



PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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

RESUME

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires aux niveaux national et international.

En effet, le fait d'être accrédité impose au LNE de participer régulièrement à de tels exercices, pour démontrer qu'il n'y a pas de dérive dans le système qualité mis en place.

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

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue dans les niveaux 2 et 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

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

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

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

En 2007, 3 campagnes d'intercomparaison ont été réalisées :

- ü Avec les réseaux de mesure AIRLOR, AIR PL, ASQAB, AERFOM, ORA (La Réunion) et AIRFOBEP de février à juin 2007,
- ü Avec les réseaux de mesure AIRPARIF, AIR APS, ORA Guyane, AIR LR, ATMO Nord Pas de Calais et ASCOPARG d'avril à août 2007,
- ü Avec les réseaux de mesure MADININAIR, QUALITAIR Corse, AMPASEL, ATMO Picardie, COPARLY et SUP'AIR de septembre à novembre 2007.

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

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

Globalement, en 2007, lorsque les concentrations aberrantes sont éliminées, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 restent dans des intervalles définis et basés sur les résultats obtenus depuis 2002.

Les valeurs de ces intervalles sont les suivantes :

- ü $\pm 7 \%$ avant et après réglage pour une concentration en SO₂ voisine de 100 nmol/mol ;
- ü $\pm 6 \%$ avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO_x voisines de 200 nmol/mol ;
- ü $\pm 6 \%$ avant réglage et $\pm 4 \%$ après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9 µmol/mol.

De plus, les résultats montrent que le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs au cours du temps.

Les résultats détaillés de ces campagnes d'intercomparaison sont résumés aux paragraphes :

- ü 2.5. pour la 1^{ère} campagne d'intercomparaison,
- ü 2.6. pour la 2^{ème} campagne d'intercomparaison,
- ü 2.7. pour la 3^{ème} campagne d'intercomparaison.

Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en O₃ :

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

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

La présente campagne d'intercomparaison a été effectuée avec 7 niveaux 3 en 2007, à savoir : ATMO PACA, AIRLOR, ATMOSFAIR BOURGOGNE (Nord et Sud), ORAMIP, LIGAIR, ATMO AUVERGNE et ATMO NPDC.

Les résultats montrent que les écarts entre les concentrations en O₃ déterminées par les réseaux de mesure ATMO PACA, ATMOSFAIR BOURGOGNE Nord et Sud, AIRLOR, ORAMIP, LIGAIR, ATMO Auvergne et ATMO NPDC et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 8 et + 4 %.

Comparaisons internationales :

Le but de ces comparaisons interlaboratoires organisées au niveau international est d'établir les degrés d'équivalence des étalons nationaux de mesure conservés par les laboratoires nationaux de métrologie de façon à permettre une reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par ces laboratoires.

Ces comparaisons peuvent être organisées soit dans le cadre du Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), soit par l'organisation européenne EUROMET, organisation qui rassemble l'ensemble des laboratoires nationaux de métrologie des pays de l'Europe.

La participation du LNE aux comparaisons internationales est financée dans le cadre de la métrologie française : par conséquent, les comparaisons ne sont rapportées ici qu'à titre d'information.

En 2007, le LNE a continué de piloter une comparaison européenne portant sur l'analyse d'impuretés (monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthane et oxygène) dans l'azote (Euromet Project 867).

Les résultats de cette comparaison internationale ne sont pas encore connus : ils devraient être diffusés au début de l'année 2008.

SOMMAIRE

1. OBJECTIF GENERAL.....	1
2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO_x, SO₂ ET CO.....	1
2.1. But	1
2.2. Mode opératoire	1
2.3. Critères de traitement des données	2
2.4. Planification des essais	2
2.5. Résultats de la première campagne	3
2.5.1. Comparaison SO ₂	3
2.5.2. Comparaison NO/NO _x	5
2.5.3. Comparaison CO.....	10
2.6. Résultats de la deuxième campagne	13
2.6.1. Comparaison SO ₂	13
2.6.2. Comparaison NO/NO _x	16
2.6.3. Comparaison CO.....	22
2.7. Résultats de la troisième campagne	25
2.7.1. Comparaison SO ₂	25
2.7.2. Comparaison NO/NO _x	28
2.7.3. Comparaison CO.....	33
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃.....	37
3.1. But	37
3.2. Matériel utilisé	37
3.3. Mode opératoire	37
3.4. Planification des essais	38
3.5. Résultats bruts obtenus	38
3.6. Exploitation des résultats obtenus.....	39
3.7. Conclusion	42
4. COMPARAISONS INTERNATIONALES.....	42
4.1. But	42
4.2. Comparaisons organisées en 2007	42
5. ANNEXES.....	43
5.1. Annexe 1 : Programme de travail 2007	44
5.2. Annexe 2 : Protocole "Ozone"	47

1. OBJECTIF GENERAL

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires aux niveaux national et international.

En effet, le fait d'être accrédité impose au LNE de participer régulièrement à de tels exercices, pour démontrer qu'il n'y a pas de dérive dans le système qualité mis en place.

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

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

2.1. BUT

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

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

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

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

2.2. MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire suivi est décrit -ci-après :

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

- Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison par le niveau 3 après réglage de l'analyseur de station
 - Injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station \Rightarrow Lecture de la concentration (C2)
 - Retour à zéro
 - Nouvelle injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station \Rightarrow Lecture de la concentration (C'2)
- Ø Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage retour)

2.3. CRITERES DE TRAITEMENT DES DONNEES

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

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

Les valeurs de ces intervalles sont les suivantes :

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

2.4. PLANIFICATION DES ESSAIS

3 campagnes ont été réalisées cette année :

- Ø Avec les réseaux de mesure AIRLOR, AIR PL, ASQAB, AERFOM, ORA (La Réunion) et AIRFOBEP de février à juin 2007,
- Ø Avec les réseaux de mesure AIRPARIF, AIR APS, ORA Guyane, AIR LR, ATMO Nord Pas de Calais et ASCOPARG d'avril à août 2007,
- Ø Avec les réseaux de mesure MADININAIR, QUALITAIR Corse, AMPASEL, ATMO Picardie, COPARLY et SUP'AIR de septembre à novembre 2007.

2.5. RESULTATS DE LA PREMIERE CAMPAGNE

2.5.1. Comparaison SO₂

2.5.1.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
583409	06/03/07	97,7	1,4	AIRLOR	19/03/07	96,5	97,5	12/04/07	98,2	1,4
					21/03/07	100,5	97,5			
6746	22/02/07	103,2	1,7	AIR PL	16/03/07	108,0	105,0	12/04/07	101,5	1,8
					27/03/07	103,5	106,0			
6741	20/02/07	101,9	1,5	ASQAB	20/03/07	96,5 ± 10,3	101,5 ± 10,8	25/04/07	100,1	1,6
					29/03/07	98,5 ± 10,3	98,5 ± 10,3			
583412	07/03/07	98,9	1,5	AERFOM	20/03/07	99,0	98,0	15/05/07	99,2	1,3
					20/03/07	100,0	98,0			
583403	21/02/07	97,7	1,3	ORA (La Réunion)	02/04/07	103,9	97,75	13/06/07	97,7	1,3
					02/04/07	98,25	97,95			
583413	08/03/07	97,3	1,3	AIRFOBEP	21/03/07	91,5	96,0	11/04/07	95,9	1,5

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

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

2.5.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

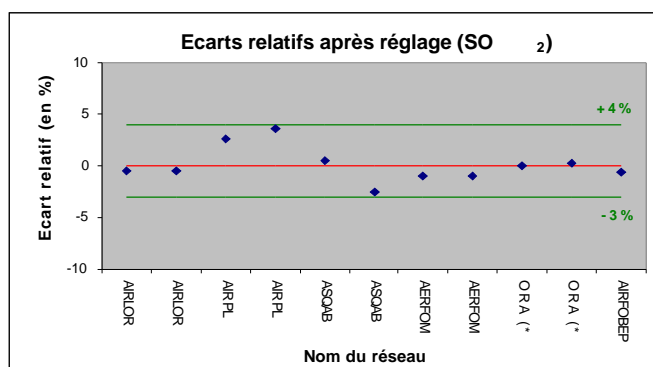
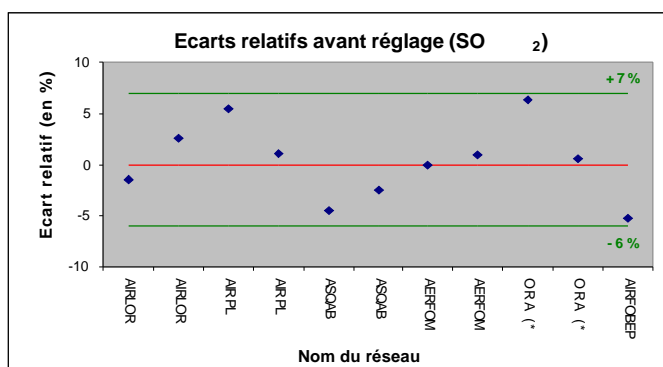
$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
AIRLOR	97,95	96,5	-1,5	97,5	-0,5
		100,5	2,6	97,5	-0,5
AIR PL	102,35	108,0	5,5	105,0	2,6
		103,5	1,1	106,0	3,6
ASQAB	101,00	96,5	-4,5	101,5	0,5
		98,5	-2,5	98,5	-2,5
AERFOM	99,05	99,0	-0,1	98,0	-1,1
		100,0	1,0	98,0	-1,1
ORA (La Réunion)	97,70	103,9	6,3	97,75	0,1
		98,25	0,6	97,95	0,3
AIRFOBEP	96,60	91,5	-5,3	96,0	-0,6

Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

Ces résultats sont représentés sur les figures ci -après.



Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007
(*) ORA La Réunion

2.5.1.3. Exploitation des résultats

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

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
Ensemble des résultats	
Avant réglage	- 6 % à + 7 %
Après réglage	- 3 % à + 4 %

Tableau 3 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre $\pm 7\%$ avant réglage et entre $\pm 4\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 -3.

2.5.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRLOR, AIR PL, ASQAB, AERFOM, ORA (La Réunion) et AIRFOBEP et celles déterminées par le LNE sont compris entre $\pm 7\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRLOR, AIR PL, ASQAB, AERFOM, ORA (La Réunion) et AIRFOBEP et celles déterminées par le LNE sont compris entre $\pm 4\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

2.5.2. Comparaison NO/NO_x

2.5.2.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Nom	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
588811	06/03/07	151,0/151,0	1,7/1,7	AIRLOR	19/03/07	151,0/150,5	153,5/151,5	25/04/07	152,0 /152,0	1,7/1,7
					21/03/07	155,5/151,0	153,0/150,5			
588717	06/03/07	173,8/173,8	1,8/1,8	AIR PL	16/03/07	178,0/179,0	174,0/174,5	12/04/07	173,4 /173,4	2,0/2,0
					20/03/07	180,0/178,0	173,5/173,5			
105985	21/02/07	178,6/178,6	1,8/1,8	ASQAB	20/03/07	164,5 ± 16,7/ 164,5 ± 16,8	174,5 ± 17,6/ 174,5 ± 17,8	26/04/07	176,8 /176,9	1,7/1,7
					29/03/07	180,5 ± 18,1/ 181,5 ± 18,3	177,5 ± 17,7/ 178,0 ± 17,9			
614992	07/03/07	214,3/214,3	2,3/2,3	AERFOM	19/03/07	210,0/211,0	212,0/212,0	15/05/07	211,3 /211,3	2,3/2,3
					19/03/07	214,0/214,0	210,0/210,0			
637158	20/02/07	210,0/210,0	2,3/2,3	ORA (La Réunion)	02/04/07	219,0/224,0	209,0/210,5	11/06/07	207,3 /207,3	2,2/2,2
					02/04/07	228,5/237,5	212,5/213,0			
597762	22/02/07	220,0/220,3	2,3/2,3	AIRFOBEP	21/03/07	218,5/218,5	222,0/222,0	25/04/07	219,0/219,0	2,3/2,3

Tableau 4 : Ensemble de s résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

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

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

2.5.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

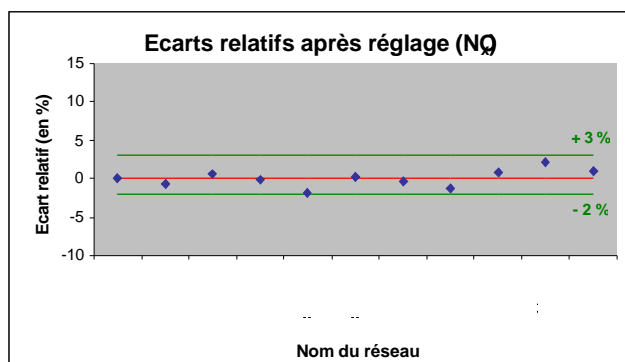
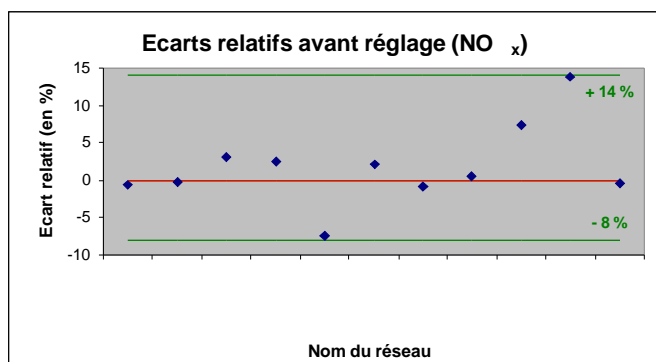
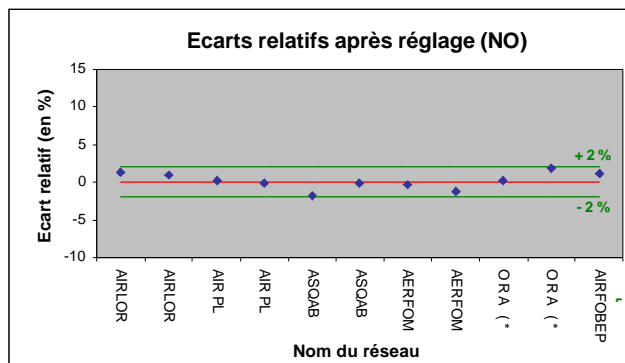
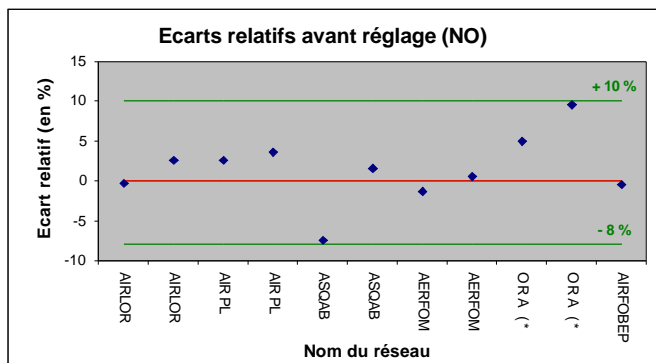
Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
AIRLOR	151,50	151,0	-0,3	153,5	1,3
		155,5	2,6	153,0	1,0
AIR PL	173,60	178,0	2,5	174,0	0,2
		180,0	3,7	173,5	-0,1
ASQAB	177,70	164,5	-7,4	174,5	-1,8
		180,5	1,6	177,5	-0,1
AERFOM	212,80	210,0	-1,3	212,0	-0,4
		214,0	0,6	210,0	-1,3
ORA (La Réunion)	208,65	219,0	5,0	209,0	0,2
		228,5	9,5	212,5	1,8
AIRFOBEP	219,50	218,5	-0,5	222,0	1,1

Tableau 5 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
AIRLOR	151,50	150,5	-0,7	151,5	0,0
		151,0	-0,3	150,5	-0,7
AIR PL	173,60	179,0	3,1	174,5	0,5
		178,0	2,5	173,5	-0,1
ASQAB	177,75	164,5	-7,5	174,5	-1,8
		181,5	2,1	178,0	0,1
AERFOM	212,80	211,0	-0,8	212,0	-0,4
		214,0	0,6	210,0	-1,3
ORA (La Réunion)	208,65	224,0	7,4	210,5	0,9
		237,5	13,8	213,0	2,1
AIRFOBEP	219,65	218,5	-0,5	222,0	1,1

Tableau 6 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



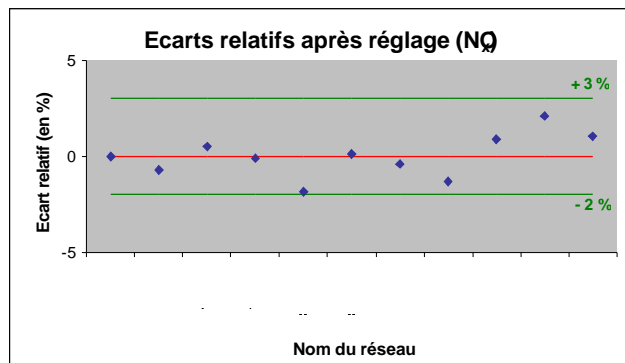
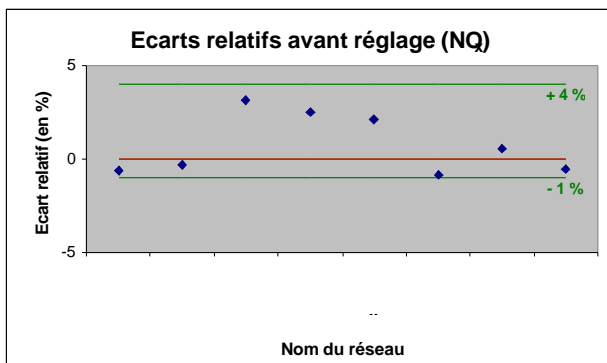
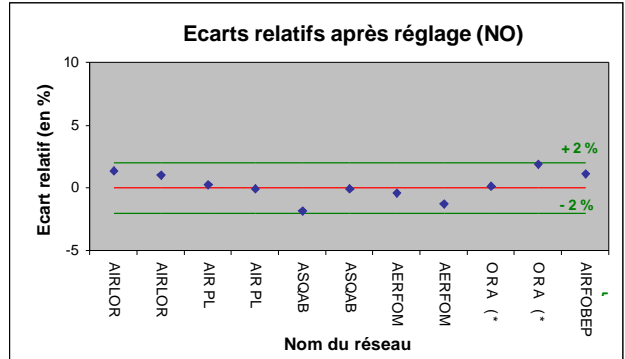
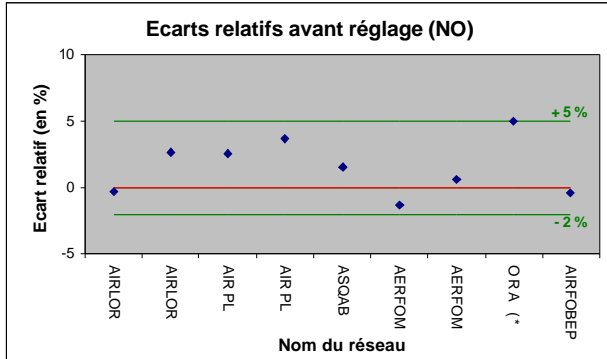
Figures 3, 4, 5 et 6 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007
(*) ORA La Réunion

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour les mesures ci-après soient relativement élevés :

- ü 1^{ère} mesure du réseau ASQAB avant réglage pour NO et NO_x,
- ü 1^{ère} mesure du réseau ORA (La Réunion) avant réglage pour NO_x,
- ü 2^{ème} mesure du réseau ORA (La Réunion) avant réglage pour NO et NO_x.

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 LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007, sans tenir compte de la 1^{ère} mesure du réseau ASQAB pour NO et NO_x, de la 1^{ère} mesure du réseau ORA (La Réunion) pour NO_x et de la 2^{ème} mesure du réseau ORA (La Réunion) pour NO et NO_x avant réglage de l'analyseur
(*) ORA La Réunion

2.5.2.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 7 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	- 8 % à + 10 %	- 8 % à + 14 %	- 2 % à + 5 %	- 1 % à + 4 %
Après réglage	- 2 % à + 2 %	- 2 % à + 3 %	- 2 % à + 2 %	- 2 % à + 3 %

Tableau 7 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 1^{ère} mesure du réseau ASQAB pour NO et NO_x, la 1^{ère} mesure du réseau ORA (La Réunion) pour NO_x et la 2^{ème} mesure du réseau ORA (La Réunion) pour NO et NO_x avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement compris entre - 2 et + 5 % avant réglage et sont de ± 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 -3 pour NO et NO_x.

La prise en compte de ces mesures élargit de 11 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs obtenus pour NO et de 17 % celui dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs obtenus pour NO_x avant réglage de l'analyseur.

2.5.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure AIRLOR, AIR PL, ASQAB (2^{ème} mesure), AERFOM, ORA (La Réunion) (1^{ère} mesure) et AIRFOBEP et celles déterminées par le LNE sont globalement de ± 5 % pour NO et pour NO_x, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, l'écart entre la concentration en NO/NO_x déterminée par le réseau de mesure ASQAB pour leur 1^{ère} mesure et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour NO et pour NO_x (- 7,5 %). Lors des essais, le réseau de mesure ASQAB a également observé une dérive de 7 nmol/mol soit 4,3 % de leur analyseur avec leur étalon de transfert 2-3 : cependant, cette dérive restait dans leurs tolérances de validation des données.
De même, l'écart entre la concentration en NO/NO_x déterminée par le réseau de mesure ORA (La Réunion) pour la 2^{ème} mesure et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour NO et pour NO_x (+ 9,5 % pour NO et + 13,8 % pour NO_x) : le réseau ORA (La Réunion) n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure AIRLOR, AIR PL, ASQAB, AERFOM, ORA (La Réunion) et AIRFOBEP et celles déterminées par le LNE sont globalement de ± 3 % pour NO et pour NO_x, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

2.5.3. Comparaison CO

2.5.3.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
6030	06/03/07	8,403	0,062	AIRLOR	19/03/07	8,325	8,455	10/04/07	8,400	0,062
					21/03/07	8,760	8,400			
14296	06/03/07	8,457	0,062	AIR PL	19/03/07	8,620	8,410	10/04/07	8,450	0,062
					20/03/07	8,650	8,410			
1248	06/03/07	8,480	0,066	ASQAB	29/03/07	8,50 ± 0,68	8,50 ± 0,68	11/04/07	8,473	0,062
597697	07/03/07	9,040	0,066	AERFOM	20/03/07	9,000	9,000	15/05/07	9,040	0,066
					20/03/07	9,100	9,040			
554236	20/02/07	9,053	0,066	ORA (La Réunion)	02/04/07	9,035	8,970	11/06/07	9,047	0,066
					29/03/07	8,795	8,810			
554232	08/03/07	9,050	0,066	AIRFOBEP	21/03/07	8,800	8,950	11/04/07	9,053	0,066

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

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

2.5.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

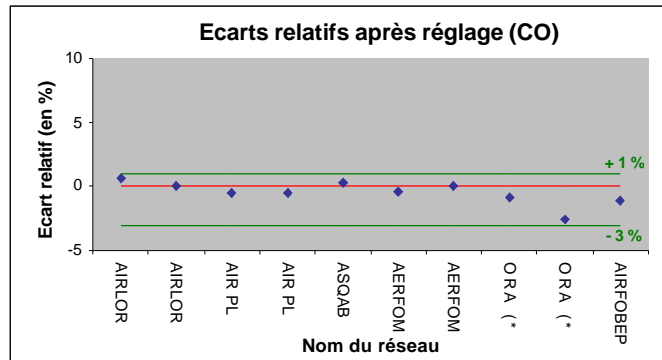
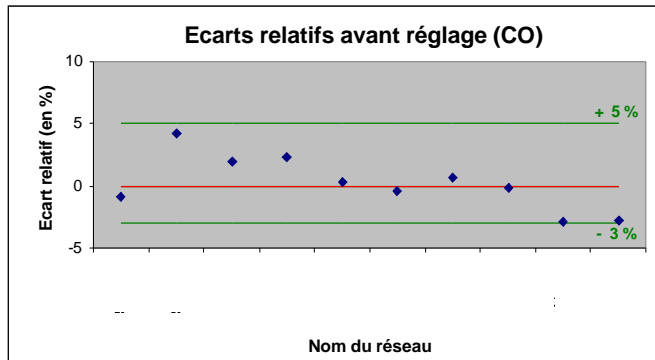
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE ($\mu\text{mol/mol}$)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 ($\mu\text{mol/mol}$)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 ($\mu\text{mol/mol}$)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
AIRLOR	8,402	8,325	-0,9	8,455	0,6
		8,760	4,3	8,400	0,0
AIR PL	8,454	8,620	2,0	8,410	-0,5
		8,650	2,3	8,410	-0,5
ASQAB	8,477	8,500	0,3	8,500	0,3
AERFOM	9,04	9,000	-0,4	9,000	-0,4
		9,100	0,7	9,040	0,0
ORA (La Réunion)	9,05	9,035	-0,2	8,970	-0,9
		8,795	-2,8	8,810	-2,7
AIRFOBEP	9,052	8,800	-2,8	8,950	-1,1

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

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 LNE et 5 niveaux 3 de février à juin 2007
(*) ORA La Réunion

2.5.3.3. Exploitation des résultats

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

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
Ensemble des résultats	
Avant réglage	- 3 % à + 5 %
Après réglage	- 3 % à + 1 %

Tableau 10 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2007

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

2.5.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRLOR, AIR PL, ASQAB, AERFOM, ORA (La Réunion) et AIRFOBEP et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 5 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRLOR, AIR PL, ASQAB, AERFOM, ORA (La Réunion) et AIRFOBEP et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 3 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparisons.

2.6. RESULTATS DE LA DEUXIEME CAMPAGNE

2.6.1. Comparaison SO₂

2.6.1.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
583409	12/04/07	98,2	1,4	AIRPARIF	25/05/07	100,5 ± 11,9	99,5 ± 8,4	27/06/07	98,8	1,3
					05/06/07	101,0 ± 12,0	104,0 ± 8,8			
6746	12/04/07	101,5	1,8	AIR APS	15/05/07	103,0	102,3	04/06/07	100,7	1,4
					15/05/07	105,0	103,5			
6741	25/04/07	100,1	1,6	ORA Guyane	29/05/07	274,5 ± 1,0	0,0	22/08/07	93,7	1,4
					12/06/07	101,5 ± 1,0	0,0			
583412	15/05/07	99,2	1,3	AIR LR	06/06/07	94,5	98,5	26/06/07	98,7	1,3
					08/06/07	98,0	99,0			
6746	04/06/07	100,7	1,4	ATMO Nord Pas de Calais	27/06/07	98,5	99,0	18/07/07	98,8	1,5
					27/06/07	100,5	100,5			
637211	10/05/07	103,6	1,4	ASCOPARG	05/06/07	102,0	103,0	26/06/07	102,8	1,3
					05/06/06	102,0	104,0			

Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007

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

2.6.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
AIRPARIF	98,50	100,5	2,0	99,5	1,0
		101,0	2,5	104,0	5,6
AIR APS	101,10	103,0	1,9	102,3	1,2
		105,0	3,9	103,5	2,4
ORA Guyane	96,90	274,5	183,3	0,0	-100,0
		101,5	4,7	0,0	-100,0
AIR LR	98,95	94,5	-4,5	98,5	-0,5
		98,0	-1,0	99,0	0,1
ATMO Nord Pas de Calais	99,75	98,5	-1,3	99,0	-0,8
		100,5	0,8	100,5	0,8
ASCOPARG	103,20	102,0	-1,2	103,0	-0,2
		102,0	-1,2	104,0	0,8

Tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007

Dans cet essai d'intercomparaison, les réseaux de mesure déterminent la concentration du mélange gazeux de SO₂ du LNE avant et après réglage de l'analyseur de station avec leur étalon de transfert 2 -3.

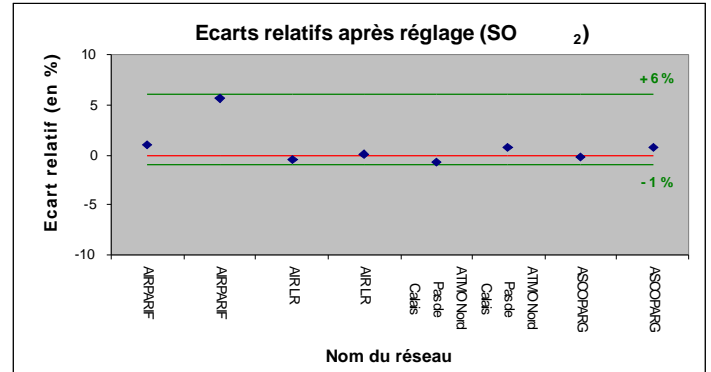
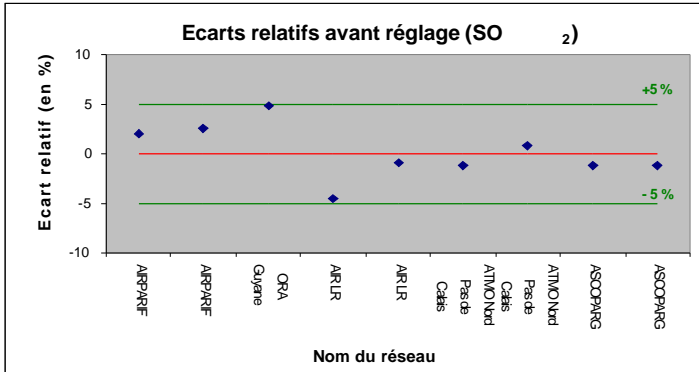
Le résultat obtenu par le réseau de mesure ORA Guyane "avant réglage" de l'analyseur de station avec leur étalon de transfert 2 -3 est correct pour l'une des 2 stations (101,5 nmol/mol pour 96,9 nmol/mol). Par contre, pour l'autre station, il est très éloigné de la valeur vraie (274,5 nmol/mol pour 96,9 nmol/mol) : ceci semble provenir d'un dysfonctionnement de l'appareil (alarme pression). Ce deuxième résultat n'a pas été pris en compte dans le traitement ultérieur des résultats.

En ce qui concerne la deuxième série d'essais qualifiée " après réglage", les résultats du réseau de mesure ORA Guyane correspondent à un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux de SO₂ du LNE avec leur diluteur LNI, ce qui explique les valeurs nulles de concentration. Comme ces essais ne sont pas conformes à la procédure d'essais définie par le LNE et suivie par les autres participants, ces résultats n'ont pas été pris en compte dans le traitement ultérieur des résultats.

Le réseau de mesure AIR APS n'a pas pu mobiliser les moyens humains nécessaires pour emmener les bouteilles de gaz en station : par conséquent, l'intercomparaison a été effectuée en laboratoire avec des appareils de mesure régulièrement éteints.

Comme ces essais ne sont pas conformes à la procédure d'essais définie par le LNE et suivie par les autres participants, les résultats du réseau AIR APS n'ont pas été pris en compte dans le traitement ultérieur des résultats.

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



Figures 13 et 14 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007 (non prise en compte de l'un des 2 résultats du réseau de mesure ORA Guyane avant réglage et de leurs deux résultats après réglage et de ceux du réseau de mesure AIR APS)

2.6.1.3. Exploitation des résultats

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

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]
	Ensemble des résultats (*)
Avant réglage	- 5 % à + 5 %
Après réglage	- 1 % à + 6 %

Tableau 13 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007

(*) Sans toutefois tenir compte de l'un des 2 résultats du réseau de mesure ORA Guyane avant réglage et de leurs deux résultats après réglage et de ceux du réseau de mesure AIR APS

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte l'un des 2 résultats du réseau de mesure ORA Guyane avant réglage et leurs deux résultats après réglage de l'analyseur et ceux du réseau de mesure AIR APS, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont de $\pm 5\%$ avant réglage et sont compris entre -1 et $+6\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

2.6.1.4. Conclusion

En conclusion, lorsqu'on ne prend pas en compte l'un des 2 essais du réseau de mesure ORA Guyane avant réglage et leurs deux essais après réglage de l'analyseur et ceux du réseau de mesure AIR APS, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO_2 déterminées par les réseaux de mesure AIRPARIF, ORA Guyane (l'un des 2 essais), AIR LR, ATMO Nord Pas de Calais et ASCOPARG et celles déterminées par le LNE sont de

$\pm 5 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO_2 déterminées par les réseaux de mesure AIRPARIF, AIR LR, ATMO Nord Pas de Calais et ASCOPARG et celles déterminées par le LNE sont compris entre -1 et $+6 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

2.6.2. Comparaison NO/NO_x

2.6.2.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 14 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Nom	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
588811	25/04/07	152,0 /152,2	1,7/1,7	AIRPARIF	05/06/07	145,0 \pm 10,2/ Non renseigné	148,0 \pm 5,7/ Non renseigné	18/06/07	151,9/152,0	1,6/1,7
					08/06/07	137,0 \pm 9,6/ Non renseigné	141,0 \pm 5,5/ Non renseigné			
588717	12/04/07	173,4 /173,4	2,0/2,0	AIR APS	14/05/07	176,6/177,7	172,5/174,2	04/06/07	173,3/173,8	1,7/1,8
					14/05/07	148,0/147,9	171,6/171,9			
105985	26/04/07	176,8 /176,9	1,7/1,7	ORA Guyane	28/05/07	208,5/456,75	-105/-106,5	29/08/07	175,5/175,5	1,8/1,9
					29/05/07	355,0/355,5	5,0/5,0			
614992	15/05/07	211,3 /211,3	2,3/2,3	AIR LR	06/06/07	218,5/219,5	215,5/216,5	19/06/07	212,7/213,0	2,3/2,3
					07/06/07	216,0/216,5	215,5/216,5			
588717	04/06/07	173,3 /173,8	1,7/1,8	ATMO Nord Pas de Calais	27/06/07	145,0/149,5	168,5/171,0	18/07/07	173,3 /173,3	2,0/2,0
					27/06/07	165,5/166,0	173,0/172,5			
					04/07/07	162,0/162,0	164,0/164,5			
					04/07/07	167,0/175,0	171,0/171,0			
597762	25/04/07	219,0/219,0	2,3/2,3	ASCOPARG	05/06/07	212,0/200,0	224,5/224,5	25/06/07	218,0/218,0	2,3/2,3
					05/06/07	208,5/212,0	222,5/222,0			

Tableau 14 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007.

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

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

2.6.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
AIRPARIF	151,95	145,0	-4,6	148,0	-2,6
		137,0	-9,8	141,0	-7,2
AIR APS	173,35	176,6	1,9	172,5	-0,5
		148,0	-14,6	171,6	-1,0
ORA Guyane	176,15	208,5	18,4	-105,0	-159,6
		355,0	101,5	5,0	-97,2
AIR LR	212,00	218,5	3,1	215,5	1,7
		216,0	1,9	215,5	1,7
ATMO Nord Pas de Calais	173,30	145,0	-16,3	168,5	-2,8
		165,5	-4,5	173,0	-0,2
		162,0	-6,5	164,0	-5,4
		167,0	-3,6	171,0	-1,3
ASCOPARG	218,50	212,0	-3,0	224,5	2,7
		208,5	-4,6	222,5	1,8

Tableau 15 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
AIRPARIF	152,10	Non renseigné	-	Non renseigné	-
		Non renseigné	-	Non renseigné	-
AIR APS	173,60	177,7	2,4	174,2	0,3
		147,9	-14,8	171,9	-1,0
ORA Guyane	176,20	456,75	159,2	-106,5	-160,4
		355,5	101,8	5,0	-97,2
AIR LR	212,15	219,5	3,5	216,5	2,1
		216,5	2,1	216,5	2,1
ATMO Nord Pas de Calais	173,55	149,5	-13,9	171,0	-1,5
		166,0	-4,4	172,5	-0,6
		162,0	-6,7	164,5	-5,2
		175,0	0,8	171,0	-1,5
ASCOPARG	218,50	200,0	-8,5	224,5	2,7
		212,0	-3,0	222,0	1,6

Tableau 16 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007

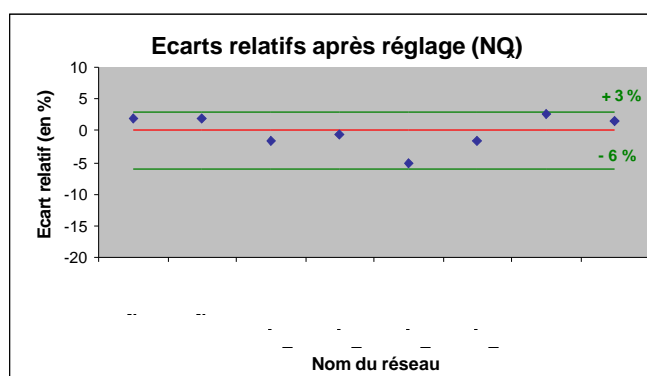
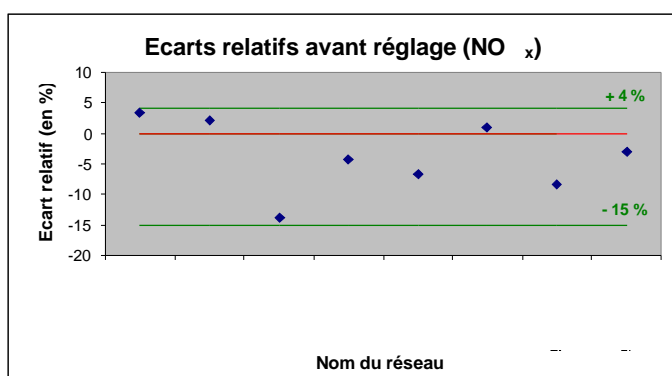
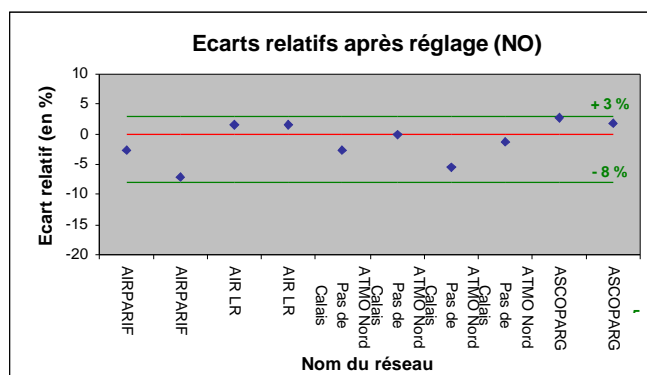
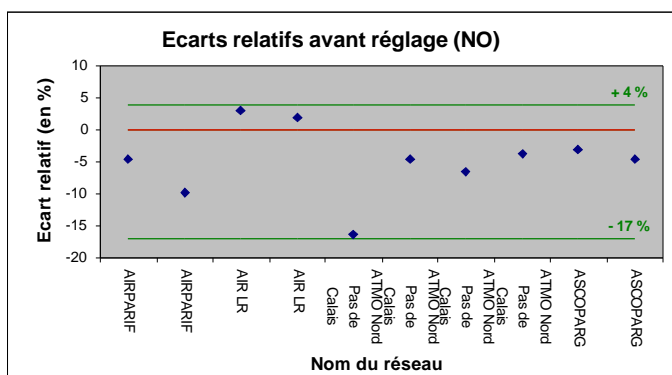
Dans cet essai d'intercomparaison, les réseaux de mesure déterminent la concentration du mélange gazeux de NO/NO_x du LNE avant et après réglage de l'analyseur de station avec leur étalon de transfert 2-3.

Comme les résultats obtenus par le réseau de mesure ORA Guyane "avant réglage" de l'analyseur de station avec leur étalon de transfert 2-3 sont très éloignés de la valeur vraie (18 à 100 %), ils n'ont pas été pris en compte dans le traitement ultérieur des résultats.

En ce qui concerne la deuxième série d'essais qualifiée "après réglage", les résultats du réseau de mesure ORA Guyane correspondent à un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux de NO/NO_x du LNE avec leur diluteur LNI, ce qui explique les valeurs nulles ou négatives de concentration. Comme ces essais ne sont pas conformes à la procédure d'essais définie par le LNE et suivie par les autres participants, ces résultats n'ont pas été pris en compte dans le traitement ultérieur des résultats.

Le réseau de mesure AIR APS n'a pas pu mobiliser les moyens humains nécessaires pour emmener les bouteilles de gaz en station : par conséquent, l'intercomparaison a été effectuée en laboratoire avec des appareils de mesure régulièrement étalonnés. Comme ces essais ne sont pas conformes à la procédure d'essais définie par le LNE et suivie par les autres participants, les résultats du réseau AIR APS n'ont pas été pris en compte dans le traitement ultérieur des résultats.

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



Figures 15, 16, 17 et 18 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 réseaux 3 d'avril à août 2007 (non prise en compte de l'ensemble des résultats du réseau de mesure ORA Guyane avant et après réglage et de ceux du réseau de mesure AIR APS)

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que certains écarts relatifs soient relativement élevés, à savoir :

- ü Ceux calculés pour les première et troisième mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais pour le NO et le NO_x avant réglage de l'analyseur,
- ü Celui calculé pour la première mesure déterminée par le réseau ASCOPARG pour le NO_x uniquement avant réglage de l'analyseur.

De plus, les écarts relatifs calculés pour la deuxième mesure déterminée par le réseau AIRPARIF avant et après réglage de l'analyseur semblent également être relativement élevés pour le NO.

Toutefois, pour tester si ces écarts sont significatifs, on peut calculer un écart normalisé, car le LNE et AIRPARIF ont fourni leurs incertitudes, soit :

$$E_n = \frac{C_{LNE} - C_{AIRPARIF}}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{AIRPARIF})}}$$

Où $u(C_{LNE})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{AIRPARIF})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du réseau AIRPARIF ($C_{AIRPARIF}$).

Si $E_n < 2$, l'écart est considéré comme non significatif.

Configuration	Concentration et incertitude en NO (nmol/mol)		$\frac{C_{LNE} - C_{AIRPARIF}}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{AIRPARIF})}}$	Critère respecté ?
	LNE	AIRPARIF		
Avant réglage	152,0 ± 1,7	137,0 ± 9,6	3,1	Non
Après réglage	152,0 ± 1,7	141,0 ± 5,5	3,8	Non

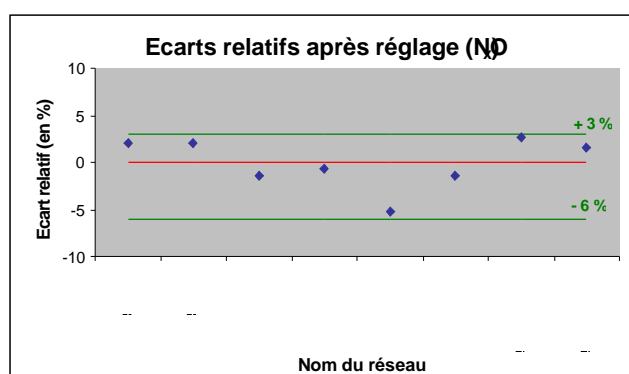
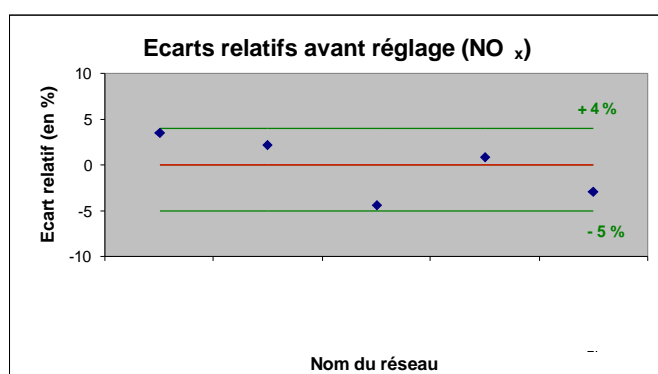
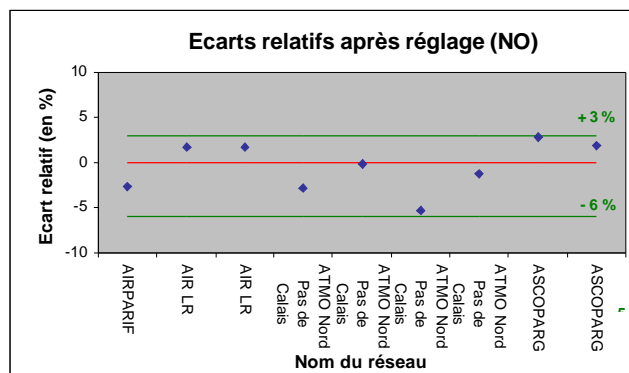
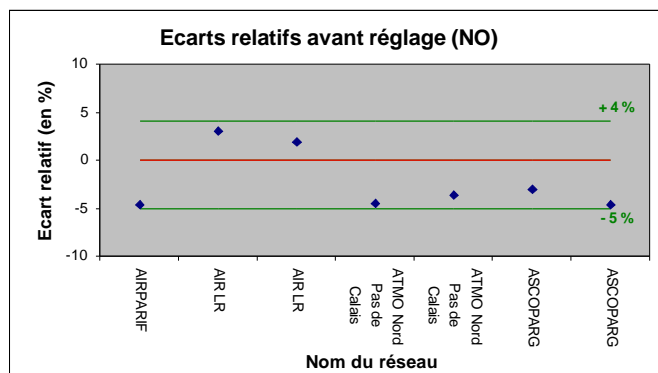
Tableau 17 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et AIRPARIF

Les résultats montrent que le rapport E_n est supérieur à 2 : par conséquent, les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par AIRPARIF sont significativement différentes.

Dans ces conditions, les résultats ont également été traités sans prendre en compte :

- ü Les première et troisième mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais pour le NO et le NO_x avant réglage de l'analyseur,
- ü La première mesure déterminée par le réseau ASCOPARG pour le NO_x uniquement avant réglage de l'analyseur,
- ü La deuxième mesure déterminée par le réseau AIRPARIF pour le NO avant et après réglage de l'analyseur.

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 19, 20, 21 et 22 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007, sans tenir compte de certaines mesures

2.6.2.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 18 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	- 17 % à + 4 %	- 15 % à + 4 %	- 5 % à + 4 %	- 5 % à + 4 %
Après réglage	- 8 % à + 3 %	- 6 % à + 3 %	- 6 % à + 3 %	- 6 % à + 3 %

Tableau 18 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007
(*) Sans toutefois tenir compte des résultats du réseau ORA Guyane avant et après réglage et de ceux du réseau AIR APS

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte l'ensemble des résultats du réseau ORA Guyane, de ceux du réseau AIR APS et un certain nombre de valeurs énoncées ci-dessus, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 5\%$ avant réglage et de $\pm 6\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour NO et NO_x.

La prise en compte des autres valeurs élargit globalement (sans tenir compte de l'ensemble des résultats des réseaux ORA Guyane et AIR APS) :

- ü de 10 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage pour NO et pour NO_x,
- ü de 2 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage de l'analyseur pour NO.

2.6.2.4. Conclusion

En conclusion, lorsqu'on ne prend pas en compte l'ensemble des essais des réseaux ORA Guyane et AIR APS, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations déterminées par les réseaux de mesure AIR LR, ATMO Nord Pas de Calais (2^{ème} et 4^{ème} mesures) et ASCOPARG et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 5\%$ pour NO et pour NO_x, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

De même, l'écart entre la concentration en NO déterminée par le réseau de mesure AIRPARIF pour la 1^{ère} mesure) et celle déterminée par le LNE est compris dans cet intervalle : les écarts pour NO_x n'ont pas pu être calculés, car les concentrations en NO_x n'ont pas été renseignées par le réseau AIRPARIF dans la fiche de résultat.

Par contre, le test statistique montre que la concentration en NO déterminée par le réseau de mesure AIRPARIF pour la 2^{ème} mesure et celle déterminée par le LNE sont significativement différentes : le réseau AIRPARIF n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.

De plus, les écarts entre les concentrations déterminées par le réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais (1^{ère} et 3^{ème} mesures) et celles déterminées par le LNE sont plus élevés pour NO et pour NO_x, de même que l'écart entre la concentration en NO_x déterminée par le réseau de mesure ASCOPARG pour la 1^{ère} mesure et celle déterminée par le LNE : aucune explication sur les causes possibles de ces écarts n'a été fournie par les réseaux de mesure.

- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations déterminées par les réseaux de mesure AIR LR, ATMO Nord Pas de Calais et ASCOPARG et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 6\%$ pour NO et pour NO_x, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

De même, l'écart entre la concentration en NO déterminée par le réseau de mesure AIRPARIF pour la 1^{ère} mesure) et celle déterminée par le LNE est compris dans cet intervalle : les écarts pour NO_x n'ont pas pu être calculés, car les concentrations en NO_x n'ont pas été renseignées par le réseau AIRPARIF dans la fiche de résultat.

Par contre, le test statistique montre que la concentration en NO déterminée par le réseau de mesure AIRPARIF pour la 2^{ème} mesure et celle déterminée par le LNE sont significativement différentes : le réseau AIRPARIF n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.

2.6.3. Comparaison CO

2.6.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 19 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
601320	25/04/07	9,033	0,066	AIRPARIF	25/05/07	8,7 ± 0,9048	8,75 ± 0,6125	15/06/07	9,040	0,066
					30/05/07	9,11 ± 0,8291	8,945 ± 0,4384			
14296	10/04/07	8,450	0,062	AIR APS	14/05/07	9,11	8,35	04/06/07	8,447	0,062
					14/05/07	8,71	8,37			
905591	24/04/07	9,057	0,066	ORA Guyane	12/06/07	6,9	0,4	23/08/07	9,063	0,066
597697	15/05/07	9,040	0,066	AIR LR	06/06/07	8,65	9,05	20/06/07	9,033	0,066
					07/06/07	9,1	9,05			
14296	04/06/07	8,447	0,062	ATMO Nord Pas de Calais	04/07/07	8,45	8,6	18/07/07	8,443	0,062
					04/07/07	8,0	7,9			
554232	11/04/07	9,053	0,066	ASCOPARG	06/06/07	8,67	8,7350	21/06/07	9,043	0,066
					13/06/07	9,10	9,025			

Tableau 19 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007

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

2.6.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (µmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (µmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (µmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
AIRPARIF	9,0365	8,7	-3,7	8,75	-3,2
		9,11	0,8	8,945	-1,0
AIR APS	8,4485	9,11	7,8	8,35	-1,2
		8,71	3,1	8,37	-0,9
ORA Guyane	9,0600	6,9	-23,8	0,4	-95,6
AIR LR	9,0365	8,65	-4,3	9,05	0,1
		9,1	0,7	9,05	0,1
ATMO Nord Pas de Calais	8,4450	8,45	0,1	8,6	1,8
		8,0	-5,3	7,9	-6,5
ASCOPARG	9,0480	8,67	-4,2	8,735	-3,5
		9,1	0,6	9,025	-0,3

Tableau 20 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007

Dans cet essai d'intercomparaison, les réseaux de mesure déterminent la concentration du mélange gazeux de CO du LNE avant et après réglage de l'analyseur de station avec leur étalon de transfert 2-3.

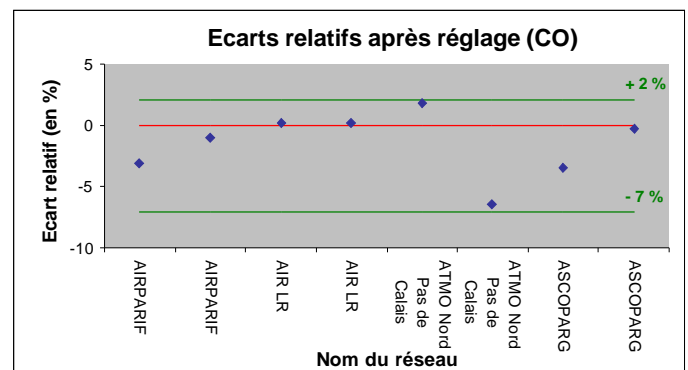
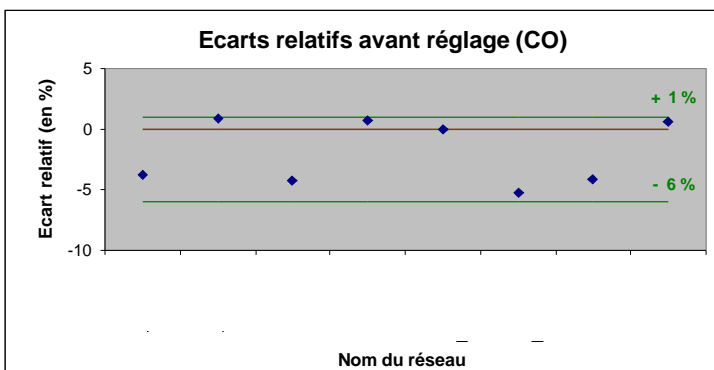
Comme le résultat obtenu par le réseau de mesure ORA Guyane "avant réglage" de l'analyseur de station avec leur étalon de transfert 2-3 est très éloigné de la valeur vraie (- 24 %), il n'a pas été pris en compte dans le traitement ultérieur des résultats.

En ce qui concerne la deuxième série d'essais qualifiée "après réglage", le résultat du réseau de mesure ORA Guyane correspond à un mélange gazeux généré par dilution du mélange gazeux de CO du LNE avec leur diluteur LNI, ce qui explique la valeur nulle de concentration. Comme ces essais ne sont pas conformes à la procédure d'essais définie par le LNE et suivie par les autres participants, ce résultat n'a pas été pris en compte dans le traitement ultérieur des résultats.

Le réseau de mesure AIR APS n'a pas pu mobiliser les moyens humains nécessaires pour emmener les bouteilles de gaz en station : par conséquent, l'intercomparaison a été effectuée en laboratoire avec des appareils de mesure régulièrement éteints.

Comme ces essais ne sont pas conformes à la procédure d'essais définie par le LNE et suivie par les autres participants, les résultats du réseau AIR APS n'ont pas été pris en compte dans le traitement ultérieur des résultats.

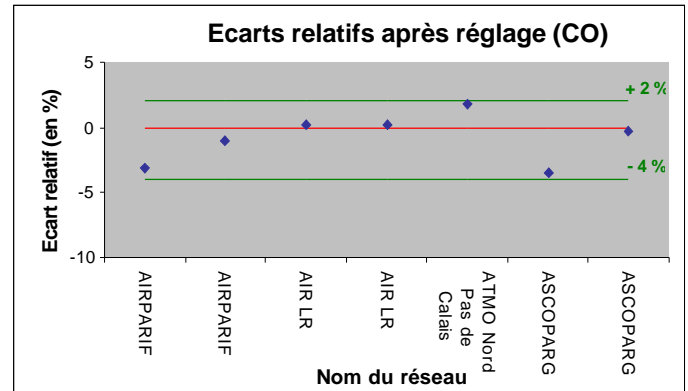
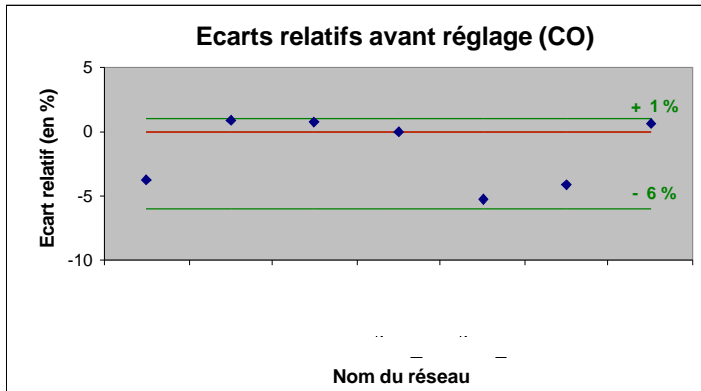
Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 23 et 24 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007 (non prise en compte de l'ensemble des résultats du réseau de mesure ORA Guyane avant et après réglage et de ceux du réseau de mesure AIR APS)

On observe un écart relatif plus élevé pour la deuxième mesure du réseau ATMO Nord Pas de Calais après réglage de l'analyseur.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte cette mesure, pour déterminer son influence sur la dispersion : ils sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 25 et 26 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007, sans tenir compte d'une mesure

2.6.3.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 21 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats (*)	Résultats sans tenir compte d'une mesure
Avant réglage	- 6 % à + 1 %	- 6 % à + 1 %
Après réglage	- 7 % à + 2 %	- 4 % à + 2 %

Tableau 21 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'avril à août 2007
(*) Sans toutefois tenir compte des résultats du réseau ORA Guyane avant et après réglage et de ceux du réseau AIR APS

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte l'ensemble des résultats du réseau ORA Guyane, de ceux du réseau AIR APS et la deuxième mesure du réseau ATMO Nord Pas de Calais après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 6\%$ avant réglage et de $\pm 4\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de la deuxième mesure du réseau ATMO Nord Pas de Calais après réglage de l'analyseur élargit de 3% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage (sans tenir compte de l'ensemble des résultats des réseaux ORA Guyane et AIR APS).

2.6.3.4. Conclusion

En conclusion, lorsqu'on ne prend pas en compte l'ensemble des essais des réseaux de mesure ORA Guyane et AIR APS, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRPARIF, AIR LR, ATMO Nord Pas de Calais et ASCOPARG et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 6 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRPARIF, AIR LR, ATMO Nord Pas de Calais (1^{ère} mesure) et ASCOPARG et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 4 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, l'écart entre la concentration en CO déterminée par le réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais (2^{ème} mesure) et celle déterminée par le LNE est plus élevé ($- 7 \%$) : le réseau ATMO Nord Pas de Calais n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.

2.7. RESULTATS DE LA TROISIEME CAMPAGNE

2.7.1. Comparaison SO₂

2.7.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 22 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
583409	05/09/07	97,8	1,4	MADININAIR	27/09/07	99,0 ± 2,91	106,0 ± 2,91	08/11/07	97,0	1,4
					08/10/07	93,0 ± 2,96	103,0 ± 2,74			
320039	10/09/07	103,3	1,7	AMPASEL	04/10/07	103,5 ± 11	105,5 ± 4,5	16/10/07	103,0	1,3
					04/10/07	102,5 ± 11	107,0 ± 4,5			
583412	11/09/07	98,4	1,5	ATMO PICARDIE	19/09/07	88,5	87,15	23/10/07	98,1	1,6
					15/10/07	88,25	85,25			
6746	12/09/07	96,4	1,4	COPARLY	27/09/07	96,5 ± 10	99,5 ± 4,2	15/10/07	93,6	1,4
					27/09/07	95,5 ± 10	99,0 ± 4,2			
637211	12/09/07	100,9	1,6	SUP'AIR	11/10/07	100,5 ± 10	101,0 ± 4,3	08/11/07	101,0	1,3
					15/10/07	100,5 ± 10	100,25 ± 4,3			

Tableau 22 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

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

Pour l'instant, le réseau de mesure QUALITAIR Corse ne mesure pas le composé SO₂ ; de ce fait, ils n'ont pas pu participer à cette comparaison pour SO₂.

2.7.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

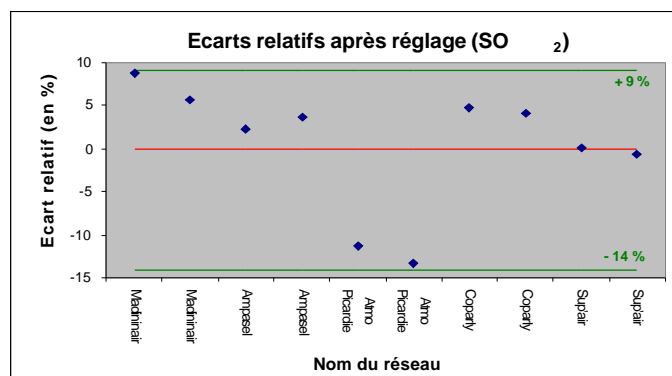
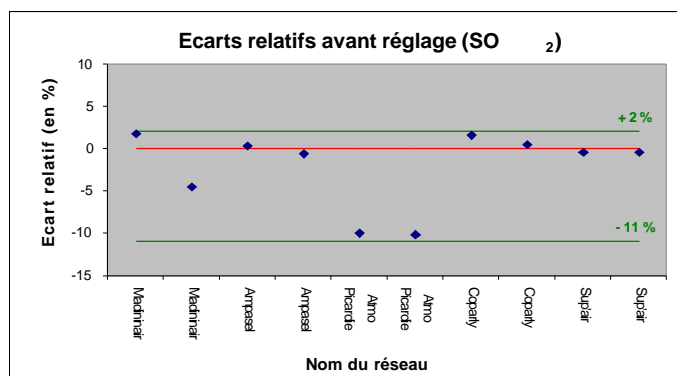
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
MADININAIR	97,40	99,0	1,6	106,0	8,8
		93,0	-4,5	103,0	5,7
AMPASEL	103,15	103,5	0,3	105,5	2,3
		102,5	-0,6	107,0	3,7
ATMO PICARDIE	98,25	88,5	-9,9	87,15	-11,3
		88,25	-10,2	85,25	-13,2
COPARLY	95,00	96,5	1,6	99,5	4,7
		95,5	0,5	99,0	4,2
SUP'AIR	100,95	100,5	-0,4	101,0	0,0
		100,5	-0,4	100,25	-0,7

Tableau 23 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



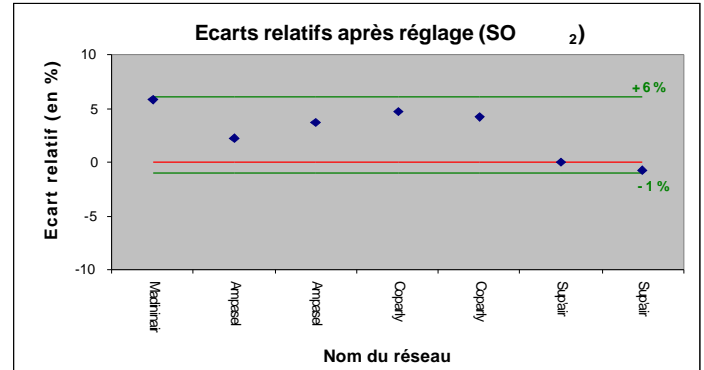
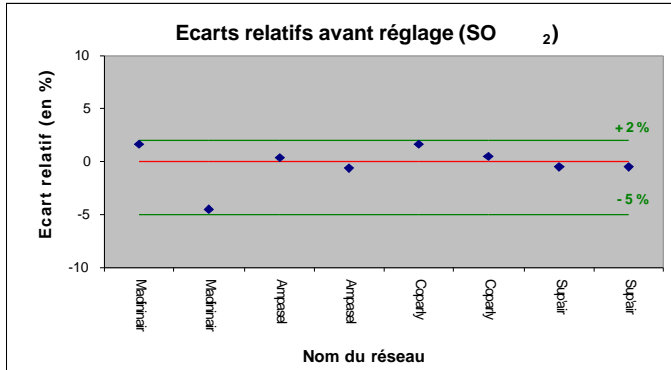
Figures 27 et 28 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour les mesures ci-après soient relativement élevés :

- ü Les 2 mesures du réseau ATMO Picardie avant réglage,
- ü La 1^{ère} mesure du réseau MADININAIR et les 2 mesures du réseau ATMO Picardie après réglage.

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 29 et 30 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de septembre à novembre 2007, sans tenir compte des 2 mesures du réseau ATMO PICARDIE avant et après réglage et de la 1^{ère} mesure du réseau MADININAIR après réglage de l'analyseur

2.7.1.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 24 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 11 % à + 2 %	- 5 % à + 2 %
Après réglage	- 14 % à + 9 %	- 1 % à + 6 %

Tableau 24 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

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

La prise en compte des 2 résultats du réseau ATMO PICARDIE avant et après réglage et de la 1^{ère} mesure du réseau MADININAIR après réglage de l'analyseur élargit de 5 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 16 % après réglage.

2.7.1.4. Conclusion

Comme le réseau de mesure QUALITAIR Corse ne mesure pas, pour l'instant, le composé SO₂, ils n'ont pas pu participer à cette comparaison pour SO₂.

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure MADININAIR, AMPASEL, COPARLY et SUP'AIR et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 5 et + 2 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 7 %).
Par contre, les écarts entre les 2 concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ATMO PICARDIE et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (- 10 %).
Le réseau de mesure ATMO PICARDIE n'a pas trouvé d'explication à ces écarts observés dans le cas de SO₂.
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure MADININAIR (2^{ème} mesure), AMPASEL, COPARLY et SUP'AIR et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 1 et + 6 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 7 %).
Par contre, les écarts entre les 2 concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ATMO PICARDIE et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (-11 à -13 %), ainsi que l'écart entre la 1^{ère} mesure du réseau MADININAIR et celle du LNE (+ 9 %).
Le réseau de mesure ATMO PICARDIE n'a pas trouvé d'explication à ces écarts observés dans le cas de SO₂, d'autant plus que l'étalon de transfert 2-3 (valise VE3M) ayant été utilisée pour le réglage avait été raccordée début novembre et l'écart entre les 2 raccordements (août et novembre) était de 0,5 nmol/mol.
Par ailleurs, le réseau MADININAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de l'écart.

2.7.2. Comparaison NO/NO_x

2.7.2.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 25 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Nom	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
92294	04/09/07	182,0 /182,0	1,9/1,9	MADININAIR	25/09/07	196,0 ± 3,38/ 197,0 ± 3,97	178,0 ± 3,07 / 181,0 ± 3,71	08/11/07	179,7 /179,7	1,9/2,1
					03/10/07	181,0 ± 3,38/ 181,0 ± 3,94	175,0 ± 3,38/ 175,0 ± 3,94			
637158	05/09/07	208,7 /208,7	2,3/2,3	QUALITAIR CORSE	08/10/07	210,0/210,5	210,0/211,0	16/10/07	207,0 /207,7	2,2/2,3
					09/10/07	209,0/210,0	209,5/210,0			
105985	29/08/07	175,5 /175,5	1,8/1,9	AMPASEL	03/10/07	170 ± 17/ 173 ± 17	175,0 ± 5,7/ 174,0 ± 5,7	15/10/07	175,2 /175,2	1,8/1,9
					03/10/07	173 ± 17/ 179 ± 18	175,0 ± 5,7/ 173,0 ± 5,7			
614992	10/09/07	214,0 /214,0	2,3/2,3	ATMO PICARDIE	26/09/07	212,5/214,0	216,0/215,0	23/10/07	215,7 /216,0	2,3/2,3
					15/10/07	204,5/205,5	216,5/217,5			
588717	11/09/07	174,2 /174,2	1,8/1,8	COPARLY	27/09/07	171 ± 17/ 170,5 ± 17	175,5 ± 5,7/ 174,5 ± 5,7	15/10/07	175,3 /175,6	1,9/1,9
					08/10/07	172,5 ± 17/ 174,5 ± 17	175,0 ± 5,7/ 175,0 ± 5,7			
95437	11/09/07	184,4 /184,7	1,9/2,0	SUP'AIR	11/10/07	187,5 ± 19/ 190,0 ± 19	182,5 ± 6,0/ 183,0 ± 6,0	08/11/07	183,2 /183,4	1,9/1,9
					15/10/07	182,75 ± 18/ 184,5 ± 18	182,0 ± 5,9/ 182,5 ± 6,0			

Tableau 25 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

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

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

2.7.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

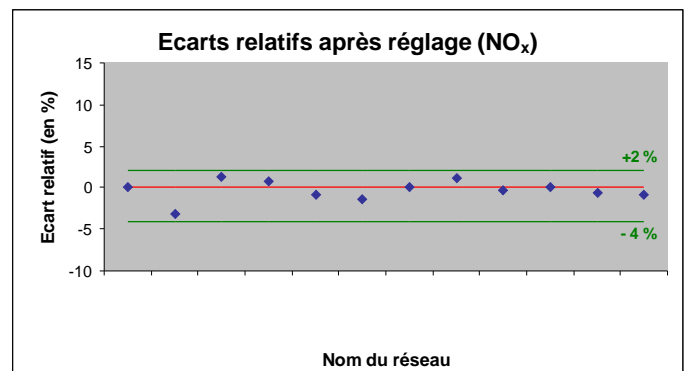
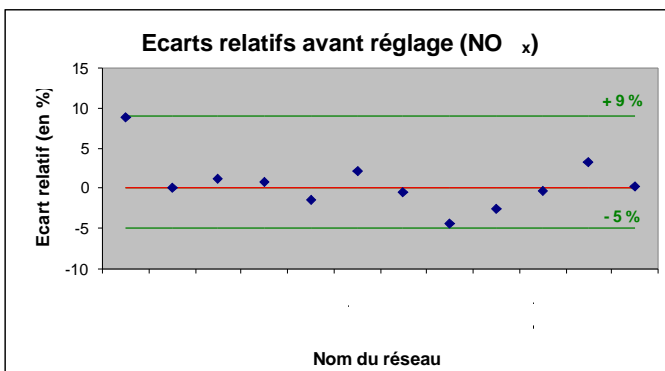
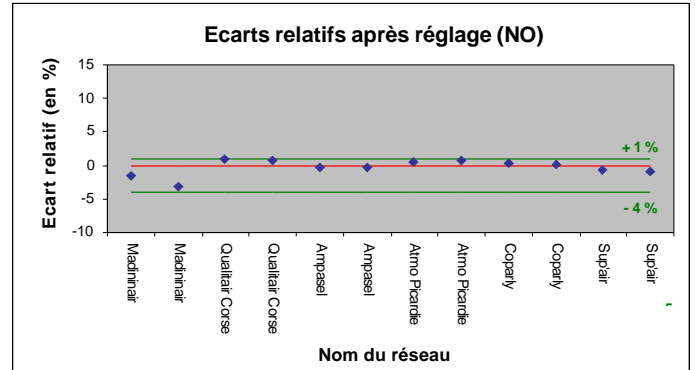
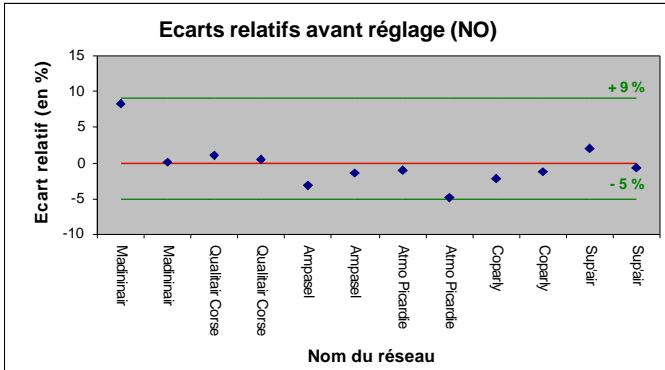
Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
MADININAIR	180,85	196,0	8,4	178,0	-1,6
		181,0	0,1	175,0	-3,2
QUALITAIR CORSE	207,85	210,0	1,0	210,0	1,0
		209,0	0,6	209,5	0,8
AMPASEL	175,35	170,0	-3,1	175,0	-0,2
		173,0	-1,3	175,0	-0,2
ATMO PICARDIE	214,85	212,5	-1,1	216,0	0,5
		204,5	-4,8	216,5	0,8
COPARLY	174,75	171,0	-2,1	175,5	0,4
		172,5	-1,3	175,0	0,1
SUP'AIR	183,80	187,5	2,0	182,5	-0,7
		182,75	-0,6	182,0	-1,0

Tableau 26 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
MADININAIR	180,85	197,0	8,9	181,0	0,1
		181,0	0,1	175,0	-3,2
QUALITAIR CORSE	208,20	210,5	1,1	211,0	1,3
		210,0	0,9	210,0	0,9
AMPASEL	175,35	173,0	-1,3	174,0	-0,8
		179,0	2,1	173,0	-1,3
ATMO PICARDIE	215,00	214,0	-0,5	215,0	0,0
		205,5	-4,4	217,5	1,2
COPARLY	174,90	170,5	-2,5	174,5	-0,2
		174,5	-0,2	175,0	0,1
SUP'AIR	184,05	190,0	3,2	183,0	-0,6
		184,5	0,2	182,5	-0,8

Tableau 27 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

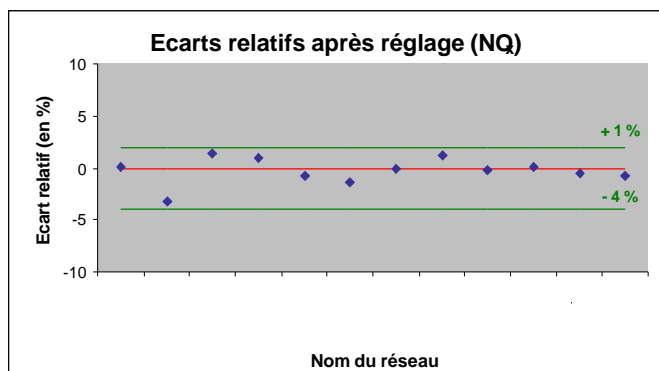
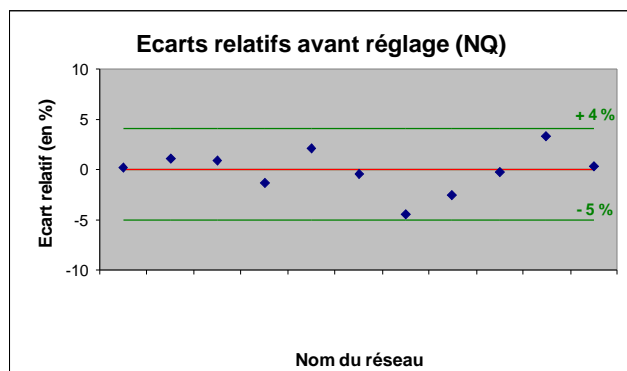
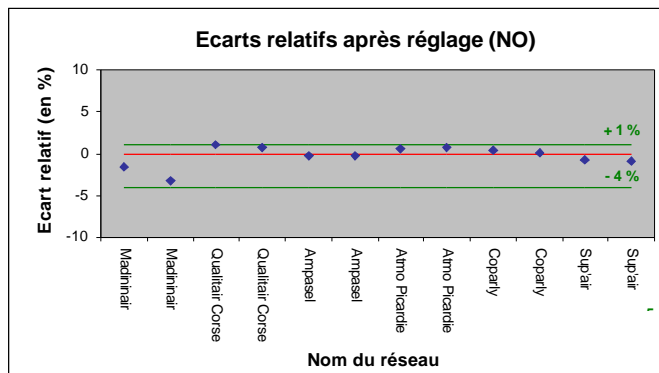
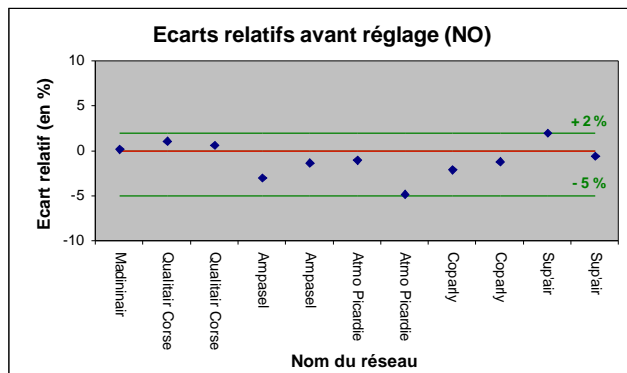


Figures 31, 32, 33 et 34 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que l'écart relatif calculé pour la 1^{ère} mesure du réseau MADININAIR avant réglage pour NO et NO_x 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 35, 36, 37 et 38 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2007, sans tenir compte de la 1^{ère} mesure du réseau MADININAI pour NO et NO_x avant réglage de l'analyseur

2.7.2.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 28 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	- 5 % à + 9 %	- 5 % à + 9 %	- 5 % à + 2 %	- 5 % à + 4 %
Après réglage	- 4 % à + 1 %	- 4 % à + 2 %	- 4 % à + 1 %	- 4 % à + 2 %

Tableau 28 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 1^{ère} mesure du réseau MADININAI pour NO et NO_x avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 5\%$ avant réglage et de $\pm 4\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour NO et NO_x.

La prise en compte de la 1^{ère} mesure du réseau MADININAIR pour NO et NO_x avant réglage de l'analyseur élargit de 6 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs obtenus pour NO et NO_x avant réglage de l'analyseur.

2.7.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure MADININAIR (2^{ème} mesure), QUALITAIR Corse, AMPASEL, COPARLY, SUP'AIR et ATMO PICARDIE et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 5\%$ pour NO et pour NO_x, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparisons ($\pm 6\%$). Par contre, l'écart entre la 1^{ère} mesure de NO/NO_x déterminée par le réseau MADININAIR et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour NO et pour NO_x (+ 9 %) : le réseau MADININAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure MADININAIR, QUALITAIR Corse, AMPASEL, COPARLY, SUP'AIR et ATMO PICARDIE et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 4\%$ pour NO et pour NO_x, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparisons ($\pm 6\%$).

2.7.3. Comparaison CO

2.7.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 29 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
601320	04/09/07	9,030	0,069	MADININAIR	05/10/07	9,2 ± 0,549	9,5 ± 0,531	08/11/07	9,040	0,066
905591	23/08/07	9,063	0,066	AMPASEL	03/10/07	9,00 ± 0,77	8,93 ± 0,29	15/10/07	9,043	0,066
					03/10/07	9,11 ± 0,78	8,99 ± 0,29			
597697	10/09/07	9,033	0,066	ATMO PICARDIE	26/09/07	9,095	9,045	23/10/07	9,057	0,066
					15/10/07	8,955	8,980			
637267	05/09/07	9,100	0,066	COPARLY	08/10/07	9,78 ± 0,83	9,20 ± 0,29	16/10/07	9,093	0,066
					08/10/07	8,70 ± 0,75	9,10 ± 0,29			

Tableau 29 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

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

2.7.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

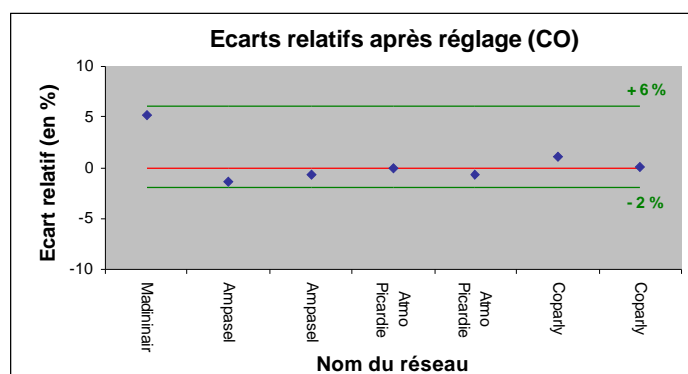
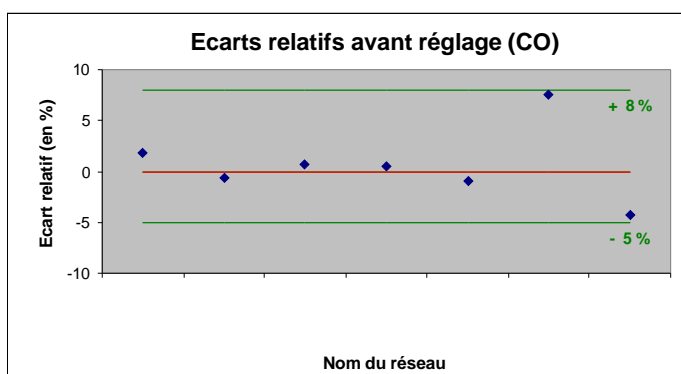
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE ($\mu\text{mol/mol}$)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 ($\mu\text{mol/mol}$)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 ($\mu\text{mol/mol}$)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
MADININAIR	9,035	9,200	1,8	9,500	5,1
AMPASEL	9,053	9,000	-0,6	8,930	-1,4
		9,110	0,6	8,990	-0,7
ATMO PICARDIE	9,045	9,095	0,6	9,045	0,0
		8,955	-1,0	8,980	-0,7
COPARLY	9,0965	9,780	7,5	9,200	1,1
		8,700	-4,4	9,100	0,0

Tableau 30 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

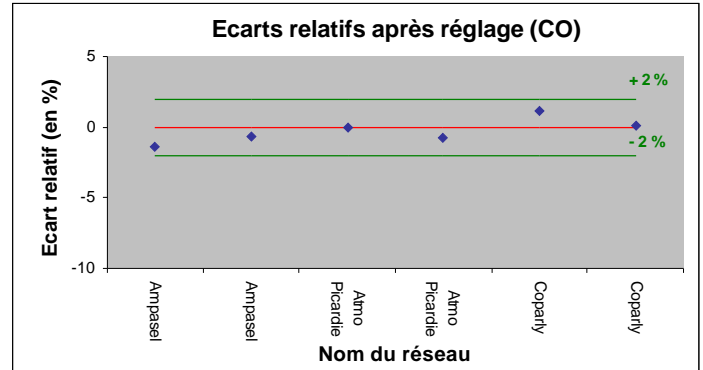
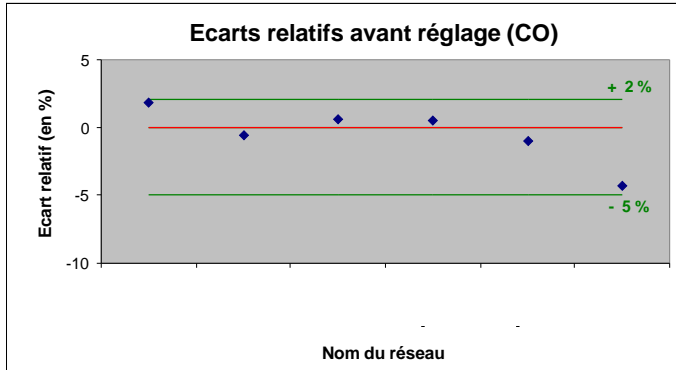


Figures 39 et 40 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour la 1^{ère} mesure du réseau COPARLY avant réglage et pour la mesure du réseau MADININAIR après réglage soient relativement élevés.

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

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



Figures 41 et 42 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de septembre à novembre 2007, sans tenir compte de la 1^{ère} mesure du réseau COPARLY avant réglage et de la mesure du réseau MADININAIR après réglage

Par ailleurs, un écart normalisé peut être calculé pour la 1^{ère} mesure déterminée par le réseau COPARLY avant réglage de l'analyseur et la mesure déterminée par le réseau MADININAIR après réglage de l'analyseur afin de tester si l'écart est significatif, car le LNE, COPARLY et MADININAIR ont fourni leurs incertitudes, soit :

$$E_n = \frac{|C_{LNE} - C_{Niveau\ 3}|}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{Niveau\ 3})}}$$

Où $u(C_{LNE})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{Niveau\ 3})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 3 ($C_{Niveau\ 3}$).

Si $E_n < 2$, l'écart est considéré comme non significatif.

Configuration	Niveau 3 considéré	Concentration et incertitude en CO du LNE (nmol/mol)	Concentration et incertitude en CO du niveau 3 (nmol/mol)	$\frac{ C_{LNE} - C_{Niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{Niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
Avant réglage	COPARLY	9,097 ± 0,066	9,78 ± 0,83	1,64	Oui
Après réglage	MADININAIR	9,035 ± 0,069	9,5 ± 0,531	1,74	Oui

Tableau 31 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO

Les résultats montrent que les rapports E_n sont inférieurs à 2 : par conséquent, les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par les réseaux COPARLY et MADININAIR ne sont pas significativement différentes.

Toutefois, l'expérience montre que même si les concentrations ne sont pas significativement différentes au vu des incertitudes, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et des réseaux COPARLY et MADININAIR restent nettement supérieurs aux écarts relatifs calculés lors des campagnes de 2007 et de celles antérieures à 2007.

Pour cette raison, la 1^{ère} mesure du réseau COPARLY avant réglage de l'analyseur et celle du réseau MADININAIR après réglage de l'analyseur ont été écartées.

2.7.3.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 32 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]		
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 5 % à + 8 %	- 5 % à + 2 %
Après réglage	- 2 % à + 6 %	- 2 % à + 2 %

Tableau 32 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de septembre à novembre 2007

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

La prise en compte de la mesure du réseau MADININAIR après réglage et de la 1^{ère} mesure du réseau COPARLY avant réglage de l'analyseur élargit de 5 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs obtenus avant et après réglage de l'analyseur.

2.7.3.4. Conclusion

Les réseaux de mesure QUALITAIR Corse et SUP'AIR n'ont pas pu participer à cette comparaison pour le composé CO.

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure MADININAIR, AMPASEL, COPARLY (2^{ème} mesure) et ATMO PICARDIE et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 5\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ($\pm 6\%$).
Par contre, l'écart entre la 1^{ère} mesure de CO déterminée par le réseau COPARLY et celle déterminée par le LNE est plus élevé (+ 7,5 %).
Le réseau COPARLY indique que les écarts après réglage montrent que le raccordement de l'étalon de transfert 2-3 ainsi que son utilisation en station ne sont pas à remettre en cause. Toutefois, les résultats avant réglage sont plus élevés que ceux observés habituellement par le réseau COPARLY. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les analyseurs de CO soient très sensibles à la température, ce qui peut entraîner des décalages de la réponse de l'analyseur de 0,3 à 0,4 $\mu\text{mol/mol}$.

- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AMPASEL, COPARLY et ATMO PICARDIE et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 2 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ($\pm 4 \%$).
Par contre, l'écart entre la mesure de CO déterminée par le réseau MADININAIR et celle déterminée par le LNE est plus élevé (+ 5 %) : le réseau MADININAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.

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

3.1. BUT

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

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

3.2. MATERIEL UTILISE

Le générateur d'ozone portable utilisé est un générateur modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO.

Les résultats obtenus lors de l'étude menée en 2005 montrent que ce générateur est linéaire et reproductible dans le temps pour des concentrations supérieures à 50 nmol/mol.

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

3.3. MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- Ø Au LNE : Détermination de la concentration en ozone délivrée par le générateur réglé à une consigne de 90 nmol/mol (Etalonnage aller),
- Ø Au niveau 3 : Détermination de la concentration en ozone générée,
- Ø Au LNE : Détermination de la concentration en ozone générée (étalonnage retour).

Des informations supplémentaires sur le mode opératoire ont été listées dans un document envoyé aux niveaux 3 lors des essais et fourni en annexe 2.

3.4. PLANIFICATION DES ESSAIS

La circulation de ce générateur SYCOS KT O3M a été planifiée pour 2007 avec 7 niveaux 3 comme indiqué ci-après.

Nom du réseau	Envoi du générateur par le LNE	Retour du générateur au LNE
ATMO PACA	Semaine 14 (début Avril)	Semaine 17 (fin Avril)
AIRLOR	Semaine 18 (début Mai)	Semaine 22 (fin Mai)
ATMOSFAIR BOURGOGNE	Semaine 23 (début Juin)	Semaine 26 (fin Juin)
ORAMIP	Semaine 27 (début Juillet)	Semaine 30 (fin Juillet)
LIGAIR	Semaine 31 (début Août)	Semaine 35 (fin Août)
ATMO AUVERGNE	Semaine 36 (début Septembre)	Semaine 39 (fin Septembre)
ATMO Nord Pas de Calais	Semaine 40 (début Octobre)	Semaine 43 (fin Octobre)

Tableau 33 : Planification des essais d'intercomparaison avec les niveaux 3 pour l'ozone

3.5. RESULTATS BRUTS OBTENUS

Les résultats obtenus lors de cette campagne d'intercomparaison sont reportés dans le tableau ci-après.

Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage AASQA				Etalonnage LNE (retour)		
Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Nom	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)
29/03/07	86,4	1,8	ATMO PACA	1 ^{er} site	17/04/07	81,0	27/04/07	86,1	1,8
				2 ^{ème} site	18/04/07	83,0			
27/04/07	86,1	1,8	AIRLOR	1 ^{er} site	21/05/07	90,0	08/06/07	86,9	1,8
				2 ^{ème} site	21/05/07	86,0			
				3 ^{ème} site	22/05/07	89,0			
				4 ^{ème} site	23/05/07	87,0			
				5 ^{ème} site	28/05/07	87,0			
				6 ^{ème} site	30/05/07	87,0			
				7 ^{ème} site	31/05/07	88,0			
08/06/07	86,9	1,8	ATMOSFAIR BOURGOGNE Nord	1 ^{er} site	15/06/07	87,44 ± 3,46	12/07/27	85,7	1,9
				2 ^{ème} site	19/06/07	86,4 ± 3,42			
				3 ^{ème} site	25/06/07	89,6 ± 3,54			
				4 ^{ème} site	27/06/07	86,79 ± 3,43			
				5 ^{ème} site	27/06/07	82,5 ± 3,27			
			ATMOSFAIR BOURGOGNE Sud	1 ^{er} site	09/07/07	80,1 ± 2,8			
				2 ^{ème} site	09/07/07	81,0 ± 2,8			
12/07/27	85,7	1,9	ORAMIP	Au niveau 2	19/07/07	84,0 ± 2,5	10/08/07	96,0	2,2
				1 ^{er} site	20/07/07	86,0			
				2 ^{ème} site	01/08/07	86,0			

Tableau 34 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de mars à octobre 2006

Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage AASQA				Etalonnage LNE (retour)		
Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Nom	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)
10/08/07	96,0	2,2	LIGAIR	1 ^{er} site	24/08/07	89,0	05/09/07	86,5	1,9
05/09/07	86,5	1,9	ATMO Auvergne	1 ^{er} site	18/09/07	88,0	02/10/07	85,7	2,0
				2 ^{ème} site	25/09/07	87,0			
02/10/07	85,7	2,0	ATMO NPDC	1 ^{er} site	11/10/07	86,0	26/10/07	86,1	1,8
				2 ^{ème} site	16/10/07	83,0			
				3 ^{ème} site	18/10/07	84,5			

Tableau 34 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de mars à octobre 2006

3.6. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

3.6.1. Exploitation graphique des résultats obtenus

Les résultats ont été reportés sur le graphique ci-après.

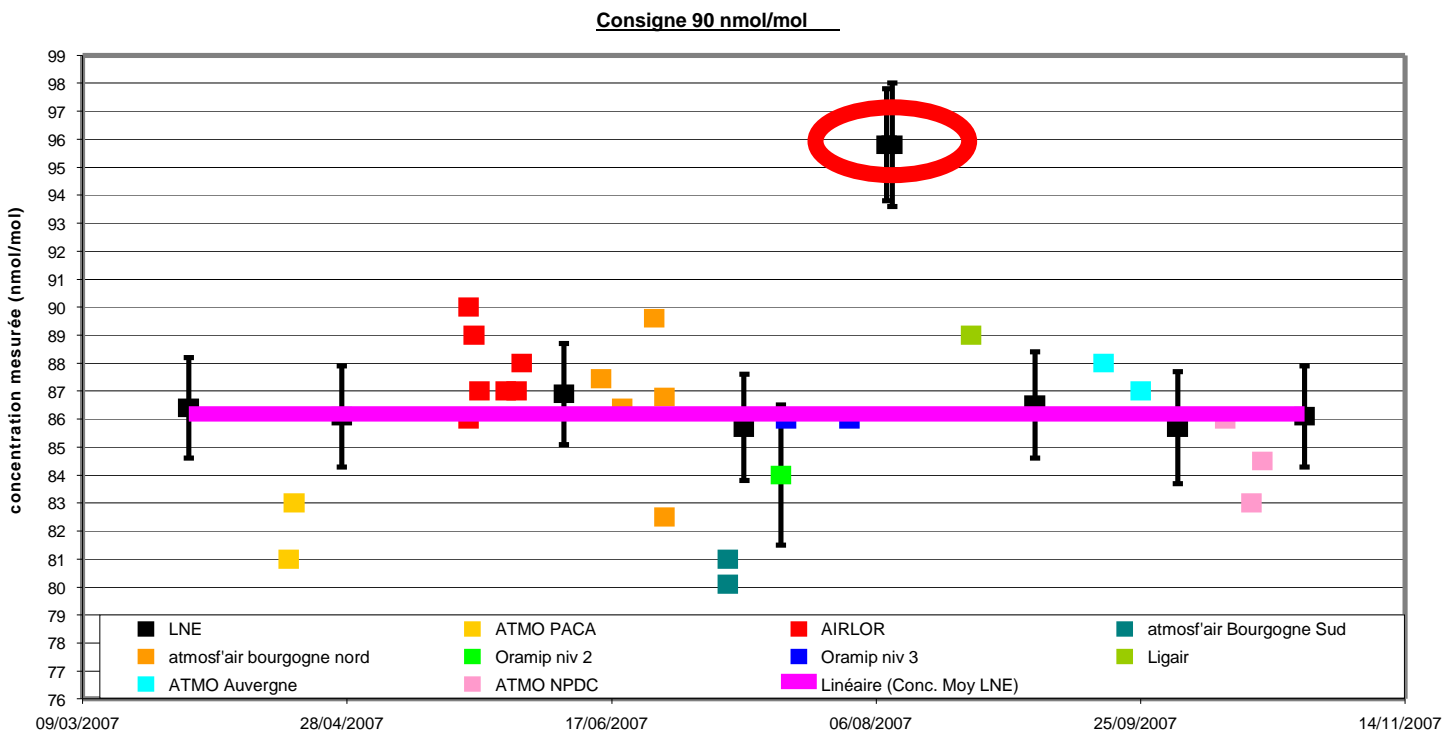


Figure 43 : Représentation graphique des concentrations d'ozone obtenues par les AASQA lors de la comparaison organisée par le LNE de mars à octobre 2007

Le test de Grubbs a été utilisé pour déterminer si les valeurs mesurées début août 2007 pour le générateur ANSYCO par le LNE étaient aberrantes ou non : les résultats obtenus montrent en effet que les concentrations sont aberrantes.

Par conséquent, ces résultats ont conduit à ne pas prendre en compte les concentrations obtenues en août 2007 par le LNE pour le générateur ANSYCO : aucun problème technique pouvant expliquer ces valeurs aberrantes n'a pu être mis en évidence.

3.6.2. Exploitation des résultats obtenus

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

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

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

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
ATMO PACA	86,25	81,0	-6,1
		83,0	-3,8
AIRLOR	86,50	90,0	4,0
		86,0	-0,6
		89,0	2,9
		87,0	0,6
		87,0	0,6
		88,0	1,7
ATMOSFAIR BOURGOGNE Nord	86,3	87,44	1,3
		86,4	0,1
		89,6	3,8
		86,79	0,6
		82,5	-4,4
ATMOSFAIR BOURGOGNE Sud	86,3	80,1	-7,2
		81,0	-6,1
ORAMIP	85,7	84,0	-2,0
		86,0	0,4
		86,0	0,4
LIG'AIR	86,5	89,0	2,9
ATMO Auvergne	86,1	88,0	2,2
		87,0	1,0
ATMO NPDC	85,9	86,0	0,1
		83,0	-3,4
		84,5	-1,6

Tableau 35: Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de mars à octobre 2007

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

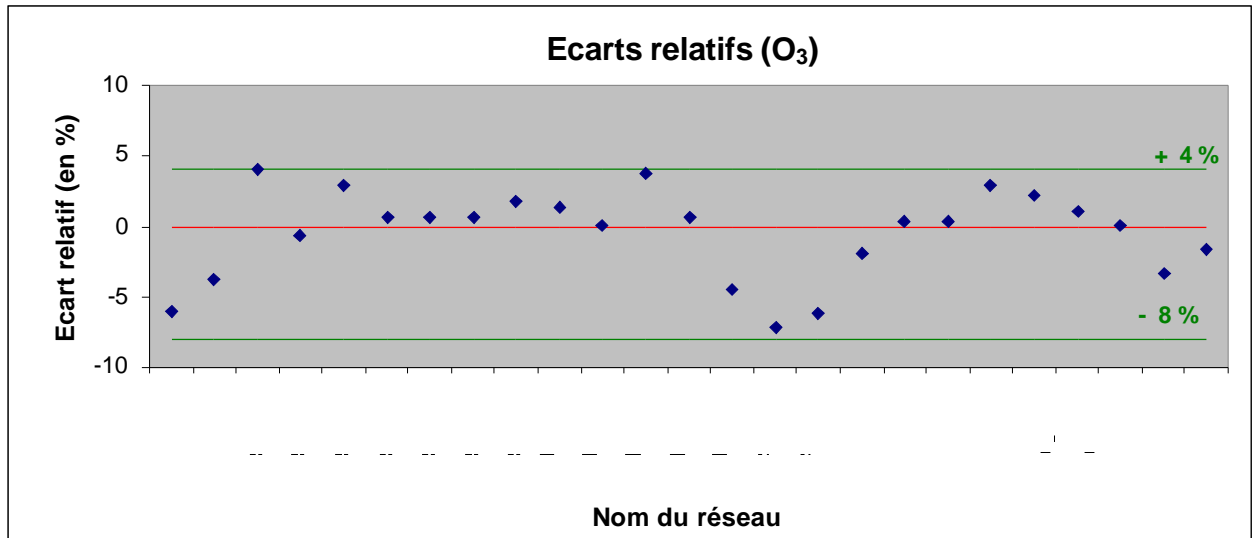


Figure 44 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de mars à octobre 2007

Les résultats montrent que les écarts entre les concentrations en O₃ déterminées par les réseaux de mesure ATMO PACA, ATMOSFAIR BOURGOGNE Nord et Sud, AIRLOR, ORAMIP, LIGAIR, ATMO Auvergne et ATMO NPDC et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 8 et + 4 %.

Par ailleurs, les essais effectués en 2006 avec les niveaux 2 n'avaient pas conduit à des résultats satisfaisants, car l'intercomparaison n'avait pas été réalisée dans les mêmes conditions par le LNE et les niveaux 2 : en effet, le LNE et les niveaux 2 mesuraient les concentrations délivrées par le générateur d'ozone portable à des temps différents après la mise en chauffe de l'appareil, ce qui pouvait expliquer les écarts constatés.

Par conséquent, pour lever ce doute, il a été demandé à ORAMIP de faire l'intercomparaison également en tant que niveau 2 en suivant le protocole de l'annexe 2, c'est à dire en relevant la valeur indiquée par l'analyseur après un temps de stabilisation suffisant pour l'ANSYCO soit un temps minimum de 1h30.

Concernant le résultat obtenu en niveau 2, un écart normalisé a pu être calculé, car le LNE et ORAMIP ont fourni leurs incertitudes, soit :

$$E_n = \frac{C_{LNE} - C_{ORAMIP}}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{ORAMIP})}}$$

Où $u(C_{LNE})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{ORAMIP})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du réseau ORAMIP (C_{ORAMIP}).

Si $E_n < 2$, l'écart est considéré comme non significatif.

Concentration et incertitude en O ₃ (nmol/mol)		$\frac{C_{LNE} - C_{ORAMIP}}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{ORAMIP})}}$	Critère respecté ?
LNE	ORAMIP		
85,7 ± 1,9	84,0 ± 2,5	1,1	Oui

Tableau 36 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LNE et ORAMIP en tant que niveau 2

Les résultats montrent que le rapport E_n est inférieur à 2 : par conséquent, les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par ORAMIP ne sont pas significativement différentes.

De plus, ces résultats montrent que les écarts observés en 2006 entre le LNE et les niveaux 2 étaient probablement dus au fait que le LNE et les niveaux 2 mesuraient les concentrations délivrées par le générateur d'ozone portable à des temps différents après la mise en chauffe de l'appareil ANSYCO.

3.7. CONCLUSION

En conclusion, les résultats montrent que les écarts entre les concentrations en O₃ déterminées par les réseaux de mesure ATMO PACA, ATMOSFAIR BOURGOGNE Nord et Sud, AIRLOR, ORAMIP, LIGAIR, ATMO Auvergne et ATMO NPDC et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 8 et + 4 %.

4. COMPARAISONS INTERNATIONALES

4.1. BUT

Le but de ces comparaisons interlaboratoires organisées au niveau international est d'établir les degrés d'équivalence des étalons nationaux de mesure conservés par les laboratoires nationaux de métrologie de façon à permettre une reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par ces laboratoires.

Ces opérations sont menées dans le cadre d'un accord sur la reconnaissance mutuelle des étalons nationaux de mesure et des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par les laboratoires nationaux de métrologie, accord connu sous l'acronyme MRA et signé en 1999 (pour de plus amples informations sur cet accord, consulter le site www.bipm.fr).

Ces comparaisons peuvent être organisées soit dans le cadre du Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), soit par l'organisation européenne EUROMET, organisation qui rassemble l'ensemble des laboratoires nationaux de métrologie des pays de l'Europe.

4.2. COMPARAISONS ORGANISEES EN 2007

La participation du LNE aux comparaisons internationales est financée dans le cadre de la métrologie française : par conséquent, les comparaisons ne sont rapportées ici qu'à titre d'information.

En 2007, le LNE a piloté une comparaison européenne portant sur l'analyse d'impuretés dans l'azote (Euromet Project 867).

Les essais ont consisté à :

- Û préparer des mélanges gazeux de référence gravimétriques contenant du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, du méthane et de l'oxygène (concentration de chaque composé proche de 400 µmol/mol) dans l'azote,
- Û titrer des mélanges gazeux préparés par Air Liquide avec les mélanges gazeux de référence gravimétriques préparés ci-dessus,
- Û envoyer l'un de ces mélanges gazeux au NPL (Royaume-Uni), puis au NMI (Hollande).

Les résultats de cette comparaison internationale ne sont pas encore connus : ils devraient être diffusés au début de l'année 2008.

5. ANNEXES

5.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2007

Assurance qualité

Programme permanent

CONTROLE QUALITE DE LA CHAINE D'ETALONNAGE

Responsable de l'étude : LNE

1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue dans les AASQA pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

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

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

2.1. COMPOSES DIOXYDE DE SOUFRE, OXYDES D'AZOTE ET MONOXYDE DE CARBONE

Depuis 2002, le LNE fait circuler des mélanges gazeux de SO₂ (100 nmol/mol), de NO (200 nmol/mol) et de CO (9 µmol/mol) de concentration inconnue dans les AASQA.

Le mode opératoire est le suivant :

- ü Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille par le LNE (étalonnage aller) ;
- ü Dans les AASQA : Détermination de la concentration de la bouteille par l'AASQA ;
- ü Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille par le LNE (étalonnage retour).

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

Depuis 2005, le LNE organise, chaque année, 3 campagnes d'intercomparaison comprenant chacune 6 AASQA pour les polluants NO, CO et SO₂.

Une synthèse de la participation des AASQA est reportée dans le tableau ci-après.

	2002	2003	2004	2005	2006	Accréditation
AERFOM				X		
AIR BREIZH	X				X	
AIR COM		X	X		X	
AIR LR	X		X			
AIR NORMAND	X				X	
AIR PL	X			X		
AIR-APS	X	X	X	X		
AIRAQ				X	X	
AIRFOBEP	X		X	X		
AIRLOR	X		X	X		
AIRMARAIX				X	X	
AIRPARIF						COFRAC
AMPASEL	X			X		
ARPAM	X		X		X	COFRAC
ASCOPARG		X				
ASPA					X	COFRAC
ASQAB		X		X		COFRAC
ASQUADRA		X		X	X	
ATMO AUVERGNE		X	X		X	
ATMO CA		X			X	
ATMO Nord Pas de Calais				X		
ATMO PC	X				X	
ATMO PICARDIE			X			COFRAC
ATMOSF'air Bourgogne Centre-Nord					X	
ATMOSF'air Bourgogne Sud			X	X	X	
COPARLY			X			
ESPOL		X	X	X	X	
GWADAIR					X	
LIGAIR				X	X	
LIMAIR				X	X	
MADININAIR				X		
ORA			X	X		
ORA de Guyane						
ORAMIP				X	X	
QUALITAIR		X				
QUALITAIR Corse						
SUP'AIR						

2.2. COMPOSE OZONE

En 2006, le LNE a fait circuler un générateur d'ozone portable modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO dans les 7 niveaux 2. Le mode opératoire est le suivant :

- ü Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux délivré par le générateur portable à deux consignes (100 et 200 nmol/mol) par le LNE (étalonnage aller) ;

- ü Au niveau 2 : Détermination de la concentration du mélange gazeux délivré par le générateur portable à deux consignes (100 et 200 nmol/mol) par le niveau 2 ;
- ü Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux délivré par le générateur portable à deux consignes (100 et 200 nmol/mol) par le LNE (étalonnage retour).

Les concentrations déterminées par les niveaux 2 sont ensuite comparées aux concentrations déterminées par le LNE.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2007

Pour 2007, le LNE propose de :

- ü **réaliser 3 campagnes d'intercomparaison comprenant chacune 6 AASQA** pour les polluants NO, CO et SO₂ et d'organiser des réunions de rendu des résultats après chaque campagne, **faire circuler le générateur d'ozone portable SYCOS KT O3M (ANSYCO)** réglé sur une consigne unique (100 ou 200 nmol/mol) **dans 6 AASQA**,
- ü **planifier les campagnes d'intercomparaison sur les 2 prochaines années** (document à soumettre pour validation au CPT).

4. COLLABORATION

- Ø AASQA
- Ø EMD
- Ø MEDAD, ADEME

5. DUREE DES TRAVAUX

Ceci s'inscrit dans une activité permanente, reconduite chaque année, de circulation de mélanges gazeux de concentration inconnue dans les AASQA.

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Ø Tatiana Macé (coordinateur)
- Ø Christophe Sutour, Ana Surget, Jean-Pierre Kosinski, Jérôme Couette, Christelle Stumpf

5.2. ANNEXE 2 : PROTOCOLE "OZONE"



Protocole O₃

But des essais :

Étalonner le générateur portable Ansyco en 1 point à la consigne de 90 nmol/mol

Matériel fourni :

- ü Générateur portable Ansyco modèle SYCOS KT O3M avec sa cartouche de silicagel déjà fixée sur le générateur, le tout étant placé dans une caisse,
- ü Manuel d'utilisation,
- ü Silicagel supplémentaire,
- ü Fiche de résultats à remplir (Concentration et incertitude en O₃).

Procédure :

- ü Vérification de la couleur du silicagel et de l'étanchéité de la cartouche avant étalonnage (si nécessaire, utiliser le silicagel supplémentaire),
- ü Branchement de l'appareil sur secteur et non sur batterie,
- ü Utilisation d'un débit d'air de **2,5 l/min**,
- ü Utilisation du mode automatique dans lequel il conviendra de rentrer le débit et la consigne de **90 nmol/mol**,
- ü **Il est important de relever la valeur indiquée par l'analyseur après un temps de stabilisation suffisant pour l'Ansyco d'au minimum 1h30.**