



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**

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

Octobre 2016



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'Environnement, de l'Énergie et de la Mer (MEEM). 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 MEEM 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 ET NO₂	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 NO/NO _x	10
2.5.1.1 Résultats bruts obtenus	10
2.5.1.2 Traitement des résultats bruts obtenus	13
2.5.1.3 Exploitation des résultats.....	16
2.5.1.4 Conclusion	17
2.5.2 Comparaison NO ₂	17
2.5.2.1 Résultats bruts obtenus	17
2.5.2.2 Traitement des résultats bruts obtenus	20
2.5.2.3 Exploitation des résultats.....	23
2.5.2.4 Conclusion	23
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃	25
3.1 But	25
3.2 Matériel utilisé	25
3.3 Mode opératoire	25
3.4 Liste des participants.....	26
3.5 Résultats bruts obtenus	26
3.6 Exploitation des résultats obtenus	30
3.7 Conclusion	32

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 :

En 2016, les comparaisons interlaboratoires ont porté uniquement sur les composés NO/NO_x et NO₂. Le but était de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue (NO/NO_x et NO₂ de l'ordre de 200 nmol/l) 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 2016, 3 comparaisons interlaboratoires ont été réalisées :

- Avec les réseaux de mesure AIR PACA, ATMOSF'Air Bourgogne, ATMO CA, AIR RA et AIR Normand de mars à mai 2016,
- Avec les réseaux de mesure AIR COM, LIMAIR, AIRAQ et GWAD'AIR d'avril à août 2016,
- Avec les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE, AIRPARIF, ASPA, ORAMIP et ATMO FRANCHE COMTE de septembre à décembre 2016.

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 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 2016, 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 :

- ✓ ± 6% avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO_x et en NO₂ voisines de 200 nmol/mol.

Ces résultats montrent que :

- ✓ Globalement la chaîne nationale d'étalonnage mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de NO/NO_x et de NO₂ aux étalons de référence fonctionne correctement ;
- ✓ Le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 peut dans certains cas améliorer 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 O₃ :

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

La présente comparaison interlaboratoires a été effectuée avec 14 niveaux 3 en 2016, à savoir : ORAMIP, ATMO CA, AIR COM, MADININAIR, ATMO Auvergne, ATMO Nord Pas de Calais, AIRPARIF, ASPA, GWAD'AIR, LIMAIR, AIR BREIZH, Air Pays de La Loire, LIG'AIR et ATMO PACA. Les temps de transport entre la France métropolitaine et les DOM étant très longs, le LCSQA-LNE n'a toujours pas à ce jour réceptionné le générateur d'ozone envoyé au réseau GWAD'AIR en novembre dernier. Par conséquent, la concentration « retour » du générateur d'ozone n'a pas pu être déterminée et les résultats obtenus seront reportés dans le rapport de 2017.

Les résultats obtenus en 2016 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 13 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de ± 5 %.

De plus, les écarts relatifs observés entre les valeurs des AASQA et du LCSQA-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 ET NO₂

2.1 But

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux de SO₂, de NO/NO_x, de CO et de NO₂ de concentration inconnue dans les niveaux 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

Cependant, en 2016, les comparaisons interlaboratoires ont porté uniquement sur les composés NO/NO_x et NO₂. Des mélanges gazeux de NO/NO_x et de NO₂ de l'ordre de 200 nmol/mol ont donc été titrés par le LCSQA-LNE puis envoyés à des niveaux 3.

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

2.2 Mode opératoire

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- Au LCSQA-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 LCSQA-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 LCSQA-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 depuis 2002 qui ont conduit à définir des intervalles maximums dans lesquels doivent se trouver les écarts relatifs entre le LCSQA-LNE et les niveaux 3 après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Les valeurs de ces intervalles sont de $\pm 6\%$ avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO_x et en NO₂ voisines de 200 nmol/mol.

2.4 Planification des essais

3 campagnes ont été réalisées en 2016 :

- Avec les réseaux de mesure AIR PACA, ATMOSF'Air Bourgogne, ATMO CA, AIR RA et AIR Normand de mars à mai 2016,
- Avec les réseaux de mesure AIR COM, LIMAIR, AIRAQ et GWAD'AIR d'avril à août 2016,
- Avec les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE, AIRPARIF, ASPA, ORAMIP et ATMO FRANCHE COMTE de septembre à décembre 2016.

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 NO/NO_x

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) (*) (**)
772137	08/03/16	204,0/ 204,0	2,4/2,4	A	30/03/16	205/205	203/203	42C (TEI) - 2000	13/05/16	204,7/ 204,7	2,4/2,4
					01/04/16	200/201	200/200,8	APNA 370 (HORIBA) - 2009			
					06/04/16	207,3/208,4	205,7/205,9	APNA 370 (HORIBA) - 2015			
320094	08/03/16	212,0/ 212,0	2,4/2,4	B	29/03/16	205,5±25/ 206,5±25	204,5±25/ 205,5±25	42I (TEI) - 2014	28/04/16	210,7/ 211,0	2,4/2,4
4672	10/03/16	197,6/ 197,9	2,1/2,1	C	06/04/16	203,3/ 203,15	198,6/198,2	APNA 370 (HORIBA) - 2011	30/05/16	198,7/ 198,7	2,0/2,0
					12/04/16	199,5/199,6	202,9/201,2	APNA 270 (HORIBA) - 2010			
					28/04/16	198/198,3	200,3/200,1	APNA 370 (HORIBA) - 2014			
770917	15/03/16	148,6/ 148,7	3,1/3,1	D	07/04/16	150,3/ 149,85	152,65/ 152,4	APNA (HORIBA) - 2014	13/05/16	150,0/ 150,0	1,9/1,9
					07/04/16	150,5/ 150,55	153,0/152,3	APNA (HORIBA) - 2013			
					07/04/16	152,55/ 152,9	152,6/ 152,15	AC32M (ENV SA) - 2012			
					14/04/16	153,0/152,6	152,1/ 152,55	AC32M (ENV SA) - 2003			
487387	15/03/16	148,9/ 149,4	1,8/2,5	E	07/04/16	149,5±7,8/ 150,5±8,8	149,0±5,9/ 149,0±6,3	200E (API) - 2012	29/04/16	148,8/ 149,1	1,7/1,7
					22/04/16	148,5±4,3/ 148,0±4,6	149,0±3,6/ 149,5±3,9	200E (API) - 2011			

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016
 (*) 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) (*) (**)
320094	28/04/16	210,7/ 211,0	2,4/2,4	F	11/06/16	218/218	214/214	42I (TEI) - 2010	24/08/16	214,0/ 214,0	2,4/2,4
					16/06/16	215/213	211/210	42I (TEI) - 2012			
					14/06/16	207,5/208	217,5/218	42I (TEI) - 2011			
772137	13/05/16	204,7/ 204,7	2,4/2,4	G	02/06/16	206,8±30/ 207,9±30,1	204,0±29,6/ 204,6±29,7	AC32M (ENV SA) - 2007	29/06/16	202,7/ 202,7	2,4/2,4
					20/06/16	206,5±30/ 207,1±30	203,1±29,4/ 203,5±29,5	AC32M (ENV SA) - 2009			
					23/06/16	206,4±29,9/ 206,2±29,9	203,4±29,5/ 203,8±29,6	AC32M (ENV SA) - 2012			
770917	13/05/16	150,0/ 150,0	1,9/1,9	H	16/06/16	145,15/146	148,5/150,35	AC32M (ENV SA) - 2008	30/06/16	150,7/ 150,8	2,5/2,5
					10/06/16	147,5/148,5	146,75/147,1	42I (TEI) - 2008			
487387	29/04/16	148,8/ 149,1	1,7/1,7	I	08/06/16	153,15/153,4	149,35/ 148,4	T200 (API) - 2011	27/06/16	148,1/ 148,3	2,0/2,0
					09/06/16	152/152	148,5/147,5	AC31M (ENV SA) - 1997			
4672	12/09/16	197,6/ 198,2	2,2/2,2	J	13/10/16	194,0±16,6/ 195,0±16,4	198,0±16,3/ 198,0±16,3	APNA-370 (HORIBA) - 2015	28/10/16	195,9/ 196,2	1,8/2,2
					13/10/16	195,0±20,6/ 195,0±20,7	196,0±20,7/ 197,0±20,8	AC32M (ENV SA) - 2012			
770917	12/09/16	149,1/ 149,6	1,8/1,8	K	08/11/16	151,75±15,96 / 151,65±15,84	149,3±15,7/ 150,45±15,72	APNA-370 (HORIBA) - 2015	06/12/16	153,3/ 153,3	1,7/1,8

Tableau 1 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016
 (*) 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) (*) (**)
487387	13/09/16	148,0/ 148,9	1,8/2,1	L	30/09/16	149,3±7,4/ 149,9±7,5	148,1±5,2/ 148,5±5,4	APNA-370 (HORIBA) - 2009	31/10/16	149,1/ 149,1	1,7/ 1,7
					05/10/16	150,4±7,3/ 150,4±7,4	151,2±5,2/ 151,5±5,3	APNA-370 (HORIBA) - 2011			
					11/10/16	152,6±7,7/ 152,8±7,8	150,0±5,2/ 148,7±5,3	APNA-370 (HORIBA) - 2012			
772137	13/09/16	204,3/ 204,3	2,4/2,4	M	11/10/16	209±26/ 209±26	205±26/ 206±26	T200 (API) - 2016	07/12/16	203,7/ 203,7	2,3/ 2,3
					11/10/16	205±26/ 207±26	207±26/ 208±26	T200 (API) - 2016			
					12/10/16	203±25/ 203±25	205±26/ 206±26	AC32M (ENV SA) - 2002			
					12/10/16	209±26/ 209±26	208±26/ 208±26	T200 (API) - 2012			
					12/10/16	205±26/ 205±26	206±26/ 207±26	42I (TEI) - 2008			
320094	14/09/16	213,7/ 214,0	2,4/2,4	N	26/10/16	219,5/218,5	217/219	AC32M (ENV SA) - 2011	07/12/16	214,3/ 214,3	2,3/ 2,3
					26/10/16	214,5/214,0	216,0/216,5	42I (TEI) - 2013			

Tableau 1 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016
 (*) 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

2.5.1.2 Traitement des résultats bruts obtenus

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

- Calcul de la moyenne des concentrations aller et retour du LCSQA-LNE,
- Calcul de l'écart relatif entre les concentrations données par les niveaux 3 (avant et après réglage) et les concentrations moyennes du LCSQA-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 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	204,35	205	0,3	203	-0,7
		200	-2,1	200	-2,1
		207,3	1,4	205,7	0,7
B	211,35	205,5	-2,8	204,5	-3,2
C	198,15	203,3	2,6	198,6	0,2
		199,5	0,7	202,9	2,4
		198	-0,1	200,3	1,1
D	149,3	150,3	0,7	152,65	2,2
		150,5	0,8	153	2,5
		152,55	2,2	152,6	2,2
		153	2,5	152,1	1,9
E	148,85	149,5	0,4	149	0,1
		148,5	-0,2	149	0,1
F	212,35	218	2,7	214	0,8
		215	1,2	211	-0,6
		207,5	-2,3	217,5	2,4
G	203,7	206,8	1,5	204	0,1
		206,5	1,4	203,1	-0,3
		206,4	1,3	203,4	-0,1
H	150,35	145,15	-3,5	148,5	-1,2
		147,5	-1,9	146,75	-2,4
I	148,45	153,15	3,2	149,35	0,6
		152	2,4	148,5	0,0
J	196,75	194	-1,4	198	0,6
		195	-0,9	196	-0,4
K	151,2	151,75	0,4	149,3	-1,3
L	148,55	149,3	0,5	148,1	-0,3
		150,4	1,2	151,2	1,8
		152,6	2,7	150	1,0
M	204	209	2,5	205	0,5
		205	0,5	207	1,5
		203	-0,5	205	0,5
		209	2,5	208	2,0
		205	0,5	206	1,0
N	214	219,5	2,6	217	1,4
		214,5	0,2	216	0,9

Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016

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	204,35	205	0,3	203	-0,7
		201	-1,6	200,8	-1,7
		208,4	2,0	205,9	0,8
B	211,5	206,5	-2,4	205,5	-2,8
C	198,3	203,15	2,4	198,2	-0,1
		199,6	0,7	201,2	1,5
		198,3	0,0	200,1	0,9
D	149,35	149,85	0,3	152,4	2,0
		150,55	0,8	152,3	2,0
		152,9	2,4	152,15	1,9
		152,6	2,2	152,55	2,2
E	149,25	150,5	0,8	149	-0,2
		148	-0,8	149,5	0,2
F	212,5	218	2,6	214	0,7
		213	0,2	210	-1,2
		208	-2,1	218	2,6
G	203,7	207,9	2,1	204,6	0,4
		207,1	1,7	203,5	-0,1
		206,2	1,2	203,8	0,0
H	150,4	146	-2,9	150,35	0,0
		148,5	-1,3	147,1	-2,2
I	148,7	153,4	3,2	148,4	-0,2
		152	2,2	147,5	-0,8
J	197,2	195	-1,1	198	0,4
		195	-1,1	197	-0,1
K	151,45	151,65	0,1	150,45	-0,7
L	149	149,9	0,6	148,5	-0,3
		150,4	0,9	151,5	1,7
		152,8	2,6	148,7	-0,2
M	204	209	2,5	206	1,0
		207	1,5	208	2,0
		203	-0,5	206	1,0
		209	2,5	208	2,0
		205	0,5	207	1,5
N	214,15	218,5	2,0	219	2,3
		214	-0,1	216,5	1,1

Tableau 3 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les concentrations du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 4\%$ avant réglage et de $\pm 3\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

2.5.1.4 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par l'ensemble des réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de $\pm 4\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par l'ensemble des réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de $\pm 3\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

2.5.2 Comparaison NO₂

2.5.2.1 Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 5 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) (*)
3252	16/03/16	94,4	1,3	A	30/03/16	87,2	88,1	42C (TEI) - 2000	28/04/16	93,6	1,1
					01/04/16	91,5	91,7	APNA 370 (HORIBA) - 2009			
					06/04/16	95,35	94	APNA 370 (HORIBA) - 2015			
772165	16/03/16	139,6	1,3	B	29/03/16	131±19	131±19	42I (TEI) - 2014	13/05/16	142,0	1,8

Tableau 5 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016.
 (*) 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) (*)
1690	17/03/16	193,8	2,1	C	06/04/16	191,3	186,4	APNA 370 (HORIBA) - 2011	25/05/16	195,8	2,0
					12/04/16	193,3	193,5	APNA 270 (HORIBA) - 2010			
					28/04/16	186,8	188,9	APNA 370 (HORIBA) - 2014			
6311	17/03/16	188,7	1,7	D	07/04/16	184,8	185,2	APNA (HORIBA) - 2014	25/04/16	187,2	2,9
					07/04/16	184,45	186	APNA (HORIBA) - 2013			
					07/04/16	189,75	189,55	AC32M (ENV SA) - 2012			
					14/04/16	186	187	AC32M (ENV SA) - 2003			
320256	15/03/16	117,8	2,1	E	07/04/16	122	121	200E (API) - 2012	27/04/16	116,8	1,2
					22/04/16	112	111,5	200E (API) - 2011			
772165	13/05/16	142,0	1,8	F	11/06/16	138,25	138,45	42I (TEI) - 2010	25/08/16	143,6	1,7
					16/06/16	138	136	42I (TEI) - 2012			
					14/06/16	135,7	138,75	42I (TEI) - 2011			

Tableau 5 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016.

(*) 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) (*)
3252	28/04/16	93,6	1,1	G	02/06/16	90,8±13,5	90,5±13,5	AC32M (ENV SA) - 2007	01/07/16	93,1	1,1
					20/06/16	91,2±13,6	89,4±13,3	AC32M (ENV SA) - 2009			
					23/06/16	90,5±13,5	88,6±13,2	AC32M (ENV SA) - 2012			
6311	25/04/16	187,2	2,9	H	16/06/16	182,5	183,8	AC32M (ENV SA) - 2008	30/06/16	187,0	1,5
					10/06/16	179,85	180,35	42I (TEI) - 2008			
320256	27/04/16	116,8	1,2	I	08/06/16	115,75	111,1	T200 (API) - 2011	01/08/16	113,8	1,3
					09/06/16	118,5	114,5	AC31M (ENV SA) - 1997			
1690	15/09/16	191,2	2,5	J	13/10/16	190±13,5	193±13,4	APNA-370 (HORIBA) - 2015	14/12/16	193,8	2,0
					13/10/16	190±16,8	192±16,9	AC32M (ENV SA) - 2012			
772165	20/09/16	146,0	2,1	K	08/11/16	140,8±29,36	140,45±29,28	APNA-370 (HORIBA) - 2015	08/12/16	146,6	2,9
320256	20/09/16	114,9	3,7	L	30/09/16	111,9±8,9	110,5±8,8	APNA-370 (HORIBA) - 2009	13/12/16	109,8	1,3
					05/10/16	112,6±9,0	112,6±9,0	APNA-370 (HORIBA) - 2011			
					11/10/16	113,9±9,1	110,7±7,9	APNA-370 (HORIBA) - 2012			

Tableau 5 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016.

(*) 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) (*)
6311	21/09/16	188,2	2,3	M	11/10/16	179±22	179±22	T200 (API) - 2016	08/12/16	185,3	1,9
					11//10/16	178±22	178±22	T200 (API) - 2016			
					12/10/16	181±23	182±23	AC32M (ENV SA) - 2002			
					12/10/16	179±22	178±22	T200 (API) - 2012			
					12/10/16	181±23	182±23	42I (TEI) - 2008			
3252	21/09/16	93,1	1,3	N	26/10/16	91,5	89,5	AC32M (ENV SA) - 2011	12/12/16	87,7	1,3
					26/10/16	90,55	90,3	42I (TEI) - 2013			

Tableau 5 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016.

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

2.5.2.2 Traitement des résultats bruts obtenus

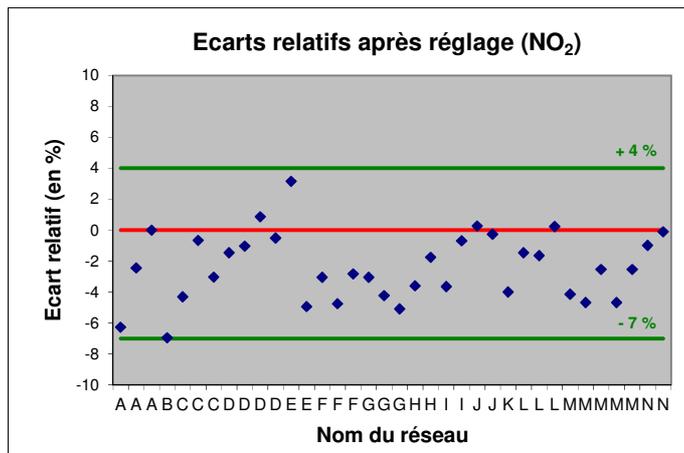
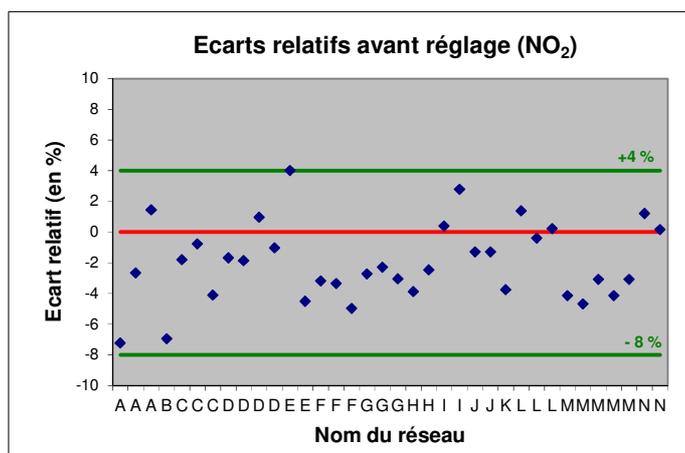
Les écarts relatifs entre les concentrations du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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	94	87,2	-7,2	88,1	-6,3
		91,5	-2,7	91,7	-2,4
		95,35	1,4	94	0,0
B	140,8	131	-7,0	131	-7,0
C	194,8	191,3	-1,8	186,4	-4,3
		193,3	-0,8	193,5	-0,7
		186,8	-4,1	188,9	-3,0
D	187,95	184,8	-1,7	185,2	-1,5
		184,45	-1,9	186	-1,0
		189,75	1,0	189,55	0,9
		186	-1,0	187	-0,5
E	117,3	122	4,0	121	3,2
		112	-4,5	111,5	-4,9
F	142,8	138,25	-3,2	138,45	-3,0
		138	-3,4	136	-4,8
		135,7	-5,0	138,75	-2,8
G	93,35	90,8	-2,7	90,5	-3,1
		91,2	-2,3	89,4	-4,2
		90,5	-3,1	88,6	-5,1
H	187,1	179,85	-3,9	180,35	-3,6
		182,5	-2,5	183,8	-1,8
I	115,3	115,75	0,4	111,1	-3,6
		118,5	2,8	114,5	-0,7
J	192,5	190	-1,3	193	0,3
		190	-1,3	192	-0,3
K	146,3	140,8	-3,8	140,45	-4,0
L	112,35	113,9	1,4	110,7	-1,5
		111,9	-0,4	110,5	-1,6
		112,6	0,2	112,6	0,2
M	186,75	179	-4,1	179	-4,1
		178	-4,7	178	-4,7
		181	-3,1	182	-2,5
		179	-4,1	178	-4,7
		181	-3,1	182	-2,5
N	90,4	91,5	1,2	89,5	-1,0
		90,55	0,2	90,3	-0,1

Tableau 6 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

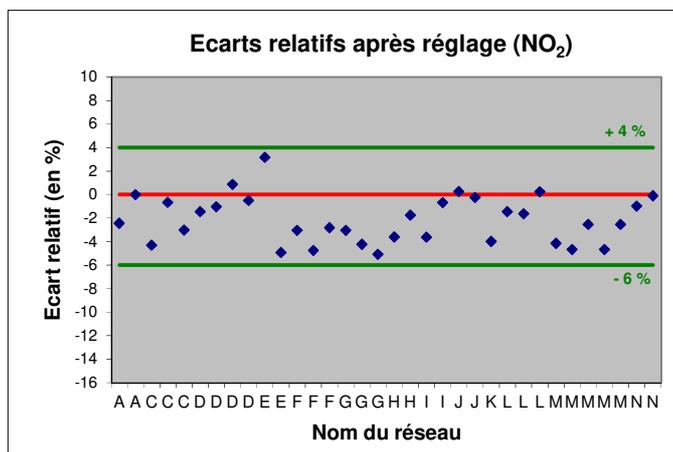
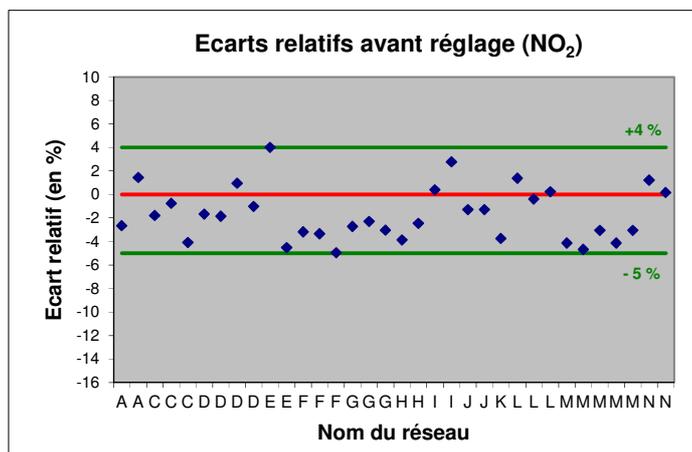


Figures 5 et 6 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016

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 A et la mesure du réseau B avant et 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 7 et 8 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016 sans tenir compte de certaines valeurs

2.5.2.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 7 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	-8% à +4%	-5% à +4%
Après réglage	-7% à +4%	-6% à +4%

Tableau 7 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 14 niveaux 3 de mars à décembre 2016

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 1^{ère} mesure du réseau A avant et après réglage et la mesure du réseau B avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 5\%$ avant réglage et entre -6% et +4% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de ces valeurs élargit globalement de 3% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 1% après réglage.

2.5.2.4 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A (2^{ème} et 3^{ème} mesures), C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M et N et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont globalement de $\pm 5\%$ 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 en NO₂ du réseau A et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-6,3%). Suite à ces résultats, le réseau A a décidé de réitérer les tests de qualification sur l'analyseur concerné par cet écart. Les tests ne sont avérés conformes : néanmoins, les résultats de linéarité conduisaient à des écarts un peu élevés entre les valeurs de référence et les valeurs lues sur l'analyseur. Par conséquent, le réseau A a effectué de nouveaux tests en réglant l'appareil autour de 198 nmol/mol en NO/NOx (concentration de l'ET2-3 utilisé par le technicien le jour de l'essai d'intercomparaison) puis en injectant une concentration en NO/NOx voisine de 95 nmol/mol (concentration en NO₂ déterminée par le LCSQA-LNE). Les résultats montrent des écarts de linéarité de -2,3% en NO et -1,7% en NOx qui peuvent expliquer en partie l'écart observé pour le NO₂. De plus, le réseau A indique que le Peltier de l'analyseur est tombé en panne une semaine après les essais d'intercomparaison en station ; il était donc peut-être déjà défaillant lors des essais d'intercomparaison, ce qui peut contribuer à expliquer l'écart de -7,2 % observé.

De même, l'écart relatif entre la mesure en NO₂ du réseau B et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-7%). Le réseau B observe régulièrement des décalages entre les valeurs lues sur les analyseurs sur site et les valeurs des mélanges gazeux de NO₂ en bouteilles titrés par Airparif : ce décalage peut s'expliquer par le fait de ne pas avoir attendu un temps suffisant nécessaire à la purge du détendeur et de la ligne de prélèvement.

- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A (2^{ème} et 3^{ème} mesures), C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M et N et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -6% et +4%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure en NO₂ du réseau A et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-6,3%). Suite à ces résultats, le réseau A a décidé de réitérer les tests de qualification sur l'analyseur concerné par cet écart. Les tests ne sont avérés conformes : néanmoins, les résultats de linéarité conduisaient à des écarts un peu élevés entre les valeurs de référence et les valeurs lues sur l'analyseur. Par conséquent, le réseau A a effectué de nouveaux tests en réglant l'appareil autour de 198 nmol/mol en NO/NO_x (concentration de l'ET2-3 utilisé par le technicien le jour de l'essai d'intercomparaison) puis en injectant une concentration en NO/NO_x voisine de 95 nmol/mol (concentration en NO₂ déterminée par le LCSQA-LNE). Les résultats montrent des écarts de linéarité de -2,3% en NO et -1,7% en NO_x qui peuvent expliquer en partie l'écart observé pour le NO₂. De plus, le réseau A indique que le Peltier de l'analyseur est tombé en panne une semaine après les essais d'intercomparaison en station ; il était donc peut-être déjà défaillant lors des essais d'intercomparaison, ce qui peut contribuer à expliquer l'écart de -7,2 % observé.

De même, l'écart relatif entre la mesure en NO₂ du réseau B et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-7%). Le réseau B observe régulièrement des décalages entre les valeurs lues sur les analyseurs sur site et les valeurs des mélanges gazeux de NO₂ en bouteilles titrés par Airparif : ce décalage peut s'expliquer par le fait de ne pas avoir attendu un temps suffisant nécessaire à la purge du détendeur et de la ligne de prélèvement.

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 LCSQA-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 LCSQA-LNE : Détermination de la concentration en ozone générée (étalonnage retour).

3.4 Liste des participants

La circulation de 3 générateurs d'ozone SYCOS KT O3M a été planifiée pour l'ensemble de l'année 2016 avec 14 niveaux 3, à savoir : ORAMIP, ATMO CA, AIR COM, MADININAIR, ATMO Auvergne, ATMO Nord Pas de Calais, AIRPARIF, ASPA, GWAD'AIR (cf. note ci-dessous), LIMAIR, AIR BREIZH, Air Pays de La Loire, LIG'AIR et ATMO PACA.

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

Note : Les temps de transport entre la France métropolitaine et les DOM étant très longs, le LCSQA-LNE n'a toujours pas à ce jour réceptionné le générateur d'ozone envoyé au réseau GWAD'AIR en novembre dernier. Par conséquent, la concentration « retour » du générateur d'ozone n'a pas pu être déterminée et les résultats obtenus seront reportés dans le rapport de 2017.

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.	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)
28/01/16	86,3±2,1	Réseau 1	23/02/16	83,4	2h45	400E (API) - 2009	30/12/15	SX 4001 (LNI)	22/03/16	84,5±2,2
			29/02/16	84,2	2h05	49i (TEI) - 2006	22/12/15	SX 4001 (LNI)		
			29/02/16	81,5	2h38	O342M (ENV SA) - 2003	17/02/16	KTO3 (Ansyco)		

Tableau 8 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 13 niveaux 3 de février 2016 à janvier 2017 (Générateurs d'ozone GEG 010, GEG 011 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA							Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	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)
22/03/16	84,5±2,2	Réseau 2	13/04/16	85,0±11,3	1h34	O342M (ENV SA) – 2009	13/04/16	KTO3M (Ansyco)	11/05/16	87,3±2,2
			14/04/16	86,0±11,4	1h34	O342M (ENV SA) – 2012	14/04/16	KTO3M (Ansyco)		
			15/04/16	89,9±10,6	2h02	T400 (API) - 2013	17/03/16	KTO3M (Ansyco)		
			20/04/16	88,0±11,6	1h31	O342M (ENV SA) – 2012	02/02/16	KTO3M (Ansyco)		
11/05/16	87,3±2,2	Réseau 3	13/05/16	88±8,7	10 min	O342M (ENV SA) – 2004	26/02/16	49CPS (TEI)	23/06/16	85,4±2,3
			03/06/16	85±8,6	10 min	O342M (ENV SA) – 2008	23/05/16	49CPS (TEI)		
23/06/16	85,4±2,8	Réseau 4	01/07/16	85,8±9,2	2h	400E (API) - 2011	18/03/16	KTO3M (Ansyco) ETFC/O3-6)	02/08/16	89,8±2,8
			04/07/16	86,7±9,2	1h56	O342M (ENV SA) – 2011	13/06/16	ETFC/O3-7 (Ansyco)		
			08/07/16	87,0±9,6	3h15	O342M (ENV SA) – 2011	09/06/16	ETFC/O3-6 (Ansyco)		

Tableau 8 (suite) :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 13 niveaux 3 de février 2016 à janvier 2017 (Générateurs d'ozone GEG 010, GEG 011 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA							Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	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)
02/08/16	89,8±2,8	Réseau 5	17/08/16	90	1h30	O342M (ENV SA) - 2007	17/08/16	KTO3M (Ansyco)	01/09/16	88,6±2,2
			18/08/16	89,78	1h30	O342M (ENV SA) - 2002	27/06/16	KTO3M (Ansyco)		
			18/08/16	90	1h30	49i (TEI) - 2007	18/08/16	KTO3M (Ansyco)		
			19/08/16	90,7	1h30	O342M (ENV SA) - 2015	02/06/16	KTO3M (Ansyco)		
			23/08/16	91	1h30	O342M (ENV SA) - 2014	12/07/16	KTO3M (Ansyco)		
01/09/16	88,6±2,2	Réseau 6	21/09/16	90,0±4,1	1h30	O342M (ENV SA) - 2004	21/09/16	KTO3M (Ansyco)	20/10/16	88,3±2,1
			28/09/16	86,0±4,6	1h41	400E (API) - 2010	07/06/16	KTO3M (Ansyco)		
			04/10/16	88,0±3,0	1h30	APOA370 (Horiba) - 2015	04/10/16	T703 (API)		
28/01/16	74,4±2,0	Réseau 8	26/02/16	78,5	30 min	O342M (ENV SA) - 2015	07/01/16	T703 (API)	22/03/16	79,5±2,1
13/05/16	96,0±2,4	Réseau 9	08/06/16	97,82	1h30	O342M (ENV SA) - 2015	16/05/16	KTO3M (Ansyco)	24/06/16	98,1±2,5
			09/06/16	96,3	1h30	O341M (ENV SA) - 1998	14/03/16	KTO3M (Ansyco)		

Tableau 8 (suite) :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 13 niveaux 3 de février 2016 à janvier 2017 (Générateurs d'ozone GEG 010, GEG 011 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA							Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	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)
11/05/16	79,5±2,0	Réseau 10	18/05/16	79,5±4,6	105 min	O342M (ENV SA) – 2004	29/02/16	KT-GPT (Ansyco)	23/06/16	78,2±2,1
			01/06/16	78,8±4,6	1h45	APOA-370 (Horiba) – 2013	05/04/16	KTO3M (Ansyco)		
			10/06/16	79,5±4,6	1h40	O342M (ENV SA) – 2012	10/06/16	KTO3M (Ansyco)		
23/06/16	78,2±2,1	Réseau 11	01/07/16	78,0±5,6	90 min	400E (API) - 2008	14/04/16	T703 (API)	01/08/16	78,6±2,1
			07/07/16	77,0±6,2	90 min	O342M (ENV SA) – 2011	15/06/16	T703 (API)		
			07/07/16	78,0±6,2	90 min	O342M (ENV SA) – 2010	21/06/16	T703 (API)		
			08/07/16	78,1±4,9	90 min	49i (TEI) - 2009	10/06/16	T703 (API)		
			12/07/16	77,0±6,1	90 min	O342M (ENV SA) – 2014	25/05/16	T703 (API)		
18/11/16	100,2±2,4	Réseau 12	28/11/16	98,3	2h	49i (TEI) - 2007	28/11/16	KTGPT (Ansyco)	29/12/16	99,3±2,3
			30/11/16	98,4	2h30	O342M (ENV SA) – 2015	26/10/16	KTO3 (Ansyco)		
			05/12/16	97,7	1h30	APOA-370 (Horiba) – 2016	05/12/16	KTO3 (Ansyco)		
20/10/16	88,3±2,1	Réseau 13	21/11/16	88,5±9,5	1h40	APOA-370 (Horiba) – 2015	16/09/16	KTO3 (Ansyco)	29/11/16	91,5±2,1

Tableau 8 (suite) :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 13 niveaux 3 de février 2016 à janvier 2017 (Générateurs d'ozone GEG 010, GEG 011 et GEG 012)

Etalonnage LNE (aller)		Etalonnage AASQA							Etalonnage LNE (retour)	
Date	Conc. (nmol/mol)	Ident.	Date	Conc. (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Conc. (nmol/mol)
29/11/16	91,5±2,1	Réseau 14	16/12/16	91,6±2,7	1h30	49i (TEI) - 2008	09/12/16	49CPS (TEI)	05/01/17	92,3±2,2
			20/12/16	91,5±4,2	1h30	49i (TEI) - 2015	16/12/16	Générateur d'ozone interne raccordé		
			21/12/16	90,8±3,5	1h30	49i (TEI) - 2013	21/12/16	49IPS (TEI)		

Tableau 8 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 13 niveaux 3 de février 2016 à janvier 2017 (Générateurs d'ozone GEG 010, GEG 011 et GEG 012)

3.6 Exploitation des résultats obtenus

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

- Calcul de la moyenne des concentrations aller et retour du LCSQA-LNE,
- Calcul de l'écart relatif entre les concentrations données par les niveaux 3 ($C_{\text{niveau 3}}$) et les concentrations moyennes du LCSQA-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	85,4	83,4	-2,3
		84,2	-1,4
		81,5	-4,6
Réseau 2	85,9	85	-1,0
		86	0,1
		89,9	4,7
		88	2,4
Réseau 3	86,35	88	1,9
		85	-1,6
Réseau 4	87,6	85,8	-2,1
		86,7	-1,0
		87	-0,7
Réseau 5	89,2	90	0,9
		89,78	0,7
		90	0,9
		90,7	1,7
		91	2,0
Réseau 6	88,45	90	1,8
		86	-2,8
		88	-0,5
Réseau 8	76,95	78,5	2,0
Réseau 9	97,05	97,82	0,8
		96,3	-0,8
Réseau 10	78,85	79,5	0,8
		78,8	-0,1
		79,5	0,8
Réseau 11	78,4	78	-0,5
		77	-1,8
		78	-0,5
		78,1	-0,4
		77	-1,8
Réseau 12	99,75	98,3	-1,5
		98,4	-1,4
		97,7	-2,1
Réseau 13	89,9	88,5	-1,6
Réseau 14	91,9	91,6	-0,3
		91,5	-0,4
		90,8	-1,2

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 13 niveaux 3 de février 2016 à janvier 2017

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

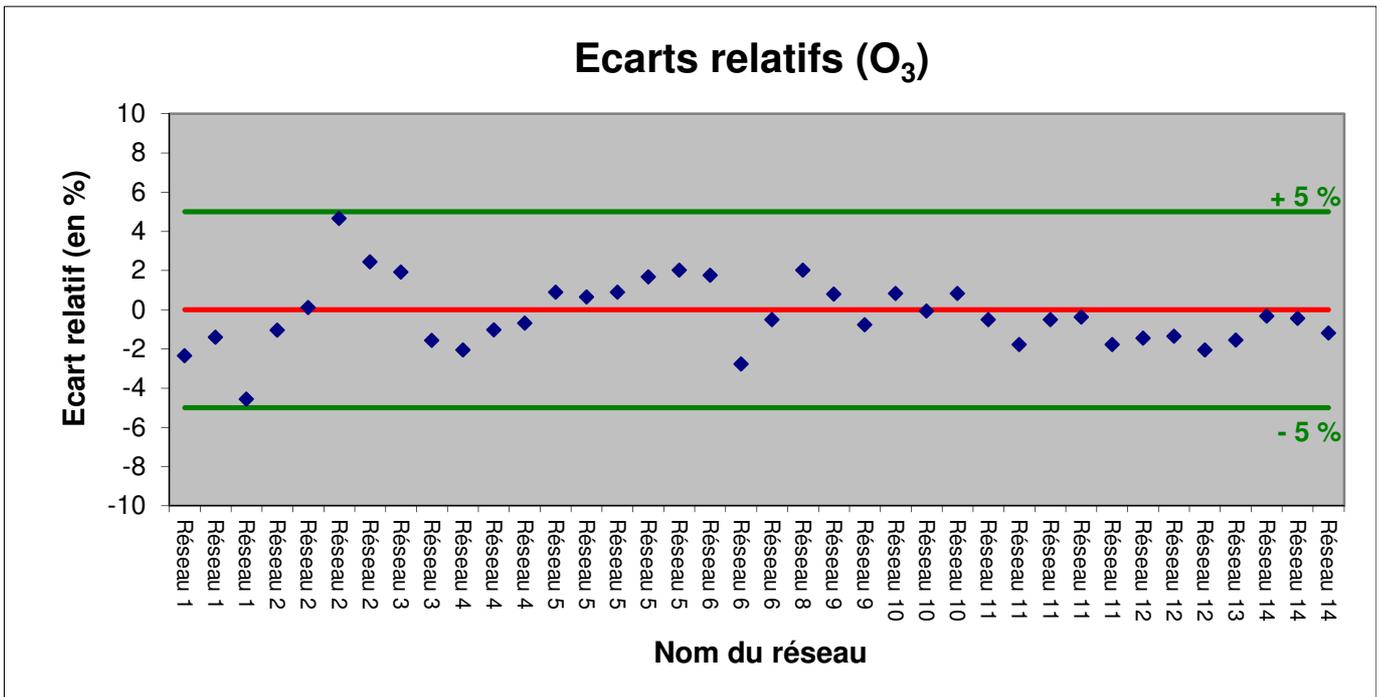


Figure 9 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 13 niveaux 3 de février 2016 à janvier 2017

3.7 Conclusion

Les résultats obtenus en 2016 montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O₃ déterminées par les 13 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de $\pm 5\%$.

De plus, les écarts relatifs observés entre les valeurs des AASQA et du LCSQA-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