



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)**

Décembre 2018



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 l'IMT Lille 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 chargé de l'Environnement. 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 ministère 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	6
1. OBJECTIF GENERAL	8
2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO.....	8
2.1 But	8
2.2 Mode opératoire	8
2.3 Critères de traitement des données	9
2.4 Planification des essais.....	9
2.5 Résultats de l'ensemble des campagnes.....	9
2.5.1 Comparaison SO ₂	9
2.5.2 Comparaison NO/NO _x	14
2.5.3 Comparaison CO	20
2.5.4 Comparaison NO ₂	24
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃	31
3.1 But	31
3.2 Matériel utilisé	31
3.3 Mode opératoire	31
3.4 Liste des participants.....	32
3.5 Résultats bruts obtenus	32
3.6 Exploitation des résultats obtenus	35
3.7 Conclusion	37

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 fraction molaire 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 fraction molaire 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.

Des comparaisons interlaboratoires ont été réalisées de février à décembre 2018 avec les réseaux de mesure ATMO AURA, ATMO Bourgogne Franche Comté, ATMO Sud, Madinair, ATMO Nouvelle Aquitaine, AIRPARIF, ATMO Grand Est, GWAD'AIR et ATMO Normandie.

En règle générale, les AASQA communiquent au LCSQA-LNE les fractions molaires 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 fractions molaires déterminées par le LCSQA-LNE et celles déterminées par les niveaux 3 après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Globalement, en 2018, lorsque les fractions molaires aberrantes sont éliminées, les écarts relatifs entre le LCSQA-LNE et les niveaux 3 restent dans des intervalles qui sont les suivants :

- ✓ $\pm 7\%$ avant et après réglage pour une fraction molaire en SO₂ voisine de 100 nmol/mol ;
- ✓ $\pm 6\%$ avant et après réglage pour des fractions molaires en NO/NO_x et en NO₂ voisines de 200 nmol/mol ;
- ✓ $\pm 6\%$ avant réglage et $\pm 4\%$ après réglage pour une fraction molaire en CO voisine de 9 µmol/mol.

Les résultats montrent que :

- ✓ Globalement la chaîne nationale d'étalonnage mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de SO₂, de NO/NO_x, de NO₂ et de CO aux étalons de référence fonctionne correctement ;
- ✓ Le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore 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 fraction molaire 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 8 niveaux 3 en 2018, à savoir: AIRPARIF, AIR BREIZH, APL, ATMO AURA, ATMO BOURGOGNE FRANCHE-COMTE, LIG'AIR, GWAD'AIR et MADININAIR.

Les résultats obtenus en 2018 montrent que les écarts relatifs entre les fractions molaires en O₃ déterminées par les 8 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -5% et +3%.

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, NO₂, SO₂ ET CO

2.1 But

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux de fraction molaire 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 LCSQA-LNE puis envoyés à des niveaux 3.

Les niveaux 3 ont ensuite déterminé la fraction molaire 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 fraction molaire de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage aller).
- Au niveau 3 :
 - Détermination de la fraction molaire 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 fraction molaire (C1),
 - Retour à zéro,
 - Nouvelle injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la fraction molaire (C'1).
 - Réglage de l'analyseur de station avec un étalon de transfert 2-3 par le niveau 3.
 - Détermination de la fraction molaire 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 fraction molaire (C2),
 - Retour à zéro,

- Nouvelle injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station $\Rightarrow$ Lecture de la fraction molaire (C'2).
- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire 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 fractions molaires 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 LCSQA-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 fraction molaire en SO_2 voisine de 100 nmol/mol ;
- ✓ $\pm 6 \%$ avant et après réglage pour des fractions molaires en NO/NO_x et en NO_2 voisines de 200 nmol/mol ;
- ✓ $\pm 6 \%$ avant réglage et $\pm 4 \%$ après réglage pour une fraction molaire en CO voisine de 9 $\mu\text{mol/mol}$.

2.4 Planification des essais

Des comparaisons interlaboratoires ont été réalisées de février à décembre 2018 avec les réseaux de mesure ATMO AURA, ATMO Bourgogne Franche Comté, ATMO Sud, Madininair, ATMO Nouvelle Aquitaine, AIRPARIF, ATMO Grand Est, GWAD'AIR et ATMO Normandie.

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 LCSQA-LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire Avant réglage (*)	Fraction molaire Après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
D16095	27/02/18	78,1	1,8	A	05/04/18	77,4±4,2	77,4±4,2	43i (TEI) – 2013	19/06/18	77,5	1,5
					19/04/18	76,5±4,2	76,5±4,2	APSA 370 (Horiba) - 2011			
					23/05/18	77,0±4,2	77,0±4,2	APSA 370 (Horiba) - 2017			
496427	27/02/18	90,2	1,9	B	14/03/18	88,5±12,8	87,5±12,7	AF22M (ENVEA) - 2010	16/05/18	91,2	1,7
					14/03/18	87,1±12,6	88,6±12,8	AF22M (ENVEA) - 2016			
D320099	01/03/18	94,4	1,6	C	05/04/18	93,6	94,9	43i (TEI) – 2008	12/06/18	93,7	1,6
					06/04/18	92,1	95,7	43i (TEI) – 2006			
					28/05/18	95,5	96,15	43i (TEI) – 2006			
7590	02/03/18	89,4	1,6	D	27/03/18	91,23±11,03	91,81±11,09	AF22M (ENVEA) - 2016	12/06/18	89,7	1,5
					27/03/18	91,45±11,24	90,75±11,16	100E (API) – 2011			
					17/04/18	85,10±10,40	88,20±10,72	AF22M (ENVEA) - 2012			
					30/05/18	92,15±12,41	90,40±12,18	APSA 370 (Horiba) - 2014			

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire Avant réglage (*)	Fraction molaire Après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
D16095	19/06/18	77,5	1,5	F	22/08/18	79,9±9,2	78,75±6,80	AF21M (ENVEA) - 2000	03/10/18	78,9	1,5
					22/08/18	81,8±9,2	80,8±6,9	AF22M (ENVEA) - 2012			
					10/09/18	77,0±9,5	76,0±7,3	AF21M (ENVEA) - 1998			
D320099	12/06/18	93,7	1,6	H	28/08/18	94,0±4,1	94,5±3,3	100E (API) - 2012	19/09/18	92,7	1,8
					28/08/18	93,5±4,8	93,5±4,2	AF22M (ENVEA) - 2006			
7590	12/06/18	89,7	1,5	I	07/08/18	90,5±8,8	88,0±8,7	AF22M (ENVEA) - 2014	04/10/18	88,3	1,5
					13/08/18	89,0±8,7	88,0±8,7	43i (TEI) - 2012			

Tableau 1 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018

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

Les réseaux E et G n'ont pas rendu de résultats pour le SO₂, car ils ne mesurent plus ce composé sur leur territoire.

2.5.1.2 Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

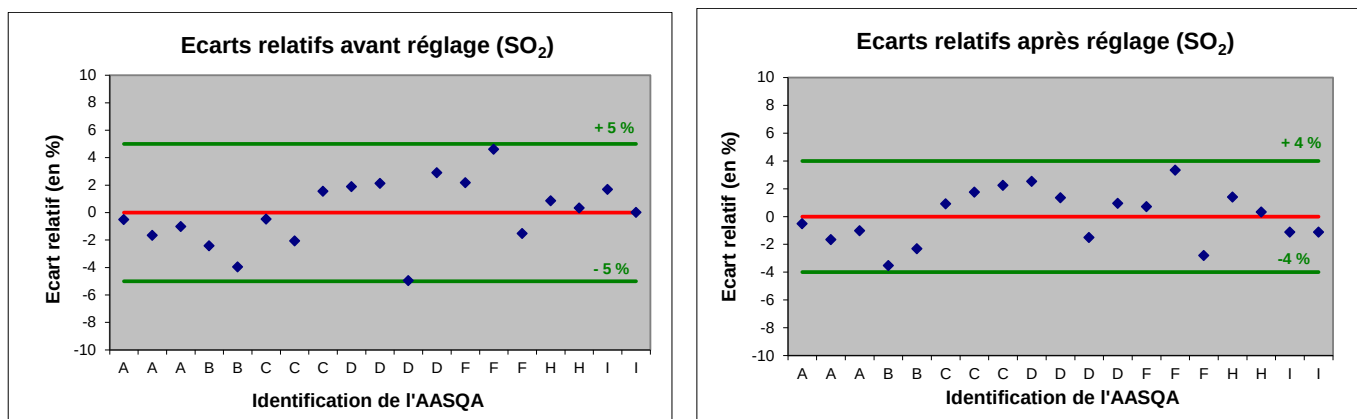
$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

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

Identification du niveau 3	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)	Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)
A	77,8	77,4	-0,5	77,4	-0,5
		76,5	-1,7	76,5	-1,7
		77,0	-1,0	77,0	-1,0
B	90,7	88,5	-2,4	87,5	-3,5
		87,1	-4,0	88,6	-2,3
C	94,1	93,6	-0,5	94,9	0,9
		92,1	-2,1	95,7	1,8
		95,5	1,5	96,2	2,2
D	89,6	91,2	1,9	91,8	2,5
		91,5	2,1	90,8	1,3
		85,1	-5,0	88,2	-1,5
		92,2	2,9	90,4	0,9
F	78,2	79,9	2,2	78,8	0,7
		81,8	4,6	80,8	3,3
		77,0	-1,5	76,0	-2,8
H	93,2	94,0	0,9	94,5	1,4
		93,5	0,3	93,5	0,3
I	89,0	90,5	1,7	88,0	-1,1
		89,0	0,0	88,0	-1,1

Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018

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 LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018

2.5.1.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-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	$\pm 5\%$	-
Après réglage	$\pm 4\%$	-

Tableau 3 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont de $\pm 5\%$ avant réglage et de $\pm 4\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

2.5.1.4 Conclusion

En conclusion, sachant que les réseaux E et G n'ont pas rendu de mesures, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en SO_2 déterminées par les 7 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de $\pm 5\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 7\%$).
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en SO_2 déterminées par les 7 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 ($\pm 7\%$).

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 LCSQA-LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*) (**)	Fraction molaire après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
487386	23/02/18	303,0/ 303,7	2,7/2,8	A	05/04/18	314,5±13,2/ 314,5±13,6	314,5±13,2/ 314,5±13,6	42I (TEI) - 2012	20/06/18	315,4/ 315,4	2,6/2,7
					19/04/18	314,5±13,2/ 315,5±13,6	314,5±13,2/ 315,5±13,6	42I (TEI) - 2010			
					23/05/18	314,8±13,2/ 316,8±13,7	314,8±13,2/ 316,8±13,7	42I (TEI) - 2012			
D320261	23/02/18	144,8/ 144,8	3,2/3,3	B	16/03/18	146,4±18,4/ 146,6±18,3	150,3±18,9/ 151,7±19,0	42I (TEI) - 2008	16/05/18	148,8/ 148,8	1,8/1,8
					22/03/18	151,5±19,1/ 149,5±18,7	150,5±19,0/ 151,5±18,9	T200 (API) - 2016			
					26/03/18	146,0±18,4/ 146,2±18,3	150,5±19,0/ 150,5±18,8	42I (TEI) - 2005			
					04/04/18	146,0±18,4/ 146,0±18,3	147,0±18,5/ 146,5±18,3	42I (TEI) - 2012			
					06/04/18	148,8±18,7/ 148,4±18,6	146,8±18,5/ 147,3±18,4	42I (TEI) - 2012			
D496458	26/02/18	352,0/ 353,4	2,9/ 3,2	C	29/03/18	347,7/ 347,45	352,9/ 352,6	APNA 370 (Horiba) - 2011	11/06/18	355,6/ 356,8	2,8/ 3,2
					10/04/18	345,7/ 346,6	355,1/ 355,0	APNA 370 (Horiba) - 2017			
					27/04/18	355,35/ 361,5	352,3/ 356,3	AC32M (ENVEA) - 2008			
					29/05/18	353,9/ 357,8	354,5/ 355,5	APNA 370 (Horiba) - 2017			

Tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

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

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*) (**)	Fraction molaire après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
D496458	11/06/18	355,6/ 356,8	2,8/ 3,2	H	10/08/18	360±17/ 360±19	353±11/ 354±13	200E (API) - 2009	19/09/18	358,7/ 359,7	2,9/2,9
					30/08/2018	349±13/ 347±17	361±11/ 362±13	200E (API) - 2012			
7433	12/06/18	290,7/ 290,7	2,7/ 2,7	I	07/08/18	290,0±22,5/ 292,5±22,7	292,0±22,7/ 292,5±22,7	42i (TEI) - 2009	09/10/18	288,1/ 288,1	2,8/2,9
					13/08/18	293,5±22,8/ 293,5±22,8	286,0±22,2/ 285,5±22,2	42i (TEI) - 2008			

Tableau 4 (suite) :

Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

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

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

2.5.2.2 Traitement des résultats bruts obtenus

Les écarts relatifs entre les fractions molaires 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 les tableaux ci-après.

Identification du niveau 3	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)	Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)
A	309,2	314,5	1,7	314,5	1,7
		314,5	1,7	314,5	1,7
		314,8	1,8	314,8	1,8
B	146,8	146,4	-0,3	150,3	2,4
		151,5	3,2	150,5	2,5
		146,0	-0,5	150,5	2,5
		146,0	-0,5	147,0	0,1
		148,8	1,4	146,8	0,0
C	353,8	347,7	-1,7	352,9	-0,3
		345,7	-2,3	355,1	0,4
		355,35	0,4	352,3	-0,4
		353,9	0,0	354,5	0,2
D	290,55	287,05	-1,2	287,3	-1,1
		289,85	-0,2	291,55	0,3
		289,15	-0,5	295,65	1,8
		294,45	1,3	296,55	2,1
		287,2	-1,2	289,05	-0,5
E	290,65	290,9	0,1	294,3	1,3
		291,1	0,2	294,9	1,5
F	316,1	309	-2,2	320	1,2
		311	-1,6	331	4,7
		321	1,6	320	1,2
		321	1,6	317	0,3
G	148,55	156,5	5,4	157,5	6,0
		145,0	-2,4	145,5	-2,1
		155,5	4,7	149,0	0,3
H	357,15	360	0,8	353	-1,2
		349	-2,3	361	1,1
I	289,4	290	0,2	292	0,9
		293,5	1,4	286	-1,2

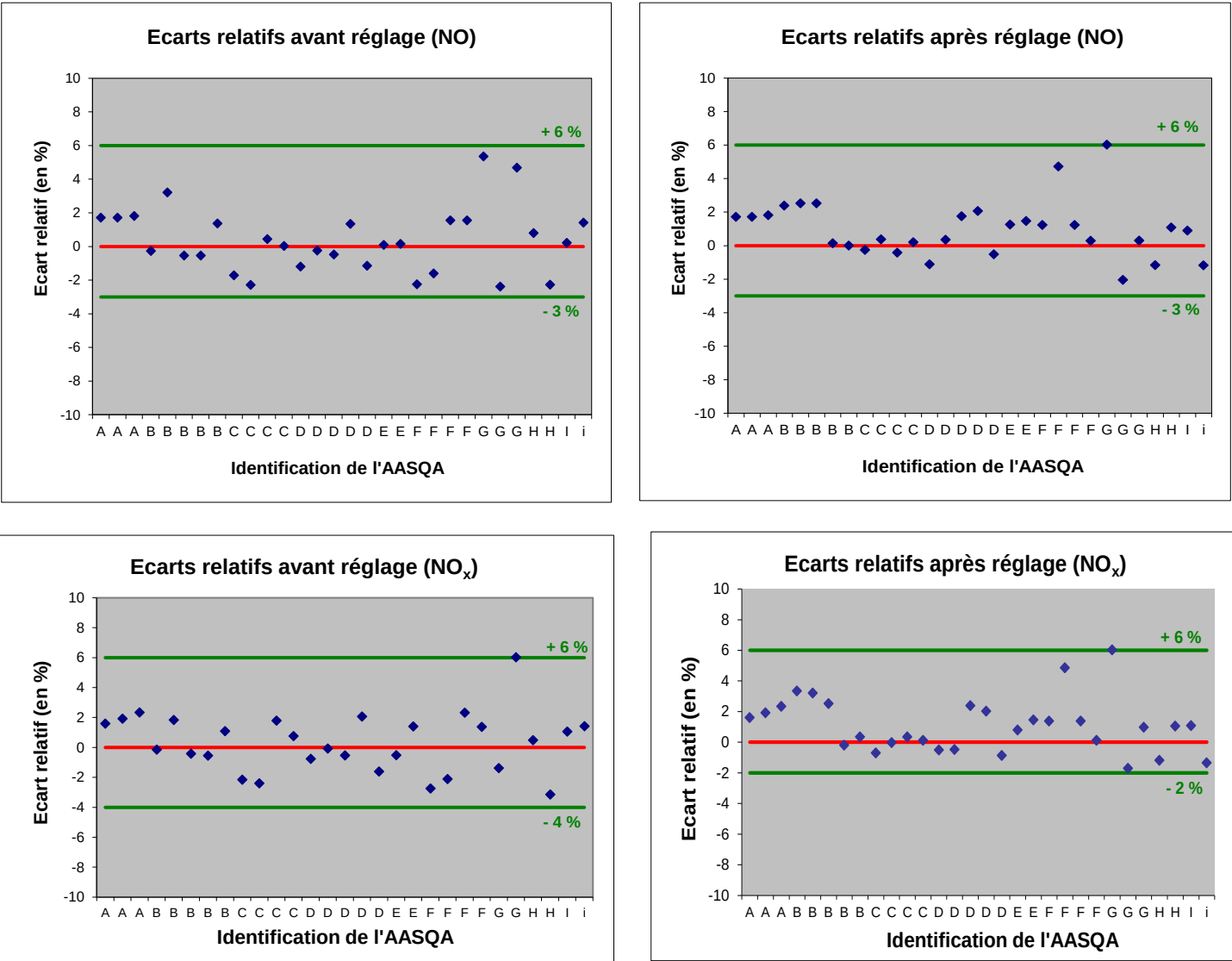
Tableau 5 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

Identification du niveau 3	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)	Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)
A	309,55	314,5	1,6	314,5	1,6
		315,5	1,9	315,5	1,9
		316,8	2,3	316,8	2,3
B	146,8	146,6	-0,1	151,7	3,3
		149,5	1,8	151,5	3,2
		146,2	-0,4	150,5	2,5
		146,0	-0,5	146,5	-0,2
		148,4	1,1	147,3	0,3
C	355,1	347,45	-2,2	352,6	-0,7
		346,6	-2,4	355,0	0,0
		361,5	1,8	356,3	0,3
		357,8	0,8	355,5	0,1
D	290,6	288,4	-0,8	289,1	-0,5
		290,4	-0,1	289,2	-0,5
		289,05	-0,5	297,5	2,4
		296,6	2,1	296,45	2,0
		285,95	-1,6	288,05	-0,9
E	290,8	289,3	-0,5	293,1	0,8
		294,9	1,4	295	1,4
F	316,65	308	-2,7	321	1,4
		310	-2,1	332	4,8
		324	2,3	321	1,4
		321	1,4	317	0,1
G	148,55	159,5	7,4 (*)	157,5	6,0
		146,5	-1,4	146	-1,7
		157,5	6,0	150	1,0
H	358,25	360	0,5	354	-1,2
		347	-3,1	362	1,0
I	289,4	292,5	1,1	292,5	1,1
		293,5	1,4	285,5	-1,3

Tableau 6 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

(*) Valeur non prise en compte vu que les valeurs NO sont correctes.

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 3, 4, 5 et 6 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

2.5.2.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-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	-3% à +6%	-4% à +6%	-	-
Après réglage	-3% à +6%	-2% à +6%	-	-

Tableau 7 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO/NO_x du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre -4% et +6% avant réglage et entre -3% et +6% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

2.5.2.4 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO/NO_x déterminées par les 9 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -4% et +6%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO/NO_x déterminées par les 9 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -3% et +6%, 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 LCSQA-LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*)	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
6492	23/02/18	7,738	0,059	A	05/04/18	7,76±0,54	7,76±0,54	48i (TEI) - 2010	19/06/18	7,757	0,059
					19/04/18	7,76±0,54	7,76±0,54	48i (TEI) - 2010			
4832	26/02/18	8,098	0,061	C	29/03/18	8,07	8,07	APMA370 (HORIBA) - 2009	13/06/18	8,133	0,061
					29/05/18	8,13	8,15	APMA370 (HORIBA) - 2009			
12730	27/02/18	8,082	0,061	D	05/06/18	8,175±1,15	8,125±1,15	CO12M (ENVEA) - 2016	13/06/18	8,137	0,062
6492	19/06/18	7,757	0,059	F	25/07/18	7,6±1,2	7,76±0,86	APMA370 (HORIBA) - 2010	02/10/18	7,753	0,075
3278	26/06/18	9,283	0,072	G	-	9,795	9,95	CO12M (ENVEA) - 2015	17/10/18	9,323	0,077
4832	13/06/18	8,133	0,061	H	27/08/18	8,15±0,40	8,14±0,40	APMA370 (HORIBA) - 2016	20/09/18	8,157	0,065
12730	13/06/18	8,137	0,062	I	07/08/18	8,22±0,86	8,21±0,86	48i (TEI) - 2013	04/10/18	8,147	0,062
					13/08/18	8,15±0,85	8,11±0,84	48i (TEI) - 2011			

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en $\mu\text{mol/mol}$

Les réseaux B et E n'ont pas rendu de résultats pour le CO, car ils ne mesurent plus ce composé sur son territoire.

2.5.3.2 Traitement des résultats bruts obtenus

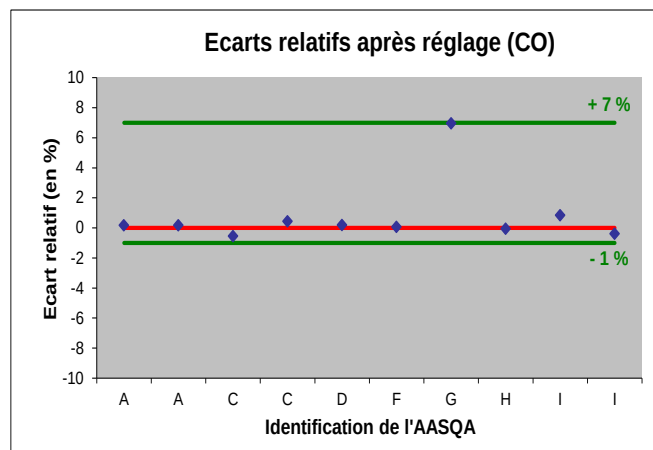
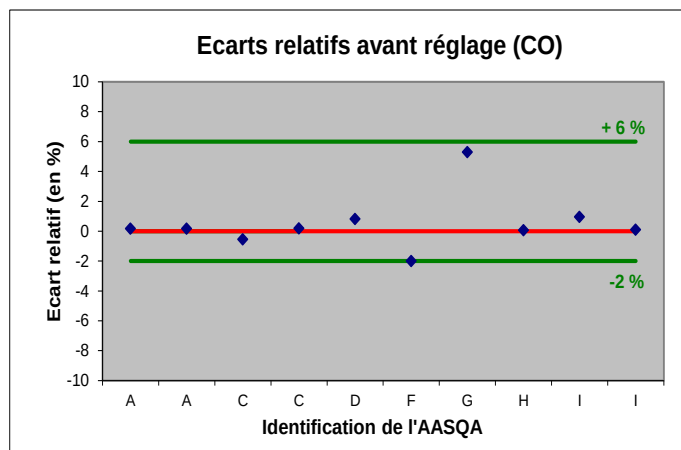
Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification du niveau 3	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)	Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)
A	7,7475	7,76	0,2	7,76	0,2
		7,76	0,2	7,76	0,2
C	8,1155	8,07	-0,6	8,07	-0,6
		8,13	0,2	8,15	0,4
D	8,1095	8,175	0,8	8,125	0,2
F	7,755	7,6	-2,0	7,76	0,1
G	9,303	9,795	5,3	9,95	7,0
H	8,145	8,15	0,1	8,14	-0,1
I	8,142	8,22	1,0	8,21	0,8
		8,15	0,1	8,11	-0,4

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

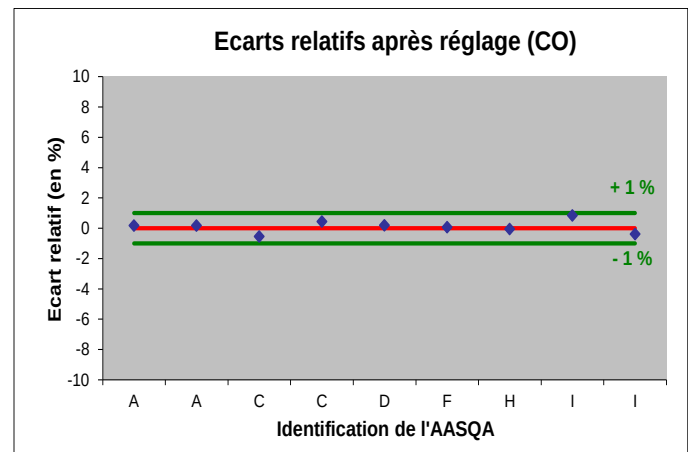
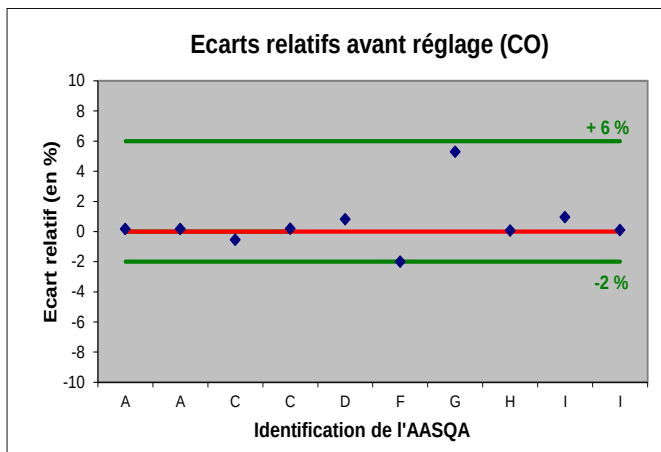


Figures 7 et 8 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018

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 mesure du réseau G après 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 9 et 10 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018 sans prendre en compte la mesure du réseau G après réglage

2.5.3.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-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	-2% à +6%	-2% à +6%
Après réglage	-1% à +7%	±1%

Tableau 10 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 niveaux 3 en 2018

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la mesure du réseau G après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre -2% et +6% avant réglage et sont de $\pm 1\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de la mesure du réseau G après réglage élargit de 7% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

2.5.3.4 Conclusion

En conclusion, sachant que les réseaux B et E n'ont pas rendu de mesures, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en CO déterminées par les 7 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -2% et +6%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en CO déterminées par les réseaux de mesure A, C, D, F, H et I et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de $\pm 1\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 4\%$).

Par contre, l'écart relatif entre la mesure en CO du réseau G et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (+7,0%).

Le réseau G explique que cet écart élevé est probablement dû au point de fraction molaire faible utilisé pour l'étalonnage de l'analyseur. En effet, suite à une erreur de commande (2016-2017), les mélanges gazeux en bouteille haute fraction molaire achetés pour le diluteur Sonomix 3022 ont été réceptionnés avec une fraction molaire de 200 $\mu\text{mol/mol}$ au lieu de 2000 $\mu\text{mol/mol}$ pour le CO. Dans ces conditions, le point maximum dont le réseau G dispose pour l'étalonnage est de 1,138 $\mu\text{mol/mol}$, ce qui conduit à une extrapolation des mesures effectuées. L'analyseur CO12M est vérifié toutes les deux semaines et un étalonnage est réalisé si ce dernier dérive de plus de $\pm 5\%$ de la consigne. Etant donné la consigne de 1,138 $\mu\text{mol/mol}$, cela correspond à une dérive de $\pm 0,06 \mu\text{mol/mol}$. De ce fait, il aurait été préférable de ne pas réétalonner l'analyseur CO12M pendant la comparaison inter-laboratoire. Enfin, le réseau G ne peut pas exclure un défaut de linéarité de cet analyseur dans la zone de test (8 $\mu\text{mol/mol}$).

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 LCSQA-LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*)	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
3408	12/03/18	154,4	1,6	A	05/04/18	150,2±6,3	150,2±6,3	42I (TEI) - 2012	20/06/18	154,0	1,9
					19/04/18	152,5±6,4	152,5±6,4	42I (TEI) - 2010			
					23/05/18	153,0±6,4	153,0±6,4	42I (TEI) - 2012			
1766	28/02/18	151,1	1,5	B	16/03/18	148,0±18,2	150,2±18,5	42I (TEI) - 2008	15/05/18	152,8	1,6
					22/03/18	150,3±18,5	150,9±18,6	T200 (API) - 2016			
					26/03/18	146,0±18	151,5±18,6	42I (TEI) - 2005			
					04/04/18	145,9±17,9	146,3±18,0	42I (TEI) - 2012			
					06/04/18	149,7±18,4	151,3±18,6	42I (TEI) - 2012			
7191	13/03/18	161,5	1,6	C	29/03/18	155,05	158,3	APNA 370 (HORIBA) - 2011	13/06/18	165,0	2,1
					10/04/18	159,3	157,3	APNA 370 (HORIBA) - 2017			
					27/04/18	162,65	159,95	AC32M (ENVEA) - 2008			
					29/05/18	159,7	161,0	APNA 370 (HORIBA) - 2017			

Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*)	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
1768	12/03/18	154,9	1,5	D	27/03/18	148,30±21,89	146,95±21,69	200E (API) - 2007	14/06/18	156,5	1,6
					27/03/18	150,80±22,27	149,40±22,06	200E (API) - 2009			
					17/04/18	151,25±22,34	156,70±23,16	AC32M (ENVEA) - 2009			
					24/04/18	153,95±22,74	154,25±22,79	AC32M (ENVEA) - 2012			
					03/05/18	150,75±22,26	152,20±22,48	AC32M (ENVEA) - 2007			
1767	27/02/18	151,1	1,5	E	20/03/18 et 11/04/18	148,9±3,5	149,6±3,9	42I (TEI) - 2011	14/06/18	154,5	1,9
					22/03/18	147,9±4,0	149,0±4,5	42I (TEI) - 2015			
3408	20/06/18	154,0	1,9	F	18/09/18	149±11	151±11	APNA 370 (HORIBA) - 2014	03/10/18	154,8	1,6
					09/08/18	148±11	156±12	42I (TEI) - 2006			
					14/09/18	154±11	153±11	AC31M (ENVEA) - 2003			
					07/08/18	149±11	158±11	APNA 370 (HORIBA) - 2014			

Tableau 11 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*)	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
1766	15/05/18	152,8	1,6	G	26/07/18	148,5	148,0	42I (TEI) - 2012	17/10/18	151,7	1,9
					01/08/18	145,5	146,5	42I (TEI) - 2009			
					27/08/18	151,5	151,0	T200 (API) - 2017			
7191	13/06/18	165,0	2,1	H	10/08/18	160,0	158,0	200E (API) - 2009	21/09/18	168,1	1,7
					10/08/18	154,0	160,5	200E (API) - 2012			
1768	14/06/18	156,5	1,6	I	07/08/2018	145,8±18,4	145,2±18,35	42I (TEI) - 2009	09/10/18	154,7	1,5
					13/08/18	148,0±18,7	147,0±18,6	42I (TEI) - 2008			

Tableau 11 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

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

2.5.4.2 Traitement des résultats bruts obtenus

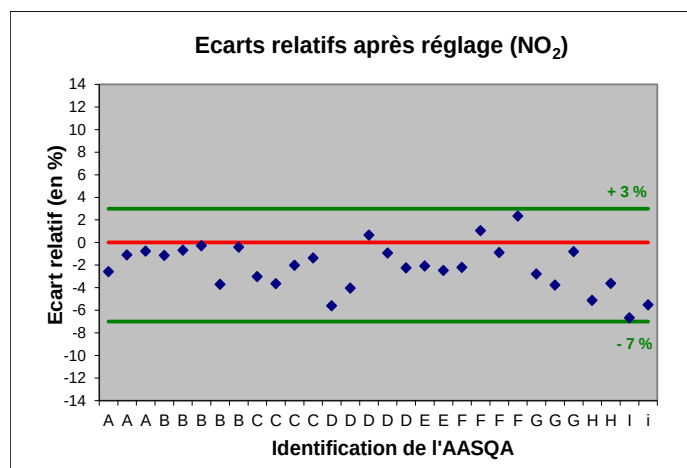
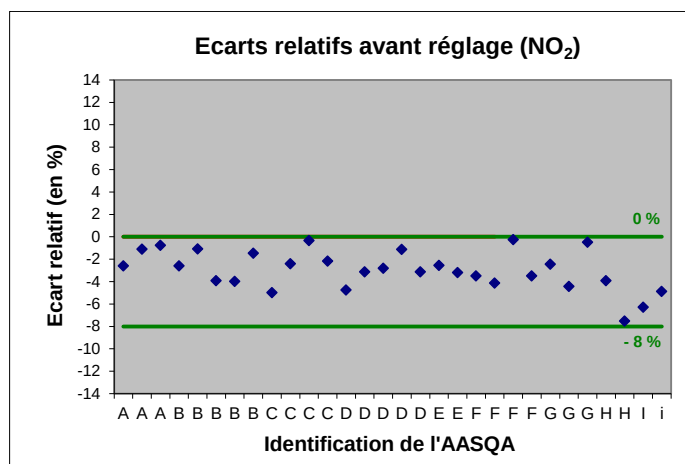
Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification du niveau 3	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)	Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)
A	154,2	150,2	-2,6	150,2	-2,6
		152,5	-1,1	152,5	-1,1
		153	-0,8	153	-0,8
B	151,95	148	-2,6	150,2	-1,2
		150,3	-1,1	150,9	-0,7
		146	-3,9	151,5	-0,3
		145,9	-4,0	146,3	-3,7
		149,7	-1,5	151,3	-0,4
C	163,25	155,1	-5,0	158,3	-3,0
		159,3	-2,4	157,3	-3,6
		162,7	-0,3	159,95	-2,0
		159,7	-2,2	161	-1,4
D	155,7	148,3	-4,8	146,95	-5,6
		150,8	-3,1	149,4	-4,0
		151,3	-2,8	156,7	0,6
		153,95	-1,1	154,25	-0,9
		150,8	-3,1	152,2	-2,2
E	152,8	148,9	-2,6	149,6	-2,1
		147,9	-3,2	149,0	-2,5
F	154,4	149	-3,5	151	-2,2
		148	-4,1	156	1,0
		154	-0,3	153	-0,9
		149	-3,5	158	2,3
G	152,25	148,5	-2,5	148	-2,8
		145,5	-4,4	146,5	-3,8
		151,5	-0,5	151	-0,8
H	166,55	160	-3,9	158	-5,1
		154	-7,5	160,5	-3,6
I	155,6	145,8	-6,3	145,2	-6,7
		148	-4,9	147	-5,5

Tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

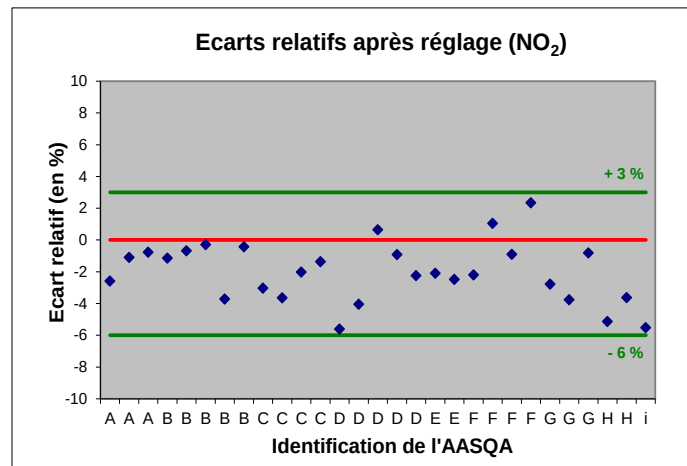
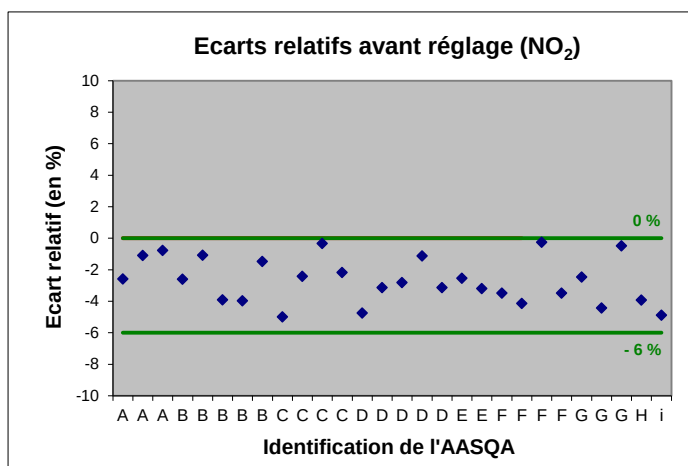


Figures 11 et 12 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_2 effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

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 2^{ème} mesure du réseau H avant réglage et la 1^{ère} mesure du réseau I 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 13 et 14 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_2 effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018 sans prendre en compte certaines mesures avant et après réglage

2.5.4.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-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	-8% à 0%	-6% à 0%
Après réglage	-7% à +3%	-6% à +3%

Tableau 13 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 en 2018

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 2^{ème} mesure du réseau H avant réglage et la 1^{ère} mesure du réseau I avant et après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre -6% et 0% avant et entre -6% et +3% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

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

2.5.4.4 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H (1^{ère} mesure) et I (2^{ème} mesure) et celles déterminées par le LCSQA-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 2^{ème} mesure du réseau H et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-7,5%). Un écart de réglage de -3,1 % sur la voie NO_x et une inversion des voies NO et NO_x d'environ 1,3 %, expliquent l'écart élevé observé, qui a été corrigé lors du réglage de l'analyseur (cf. écart de -3,6% obtenu après réglage de l'analyseur).

De même, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure du réseau I et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-6,3%). Le réseau I a mené des investigations qui ont montré que la réponse de l'instrument avait été relevée 10 min après avoir injecté le mélange gazeux du LNE. Or, après exploitation des résultats des essais, il est constaté que la lecture du NO₂ continue à augmenter après un temps de 10 min et n'est donc pas stable. Il conviendrait donc de se fixer un temps plus long avant de relever la réponse de l'analyseur.

- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H et I (2^{ème} mesure) et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont entre -6% et +3%, 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 LCSQA-LNE est plus élevé (-6,7%). Le réseau I a mené des investigations qui ont montré que la réponse de l'instrument avait été relevée 10 min après avoir injecté le mélange gazeux du LNE. Or, après exploitation des résultats des essais, il est constaté que la lecture du NO₂ continue à augmenter après un temps de 10 min et n'est donc pas stable. Il conviendrait donc de se fixer un temps plus long avant de relever la réponse de l'analyseur.

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 fraction molaire 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 fractions molaires 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 fraction molaire 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 fraction molaire 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 fraction molaire 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 2018 avec 8 niveaux 3, à savoir : AIRPARIF, AIR BREIZH, APL, ATMO AURA, ATMO BOURGOGNE FRANCHE-COMTE, LIG'AIR, GWAD'AIR et MADININAIR.

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 LCSQA-LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LCSQA-LNE (retour)	
Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Fraction molaire (nmol/mol)
30/01/18	91,8±2,2	Réseau 1	1 ^{er} site	28/02/18	90,8±8,2	1h30	APOA370 (Horiba) - 2016	29/01/18	T750 189	28/03/18	90,3±2,1
			2 ^{ème} site	07/03/18	90,5±7,2	1h40	O342M (ENVEA) – 2008	23/01/18	Ansyco KTPG		
			3 ^{ème} site	12/03/18	91,8±7,4	1h45	APOA370 (Horiba) - 2012	17/01/18	Sonimix 3205		
			4 ^{ème} site	20/02/18	91,0±8,5	1H30	O342M (ENVEA) – 2011	27/11/17	T750 189		

Tableau 14 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 niveaux 3 en 2018 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

Etalonnage LCSQA-LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LCSQA-LNE (retour)	
Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Fraction molaire (nmol/mol)
01/02/18	97,6±2,3	Réseau 2	1 ^{er} site	12/02/18	97,0±14	12 min	O342M (ENVEA) – 2010	12/02/18	ET-OZNO-A08-30408	29/03/18	96,9±2,3
			2 ^{ème} site	13/02/18	96,0±14	12 min	O342M (ENVEA) – 2012	15/12/17	ET-OZNO-A08-30408		
			3 ^{ème} site	14/02/18	98,5±14	12 min	49i (TEI) - 2006	14/02/18	ET-OZNO-A08-30408		
			4 ^{ème} site	21/02/18	100,0±15	1h28	APOA370 (Horiba) - 2015	19/01/18	ET-OZNO-A17-51017		
			5 ^{ème} site	02/03/18	95,0±14	1h30	49i (TEI) - 2009	19/02/18	ET-OZNO-A17-41017		
29/03/18	96,9±2,3	Réseau 3	1 ^{er} site	24/04/18	95,9	1h45	APOA370 (Horiba) - 2009	17/04/18	Envicontrol T703	17/05/18	95,6±2,3
28/03/18	90,3±2,1	Réseau 4	1 ^{er} site	11/04/18	91,5±8,9	15 min	49i (TEI)	05/04/18	49ips (TEI)	18/05/18	90,7±2,1
			2 ^{ème} site	12/04/18	90,6±9,5	30 min	APOA370 (Horiba) - 2014	27/02/18	-		
			3 ^{ème} site	13/04/18	86,5±9,6	15 min	O342M (ENV SA)	-	-		

Tableau 14 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 niveaux 3 en 2018 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

Etalonnage LCSQA-LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LCSQA-LNE (retour)	
Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Fraction molaire (nmol/mol)
17/05/18	95,6 ±2,3	Réseau 5	1 ^{er} site	03/07/18	92,0±12,4	1h32	O342M (ENVEA) – 2012	19/06/18	NAUSICA A	31/07/18	95,9±2,3
			2 ^{ème} site	05/07/18	95,0±12,6	1h49	O342M (ENVEA) – 2006	05/07/18	NAUSICA A		
			3 ^{ème} site	13/07/18	94,0±12,5	1h35	O342M (ENVEA)	03/07/18	NAUSICA A		
			4 ^{ème} site	16/07/18	96,0±12,6	1h30	O342M (ENVEA)	20/06/18	POLYPHEME		
18/05/18	90,7±2,1	Réseau 6	1 ^{er} site	12/06/18	88,9±2,3	1h45	O342e (ENVEA) – 2017	12/06/18	49iPS n°062971 9091	30/07/18	88,4±2,1
			2 ^{ème} site	13/06/18	90,0±7,6	2h45	O342M (ENVEA) – 2011	13/06/18	49CPS (TAM-O3)		
			3 ^{ème} site	14/06/18	90,1±9,0	2h45	O342M (ENVEA) – 2011	28/02/18	Ansyco KTO3 (ETFC/O3-7)		
			4 ^{ème} site	29/06/18	86,0±8,0	1h30	O342M (ENVEA) – 2014	07/02/18	Ansyco KTO3 (ETFC/O3-7)		
			5 ^{ème} site	10/07/18	85,8±2,2	1h45	O342e (ENVEA) – 2017	10/07/18	49iPS n°062971 9091		
30/07/18	88,4±2,1	Réseau 7	1 ^{er} site	20/08/18	90	1h35	42i (TEI) - 2011	07/2018	Sonimix	25/10/18	87,9±2,2
			2 ^{ème} site	21/08/18	89	2h35	T400 (API) - 2017	08/2018	Sonimix		

Tableau 14 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 niveaux 3 en 2018 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

Etalonnage LCSQA-LNE (aller)		Etalonnage AASQA								Etalonnage LCSQA-LNE (retour)	
Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Fraction molaire (nmol/mol)
31/07/18	95,9±2,3	Réseau 8	1 ^{er} site	28/08/18	93,4±3,2	2h22	-	16/08/18	49CPS-DIDI	25/10/18	94,8±2,3
			2 ^{ème} site	29/08/18	93,0±3,2	1h32	-	28/08/18	49CPS-DIDI		
			3 ^{ème} site	30/08/18	94,1±3,2	1h40	-	27/08/18	49CPS-DIDI		

Tableau 14 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 niveaux 3 en 2018 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

3.6 Exploitation des résultats obtenus

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

- Calcul de la moyenne des fractions molaires aller et retour du LCSQA-LNE,
- Calcul de l'écart relatif entre les fractions molaires données par les niveaux 3 ($C_{\text{niveau } 3}$) et les fractions molaires 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	Fraction molaire moyenne LCSQA-LNE (nmol/mol)	Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 1	91,05	90,8	-0,3
		90,5	-0,6
		91,8	0,8
		91	-0,1
Réseau 2	97,25	97	-0,3
		96	-1,3
		98,5	1,3
		100	2,8
		95	-2,3
Réseau 3	96,25	95,9	-0,4
Réseau 4	90,5	91,5	1,1
		90,6	0,1
		86,5	-4,4
Réseau 5	95,75	92	-3,9
		95	-0,8
		94	-1,8
		96	0,3
Réseau 6	89,55	88,9	-0,7
		90	0,5
		90,1	0,6
		86	-4,0
		85,8	-4,2
Réseau 7	88,15	90	2,1
		89	1,0
Réseau 8	95,35	93,4	-2,0
		93	-2,5
		94,1	-1,3

Tableau 15 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 niveaux 3 en 2018

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

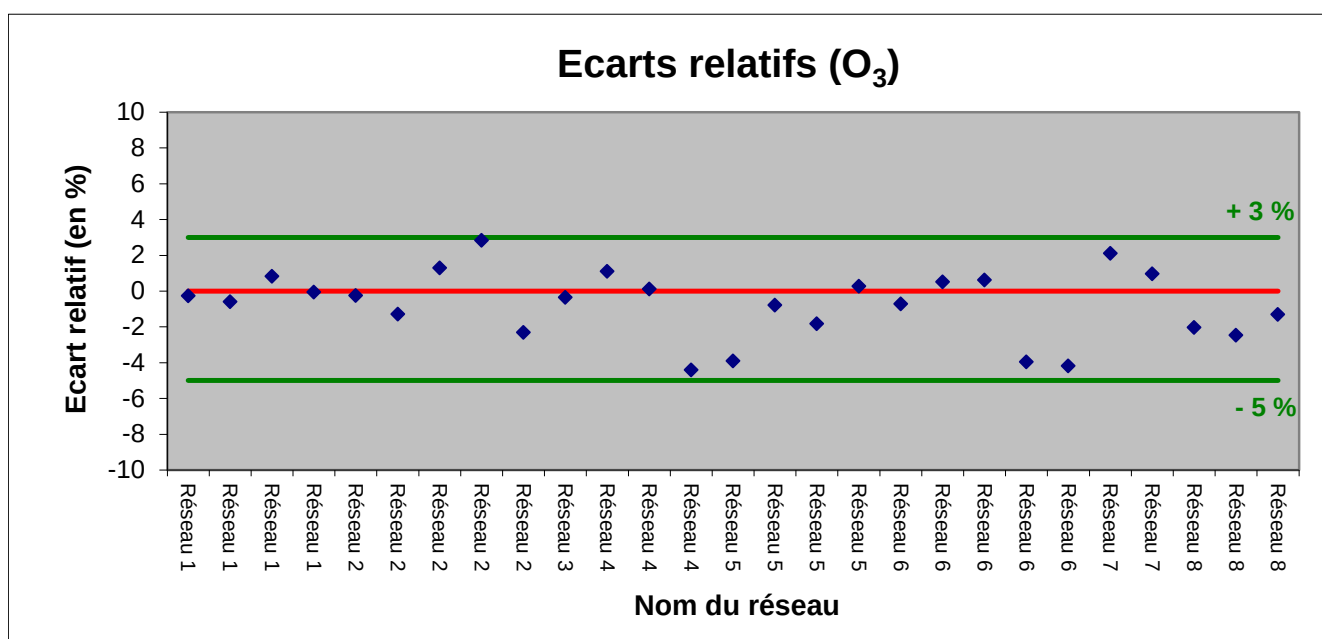


Figure 15 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O_3 effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 réseaux 3 en 2018

3.7 Conclusion

Les résultats obtenus en 2018 montrent que les écarts relatifs entre les fractions molaires en O_3 déterminées par les 8 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -5% et +3%.



direction et secrétariat du LCSQA

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