7	185	-3,0	187,4	-1,7
		179,1	-6,1	181,2	-5,0
		183	-4,0	183,4	-3,8
B	192,8	191	-0,9	191	-0,9
		184,5	-4,3	187	-3,0
		189,65	-1,6	186	-3,5

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

Identification du niveau 3	Concentration LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
C	197,75	197	-0,4	197	-0,4
		193	-2,4	193	-2,4
D	189,8	182,4	-3,9	184,2	-3,0
		186,4	-1,8	182,3	-4,0
		179,7	-5,3	177,2	-6,6
E	175,05	162,35	-7,3	165,85	-5,3
		155,7	-11,1	159,6	-8,8
F	189,0	181,4	-4,0	182,8	-3,3
		180,6	-4,4	180,9	-4,3
		182,3	-3,5	182,6	-3,4
G	190,35	188,3	-1,1	190,25	-0,1
		190,7	0,2	190,3	0,0
H	187,25	178,0	-4,9	186,3	-0,5
		164,6	-12,1	178,1	-4,9
I	173,8	154,6	-11,0	163,7	-5,8
		-	-	164,6	-5,3
J	171,65	164,5	-4,2	165,6	-3,5
		167,6	-2,4	171,1	-0,3
K	183	180,9	-1,1	181,5	-0,8
		176	-3,8	178,9	-2,2
L	123,55	122	-1,3	118	-4,5
		121	-2,1	122	-1,3
		118	-4,5	118	-4,5
M	188,15	186,8	-0,7	187,2	-0,5

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

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

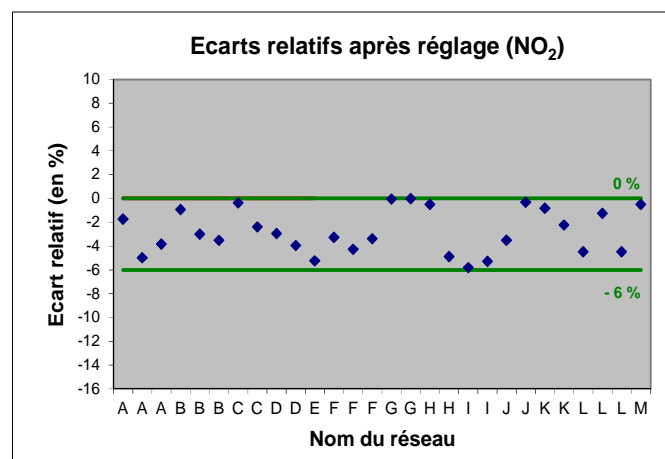
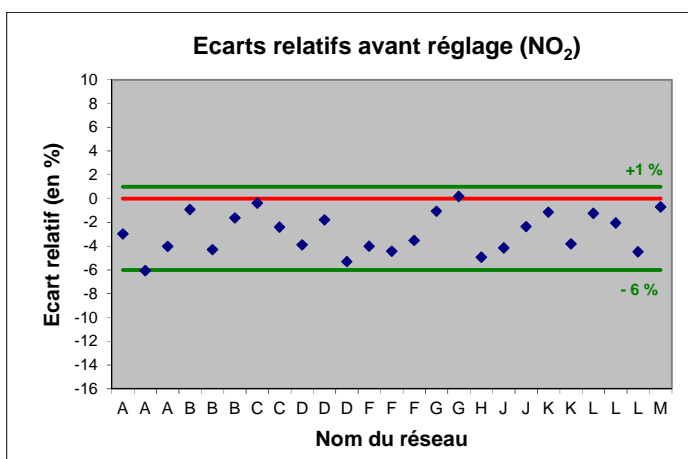


Figures 17 et 18 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour la 3^{ème} mesure du réseau D après réglage, la 1^{ère} mesure du réseau E avant réglage, la 2^{ème} mesure du réseau E avant et après réglage, la 2^{ème} mesure du réseau H avant réglage et la 1^{ère} mesure du réseau I avant réglage soient relativement élevés.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte ces mesures, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 19 et 20 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015 sans tenir compte de certaines valeurs

2.5.4.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 13 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]		
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	-13% à +1%	-6% à +1%
Après réglage	-9% à 0%	-6% à 0%

Tableau 13 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LNE et 13 niveaux 3 de mars à décembre 2015

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

La prise en compte de ces valeurs élargit de 7% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 3% après réglage.

2.5.4.4 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, F, G, H (1^{ère} mesure), J, K, L et M et celles déterminées par le LNE sont compris entre -6% et 0% ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, les écarts relatifs entre les 2 mesures en NO₂ du réseau E et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (-7,3% et -11,1%). Un mois avant l'exercice d'intercomparaison, il a été constaté une entrée d'eau dans l'appareil, ce qui a nécessité un retour en atelier pour une maintenance curative (nettoyage et séchage de l'analyseur). A l'issue de cette maintenance, une vérification a été effectuée et l'analyseur a pu être remis en service. Une dizaine de jours plus tard, il a été effectué un réglage et une vérification du rendement du four de conversion avec un mélange gazeux de NO₂ : les résultats montraient un écart en NO entre la concentration de référence et la valeur mesurée inférieure à 5% et un rendement du four inférieur à 97%. Néanmoins, lors de la comparaison, il se peut que le convertisseur ait perdu prématurément en efficacité car 2 mois après, le rendement est descendu à 92 %.

De même, l'écart relatif entre la 2^{ème} mesure en NO₂ du réseau H et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-12,1%). Le réseau H indique que l'analyse des scans de la comparaison laisse penser que l'écart constaté sur les résultats de NO₂ peuvent s'expliquer par des temps de réponses (ou passivation) trop courts lors des essais ou une erreur de manipulation du matériel. Cet appareil sera contrôlé donc métrologiquement dans leur laboratoire afin de contrôler les réponses de l'analyseur avec la titration en phase gazeuse.

L'écart relatif entre la 1^{ère} mesure en NO₂ du réseau I et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-11,0%). Le réseau I indique que la comparaison a été effectuée en même temps que le raccordement prévu faisant suite à une sortie de carte de contrôle (problème du four de conversion changé par la suite).

- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D (1^{ère} et 2^{ème} mesures), E (1^{ère} mesure), F, G, H, I, J, K, L et M et celles déterminées par le LNE sont compris entre -6% et 0%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, l'écart relatif entre la 3^{ème} mesure en NO₂ du réseau D et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-6,6%). Lors de l'étalonnage de l'analyseur avec l'étalon de transfert NO, le réseau D a observé un décalage entre la voie NO et NO_x de 1,5% qui a eu une incidence sur la mesure de la concentration en NO₂. En ajoutant ces 1,5% au -6,6%, on se rapproche des écarts obtenus sur les deux premiers analyseurs (-3% et -4%). L'explication de ce décalage pourrait être un problème intempestif dû à la purge du diluteur utilisé comme étalon. Les résultats d'essais complémentaires effectués sur cet équipement n'ont pas permis de reproduire le problème. Cependant, il est à noter que cet écart de -6,6 % respecte l'incertitude de 9% fournie avec les résultats.

De même, l'écart relatif entre la 2^{ème} mesure en NO₂ du réseau E et celle déterminée par le LNE est plus élevé (-8,8%). Un mois avant l'exercice d'intercomparaison, il a été constaté une entrée d'eau dans l'appareil, ce qui a nécessité un retour en atelier pour une maintenance curative (nettoyage et séchage de l'analyseur). A l'issue de cette maintenance, une vérification a été effectuée et l'analyseur a pu être remis en service. Une dizaine de jours plus tard, il a été effectué un réglage et une vérification du rendement du four de conversion avec un mélange gazeux de NO₂: les résultats montraient un écart en NO entre la concentration de référence et la valeur mesurée inférieur à 5% et un rendement du four inférieur à 97%. Néanmoins, lors de la comparaison, il se peut que le convertisseur ait perdu prématurément en efficacité car 2 mois après, le rendement est descendu à 92 %. Si on ramène la valeur lue au cours de l'exercice d'intercomparaison après réglage à un rendement de 100%, on obtient alors un écart de 1,5% avec la valeur de la concentration établie par le LNE.

3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃

3.1 But

Comme pour les composés SO₂, NO/NO_x, NO₂ et CO, le but est de faire circuler, dans les niveaux 3, des générateurs d'ozone portables délivrant un mélange gazeux à une concentration voisine de 100 nmol/mol pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

3.2 Matériel utilisé

Les générateurs d'ozone portables utilisés sont des générateurs modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO. Les résultats obtenus lors des précédentes études montrent que ces générateurs sont linéaires et reproductibles dans le temps pour des concentrations supérieures à 50 nmol/mol.

Par conséquent, au vu des résultats obtenus, il a été décidé d'utiliser ces générateurs pour vérifier le bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage.

3.3 Mode opératoire

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- Au LNE : Détermination de la concentration en ozone délivrée par le générateur réglé à une consigne de 90 nmol/mol, à un débit de 2,5 l/min et une durée de génération de 1h30 (Etalonnage aller),
- Au niveau 3 : Détermination de la concentration en ozone générée, selon la procédure suivante :
 - Vérification de la couleur du gel de silice (orange),
 - Enlever les bouchons à chaque extrémité du système de filtration et connecter la sortie de système de filtration sur l'entrée « zéro air externe » du générateur Ansyco,
 - Branchement de l'appareil sur secteur et non sur batterie,
 - Utilisation d'un débit d'air de 3 l/min,
 - Utilisation du mode automatique dans lequel il conviendra de rentrer le débit et la consigne de 90 nmol/mol,
 - Relever la valeur indiquée par l'analyseur après un temps de stabilisation suffisant soit au minimum 1h30,
 - Reboucher le système de filtration externe avant réexpédition de l'ensemble dans la caisse de transport.
- Au LNE : Détermination de la concentration en ozone générée (étalonnage retour).

3.4 Liste des participants

La circulation de 2 générateurs d’ozone SYCOS KT O3M a été planifiée pour l'ensemble de l'année 2015 avec 12 niveaux 3, à savoir : Ora Réunion, ATMO Poitou-Charentes, AIR Languedoc-Roussillon, AIRAQ, AIR Rhône-Alpes, ATMO Franche Comté, AIR Normand, ATMO Picardie, QUALITAIR CORSE, AIR Lorraine, ATMOSF'AIR Bourgogne et ORA Guyane.

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

3.5 Résultats bruts obtenus

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

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Conc. (nmol/mol)
30/01/15	91,9±2,3	Réseau 1	1 ^{er} site	24/02/15	90,3±11,1	1h30	O342M (ENV SA) - 2011	28/11/14	Ansyco (KTO3)	17/03/15	91,8±2,3
			2 ^{ème} site	25/02/15	91,2±11,2	2h30	O342M (ENV SA) - 2011	25/02/15	Ansyco (KTO3)		
			3 ^{ème} site	04/03/15	88,2±10,9	1h30	O342M (ENV SA) - 2011	04/03/15	Sonimix 4001 (LNI)		
			4 ^{ème} site	05/03/15	92,7±11,4	1h30	49i (TEI) - 2007	03/12/14	Ansyco (KTO3)		

Tableau 14 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de janvier 2015 à janvier 2016 (Générateurs d’ozone GEG 010, GEG 011 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Conc. (nmol/mol)
11/03/15	82,7±2,0	Réseau 2	1 ^{er} site	25/03/15	82,0±10,4	4h	400E (API) - 2006	25/03/15	49iPS	22/04/15	80,9±2,0
			2 ^{ème} site	03/04/15	80,9±10,4	45 min	400T (API) - 2012	10/04/15	49C		
			3 ^{ème} site	10/04/15	80,5±10,4	45 min	O342M (ENV SA) - 2010	07/04/15	49iPS		
			4 ^{ème} site	10/04/15	79,9±10,4	1h	400E (API) - 2006	10/04/15	49iPS		
22/04/15	80,9±2,0	Réseau 3	1 ^{er} site	06/05/15	80	1h30	400T (API) - 2013	06/05/15	Ansyco (KTO3)	02/06/15	81,9±2,0
			2 ^{ème} site	07/05/15	78	1h30	O342M (ENV SA) - 2013	14/04/15	Ansyco (KTO3)		
02/06/15	81,9±2,0	Réseau 4	1 ^{er} site	16/06/15	82±12	1h40	49i (TEI) - 2008	16/06/15	Ansyco (KTGPT)	21/07/15	80,2±2,0
			2 ^{ème} site	16/06/15	81±12	1h30	O342M (ENV SA) - 2008	16/06/15	Ansyco (KTGPT)		
			3 ^{ème} site	01/07/15	80±11	1h30	400T (API) - 2014	01/07/15	Ansyco (KTGPT)		
			4 ^{ème} site	01/07/15	80±11	1h30	O342M (ENV SA) - 2006	01/07/15	Ansyco (KTGPT)		
			5 ^{ème} site	09/07/15	80±11	1h30	O342M (ENV SA) - 2012	07/07/15	Ansyco (KTGPT)		

Tableau 14 (suite) :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de janvier 2015 à janvier 2016 (Générateurs d'ozone GEG 010, GEG 011 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Conc. (nmol/mol)
21/07/15	88,6± 2,1	Réseau 5	1 ^{er} site	03/08/15	88,0	2h	400T (API) - 2011	27/07/15	49C	08/09/15	91,5± 2,2
			2 ^{ème} site	14/08/15	90,2	2h	49i (TEI) - 2013	15/06/15	Ansyco		
			3 ^{ème} site	25/08/15	91,5	1h45	400T (API) - 2011	30/07/15	Ansyco		
30/10/15	88,4± 2,2	Réseau 6	1 ^{er} site	31/12/15	83,8	1h15	49i (TEI) - 2012	31/12/15	49iPS	28/01/16	86,3± 2,1
			2 ^{ème} site	07/01/16	85,2	1h30	49i (TEI) - 2014	07/01/16	49iPS		
28/09/15	79,5± 2,1	Réseau 7	1 ^{er} site	16/10/15	80,6±8,1	1h45	O342M (ENV SA) - 2007	23/09/15	Ansyco	23/11/15	79,7± 2,1
			2 ^{ème} site	16/10/15	79,1±8,9	1h40	49i (TEI) - 2007	17/09/15	Ansyco		
17/03/15	91,8± 2,3	Réseau 8	1 ^{er} site	24/03/15	95,0±8,9	1h30	400T (API) - 2011	24/03/15	Ansyco (KTGPT)	23/04/15	92,5± 2,2
			2 ^{ème} site	24/03/15	93,3±8,8	1h30	APOA370 (Horiba) - 2012	24/03/15	Ansyco (KTGPT)		
			3 ^{ème} site	30/03/15	92,6±8,7	2h	400E (API) - 2010	23/02/15	Ansyco (KTGPT)		
			4 ^{ème} site	09/04/15	92,0±8,6	2h40	49i (TEI) - 2011	09/04/15	Ansyco (KTGPT)		

Tableau 14 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de janvier 2015 à janvier 2016 (Générateurs d'ozone GEG 010, GEG 011 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Conc. (nmol/mol)
08/09/15	91,5± 2,2	Réseau 9	1 ^{er} site	01/10/15	89,2±11,7	1h30	O342M (ENV SA) - 2005	01/10/15	Ansyco	30/10/15	88,4± 2,2
			2 ^{ème} site	06/10/15	89,0±11,7	1h30	O342M (ENV SA) - 2005	01/10/15	Ansyco		
			3 ^{ème} site	06/10/15	90,8±11,9	1h30	O342M (ENV SA) - 2005	06/10/15	Ansyco		
			4 ^{ème} site	13/10/15	90,0±11,8	1h40	O342M (ENV SA) - 2005	13/10/15	Ansyco		
08/06/15	89,5± 2,2	Réseau 10	1 ^{er} site	22/06/15	90,0±11,4	1h30	49i (TEI) - 2013	09/06/15	Ansyco	21/07/15	88,6± 2,1
21/07/15	80,2± 2,0	Réseau 11	1 ^{er} site	28/08/15	79,8	1h30	49i (TEI) - 2012	20/07/15	Ansyco	28/09/15	79,5± 2,1
			2 ^{ème} site	31/07/15	81,4	1h30	49i (TEI) - 2013	22/06/15	Ansyco		
23/11/15	79,7± 2,1	Réseau 12	1 ^{er} site	08/12/15	80,5	2h	O342M (ENV SA) - 2013	08/12/15	Ansyco (KTO3)	31/12/15	80,3± 2,1
			2 ^{ème} site	10/12/15	76,8	1h30	O342M (ENV SA) - 2013	10/12/15	Ansyco (KTO3)		

Tableau 14 (suite) :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de janvier 2015 à janvier 2016 (Générateurs d'ozone GEG 010, GEG 011 et GEG 012)

3.6 Exploitation des résultats obtenus

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

- Calcul de la moyenne des concentrations aller et retour du LNE,
- Calcul de l'écart relatif entre les concentrations données par les niveaux 3 ($C_{\text{niveau 3}}$) et les concentrations moyennes du LNE (\bar{C}_{LNE}), soit :

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

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

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 1	91,85	90,3	-1,7
		91,2	-0,7
		88,2	-4,0
		92,7	0,9
Réseau 2	81,8	82	0,2
		80,9	-1,1
		80,5	-1,6
		79,9	-2,3
Réseau 3	81,4	80,0	-1,7
		78,0	-4,2
Réseau 4	81,05	82,0	1,2
		81,0	-0,1
		80,0	-1,3
		80,0	-1,3
		80,0	-1,3
Réseau 5	90,05	88,0	-2,3
		90,2	0,2
		91,5	1,6

Tableau 15 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de janvier 2015 à janvier 2016

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 6	87,35	83,8	-4,1
		85,2	-2,5
Réseau 7	79,6	80,6	1,3
		79,1	-0,6
Réseau 8	92,15	95,0	3,1
		93,3	1,2
		92,6	0,5
		92,0	-0,2
Réseau 9	89,95	89,2	-0,8
		89,0	-1,1
		90,8	0,9
		90,0	0,1
Réseau 10	89,05	90,0	1,1
Réseau 11	79,85	79,8	-0,1
		81,4	1,9
Réseau 12	80,0	80,5	0,6
		76,8	-4,0

Tableau 15 (suite) : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de janvier 2015 à janvier 2016

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

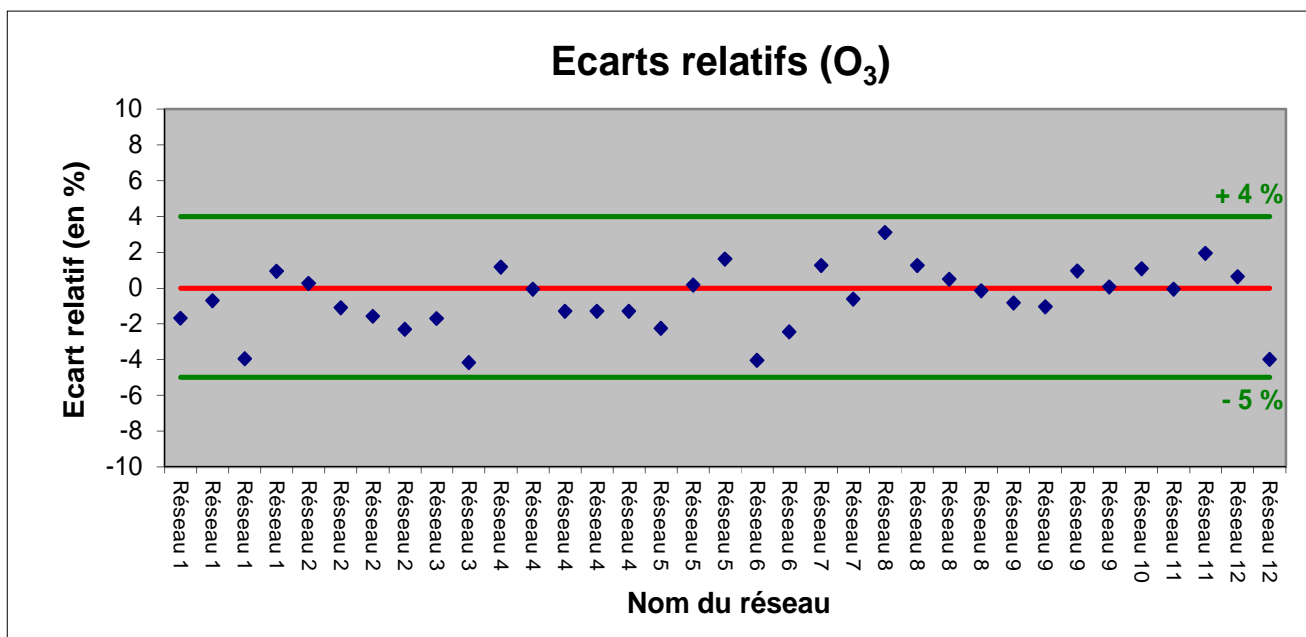


Figure 21 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 12 niveaux 3 de janvier 2015 à janvier 2016

3.7 Conclusion

Les résultats obtenus en 2015 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 12 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de $\pm 5\%$.

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



direction et secrétariat du LCSQA

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