



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 2017



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	7
1. OBJECTIF GENERAL	9
2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO.....	9
2.1 But	9
2.2 Mode opératoire	9
2.3 Critères de traitement des données	10
2.4 Planification des essais.....	10
2.5 Résultats de l'ensemble des campagnes.....	10
2.5.1 Comparaison SO ₂	10
2.5.2 Comparaison NO/NO _x	14
2.5.3 Comparaison CO	21
2.5.4 Comparaison NO ₂	24
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃	29
3.1 But	29
3.2 Matériel utilisé	29
3.3 Mode opératoire	30
3.4 Liste des participants.....	30
3.5 Résultats bruts obtenus	30
3.6 Exploitation des résultats obtenus	34
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 mars à décembre 2017 avec les réseaux de mesure ATMO Hauts de France, ORA REUNION, MADININAIR, LIG'AIR, Qualitair Corse, ATMO Occitanie, AIR BREIZH, ORA GUYANE et AIR PL.

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 2017, 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 9 niveaux 3 en 2017, à savoir : ATMO NORMANDIE, AIR PACA, ATMO Haut de France, ORA Réunion, ATMO Grand Est, ATMO Occitanie, ATMO Nouvelle-Aquitaine, Qualitair Corse et ORA GUYANE. En 2016, une comparaison avec GWAD'AIR avait été menée ; néanmoins, l'étalonnage retour du générateur n'avait pu être effectué par le LCSQA-LNE qu'en mars 2017, vu les problèmes de renvoi du générateur vers la métropole. Par conséquent, les résultats n'ayant pu être intégrés dans le rapport de 2016, ils ont été rajoutés dans le présent rapport.

Les résultats obtenus en 2017 montrent que les écarts relatifs entre les fractions molaires en O₃ déterminées par les 10 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre +4% et -6% si on ne prend pas en compte la 5^{ème} mesure (-8,3 %) et la 7^{ème} mesure (-6,5 %) du réseau 6, ainsi que la 3^{ème} mesure (-7,4 %) du réseau 8.

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 CHAÎNE 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 mars à décembre 2017 avec les réseaux de mesure ATMO Hauts de France, ORA REUNION, MADININAIR, LIG'AIR, Qualitair Corse, ATMO Occitanie, AIR BREIZH, ORA GUYANE et AIR PL.

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 (*)	Date	Fraction molaire Après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
842759	20/03/17	71,9	2,2	A	12/04/17	72,3±9,0	-	72,6±5,6	100E (API) – 2009	04/05/17	72,4	1,4
					06/04/17	67,8±9,5	-	72,2±5,6	T100 (API) – 2008			
16090	21/03/17	78,3	1,5	B	07/04/17	82,3	-	83,1	APSA 370 (Horiba) – 2010	20/04/17	78,2	1,7
496485	21/03/17	104,9	2,1	C	-	-	-	-	-	03/05/17	106,2	1,9
842759	04/05/17	72,4	1,4	D	08/06/17	74,4±2,6	20/06/17	73,1±3,3	43i (TEI) – 2008	11/08/17	70,2	1,5
					21/06/17	71,8±2,7	05/07/17	72,4±3,5	43i (TEI) – 2009			
					12/07/17	73,2±3,5	-	73,1±3,6	43i (TEI) – 2011			
496485	03/05/17	106,2	1,9	E	28/06/17	102,8±13,7	-	105,4±14,0	43i (TEI) – 2008	21/07/17	106,6	1,6
					29/06/17	107,1±14,1	-	108,3±14,3	43i (TEI) – 2012			
16095	18/05/17	79,3	1,6	F	-	-	-	-	-	08/08/17	78,3	1,5
496485	28/09/17	107,1	1,6	G	24/10/17	107,6	-	108,2	43i (TEI) – 2011	14/11/17	107,2	1,6
					26/10/17	110,3	-	109,0	43i (TEI) – 2007			
					26/10/17	109,1	-	110,7	43i (TEI) – 2011			
842759	26/09/17	70,0	1,5	H	23/10/17	66,12	-	68,95	AF22E (Env. SA) – 2016	22/11/17	70,2	1,3

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

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

Les réseaux C, F et I 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 :

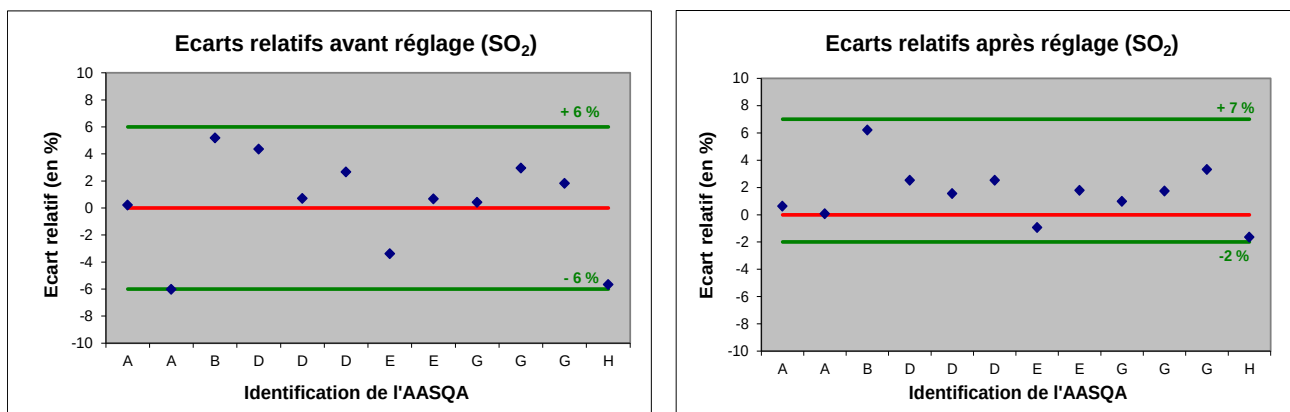
$$\text{Ecart relatif (en\%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

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	72,15	72,3	0,2	72,6	0,6
		67,8	-6,0	72,2	0,1
B	78,25	82,3	5,2	83,1	6,2
D	71,3	74,4	4,3	73,1	2,5
		71,8	0,7	72,4	1,5
		73,2	2,7	73,1	2,5
E	106,4	102,8	-3,4	105,4	-0,9
		107,1	0,7	108,3	1,8
G	107,2	107,6	0,4	108,2	1,0
		110,3	2,9	109,0	1,7
		109,1	1,8	110,7	3,3
H	70,1	66,12	-5,7	68,95	-1,6

Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

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 SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

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	±6%	-
Après réglage	-2% à +7%	-

Tableau 3 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont de ±6% avant réglage et entre -2% et +7% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

2.5.1.4 Conclusion

En conclusion, sachant que les réseaux C, F et I n'ont pas rendu de mesures, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, D, E, G, H et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de ±6%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires (±7%).
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, D, E, G, H et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont

compris entre -2% et +7%, 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 (*) (**)	Date	Fraction molaire après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
770917	17/03/17	148,6/148,9	1,6/1,6	A	06/04/17	148±17/149±17	-	148,8±6,7/149,7±7,1	AC32M (ENV SA) – 2010	09/05/17	148,1/148,5	2,2/2,4
					12/04/17	150±17/151±17	-	149,6±6,7/151,3±7,1	AC32M (ENV SA) – 2011			
					13/04/17	151,9±9,4/151,5±9,1	-	150,2±6,0/151,5±5,9	T200 (API) – 2013			
487387	16/03/17	147,8/147,8	1,7/1,7	B	07/04/17	146,2/147,0	-	147,4/148,4	AC32M (ENV SA) – 2015	26/04/17	147,7/148,0	1,7/1,8
320094	16/03/17	214,4/214,6	2,1/2,2	C	25/04/17	218,0±26,2/219,0±25,4	-	219,5±26,5/219,0±25,4	42i (TEI) – 2014	09/05/17	214,9/215,2	2,3/2,4
					27/04/17	212,0±25,4/212,5±24,7	-	211,0±25,5/211,0±24,7	42i (TEI) – 2013			
770917	09/05/17	148,1/148,5	2,2/2,4	D	22/06/17	165,5±4,5/166,9±4,8	23/06/17	165,3±4,6/165,3±4,8	42i (TEI) – 2014	08/08/17	148,1/148,2	1,7/1,7
					26/06/17	164,8±5,0/164,4±4,8	04/07/17	164,6±4,1/165,2±4,4	42i (TEI) – 2012			
					12/06/17	165,5±3,9/165,4±3,9	23/06/17	164,2±3,3/165,3±3,6	42i (TEI) – 2016			
1719	23/05/17	148,6/148,6	1,6/1,6	E	26/06/17	146,3±12,6/146,3±12,4	-	142,9±12,5/145,0±12,3	T200 (API) – 2013	20/07/17	147,4/147,6	1,7/1,7
					27/06/17	144,3±12,6/145,6±12,4	-	145,2±12,6/145,3±12,4	T200 (API) – 2014			

Tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

(*) 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 (*) (**)	Date	Fraction molaire après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
487387	26/04/17	147,7/148,0	1,7/1,8	F	07/07/17	147,7/147,1	-	148,4/148,65	42i (TEI) - 2012	08/08/17	147,0/147,0	1,6/1,6
					24/07/17	150,25/149,5	-	148,2/147,4	42i (TEI) - 2014			
1719	25/09/17	146,1/146,4	1,6/1,6	G	24/10/17	146,1/146,0	-	144,0/144,2	42i (TEI) - 2007	15/11/17	145,3/145,5	1,6/1,7
					24/10/17	140,2/141,1	-	142,9/143,8	42i (TEI) - 2006			
					26/10/17	152,1/152,5	-	144,8/145,7	42i (TEI) - 2007			
					26/10/17	142,5/142,3	-	144,7/145,3	42i (TEI) - 2005			
7433	27/09/17	291,2/291,6	2,5/2,8	H	23/10/17	289,75/290,2	-	292,15/291,75	200E (API) - 2011	07/12/17	292,0/293,0	2,7/2,7
					24/10/17	288,95/286,85	-	294,05/293,75	200E (API) - 2011			
487386	26/09/17	311,8/311,8	2,9/3,0	I	12/10/17	325,5/325,5	-	312,0/312,0	200E (API) - 2010	04/01/18	314,3/315,0	2,8/2,8
					24/10/17	310,5/315,0	-	314,5/314,5	AC32M (ENV SA) - 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 de mars à décembre 2017

(*) 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.

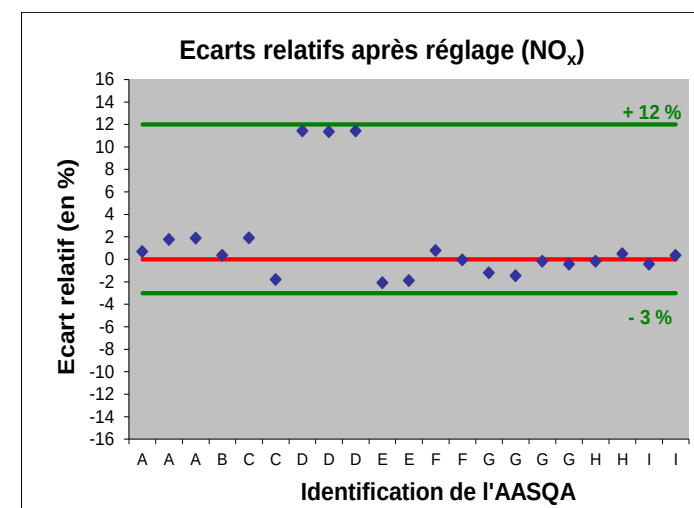
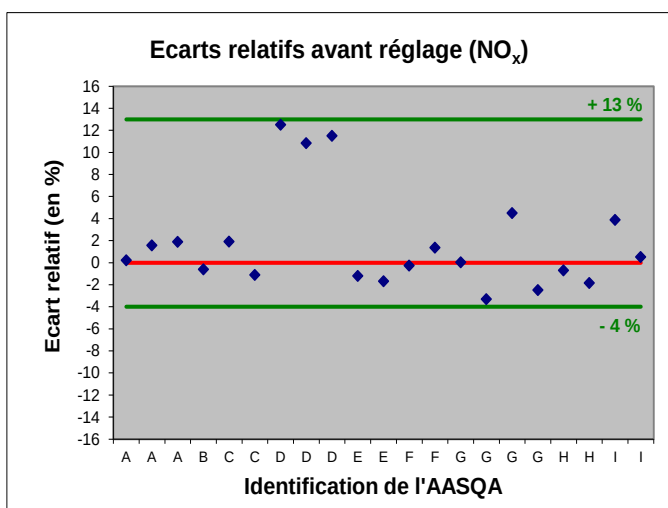
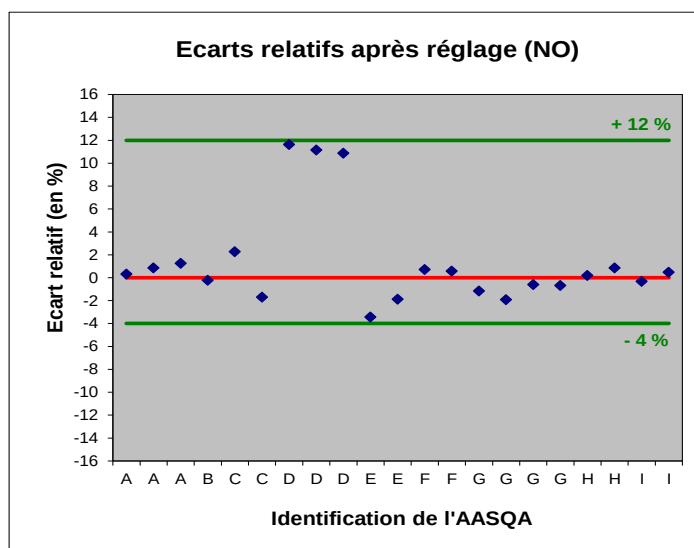
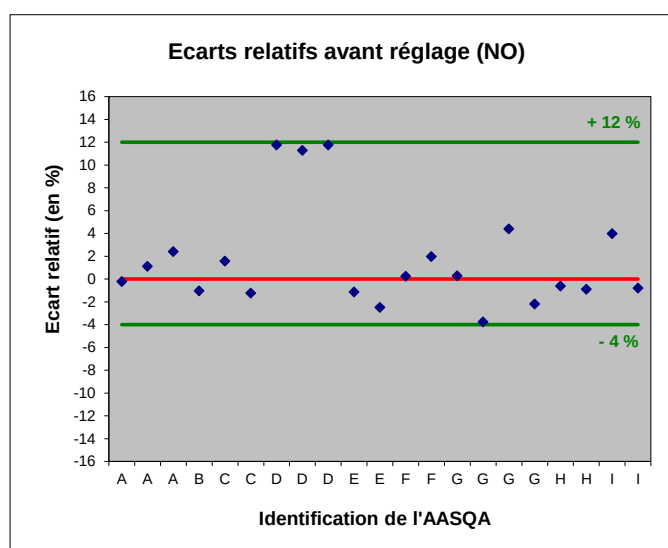
Identification du niveau 3	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)	Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)
A	148,4	148,0	-0,2	148,8	0,3
		150,0	1,1	149,6	0,8
		151,9	2,4	150,2	1,2
B	147,8	146,2	-1,0	147,4	-0,2
C	214,7	218,0	1,6	219,5	2,3
		212,0	-1,2	211,0	-1,7
D	148,1	165,5	11,7	165,3	11,6
		164,8	11,3	164,6	11,1
		165,5	11,7	164,2	10,9
E	148,0	146,3	-1,1	142,9	-3,4
		144,3	-2,5	145,2	-1,9
F	147,4	147,7	0,2	148,4	0,7
		150,25	2,0	148,2	0,6
G	145,7	146,1	0,3	144,0	-1,2
		140,2	-3,8	142,9	-1,9
		152,1	4,4	144,8	-0,6
		142,5	-2,2	144,7	-0,7
H	291,6	289,8	-0,6	292,2	0,2
		289,0	-0,9	294,1	0,8
I	313,1	325,5	4,0	312,0	-0,3
		310,5	-0,8	314,5	0,5

Tableau 5 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

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	148,7	149	0,2	149,7	0,7
		151	1,5	151,3	1,7
		151,5	1,9	151,5	1,9
B	147,9	147	-0,6	148,4	0,3
C	214,9	219	1,9	219	1,9
		212,5	-1,1	211	-1,8
D	148,35	166,9	12,5	165,3	11,4
		164,4	10,8	165,2	11,4
		165,4	11,5	165,3	11,4
E	148,1	146,3	-1,2	145	-2,1
		145,6	-1,7	145,3	-1,9
F	147,5	147,1	-0,3	148,65	0,8
		149,5	1,4	147,4	-0,1
G	145,95	146	0,0	144,2	-1,2
		141,1	-3,3	143,8	-1,5
		152,5	4,5	145,7	-0,2
		142,3	-2,5	145,3	-0,4
H	292,3	290,2	-0,7	291,75	-0,2
		286,85	-1,9	293,75	0,5
I	313,4	325,5	3,9	312	-0,4
		315,0	0,5	314,5	0,4

Tableau 6 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

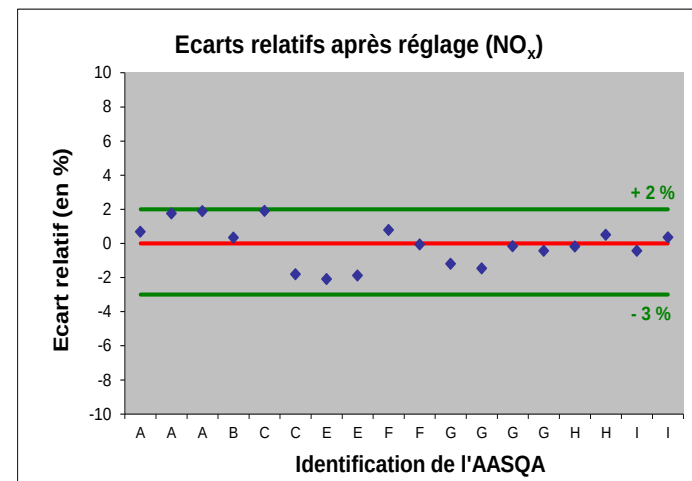
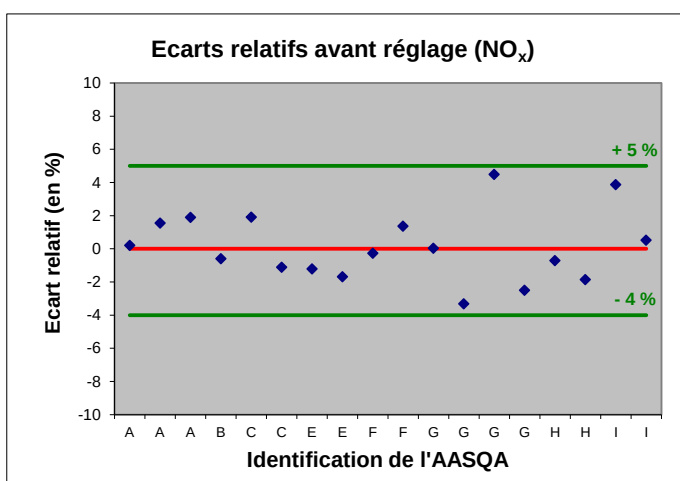
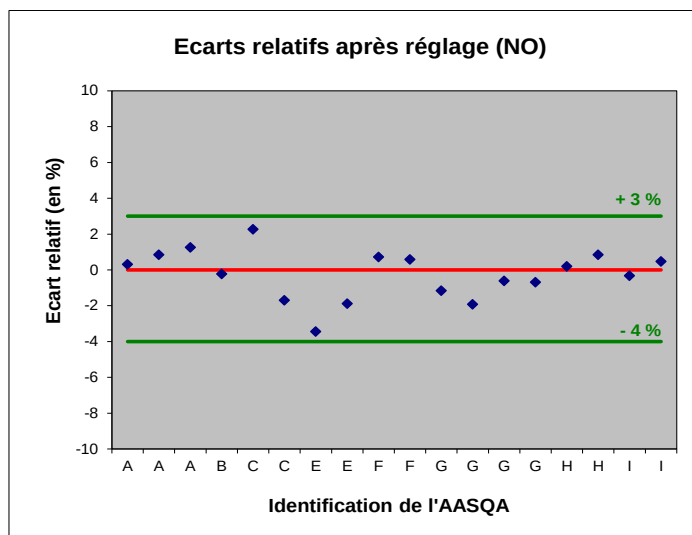
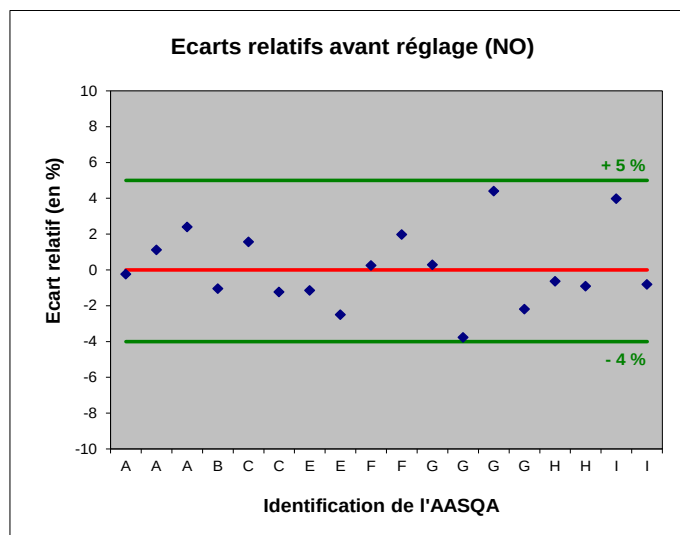


Figures 3, 4, 5 et 6 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour les 3 mesures du réseau D 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, 8, 9 et 10 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017 sans prendre en compte les 3 mesures du réseau D avant et après réglage

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	-4% à +12%	-4% à +13%	-4% à +5%	-4% à +5%
Après réglage	-4% à +12%	-3% à +12%	-4% à +3%	-3% à +2%

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 de mars à décembre 2017

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 3 mesures du réseau D avant et après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 5\%$ avant et de $\pm 3\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des 3 mesures du réseau D avant et après réglage élargit de 9% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

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 réseaux de mesure A, B, C, E, F, G, H, I 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, les écarts relatifs entre les 3 mesures en NO/NO_x du réseau D et celle déterminée par le LCSQA-LNE sont plus élevés (+10,8% à +12,5%). Le réseau D a modifié son protocole d'étalonnage en reliant directement le mélange gazeux du LCSQA-LNE à l'analyseur sans mettre de T de fuite compte tenu de la faible pression de NO dans la bouteille (50 bars). Il semble que cette modification ait induit une erreur systématique dans le cas du NO/NO₂ uniquement. Une nouvelle comparaison sera organisée avec ce réseau au cours du premier trimestre 2018 pour essayer de résoudre les problèmes rencontrés.
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, E, F, G, H, I et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont globalement de $\pm 3\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).
Par contre, les écarts relatifs entre les 3 mesures en NO/NO_x du réseau D et celle déterminée par le LCSQA-LNE sont plus élevés (+10,9% à +11,6%). Le réseau D a modifié son protocole d'étalonnage en reliant directement le mélange gazeux du LCSQA-LNE à l'analyseur sans mettre de T de fuite compte tenu de la faible pression de NO dans la bouteille (50 bars). Il semble que cette modification ait induit une erreur systématique

dans le cas du NO/NO₂ uniquement. Une nouvelle comparaison sera organisée avec ce réseau au cours du premier trimestre 2018 pour essayer de résoudre les problèmes rencontrés.

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 (*)	Date	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
1610	14/03/17	8,834	0,066	A	12/04/17	8,85±0,73	-	8,82±0,41	CO12M (ENV SA) - 2006	04/05/17	8,833	0,066
					13/04/17	9,34±0,87	-	8,88±0,40	CO12M (ENV SA) - 2010			
4699	16/03/17	7,258	0,055	B	07/04/17	7,36	-	7,37	APMA370 (HORIBA) - 2008	19/04/17	7,227	0,055
3278	15/03/17	9,347	0,071	C	25/04/17	9,64±0,61	-	9,24±0,60	CO12M (ENV SA) - 2012	03/05/17	9,255	0,070
1610	04/05/17	8,833	0,066	D	26/06/17	9,10±0,14	05/07/17	9,11±0,27	48i (TEI) - 2008	08/08/17	8,821	0,066
					29/06/17	9,10±0,14	06/07/17	9,12±0,27	48i (TEI) - 2016			
3278	03/05/17	9,255	0,070	E	26/06/17	9,297±1,510	-	9,303±1,510	T300 (API) - 2012	20/07/17	9,267	0,070
H31Y0P6 / 6492	18/05/17	7,800	0,059	F	20/07/17	7,89	-	7,85	48i (TEI) - 2013	07/08/17	7,795	0,059
H31Y0P6 / 6492	25/09/17	7,797	0,081	G	26/10/17	7,9	-	7,9	T300 (API) - 2014	14/11/17	7,729	0,059
3278	25/09/17	9,273	0,085	H	23/10/17	9,21	-	9,29	CO12M (ENV SA) - 2015	22/11/17	9,236	0,069
					24/10/17	9,32	-	9,26	CO12M (ENV SA) - 2006			

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

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

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

2.5.3.2 Traitement des résultats bruts obtenus

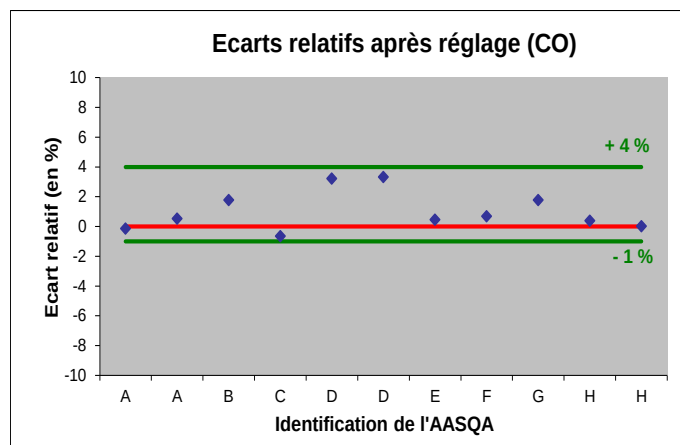
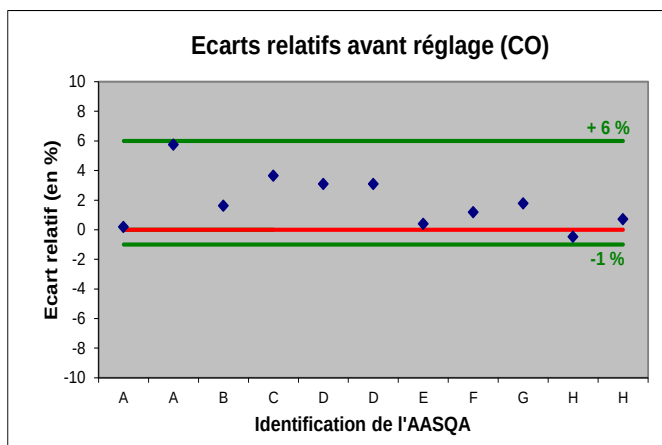
Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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	8,8335	8,85	0,2	8,82	-0,2
		9,34	5,7	8,88	0,5
B	7,2425	7,36	1,6	7,37	1,8
C	9,301	9,64	3,6	9,24	-0,7
D	8,827	9,1	3,1	9,11	3,2
		9,1	3,1	9,12	3,3
E	9,261	9,297	0,4	9,303	0,5
F	7,7975	7,89	1,2	7,85	0,7
G	7,763	7,9	1,8	7,9	1,8
H	9,2545	9,21	-0,5	9,29	0,4
		9,32	0,7	9,255	0,0

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

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 CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

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	-1% à +6%	-
Après réglage	-1% à +4%	-

Tableau 10 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre -1% et +6% avant réglage et sont compris entre -1% et +4% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

2.5.3.4 Conclusion

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

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

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 (*)	Date	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
3252	15/03/17	88,3	1,2	A	06/04/17	91,1±7,8	-	94,6±3,3	AC32M (ENV SA) – 2010	11/05/17	91,1	1,9
					12/04/17	86,3±7,3	-	88,4±3,1	AC32M (ENV SA) – 2011			
					13/04/17	86,2±3,2	-	85,9±2,9	T200 (API) – 2013			
772165	14/03/17	146,2	1,4	B	07/04/17	150,5	-	150	AC32M (ENV SA) – 2015	20/04/17	144,1	2,8
6311	14/03/17	185,1	2,1	C	25/04/17	180,3±17,1	-	179,8±17,1	42I (TEI) - 2014	10/05/17	184,7	1,6
					27/04/17	179,1±17,0	-	180,1±17,1	42I (TEI) - 2013			
6311	10/05/17	184,7	1,6	D	22/06/17	198,3±4,7	23/06/17	197,9±4,6	42I (TEI) - 2014	08/08/17	180,9	1,6
					26/06/17	198,3±5,0	04/07/17	198,1±4,1	42I (TEI) - 2012			
					12/06/17	198,3±3,9	23/06/17	200,5±3,3	42I (TEI) - 2016			
1690	19/05/17	190,7	1,6	E	26/06/17	181,7±27,0	-	183,7±27,1	T200 (API) - 2013	26/07/17	191,9	1,9
					27/06/17	185,7±27,3	-	186,1±27,4	T200 (API) - 2014			

Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

(*) 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 (*)	Date	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
3252	11/05/17	91,1	1,9	F	07/07/17	83,9	-	84,2	42I (TEI) - 2012	07/08/17	89,6	1,2
					24/07/17	84,45	-	84,95	42I (TEI) - 2014			
1690	27/09/17	191,5	1,7	G	24/10/17	191,4	-	187,9	42I (TEI) - 2007	17/11/17	190,0	2,3
					24/10/17	179,5	-	188,9	42I (TEI) - 2005			
					26/10/17	201,0	-	193,1	42I (TEI) - 2007			
					26/10/17	188,5	-	188,9	42I (TEI) - 2005			
3408	25/09/17	153,6	2,1	H	23/10/17	142,4	-	145,25	200E (API) - 2011	23/11/17	152,9	1,5
					24/10/17	146,3	-	146,55	200E (API) - 2011			
7191	26/09/17	159,7	1,6	I	12/10/17	159,0	-	153,5	200E (API) - 2010	29/11/17	161,5	1,4
					24/10/17	157,0	-	154,5	AC32M (ENV SA) - 2008			

Tableau 11 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

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

2.5.4.2 Traitement des résultats bruts obtenus

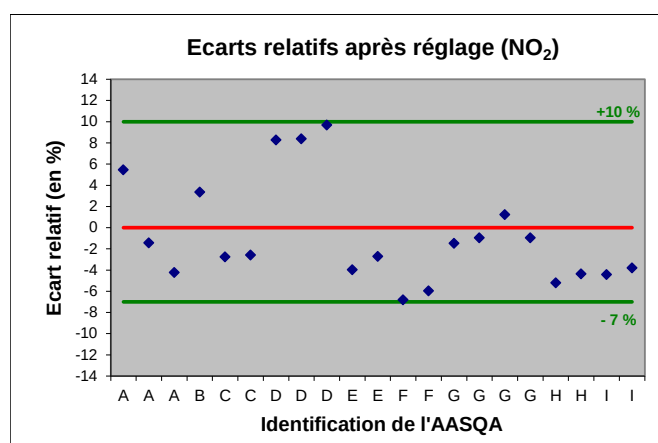
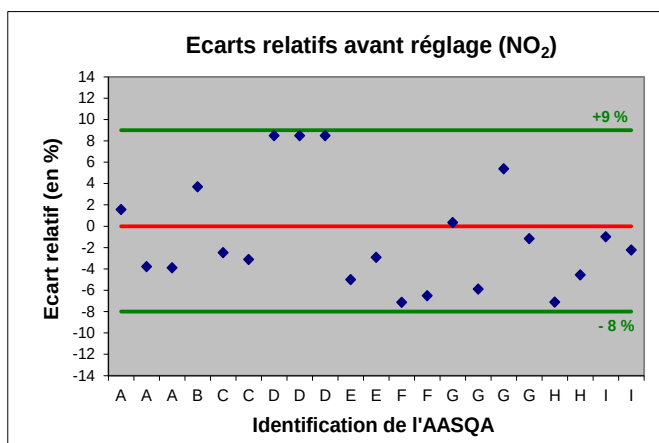
Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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	89,7	91,1	1,6	94,6	5,5
		86,3	-3,8	88,4	-1,4
		86,2	-3,9	85,9	-4,2
B	145,15	150,5	3,7	150,0	3,3
C	184,9	180,3	-2,5	179,8	-2,8
		179,1	-3,1	180,1	-2,6
D	182,8	198,3	8,5	197,9	8,3
		198,3	8,5	198,1	8,4
		198,3	8,5	200,5	9,7
E	191,3	181,7	-5,0	183,7	-4,0
		185,7	-2,9	186,1	-2,7
F	90,35	83,9	-7,1	84,2	-6,8
		84,45	-6,5	84,95	-6,0
G	190,75	191,4	0,3	187,9	-1,5
		179,5	-5,9	188,9	-1,0
		201,0	5,4	193,1	1,2
		188,5	-1,2	188,9	-1,0
H	153,25	142,35	-7,1	145,25	-5,2
		146,25	-4,6	146,55	-4,4
I	160,6	159,0	-1,0	153,5	-4,4
		157,0	-2,2	154,5	-3,8

Tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

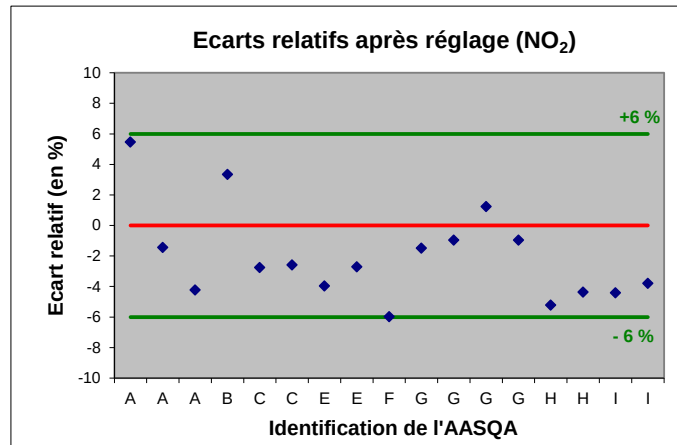
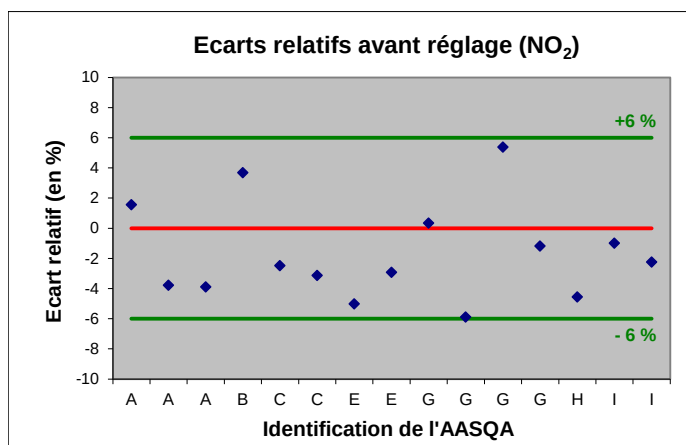


Figures 13 et 14 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_2 effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017

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

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

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



Figures 15 et 16 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_2 effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 niveaux 3 de mars à décembre 2017 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 +9%	-6% à +6%
Après réglage	-7% à +10%	-6% à +6%

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 de mars à décembre 2017

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

La prise en compte des 3 mesures du réseau D avant et après réglage, de la 1^{ère} mesure du réseau F avant et après réglage, de la 2^{ème} mesure du réseau F avant réglage et de la 1^{ère} mesure du réseau H avant réglage élargit de 5% 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, E, G, H (2^{ème} mesure), I et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de $\pm 6\%$ ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, les écarts relatifs entre les 3 mesures en NO₂ du réseau D et celle déterminée par le LCSQA-LNE sont plus élevés (+8,5%). Le réseau D a modifié son protocole d'étalonnage en reliant directement le mélange gazeux du LCSQA-LNE à l'analyseur sans mettre de T de fuite. Il semble que cette modification ait induit une erreur systématique dans le cas du NO/NO₂ uniquement. Une nouvelle comparaison sera organisée avec ce réseau au cours du premier trimestre 2018 pour essayer de résoudre les problèmes rencontrés.

De même, les écarts relatifs entre les 2 mesures en NO₂ du réseau F et celle déterminée par le LCSQA-LNE sont plus élevés (-6,5% et -7,1%). Le réseau F pense que le problème rencontré pourrait être dû à la pompe de prélèvement de l'analyseur, puisque suite à ces résultats, une maintenance de la pompe a été effectuée conduisant à une nette amélioration de la stabilité de la réponse de l'analyseur.

Enfin, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure en NO₂ du réseau H et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-7,1%). Le réseau H pense que les écarts obtenus en NO₂ s'expliquent par des rendements de convertisseur proches des 95% et non de 100%. En appliquant la correction liée à ces valeurs de rendement, on retrouve une valeur estimée en NO₂ plus proche de la valeur de référence.

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

Par contre, les écarts relatifs entre les 3 mesures en NO₂ du réseau D et celle déterminée par le LCSQA-LNE sont plus élevés (+8,3% à +9,7%). Le réseau D a modifié son protocole d'étalonnage en reliant directement le mélange gazeux du LCSQA-LNE à l'analyseur sans mettre de T de fuite. Il semble que cette modification ait induit une erreur systématique dans le cas du NO/NO₂ uniquement. Une nouvelle comparaison sera organisée avec ce réseau au cours du premier trimestre 2018 pour essayer de résoudre les problèmes rencontrés.

De même, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure en NO₂ du réseau F et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-6,8%). Le réseau F pense que le problème rencontré pourrait être dû à la pompe de prélèvement de l'analyseur, puisque, suite à ces résultats, une maintenance de la pompe a été effectuée conduisant à une nette amélioration de la stabilité de 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 2017 avec 9 niveaux 3, à savoir : ATMO NORMANDIE, AIR PACA, ATMO Haut de France, ORA Réunion, ATMO Grand Est, ATMO Occitanie, ATMO Nouvelle-Aquitaine, Qualitair Corse et ORA GUYANE.

En 2016, une comparaison avec GWAD'AIR avait été menée ; néanmoins, l'étalonnage retour du générateur n'avait pu être effectué par le LCSQA-LNE qu'en mars 2017, vu les problèmes de renvoi du générateur vers la métropole. Par conséquent, les résultats n'ayant pu être intégrés dans le rapport de 2016, ils ont été rajoutés dans le présent rapport.

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)
22/03/17	100,3±2,4	Réseau 1	1 ^{er} site	05/04/17	96,3±7,4	1h38	49i (TEI) - 2012	05/04/17	Ansyco	18/04/17	101,0±2,4
			2 ^{ème} site	06/04/17	95,2±7,4	1h38	49i (TEI) - 2013	06/04/17	Ansyco		
07/07/17	100,1±2,3	Réseau 2	1 ^{er} site	12/07/17	97,5±13,97	1h30	49i (TEI) - 2009	16/06/17	API T703	12/09/17	99,1±2,3
			2 ^{ème} site	13/07/17	98,0±14,02	1h30	49i (TEI) - 2006	13/07/17	49CPS		
			3 ^{ème} site	28/07/17	100,0±14,24	1h30	49i (TEI) - 2007	13/07/17	Ansyco		
			4 ^{ème} site	09/08/17	97,0±14,24	1h30	O342M (ENV SA) - 2013	09/08/17	API T703		
			5 ^{ème} site	10/08/17	96,5±14,18	1h30	O342M (ENV SA) - 2015	13/06/17	Ansyco		
			6 ^{ème} site	11/08/17	98,3±14,38	1h30	O342M (ENV SA) - 2006	21/07/17	API T703		
			7 ^{ème} site	22/08/17	98,5±14,41	1h30	O342M (ENV SA) - 2015	20/06/17	Ansyco (KTO3M)		
			8 ^{ème} site	25/08/17	97,0±13,97	1h30	400E (API) - 2009	15/06/17	Ansyco (KTO3M)		
18/05/17	92,9±2,2	Réseau 3	1 ^{er} site	13/06/17	88,0±7,6	1h40	O342M (ENV SA) - 2005	14/04/17	Ansyco (KTO3M)	07/07/17	91,4±2,1
			2 ^{ème} site	13/06/17	88,0±7,3	1h30	400T (API) - 2013	18/05/17	Ansyco (KTO3M)		
			3 ^{ème} site	14/06/17	90,0±7,9	1h40	O342M (ENV SA) - 2013	28/03/17	Ansyco (KTO3M)		

Tableau 14 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 10 niveaux 3 de novembre 2016 à décembre 2017 (Générateurs d'ozone GEG 0007, 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)
07/07/17	91,4±2,1	Réseau 4	1 ^{er} site	13/07/17	90,1	2h	O342M (ENV SA) – 2005	07/06/17	Ansyco	13/09/17	92,1±2,2
			2 ^{ème} site	02/08/17	90,4	2h11	O342M (ENV SA) – 2012	02/08/17	Ansyco (KTO3M)		
			3 ^{ème} site	04/08/17	90,68	1h35	O342M (ENV SA) – 2002	04/08/17	Ansyco (KTO3M)		
			4 ^{ème} site	08/08/17	90,5	1h50	O342M (ENV SA) – 2016	04/08/17	49 iPS		
12/09/17	99,1±2,3	Réseau 5	1 ^{er} site	30/10/17	96,0±13,2	2h	O342M (ENV SA) – 2013	30/10/17	Ansyco (KTO3)	29/11/17	98,0±2,3
			2 ^{ème} site	02/11/17	98,8±13,4	2h25	O342M (ENV SA) – 2013	02/11/17	Ansyco (KTO3)		

Tableau 14 (suite) :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 10 niveaux 3 de novembre 2016 à décembre 2017 (Générateurs d'ozone GEG 0007, 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)
22/03/17	91,2±2,2	Réseau 6	1 ^{er} site	04/04/17	91,0	1h39	49i (TEI) - 2006	04/04/17	SONIMIX 4001 (LNI)	18/05/17	92,9±2,2
			2 ^{ème} site	05/04/17	90,5	1h52	O342M (ENV SA) - 2004	21/03/17	SONIMIX 4001 (LNI)		
			3 ^{ème} site	10/04/17	92,5	1h47	400E (API) - 2006	05/04/17	49 CPS		
			4 ^{ème} site	10/04/17	91,3	1h40	O342M (ENV SA) - 2010	07/04/17	49 iPS		
			5 ^{ème} site	12/04/17	84,4	1h50	400E (API) - 2006	25/01/17	Ansyco (KTO3)		
			6 ^{ème} site	12/04/17	88,4	1h30	49i (TEI) - 2006	25/01/17	Ansyco (KTO3)		
			7 ^{ème} site	26/04/17	86,1	1h30	O342M (ENV SA) - 2016	22/03/17	SONIMIX 4001 (LNI)		
18/04/17	101,0±2,4	Réseau 7	1 ^{er} site	03/05/17	103,0±6,8	1h30	49i (TEI) - 2011	03/05/17	Ansyco (KTGPT)	02/06/17	100,8±2,3
			2 ^{ème} site	24/05/17	101,0±6,7	1h30	49i (TEI) - 2014	24/05/17	Ansyco (KTGPT)		
			3 ^{ème} site	29/05/17	101,0±6,7	1h30	49i (TEI) - 2013	29/05/17	Ansyco (KTGPT)		
			4 ^{ème} site	30/05/17	100,0±6,7	1h30	APOA370 (Horiba) - 2012	25/05/17	Ansyco (KTGPT)		

Tableau 14 (suite) :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 10 niveaux 3 de novembre 2016 à décembre 2017 (Générateurs d'ozone GEG 0007, 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)
02/06/17	100,8±2,3	Réseau 8	1 ^{er} site	16/06/17	95,3±7,0	1h50	O342M (ENV SA) – 2006	14/06/17	Ansyco (KTO3M)	07/07/17	100,1±2,3
			2 ^{ème} site	20/06/17	95,8±6,1	1h50	APOA370 (Horiba) - 2016	20/06/17	Ansyco (KTO3M)		
			3 ^{ème} site	22/06/17	93,0±8,0	1h50	O341M (ENV SA) – 2004	22/06/17	Ansyco (KTO3M)		
13/09/17	92,1±2,2	Réseau 9	1 ^{er} site	09/11/17	91,4	1h40	49i (TEI) - 2011	08/11/17	SONIMIX 3022 (LNI)	11/12/17	92,2±2,2
			2 ^{ème} site	13/11/17	90,8	1h50	49i (TEI) - 2011	13/11/17	SONIMIX 3022 (LNI)		
28/11/16	78,5±1,9 (*)	Réseau 10	1 ^{er} site	26/01/17	91,0	2h15	49i (TEI) - 2011	17/01/17	SONIMIX 3012 (LNI)	15/03/17	94,1±2,3
			2 ^{ème} site	27/01/17	97,7	2h30	49i (TEI) - 2010	19/01/17	SONIMIX 3012 (LNI)		

Tableau 14 (suite) :

Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 10 niveaux 3 de novembre 2016 à décembre 2017 (Générateurs d'ozone GEG 0007, GEG 010 et GEG 012)

(*) Cette mesure n'a pas été prise en compte au vu de l'historique des résultats d'étalonnage du générateur d'ozone.

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 ($\bar{C}_{\text{LNE}}$), 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 moyenne LCSQA-LNE (nmol/mol)	Fraction molaire du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 1	100,65	96,3	-4,3
		95,2	-5,4
Réseau 2	99,6	97,5	-2,1
		98	-1,6
		100	0,4
		97	-2,6
		96,5	-3,1
		98,3	-1,3
		98,5	-1,1
		97	-2,6
Réseau 3	92,15	88	-4,5
		88	-4,5
		90	-2,3
Réseau 4	91,75	90,1	-1,8
		90,4	-1,5
		90,68	-1,2
		90,5	-1,4
Réseau 5	98,55	96	-2,6
		98,8	0,3
Réseau 6	92,05	91,0	-1,1
		90,5	-1,7
		92,5	0,5
		91,3	-0,8
		84,4	-8,3
		88,4	-4,0
		86,1	-6,5

Tableau 15 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 10 niveaux 3 de novembre 2016 à décembre 2017

Les résultats obtenus les années précédentes montrent que les écarts relatifs sont globalement compris dans l'intervalle de $\pm 6\%$. Ce critère n'est pas respecté pour la 5^{ème} mesure (-8,3 %) et la 7^{ème} mesure (-6,5 %) du réseau 6, ainsi que la 3^{ème} mesure (-7,4 %) du réseau 8.

Le réseau 6 a mené un certain nombre d'investigations sur l'étalonnage des analyseurs. De plus, ils ont réalisé des tests au laboratoire de métrologie où il a été constaté des écarts semblables à ceux rencontrés sur les deux sites. Enfin, les cartouches de silicagel ont été remplacées par des cartouches neuves. Néanmoins, aucune de ces actions n'a permis d'expliquer les écarts obtenus.

Le réseau 8 a indiqué que le site testé ne faisait pas partie du réseau de mesure réglementaire et était équipé d'un analyseur non approuvé. Cependant, l'écart normalisé calculé entre la fraction molaire de référence donnée par le LNE et celle fournie par le réseau 8 donne un résultat satisfaisant (inférieur à 1).

Les résultats ont été également représentés sans prendre en compte ces mesures.

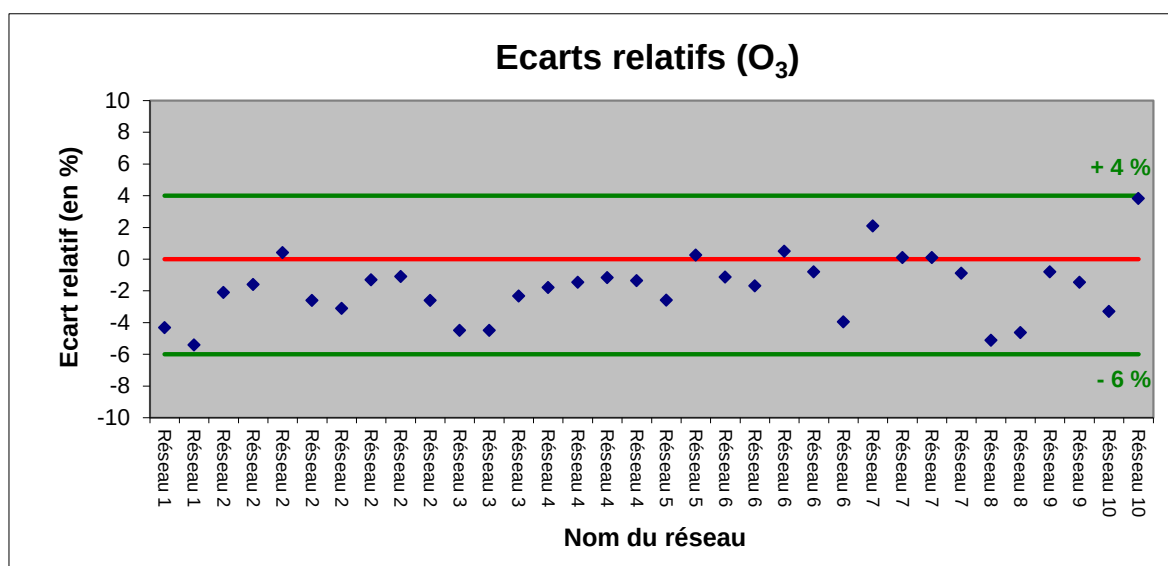


Figure 18 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O_3 effectuée entre le LCSQA-LNE et 10 niveaux 3 de novembre 2016 à décembre 2017 sans prendre en compte certaines mesures

3.7 Conclusion

Les résultats obtenus en 2017 montrent que les écarts relatifs entre les fractions molaires en O_3 déterminées par les 10 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre +4% et -6% si on ne prend pas en compte la 5^{ème} mesure (-8,3 %) et la 7^{ème} mesure (-6,5 %) du réseau 6, ainsi que la 3^{ème} mesure (-7,4 %) du réseau 8.



direction et secrétariat du LCSQA

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