





## 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 Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire 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 au niveau national pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.***

### **Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en NO/NO<sub>x</sub>, en CO et en SO<sub>2</sub>:**

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.

Des mélanges gazeux de NO/NO<sub>x</sub> de l'ordre de 200 nmol/mol, de CO de l'ordre de 9 µmol/mol et de SO<sub>2</sub> 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 2008, 3 campagnes d'intercomparaison ont été réalisées :

- ü Avec les réseaux de mesure ARPAM, ATMO PC, LIG'AIR, ASQUADRA, ATMO Auvergne et AIR BREIZH de février à avril 2008,
- ü Avec les réseaux de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE, AIR NORMAND, ATMO CA, ATMO PACA et GWADAIR d'avril à septembre 2008,
- ü Avec les réseaux de mesure AIRAQ, ATMO Lorraine Nord, LIMAIR, ORAMIP, ASPA et AIR COM d'août à décembre 2008.

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 2008, 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 ± 7 % avant et après réglage pour une concentration en SO<sub>2</sub> voisine de 100 nmol/mol ;
- ü ± 6 % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO<sub>x</sub> voisines de 200 nmol/mol ;
- ü ± 6 % avant réglage et ± 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<sup>ère</sup> campagne d'intercomparaison,
- ü 2.6. pour la 2<sup>ème</sup> campagne d'intercomparaison,
- ü 2.7. pour la 3<sup>ème</sup> campagne d'intercomparaison.

### **Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en O<sub>3</sub> :**

Comme pour les composés SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub> 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.

La présente campagne d'intercomparaison a été effectuée avec 7 niveaux 3 en 2008, à savoir : ATMO Lorraine Nord, Qualitair Corse, ATMO CA, ATMO PICARDIE, AIR NORMAND, ATMO PC et COPARLY.

Les résultats montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O<sub>3</sub> déterminées par les réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 5 et + 3 %.

## SOMMAIRE

<b>1. OBJECTIF GENERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO .....</b>	<b>1</b>
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
2.6. Résultats de la deuxième campagne .....	12
2.7. Résultats de la troisième campagne .....	23
<b>3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O<sub>3</sub>.....</b>	<b>33</b>
3.1. But .....	33
3.2. Matériel utilisé .....	34
3.3. Mode opératoire .....	34
3.4. Planification des essais .....	34
3.5. Résultats bruts obtenus .....	34
3.6. Exploitation des résultats obtenus .....	35
3.7. Conclusion .....	38
<b>4. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2008 .....</b>	<b>39</b>

## **1. OBJECTIF GENERAL**

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires au niveau national pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

NOTE : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2008 est fourni en annexe 1.

## **2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO**

### **2.1. BUT**

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

Des mélanges gazeux de NO/NO<sub>x</sub> de l'ordre de 200 nmol/mol, de SO<sub>2</sub> 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  $\pm 7 \%$  avant et après réglage pour une concentration en  $\text{SO}_2$  voisine de 100 nmol/mol ;
- ü  $\pm 6 \%$  avant et après réglage pour des concentrations en  $\text{NO}/\text{NO}_x$  voisines de 200 nmol/mol ;
- ü  $\pm 6 \%$  avant réglage et  $\pm 4 \%$  après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9  $\mu\text{mol}/\text{mol}$ .

### **2.4. PLANIFICATION DES ESSAIS**

3 campagnes ont été réalisées cette année :

- Ø Avec les réseaux de mesure ARPAM, ATMO PC, LIG'AIR, ASQUADRA, ATMO Auvergne et AIR BREIZH de février à avril 2008 ,
- Ø Avec les réseaux de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE, AIR NORMAND, ATMO CA, ATMO PACA et GWADAIR d'avril à septembre 2008 ,
- Ø Avec les réseaux de mesure AIRAQ, ATMO Lorraine Nord, LIMAIR, ORAMIP, ASPA et AIR COM d'août à décembre 2008 .

## 2.5. RESULTATS DE LA PREMIERE CAMPAGNE

### 2.5.1. Comparaison SO<sub>2</sub>

#### 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	26/02/08	96,6	1,3	ARPAM	19/03/08	96±13	97±13	24/04/08	96,2	1,4
					12/03/08	94±13	95±13			
583403	26/02/08	96,3	1,3	ATMO PC	31/03/08	97,0	97,0	24/04/08	96,1	1,4
					10/04/08	97,5	96,0			
320039	27/02/08	101,6	1,4	LIG'AIR	15/04/08	116,5	109,5	28/04/08	101,8	1,3
					15/04/08	116,5	99,5			
					16/04/08	110,5	113,5			
320098	28/02/08	102,4	1,5	ASQUADRA	20/03/08	100,5	101,0	29/04/08	102,8	1,4
					21/03/08	101,5	101,5			
320101	28/02/08	100,7	1,5	ATMO Auvergne	01/04/08	91,5	95,5	23/04/08	100,8	1,5
					07/04/08	87,5	94,5			
637211	27/02/08	100,1	1,5	AIRBREIZH	26/03/08	93,0	(**)	23/04/08	100,3	1,6

**Tableau 1** : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à avril 2008

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

(\*\*) Le réseau de mesure AIR BREIZH n'a pas pu poursuivre les essais, leurs étalons de transfert n'étant pas valides : en effet, les 2 valises de transfert portab les étaient en panne et leur mélange basse concentration en bouteille n'était pas encore raccordé.

#### 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 :

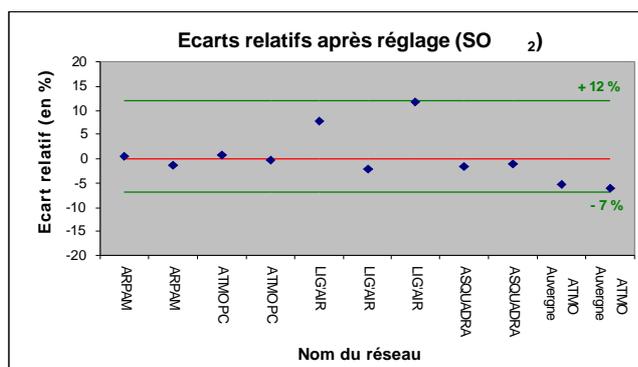
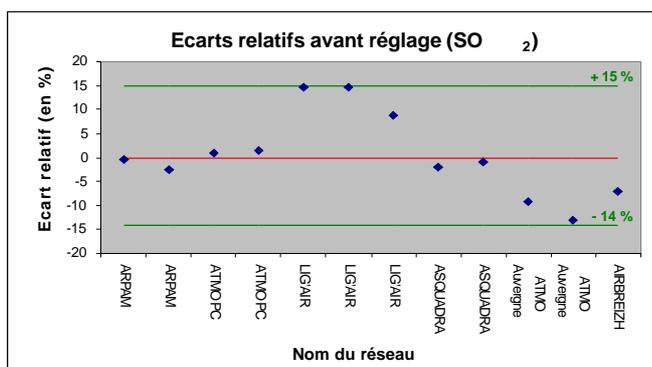
$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

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 (%)
ARPAM	96,4	96,0	-0,4	97,0	0,6
		94,0	-2,5	95,0	-1,5
ATMO PC	96,2	97,0	0,8	97,0	0,8
		97,5	1,4	96,0	-0,2
LIG'AIR	101,7	116,5	14,6	109,5	7,7
		116,5	14,6	99,5	-2,2
		110,5	8,7	113,5	11,6
ASQUADRA	102,6	100,5	-2,0	101,0	-1,6
		101,5	-1,1	101,5	-1,1
ATMO Auvergne	100,75	91,5	-9,2	95,5	-5,2
		87,5	-13,2	94,5	-6,2
AIRBREIZH	100,2	93,0	-7,2	-	-

**Tableau 2 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à avril 2008

Ces résultats sont représentés sur les figures ci -après.



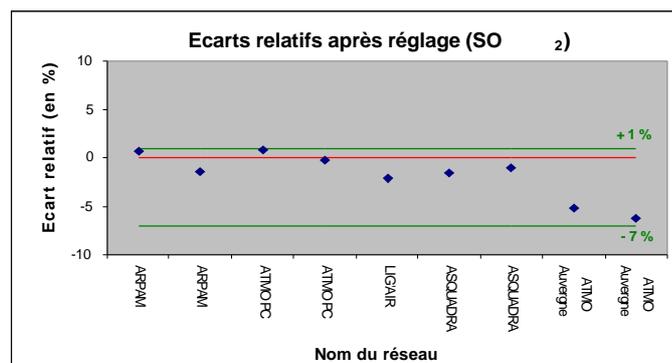
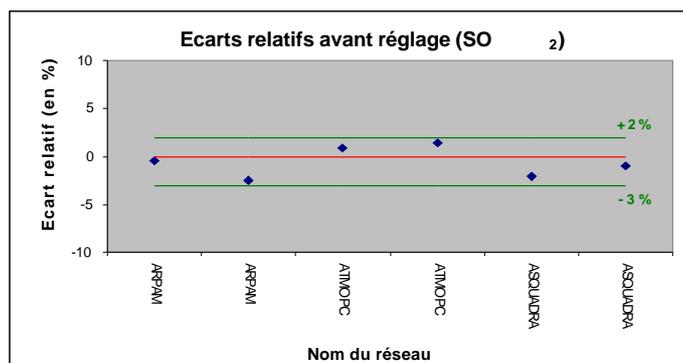
**Figures 1 et 2 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à avril 2008

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour les mesures ci -après soient relativement élevés :

- ü Les 3 mesures du réseau LIG'AIR, les 2 mesures du réseau ATMO Auvergne et la mesure du réseau AIR BREIZH avant réglage,
- ü La 1<sup>ère</sup> et la 3<sup>ème</sup> mesure du réseau LIG'AIR 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 3 et 4 :** 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 avril 2008, sans tenir compte d'un certain nombre de mesures avant et après réglage de l'analyseur

### 2.5.1.3. Exploitation des résultats

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

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]		
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 14 % à + 15 %	- 3 % à + 2 %
Après réglage	- 7 % à + 12 %	- 7 % à + 1 %

**Tableau 3 :** 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 de février à avril 2008

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 3 mesures du réseau LIG'AIR, les 2 mesures du réseau ATMO Auvergne et la mesure du réseau AIR BREIZH avant réglage et la 1<sup>ère</sup> et la 3<sup>ème</sup> mesure du réseau LIG'AIR après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de  $\pm 3 \%$  avant réglage et entre  $- 7$  et  $+ 1 \%$  après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des autres résultats avant et après réglage de l'analyseur élargit de 24 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 11 % après réglage.

#### 2.5.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure ARPAM, ATMO PC et ASQUADRA et celles déterminées par le LNE sont compris entre ± 3 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 7 %).  
Par contre, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure LIG'AIR, ATMO Auvergne et AIR BREIZH et celles déterminées par le LNE sont beaucoup plus élevés.  
Les réseaux de mesure ATMO Auvergne et AIR BREIZH n'ont fourni aucune explication sur les causes possibles des écarts constatés.  
Par contre, le réseau de mesure LIG'AIR a exprimé des doutes sur le bon fonctionnement de leur étalon de transfert (valise VE3M), car il présentait un problème de batterie qui ne garantissait pas un balayage optimum de la chambre.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure ARPAM, ATMO PC, LIG'AIR (2<sup>ème</sup> mesure), ASQUADRA et ATMO Auvergne et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 7 et + 1 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 7 %).  
Par contre, les écarts entre 2 des 3 concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure LIG'AIR et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (+8 et +12 %).  
Le réseau de mesure LIG'AIR a évoqué la même explication que précédemment.

Le réseau de mesure LIG'AIR a souhaité recommencer la comparaison pour SO<sub>2</sub> après avoir effectué la réparation de l'étalon de transfert (valise VE3M), afin de lever le doute sur les mesures.

#### 2.5.1.5. Conclusion des essais complémentaires

Les résultats bruts obtenus sont reportés dans le tableau 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) (*)
320098	24/06/08	102,2	1,4	LIG'AIR	03/07/08	101,5	105,0	30/07/08	101,9	1,3

**Tableau 4 :** Résultats des essais complémentaires menés entre le LNE et le réseau LIG'AIR lors de la première campagne SO<sub>2</sub> (juillet 2008)

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

Les résultats obtenus par le réseau LIG'AIR ont été ensuite traités en termes d'écart relatif par rapport à la valeur de référence du LNE (cf. 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 (%)
AIRBREIZH	102,05	101,5	- 0,5	105,0	2,9

**Tableau 5 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors des essais complémentaires menés entre le LNE et le réseau LIG'AIR lors de la première campagne SO<sub>2</sub> (juillet 2008)

En conclusion, après réparation de l'étalon de transfert (valise VE3M), les résultats des essais complémentaires menés en juillet 2008 montrent qu'avant et après réglage avec l'étalon de transfert, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure LIG'AIR et celles déterminées par le LNE sont compris entre  $\pm 3 \%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 7 \%$ ).

## 2.5.2. Comparaison NO/NO<sub>x</sub>

### 2.5.2.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 6 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	27/02/08	179,2/179,2	1,7/2,1	ARPAM	12/03/08	172±21/171±21	177±22/177±21	29/04/08	178,7/178,8	1,9/2,0
					17/03/08	178±22/176±21	179±22/179±22			
637158	25/02/08	210,0 /210,0	2,3/2,3	ATMO PC	20/03/08	209,0/210,0	212,0/213,0	24/04/08	207,0 /207,0	2,2/2,2
					28/03/08	208,0/209,3	211,6/212,3			
105985	28/02/08	170,3 /170,3	2,5/2,5	LIG'AIR	26/03/08	161,0/164,0	170,0/172,5	28/04/08	171,5/171,5	1,8/1,8
					26/03/08	165,0/171,0	169,5/168,5			
614992	29/02/08	212,3 /212,3	2,3/2,3	ASQUADRA	17/03/08	209,0/210,0	208,5/209,0	24/04/08	212,7 /212,7	2,3/3,1
					19/03/08	207,0/204,5	211,0/210,5			
588717	28/02/08	175,4 /175,5	1,9/1,9	ATMO Auvergne	01/04/08	174,5/174,5	175,0/175,0	28/04/08	176,0 /176,0	1,9/1,9
					07/04/08	170,5/168,5	175,5/176,0			
95437	27/02/08	183,0/183,0	2,0/2,0	AIRBREIZH	11/03/08	181,75/183,5	182,25/182,5	23/04/08	182,4 /182,4	2,1/2,1
					11/03/08	184,4/184,75	183,5/184,0			

**Tableau 6 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à avril 2008

(\*) 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<sub>x</sub>.

### 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.

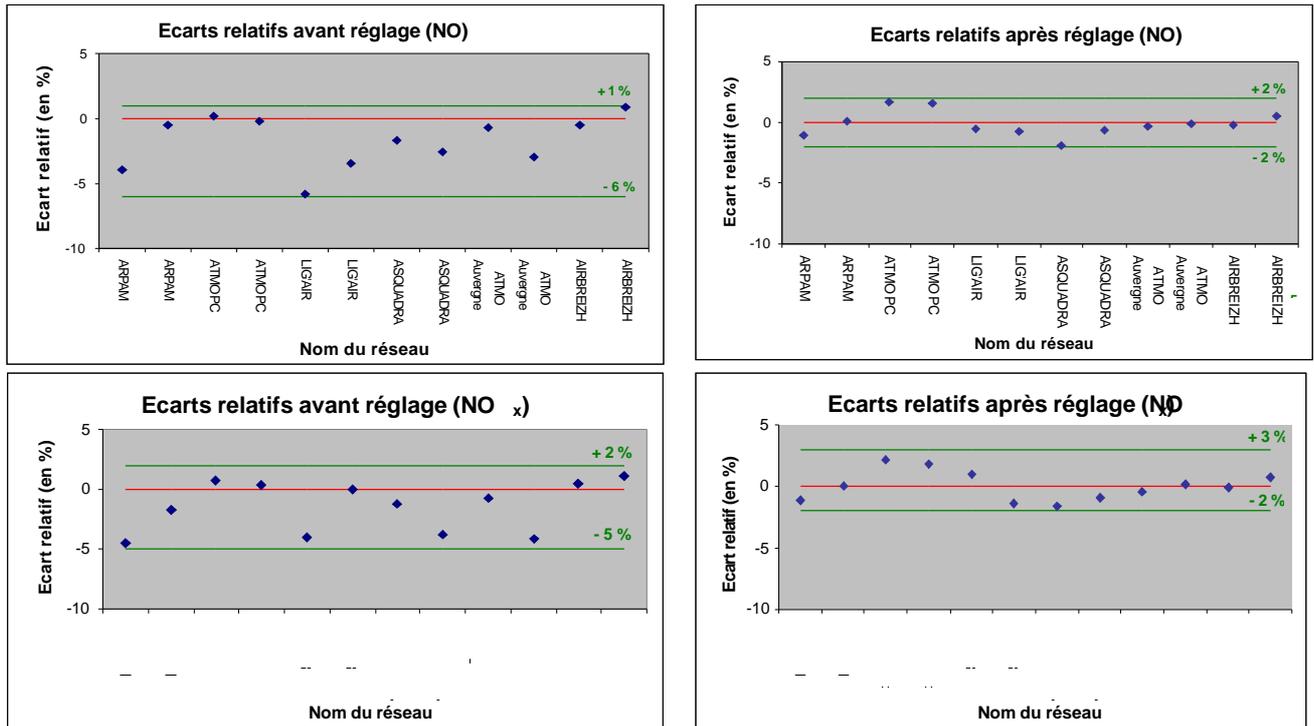
Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
ARPAM	178,95	172,0	-3,9	177,0	-1,1
		178,0	-0,5	179,0	0,0
ATMO PC	208,50	209,0	0,2	212,0	1,7
		208,0	-0,2	211,6	1,5
LIG'AIR	170,90	161,0	-5,8	170,0	-0,5
		165,0	-3,5	169,5	-0,8
ASQUADRA	212,50	209,0	-1,6	208,5	-1,9
		207,0	-2,6	211,0	-0,7
ATMO Auvergne	175,70	174,5	-0,7	175,0	-0,4
		170,5	-3,0	175,5	-0,1
AIRBREIZH	182,70	181,75	-0,5	182,25	-0,2
		184,4	0,9	183,5	0,4

**Tableau 7 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à avril 2008

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 (%)
ARPAM	179,00	171,0	-4,5	177,0	-1,1
		176,0	-1,7	179,0	0,0
ATMO PC	208,50	210,0	0,7	213,0	2,2
		209,3	0,4	212,3	1,8
LIG'AIR	170,90	164,0	-4,0	172,5	0,9
		171,0	0,1	168,5	-1,4
ASQUADRA	212,50	210,0	-1,2	209,0	-1,6
		204,5	-3,8	210,5	-0,9
ATMO Auvergne	175,75	174,5	-0,7	175,0	-0,4
		168,5	-4,1	176,0	0,1
AIRBREIZH	182,70	183,5	0,4	182,5	-0,1
		184,75	1,1	184,0	0,7

**Tableau 8 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à avril 2008

Ces résultats sont représentés sur les figures ci -après.



**Figures 5, 6, 7 et 8 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à avril 2008

### 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 9 ci -après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	
	NO	NO <sub>x</sub>
Avant réglage	- 6 % à + 1 %	- 5 % à + 2 %
Après réglage	- 2 % à + 2 %	- 2 % à + 3 %

**Tableau 9 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveau x 3 de février à avril 2008

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement compris entre - 6 et + 2 % avant réglage et sont de ± 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour NO et NO<sub>x</sub>.

#### 2.5.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux de mesure concernés par la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement compris entre - 6 et + 2 % pour NO et pour NO<sub>x</sub>, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 6 %).
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux de mesure concernés par la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de ± 3 % pour NO et pour NO<sub>x</sub>, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( ± 6 %).

### 2.5.3. Comparaison CO

#### 2.5.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 10 ci -après.

Il est à noter que le réseau de mesure ARPAM n'a pas participé à l'intercomparaison CO, car ils ne réalisent plus de mesure de CO sur leur territoire de surveillance.

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) (*)
SGG1667	28/02/08	9,517	0,069	ATMO PC	20/03/08	9,65	9,54	24/04/08	9,510	0,069
					28/03/08	9,37	9,45			
905591	25/02/08	9,050	0,066	LIG'AIR	25/03/08	9,31	9,07	23/04/08	9,050	0,066
					11/04/08	8,925	9,045			
597697	27/02/08	9,040	0,066	ASQUADRA	13/03/08	9,25	9,00	22/04/08	9,040	0,066
637267	26/02/08	9,090	0,066	ATMO Auvergne	01/04/08	8,95	8,9	24/04/08	9,093	0,066
					07/04/08	8,95	9,25			
554232	27/02/08	9,037	0,066	AIRBREIZH	13/03/08	9,11	9,08	23/04/08	9,053	0,066
					14/03/08	9,22	9,135			

**Tableau 10 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de février à avril 2008

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

2.5.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

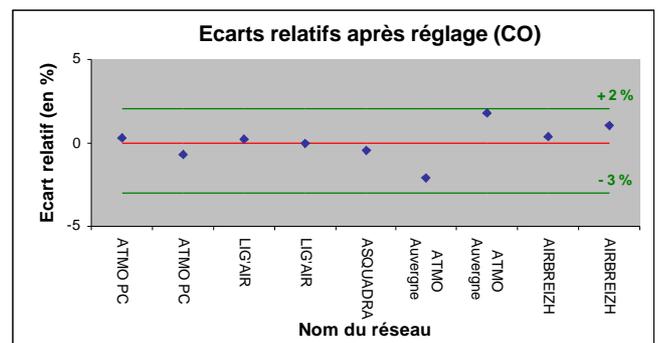
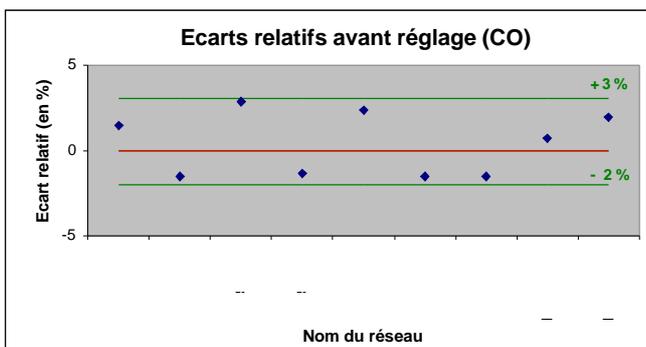
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (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 (%)
ATMO PC	9,5135	9,650	1,4	9,540	0,3
		9,370	-1,5	9,450	-0,7
LIG'AIR	9,0500	9,310	2,9	9,070	0,2
		8,925	-1,4	9,045	-0,1
ASQUADRA	9,0400	9,250	2,3	9,000	-0,4
ATMO Auvergne	9,0915	8,950	-1,6	8,90	-2,1
		8,950	-1,6	9,250	1,7
AIRBREIZH	9,0450	9,110	0,7	9,080	0,4
		9,220	1,9	9,135	1,0

**Tableau 11 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de février à avril 2008

Ces résultats sont représentés sur les figures ci -après.



**Figures 9 et 10 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de février à avril 2008

### 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 12 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
Ensemble des résultats	
Avant réglage	- 2 % à + 3 %
Après réglage	- 3 % à + 2 %

**Tableau 12 :** 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 avril 2008

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

### 2.5.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure concernés par la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 3$  %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6$  %).
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure concernés par la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 3$  %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 4$  %).

## 2.6. RESULTATS DE LA DEUXIEME CAMPAGNE

### 2.6.1. Comparaison SO<sub>2</sub>

#### 2.6.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 13 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	24/04/08	96,2	1,4	ATMOSF'AIR BOURGOGNE	22/05/08	102,5	94,0	03/06/08	96,4	1,3
					22/05/08	93,0	93,0			
637211	23/04/08	100,3	1,6	AIR NORMAND	16/05/08	101,0	99,5	04/06/08	100,5	1,3
					20/05/08	101,0	99,0			
					28/05/08	98,0	98,0			
					23/05/08	103,5	100,5			
320039	28/04/08	101,8	1,3	ATMO CA	16/05/08	101,5	101,5	19/06/08	100,5	1,4
					04/06/08	104,0	101,5			
320101	22/07/08	100,8	1,4	ATMO PACA	13/08/08	98,0	105,5	02/09/08	100,3	1,3
					13/08/08	98,5	103,5			
320101	23/04/08	100,8	1,5	GWADAIR	02/07/08	112,5	101,5	22/07/08	100,8	1,4
					02/07/08	110,0	104,5			

**Tableau 13 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

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

#### 2.6.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

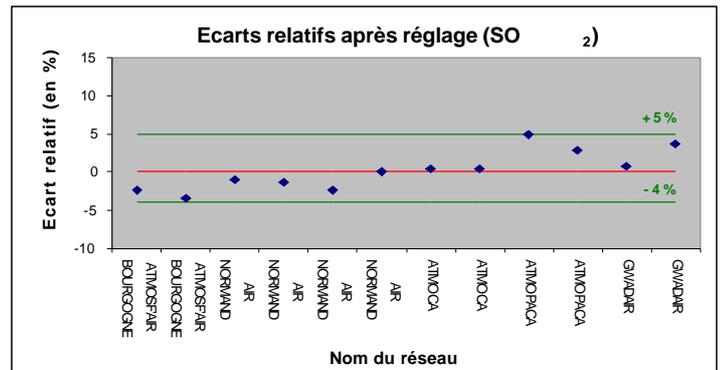
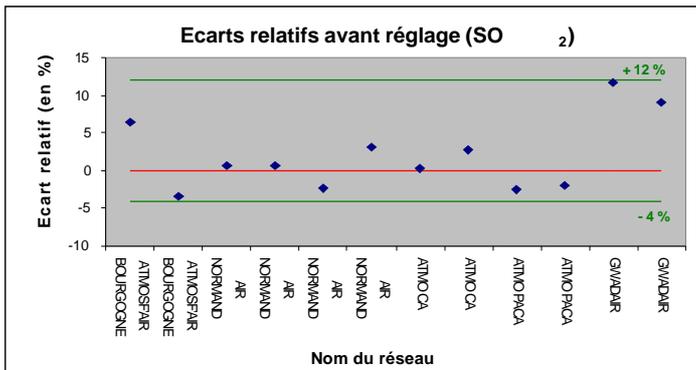
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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 (%)
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	96,3	102,5	6,4	94,0	-2,4
		93,0	-3,4	93,0	-3,4
AIR NORMAND	100,4	101,0	0,6	99,5	-0,9
		101,0	0,6	99,0	-1,4
		98,0	-2,4	98,0	-2,4
		103,5	3,1	100,5	0,1
ATMO CA	101,15	101,5	0,3	101,5	0,3
		104,0	2,8	101,5	0,3
ATMO PACA	100,55	98,0	-2,5	105,5	4,9
		98,5	-2,0	103,5	2,9
GWADAIR	100,8	<b>112,5</b>	<b>11,6</b>	101,5	0,7
		<b>110,0</b>	<b>9,1</b>	104,5	3,7

**Tableau 14 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

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

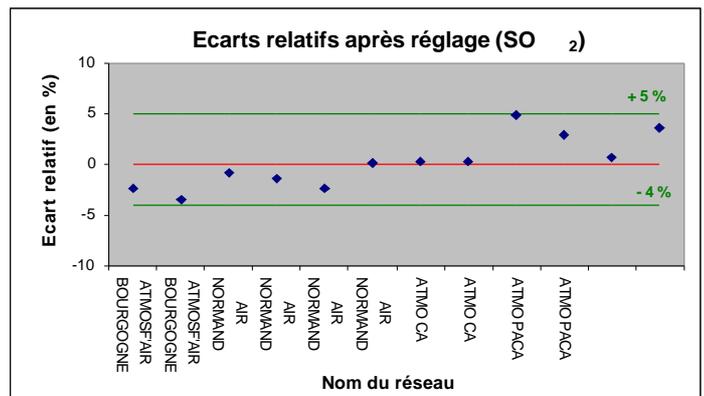
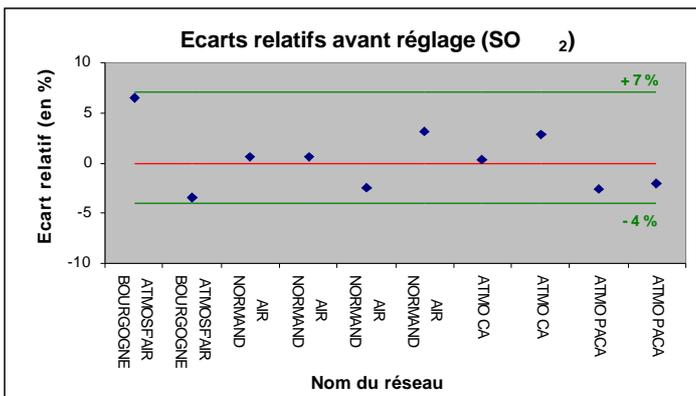


**Figures 11 et 12 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

Il apparaît, d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3., que les écarts relatifs calculés pour les 2 mesures du réseau GWADAIR avant réglage de l'analyseur soient relativement élevés.

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

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



**Figures 13 et 14 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008, sans tenir compte des mesures du réseau GWADAIR avant réglage de l'analyseur

### 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 15 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]		
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 4 % à + 12 %	- 4 % à + 7 %
Après réglage	- 4 % à + 5 %	- 4 % à + 5 %

**Tableau 15 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 2 mesures du réseau GWADAIR avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont entre - 4 et + 7 % avant réglage et sont globalement de  $\pm 5$  % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des 2 mesures du réseau GWADAIR avant réglage de l'analyseur élargit de 5 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs.

#### 2.5.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE, AIR NORMAND, ATMO CA et ATMO PACA et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 4 et + 7 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 7$  %).  
Par contre, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure GWADAIR et celles déterminées par le LNE sont beaucoup plus élevés (de 9 à 12 %). Le réseau de mesure GWADAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles des écarts constatés.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE, AIR NORMAND, ATMO CA, ATMO PACA et GWADAIR et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 5$  %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 7$  %).

## 2.6.2. Comparaison NO/NO<sub>x</sub>

### 2.6.2.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 16 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	29/04/08	178,7/178,8	1,9/2,0	ATMOSF'AIR BOURGOGNE	22/05/08	181,0/181,0	183,0/183,0	29/05/08	177,9/177,9	1,8/1,9
					22/05/08	174,0/176,5	183,0/183,0			
637158	24/04/08	207,0 /207,0	2,2/2,2	AIR NORMAND	15/05/08	202,5/207,0	208,5/209,5	04/06/08	207,0/207,0	2,2/2,2
					16/05/08	205,0/205,0	210,5/210,0			
					20/05/08	208,5/209,0	208,5/208,5			
					28/05/08	206,5/206,5	209,5/210,5			
					27/05/08	208,0/210,5	211,0/210,5			
					23/05/08	207,5/207,5	209,5/209,5			
105985	28/04/08	171,5 /171,5	1,8/1,8	ATMO CA	16/05/08	175,0/174,5	172,0/173,0	16/06/08	170,6 /170,6	1,8/1,8
					04/06/08	172,5/173,0	172,5/173,5			
707483	30/07/08	203,0/203,0	2,2/2,2	ATMO PACA	13/08/08	224,0/232,5	202,0/205,0	02/09/08	202,7/202,7	2,2/2,2
					13/08/08	185,0/189,0	205,5/204,5			
588717	28/04/08	176,0/176,0	1,9/1,9	GWADAIR	03/06/08	204,0/195,0	192,5/183,5	21/07/08	177,0/177,2	1,8/2,0
					02/07/08	183,0/180,5	195,5/196,5			
					02/07/08	180,0/184,0	181,5/182,0			

**Tableau 16 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008.

(\*) 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<sub>x</sub>.

### 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.

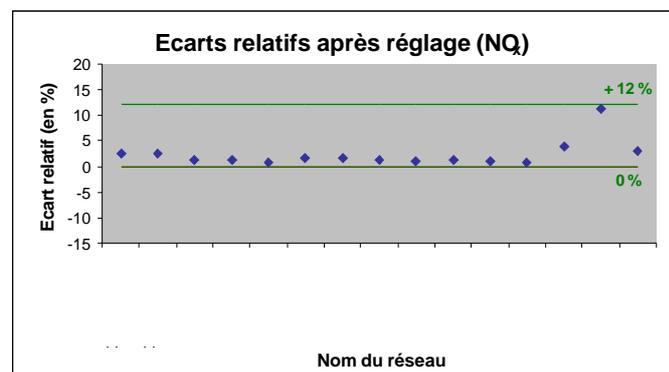
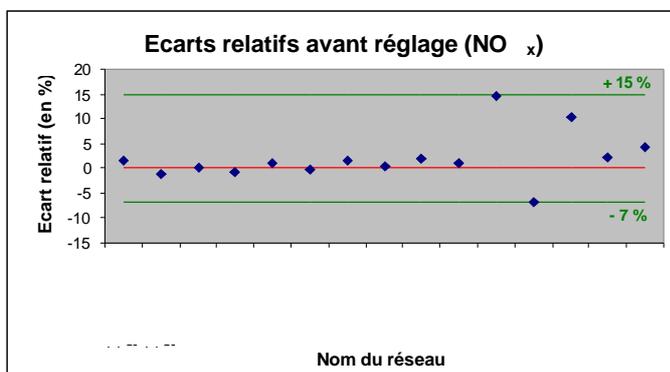
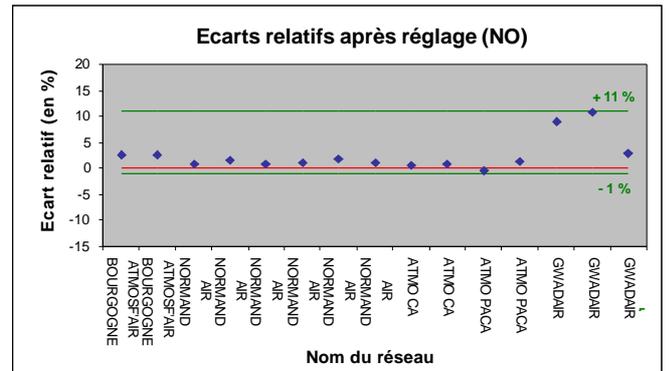
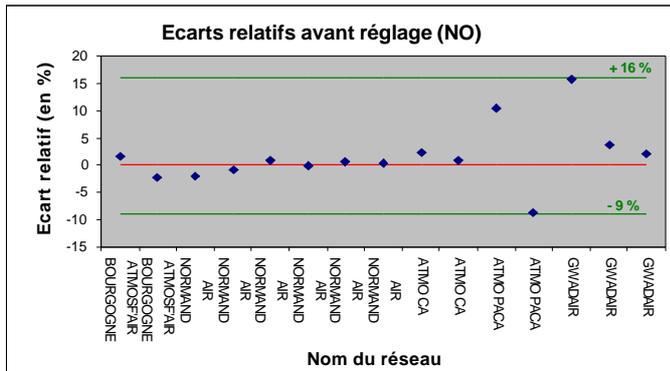
Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	178,30	181,0	1,5	183,0	2,6
		174,0	-2,4	183,0	2,6
AIR NORMAND	207,00	202,5	-2,2	208,5	0,7
		205,0	-1,0	210,5	1,7
		208,5	0,7	208,5	0,7
		206,5	-0,2	209,5	1,2
		208,0	0,5	211,0	1,9
		207,5	0,2	209,5	1,2
ATMO CA	171,05	175,0	2,3	172,0	0,6
		172,5	0,8	172,5	0,8
ATMO PACA	202,85	<b>224,0</b>	<b>10,4</b>	202,0	-0,4
		<b>185,0</b>	<b>-8,8</b>	205,5	1,3
GWADAIR	176,50	<b>204,0</b>	<b>15,6</b>	<b>192,5</b>	<b>9,1</b>
		183,0	3,7	<b>195,5</b>	<b>10,8</b>
		180,0	2,0	181,5	2,8

**Tableau 17 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

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 (%)
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	178,35	181,0	1,5	183,0	2,6
		176,5	-1,0	183,0	2,6
AIR NORMAND	207,00	207,0	0,0	209,5	1,2
		205,0	-1,0	210,0	1,4
		209,0	1,0	208,5	0,7
		206,5	-0,2	210,5	1,7
		210,5	1,7	210,5	1,7
		207,5	0,2	209,5	1,2
ATMO CA	171,05	174,5	2,0	173,0	1,1
		173,0	1,1	173,5	1,4
ATMO PACA	202,85	<b>232,5</b>	<b>14,6</b>	205,0	1,1
		<b>189,0</b>	<b>-6,8</b>	204,5	0,8
GWADAIR	176,60	<b>195,0</b>	<b>10,4</b>	<b>183,5</b>	<b>3,9</b>
		180,5	2,2	<b>196,5</b>	<b>11,3</b>
		184,0	4,2	182,0	3,1

**Tableau 18 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

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



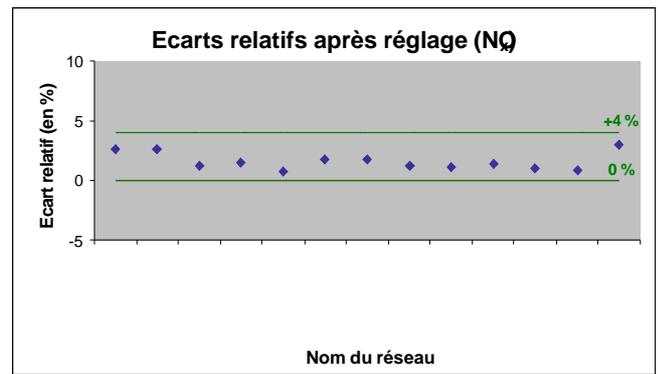
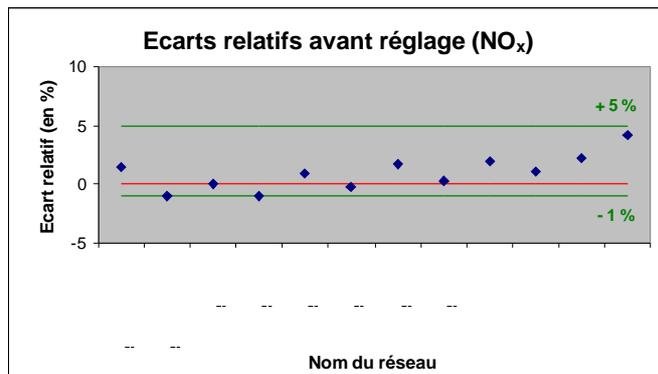
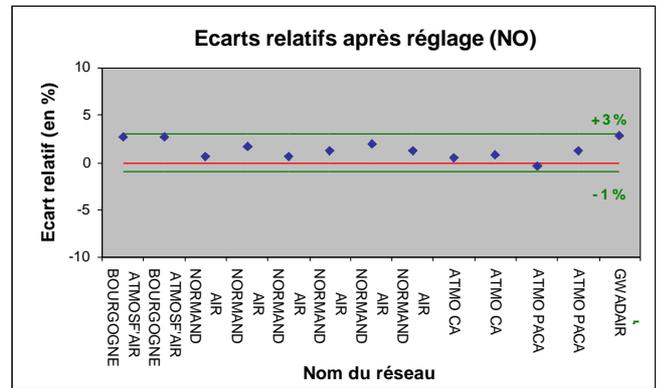
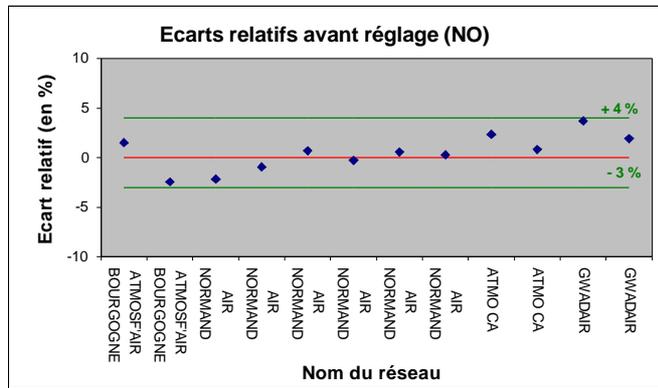
**Figures 15, 16, 17 et 18 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

Il apparaît, d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3., que certains écarts relatifs soient relativement élevés, à savoir :

- ü Ceux calculés pour les 2 mesures déterminées par le réseau ATMO PACA et pour la 1<sup>ère</sup> mesure du réseau GWADAIR pour le NO et le NO<sub>x</sub> avant réglage de l'analyseur,
- ü Ceux calculés pour les 2 premières mesures déterminées par le réseau GWADAIR pour le NO et le NO<sub>x</sub> après réglage de l'analyseur.

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

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<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008, 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 19 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats (*)		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
	NO	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>x</sub>
Avant réglage	- 9 % à + 16 %	- 7 % à + 15 %	- 3 % à + 4 %	- 1 % à + 5 %
Après réglage	- 1 % à + 11 %	0 % à + 12 %	- 1 % à + 3 %	0 % à + 4 %

**Tableau 19 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 2 mesures du réseau ATMO PACA et la 1<sup>ère</sup> mesure du réseau GWADAIR avant réglage de l'analyseur, ainsi que les 2 premières mesures du réseau GWADAIR après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de ± 5 % avant réglage et de ± 4 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour NO et NO<sub>x</sub>.

La prise en compte des autres valeurs élargit globalement :

- ü de 18 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage pour NO et pour NO<sub>x</sub>,
- ü de 8 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage de l'analyseur pour NO et pour NO<sub>x</sub>.

#### 2.6.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE, AIR NORMAND, ATMO CA et GWADAIR (2 des 3 mesures) et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 5\%$  pour NO et pour NO<sub>x</sub>, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6\%$ ).  
Par contre, les écarts entre les concentrations déterminées par le réseau de mesure ATMO PACA (les 2 mesures) et GWADAIR (1<sup>ère</sup> mesure) et celles déterminées par le LNE sont plus élevées pour NO et pour NO<sub>x</sub>.  
Concernant les écarts constatés pour le réseau de mesure ATMO PACA, le premier analyseur avait subi une intervention curative (remplacement de la membrane de pompe) 5 jours avant l'intercomparaison. L'écart constaté au premier essai correspond à la stabilisation de la dépression, car l'intercomparaison a été réalisée en même temps que la visite de vérification (systématique après ce type d'intervention curative). Le deuxième analyseur est situé sur un site trafic très chargé en pollution et l'intercomparaison a été effectuée en même temps que la visite préventive (soit 4 semaines après le dernier raccordement). Sur ce type de station, il arrive que des dérives de cet ordre (6 à 8%) soient observées.  
Le réseau de mesure GWADAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles des écarts constatés.
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE, AIR NORMAND, ATMO CA, ATMO PACA et GWADAIR (3<sup>ème</sup> mesure) et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 4\%$  pour NO et pour NO<sub>x</sub>, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6\%$ ).  
Par contre, les écarts entre les concentrations déterminées par le réseau de mesure GWADAIR (2 premières mesures) et celles déterminées par le LNE sont plus élevés pour NO et pour NO<sub>x</sub> (de l'ordre de 10 %).  
Le réseau de mesure GWADAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles des écarts constatés.

### **2.6.3. Comparaison CO**

#### 2.6.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 20 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	22/04/08	9,030	0,066	ATMOSF'AIR BOURGOGNE	22/05/08	8,95	8,95	30/05/08	9,043	0,066
					22/05/08	9,05	9,1			
SGG1667	24/04/08	9,510	0,069	AIR NORMAND	16/05/08	9,50	9,50	03/06/08	9,523	0,069
					27/05/08	9,55	9,55			
597697	22/04/08	9,040	0,066	ATMO CA	21/05/08	8,9	9,0	19/06/08	9,053	0,066
					27/05/08	8,9	9,0			
637267	30/07/08	9,103	0,066	ATMO PACA	13/08/08	8,95	9,25	02/09/08	9,090	0,066

**Tableau 20 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

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

Le réseau de mesure GWADAIR n'a pas participé à la comparaison pour le composé CO.

#### 2.6.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

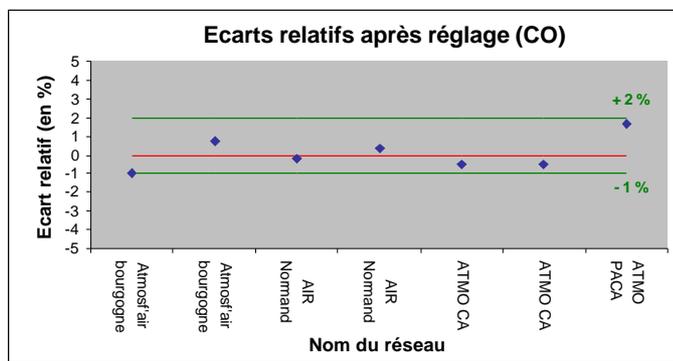
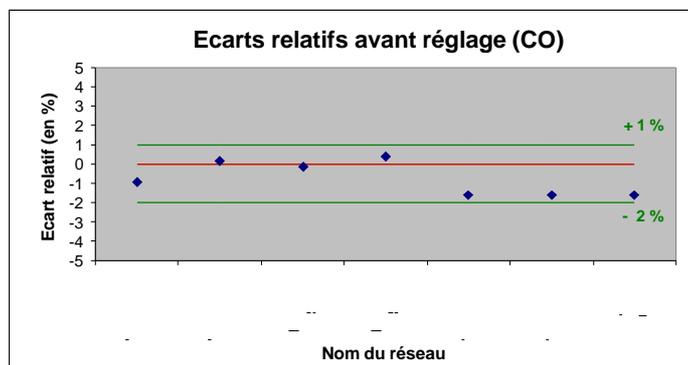
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculées comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE ( $\mu\text{mol/mol}$ )	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 (%)
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	9,037	8,95	-1,0	8,95	-1,0
		9,05	0,1	9,10	0,7
AIR NORMAND	9,517	9,50	-0,2	9,50	-0,2
		9,55	0,4	9,55	0,4
ATMO CA	9,047	8,90	-1,6	9,00	-0,5
		8,90	-1,6	9,00	-0,5
ATMO PACA	9,097	8,95	-1,6	9,25	1,7

**Tableau 21 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

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 4 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

### 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 22 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]
Avant réglage	- 2 % à + 1 %
Après réglage	- 1 % à + 2 %

**Tableau 22 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 d'avril à septembre 2008

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

### 2.6.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE, AIR NORMAND, ATMO CA et ATMO PACA et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 2\%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6\%$ ).
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE, AIR NORMAND, ATMO CA et ATMO PACA et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 2\%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 4\%$ ).

Le réseau de mesure GWADAIR n'a pas participé à la comparaison pour le composé CO.

## 2.7. RESULTATS DE LA TROISIEME CAMPAGNE

### 2.7.1. Comparaison SO<sub>2</sub>

#### 2.7.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 23 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) (*)
637211	27/08/08	99,8	1,4	AIRAQ	06/11/08	91,5	91,0	27/11/08	99,0	1,4
					06/11/08	92,5	92,0			
583403	26/08/08	96,3	1,4	ATMO Lorraine Nord	02/10/08	95,0	94,0	06/11/08	96,1	1,3
					02/10/08	97,0	94,0			
320100	22/08/08	100,6	1,6	LIMAIR	-	97,9	95,2	17/10/08	100,7	1,3
					-	96,65	97,2			
320039	21/08/08	100,0	1,4	ORAMIP	15/10/08	95,5	96,0	05/11/08	98,3	1,3
					16/10/08	96,5	96,0			
320098	26/08/08	101,7	1,5	ASPA	09/10/08	103,5 ±6,1	102,0 ±4,8	23/10/08	101,2	1,3
					10/10/08	103,0 ±5,9	103,5 ±4,9			
320101	03/09/08	100,3	1,3	AIR COM	24/10/08	100,5	96,5	26/11/08	98,8	1,3
					04/11/08	97,5	97,5			

**Tableau 23 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

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

#### 2.7.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

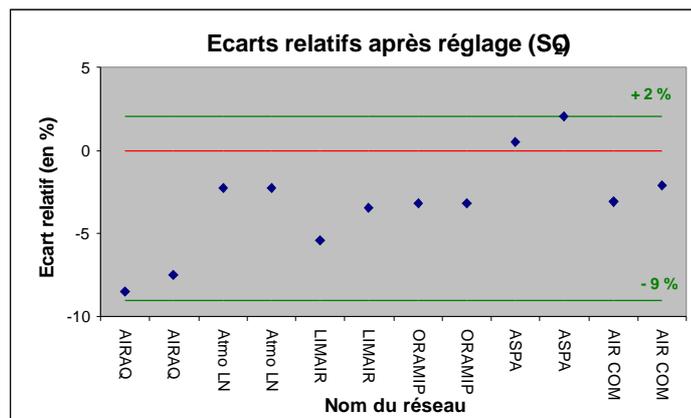
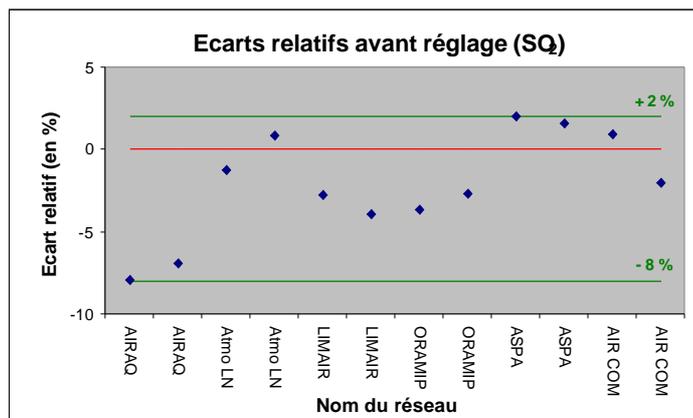
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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 (%)
		AIRAQ	99,4	91,5	-7,9
ATMO Lorraine Nord	96,2	92,5	-6,9	92,0	-7,4
		95,0	-1,2	94,0	-2,3
LIMAIR	100,65	97,9	-2,7	95,2	-5,4
		96,65	-4,0	97,2	-3,4
ORAMIP	99,15	95,5	-3,7	96,0	-3,2
		96,5	-2,7	96,0	-3,2
ASPA	101,45	103,5	2,0	102,0	0,5
		103,0	1,5	103,5	2,0
AIR COM	99,55	100,5	1,0	96,5	-3,1
		97,5	-2,1	97,5	-2,1

**Tableau 24 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

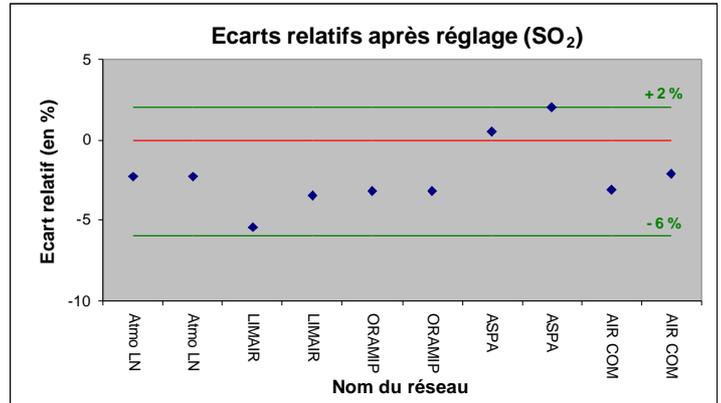
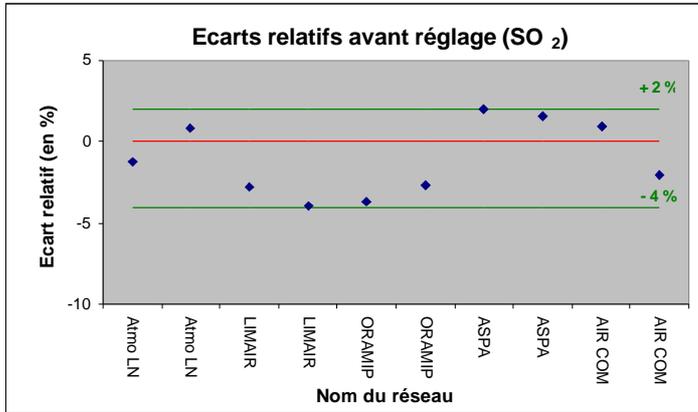


**Figures 25 et 26 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour les mesures réalisées par le réseau AIRAQ avant et après réglage de l'analyseur soient relativement élevés.

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

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



**Figures 27 et 28 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008, sans tenir compte des mesures du réseau AIRAQ avant et 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 25 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 8 % à + 2 %	- 4 % à + 2 %
Après réglage	- 9 % à + 2 %	- 6 % à + 2 %

**Tableau 25 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les mesures réalisées par le réseau AIRAQ avant et après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont entre - 4 et + 2 % avant réglage et entre - 6 et + 2 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des résultats du réseau AIRAQ avant et après réglage de l'analyseur élargit de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

### 2.7.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure ATMO Lorraine Nord, LIMAIR, ORAMIP, ASPA et AIR COM et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 4 et + 2 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 7 %).

Par contre, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure AIRAQ et celles déterminées par le LNE sont beaucoup plus élevés (7 à 8 %).

Le réseau de mesure AIRAQ n'a fourni aucune explication sur les causes possibles des écarts constatés.

- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure ATMO Lorraine Nord, LIMAIR, ORAMIP, ASPA et AIR COM et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 6 et + 2 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 7 %).

Par contre, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure AIRAQ et celles déterminées par le LNE sont beaucoup plus élevés (7,5 à 8,5 %).

Le réseau de mesure AIRAQ n'a fourni aucune explication sur les causes possibles des écarts constatés.

## 2.7.2. Comparaison NO/NO<sub>x</sub>

### 2.7.2.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 26 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) (*) (**)
707477	19/08/08	191,5/191,5	1,8/1,8	AIRAQ	06/11/08	191,5/191,0	190,95/190,7	28/11/08	188,0/188,0	2,0/2,0
					06/11/08	190,4/190,0	189,8/189,5			
726749	21/08/08	203,0/203,0	2,2/2,2	ATMO Lorraine Nord	02/10/08	205,0/205,0	207,0/211,0	31/10/08	198,8/198,8	1,9/1,9
					02/10/08	204,0/206,0	206,0/208,0			
726722	19/08/08	204,0/204,0	2,2/2,2	LIMAIR	-	194,5/197,5	195,5/199,5	31/10/08	199,9/199,9	1,9/1,9
					-	188,5/188,5	187,0/187,5			
95437	22/08/08	182,0/182,0	1,8/1,8	ORAMIP	15/10/08	180,0/180,5	183,5/184,0	04/11/08	180,3/180,3	1,8/1,9
					16/10/08	183,0/183,0	183,0/183,0			
707485	21/08/08	205,0/205,0	2,2/2,2	ASPA	09/10/08	207,5±10,2/ 209,0±9,9	207,5±8,2/ 210,0±8,5	30/10/08	202,3/202,3	2,2/2,2
					10/10/08	211,0±10,4/ 210,5±10,1	208,0±8,2/ 210,0±8,5			
707483	02/09/08	202,7/202,7	2,2/2,2	AIR COM	03/11/08	217,8/218,3	202,75/203,0	27/11/08	203,0/203,0	2,2/2,2
					04/11/08	210,5/210,5	205,0/205,5			

**Tableau 26 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

(\*) 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<sub>x</sub>.

### 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.

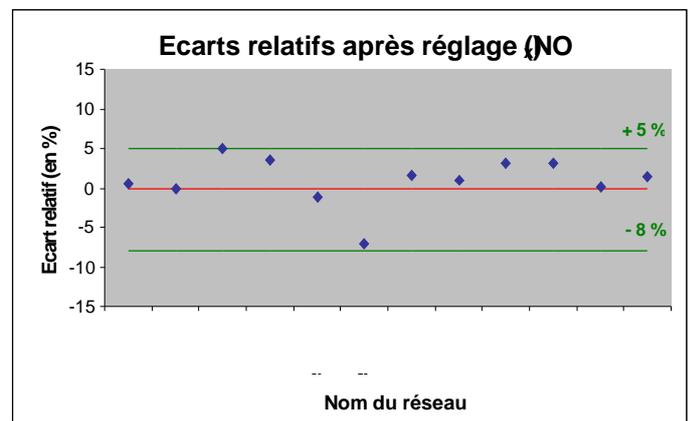
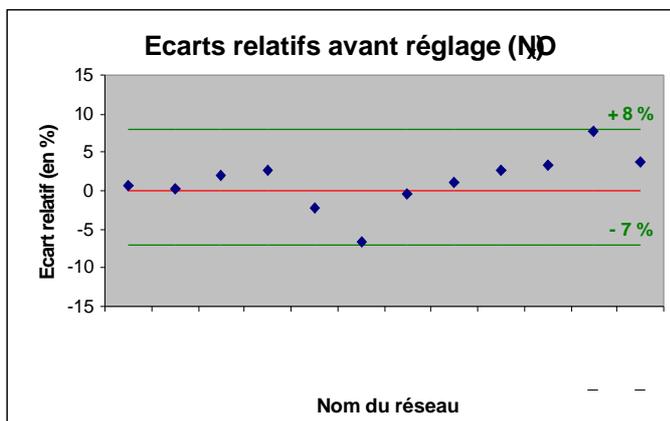
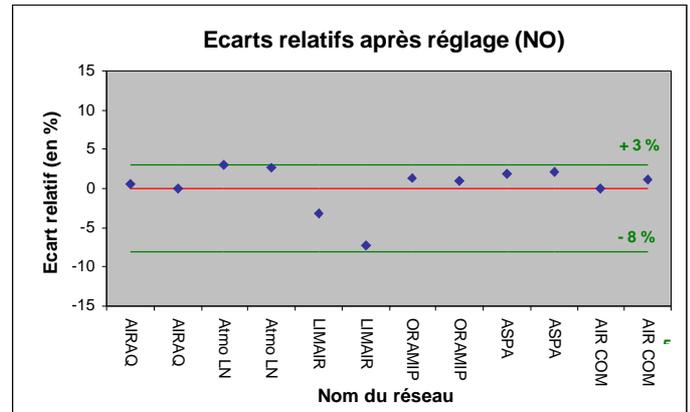
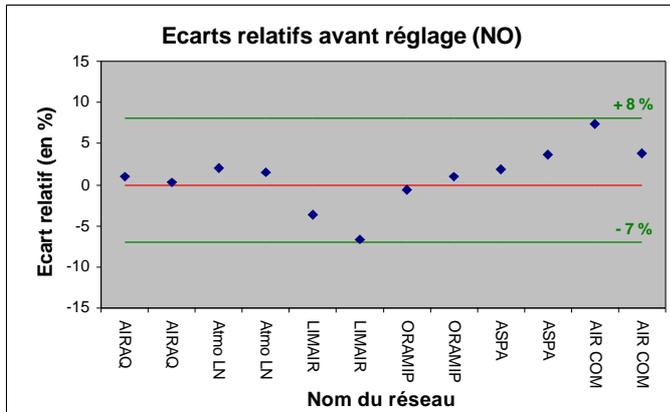
Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
AIRAQ	189,75	191,5	0,9	190,95	0,6
		190,4	0,3	189,8	0,0
ATMO Lorraine Nord	200,90	205,0	2,0	207,0	3,0
		204,0	1,5	206,0	2,5
LIMAIR	201,95	194,5	-3,7	195,5	-3,2
		188,5	-6,7	187,0	-7,4
ORAMIP	181,15	180,0	-0,6	183,5	1,3
		183,0	1,0	183,0	1,0
ASPA	203,65	207,5	1,9	207,5	1,9
		211,0	3,6	208,0	2,1
AIR COM	202,85	217,8	7,4	202,75	0,0
		210,5	3,8	205,0	1,1

**Tableau 27 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

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 (%)
AIRAQ	189,75	191,0	0,7	190,7	0,5
		190,0	0,1	189,5	-0,1
ATMO Lorraine Nord	200,9	205,0	2,0	211,0	5,0
		206,0	2,5	208,0	3,5
LIMAIR	201,95	197,5	-2,2	199,5	-1,2
		188,5	-6,7	187,5	-7,2
ORAMIP	181,15	180,5	-0,4	184,0	1,6
		183,0	1,0	183,0	1,0
ASPA	203,65	209,0	2,6	210,0	3,1
		210,5	3,4	210,0	3,1
AIR COM	202,85	218,3	7,6	203,0	0,1
		210,5	3,8	205,5	1,3

**Tableau 28 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



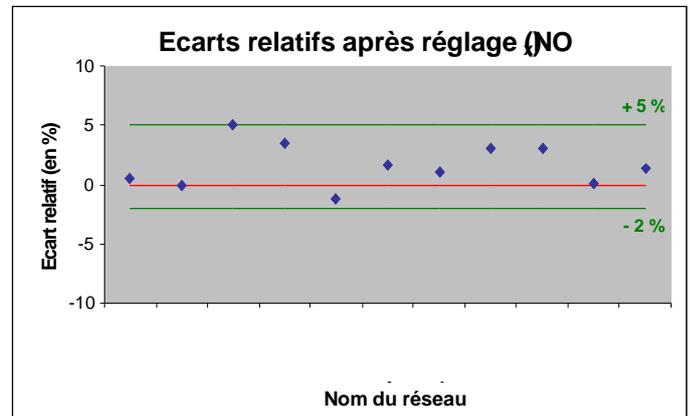
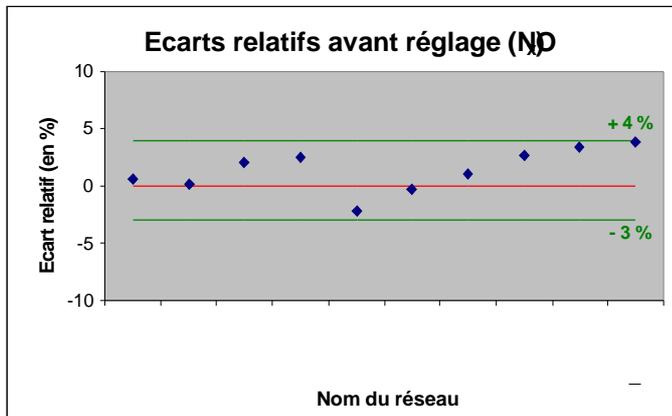
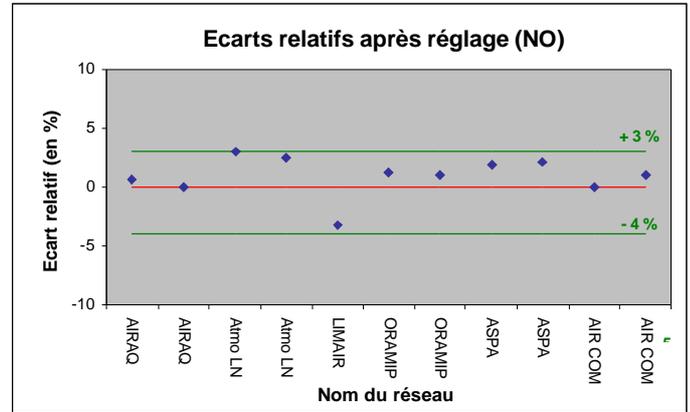
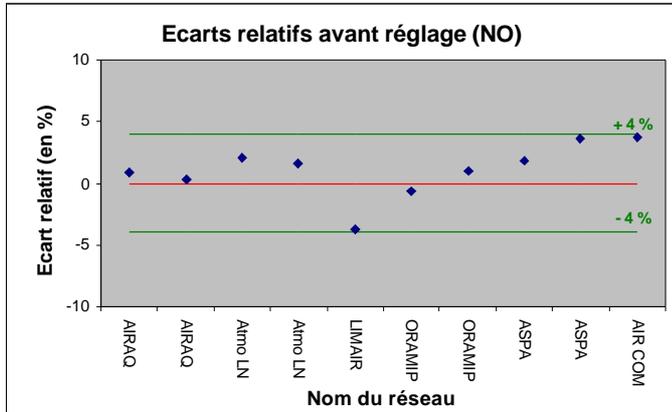
**Figures 29, 30, 31 et 32 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour les mesures ci-après soient relativement élevés :

- ü La 1<sup>ère</sup> mesure du réseau AIRCOM et la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau LIMAIR avant réglage,
- ü La 2<sup>ème</sup> mesure du réseau LIMAIR 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 33, 34, 35 et 36 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008 sans tenir compte de certaines valeurs

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 29 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats (*)		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
	NO	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>x</sub>
Avant réglage	- 7 % à + 8 %	- 7 % à + 8 %	- 4 % à + 4 %	- 3 % à + 4 %
Après réglage	- 8 % à + 3 %	- 8 % à + 5 %	- 4 % à + 3 %	- 2 % à + 5 %

**Tableau 29 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 1<sup>ère</sup> mesure du réseau AIRCOM et la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau LIMAIR avant réglage, ainsi que la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau LIMAIR après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de  $\pm 4 \%$  avant et après de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour NO et NO<sub>x</sub>.

La prise en compte des autres valeurs élargit globalement :

- ü de 8 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage pour NO et pour NO<sub>x</sub>,
- ü de 5 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage de l'analyseur pour NO et pour NO<sub>x</sub>.

#### 2.7.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations déterminées par les réseaux de mesure AIRAQ, ATMO Lorraine Nord, LIMAIR (1<sup>ère</sup> mesure), ORAMIP, ASPA et AIR COM (2<sup>ème</sup> mesure) et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 4 \%$  pour NO et pour NO<sub>x</sub>, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6 \%$ ).  
Par contre, les écarts entre les concentrations déterminées par les réseaux de mesure AIRCOM (1<sup>ère</sup> mesure) et LIMAIR (2<sup>ème</sup> mesure) et celles déterminées par le LNE sont plus élevés pour NO et pour NO<sub>x</sub> (7 %).  
Concernant les mesures réalisées par le réseau de mesure AIRCOM, l'analyseur de la station avait dû être remplacé par un autre analyseur pour des raisons de maintenance : par conséquent, les essais d'intercomparaison ont été effectués avec cet autre analyseur qui n'avait pas encore été étalonné, ce qui explique les écarts constatés.  
D'après les explications fournies par le réseau de mesure LIMAIR, l'écart plus important sur leur 2<sup>ème</sup> mesure ne proviendrait pas du précédent réglage avec l'étalon de transfert (mélange gazeux en bouteille) : en effet, l'analyse de l'étalon de transfert sur les deux appareils donnait des résultats quasi identiques et au plus dans une marge d'écart comprise entre 0,1% et -1,7% au regard du certificat d'étalonnage du niveau 2 sur les deux sites. L'écart provient probablement d'une dérive de la réponse de l'analyseur.
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations déterminées par les réseaux de mesure AIRAQ, ATMO Lorraine Nord, LIMAIR (1<sup>ère</sup> mesure), ORAMIP, ASPA et AIR COM et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 4 \%$  pour NO et pour NO<sub>x</sub>, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6 \%$ ).  
Par contre, l'écart entre la concentration déterminée par le réseau de mesure LIMAIR (2<sup>ème</sup> mesure) et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour NO et pour NO<sub>x</sub> (7 %).  
Comme précédemment, le réseau de mesure LIMAIR n'a pas déterminé l'origine exacte de l'écart plus important constaté pour la 2<sup>ème</sup> mesure.

### **2.7.3. Comparaison CO**

#### 2.7.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 30 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	26/08/08	9,040	0,066	AIRAQ	06/11/08	9,13	9,045	26/11/08	9,043	0,066
					06/11/08	8,98	9,05			
SGG1667	21/08/08	9,520	0,069	ATMO Lorraine Nord	02/10/08	9,60	9,50	04/11/08	9,497	0,069
					02/10/08	9,4	9,5			
905591	25/08/08	9,043	0,066	LIMAIR	-	9,1	9,09	Bouteille vidée		
					-	8,72	8,86			
554232	26/08/08	9,067	0,066	ORAMIP	16/10/08	9,25	9,2	05/11/08	9,043	0,066
					17/10/08	9,05	9,15			
SG4945	22/08/08	9,320	0,068	ASPA	09/10/08	9,3 ±0,7	9,4 ±0,5	23/10/08	9,317	0,068
					10/10/08	9,6 ±1,1	9,4 ±0,5			
637267	02/09/08	9,090	0,066	AIR COM	29/10/08	8,85	9,55	25/11/08	9,087	0,066

**Tableau 30 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008  
(\* ) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en µmol/mol.

### 2.7.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

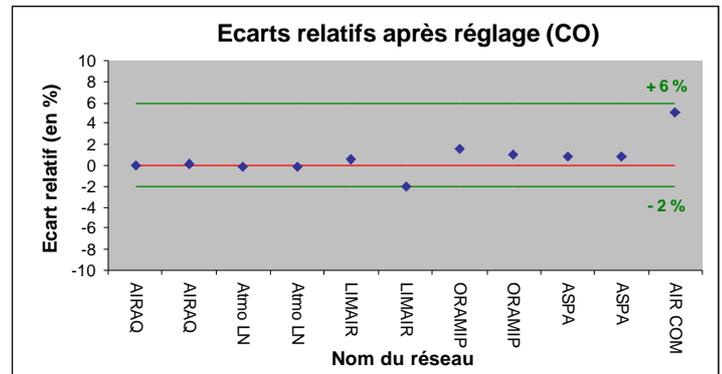
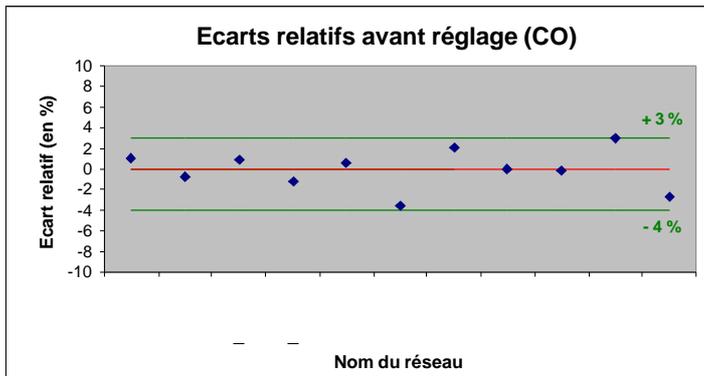
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (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 (%)
AIRAQ	9,042	9,13	1,0	9,045	0,0
		8,98	-0,7	9,05	0,1
ATMO Lorraine Nord	9,509	9,6	1,0	9,5	-0,1
		9,4	-1,1	9,5	-0,1
LIMAIR	9,043	9,1	0,6	9,09	0,5
		8,72	-3,6	8,86	-2,0
ORAMIP	9,055	9,25	2,2	9,2	1,6
		9,05	-0,1	9,15	1,0
ASPA	9,319	9,3	-0,2	9,4	0,9
		9,6	3,0	9,4	0,9
AIR COM	9,089	8,85	-2,6	9,55	5,1

**Tableau 31 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

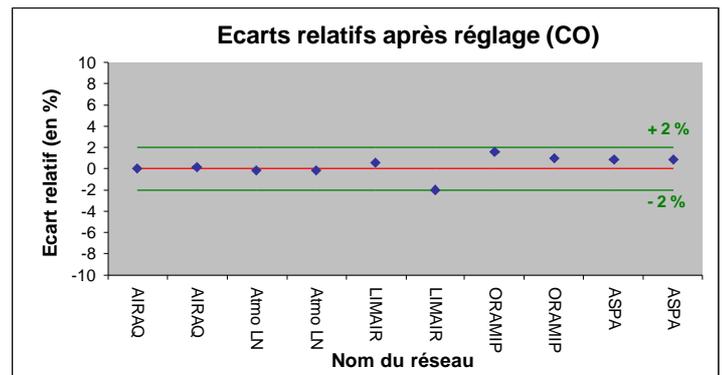
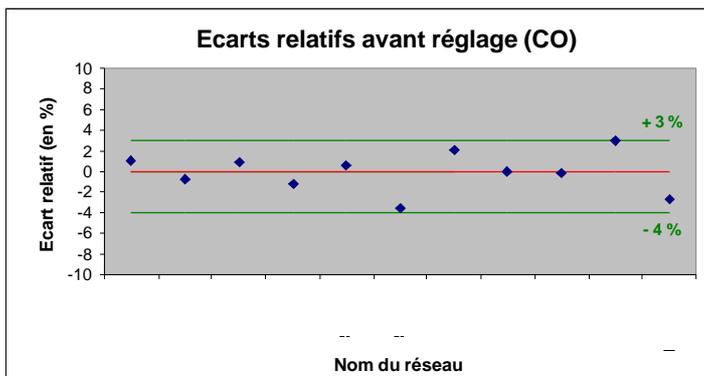


**Figures 37 et 38 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour la mesure du réseau AIR COM après réglage soit relativement élevé.

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 39 et 40 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008 sans tenir compte de la mesure du réseau AIR COM

### 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	- 4 % à + 3 %	- 4 % à + 3 %
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 6 niveaux 3 d'août à novembre 2008**

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la mesure réalisée par le réseau AIR COM après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont de  $\pm 4 \%$  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 AIR COM élargit de  $4 \%$  l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

#### 2.7.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure concernés par la 3<sup>ème</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 4 \%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6 \%$ ).
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRAQ, ATMO Lorraine Nord, LIMAIR, ORAMIP et ASPA 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 concentration déterminée par le réseau de mesure AIRCOM et celle déterminée par le LNE est plus élevé ( $5 \%$ ), ce qui est dû à une instabilité de l'affichage de l'analyseur de station utilisé pour effectuer la comparaison.

### 3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O<sub>3</sub>

#### 3.1. BUT

Comme pour les composés SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub> 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.

### 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).

### 3.4. PLANIFICATION DES ESSAIS

La circulation de ce générateur SYCOS KT O3M a été planifiée pour 2008 avec 7 niveaux 3 comme indiqué ci-après.

Nom du réseau	Envoi du générateur par le LNE	Retour du générateur au LNE
ATMO Lorraine Nord	Semaine 8 (Février)	Semaine 11 (Mars)
QUALITAIR CORSE	Semaine 12 (Mars)	Semaine 15 (Avril)
ATMO CA	Semaine 16 (Avril)	Semaine 20 (Mai)
ATMO PICARDIE	Semaine 26 (Juin)	Semaine 30 (Juillet)
AIR NORMAND	Semaine 31 (Juillet)	Semaine 36 (Septembre)
ATMO PC	Semaine 37 (Septembre)	Semaine 40 (Septembre)
ATMO Rhône-Alpes	Semaine 41 (Octobre)	Semaine 44 (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.

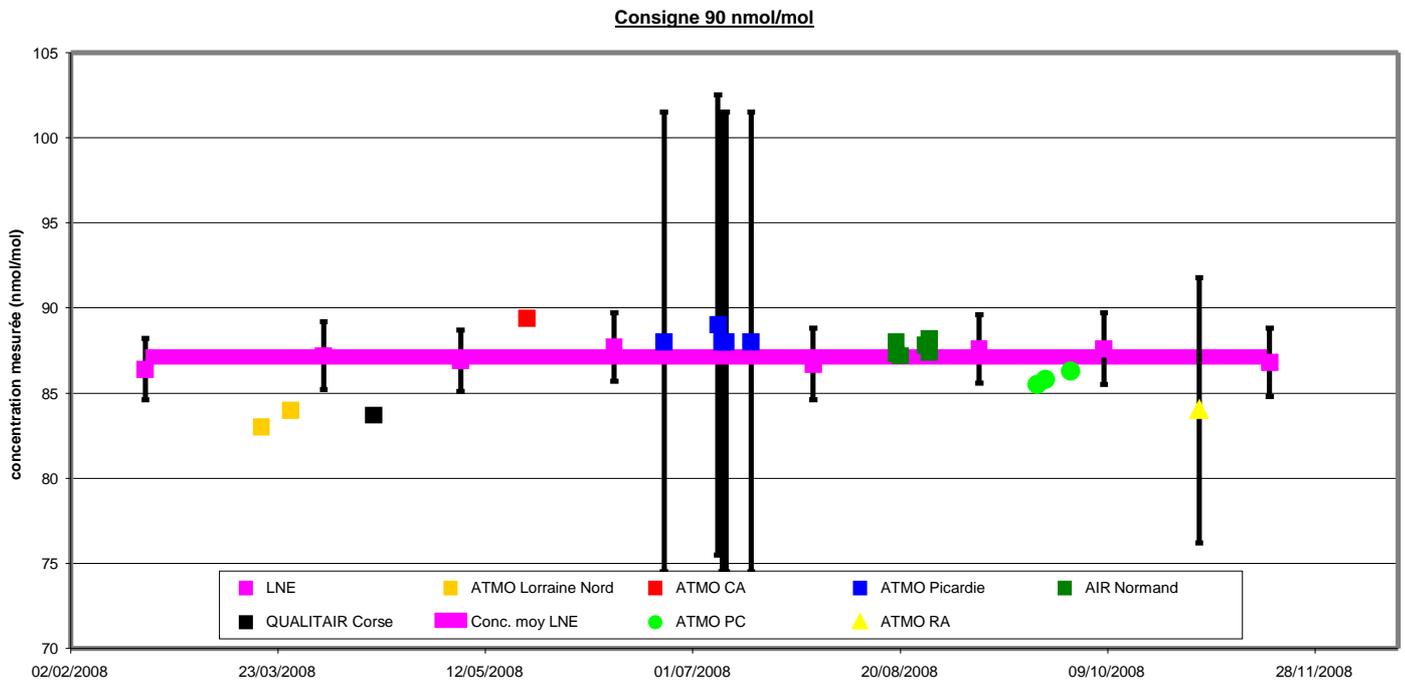
Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage AASQA				Etalonnage LNE (retour)		
Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Nom	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)
20/02/08	86,4	1,8	ATMO Lorraine Nord	1 <sup>er</sup> site	19/03/08	83,0	03/04/08	87,2	2,0
				2 <sup>ème</sup> site	26/03/08	84,0			
03/04/08	87,2	2,0	QUALITAIR CORSE	1 <sup>er</sup> site	15/04/08	83,7	06/05/08	86,9	1,8
06/05/08	86,9	1,8	ATMO CA	1 <sup>er</sup> site	22/05/08	89,40	12/06/08	87,7	2,0
12/06/08	87,7	2,0	ATMO PICARDIE	1 <sup>er</sup> site	24/06/08	88,0 ± 13,5	30/07/08	86,7	2,1
				2 <sup>ème</sup> site	07/07/08	89,0 ± 13,5			
				3 <sup>ème</sup> site	08/07/08	88,0 ± 13,5			
				4 <sup>ème</sup> site	09/07/08	88,0 ± 13,5			
				5 <sup>ème</sup> site	15/07/08	88,0 ± 13,5			
30/07/08	86,7	2,1	AIR NORMAND	1 <sup>er</sup> site	19/08/08	87,3	08/09/08	87,6	2,0
				2 <sup>ème</sup> site	19/08/08	88,0			
				3 <sup>ème</sup> site	20/08/08	87,2			
				4 <sup>ème</sup> site	26/08/08	87,8			
				5 <sup>ème</sup> site	27/08/08	87,4			
				6 <sup>ème</sup> site	27/08/08	88,2			
08/09/08	87,6	2,0	ATMO PC	1 <sup>er</sup> site	22/09/08	85,5	08/10/08	87,6	2,1
				2 <sup>ème</sup> site	24/09/08	85,8			
				3 <sup>ème</sup> site	30/09/08	86,3			
08/10/08	87,6	2,1	ATMO Rhône-Alpes	1 <sup>er</sup> site	31/10/08	84,0 ± 7,8	17/11/08	86,8	2,0

**Tableau 34** : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2008

### 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 41 :** Représentation graphique des concentrations d'ozone obtenues par les AASQA lors de la comparaison organisée par le LNE de février à décembre 2008

### 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 :

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

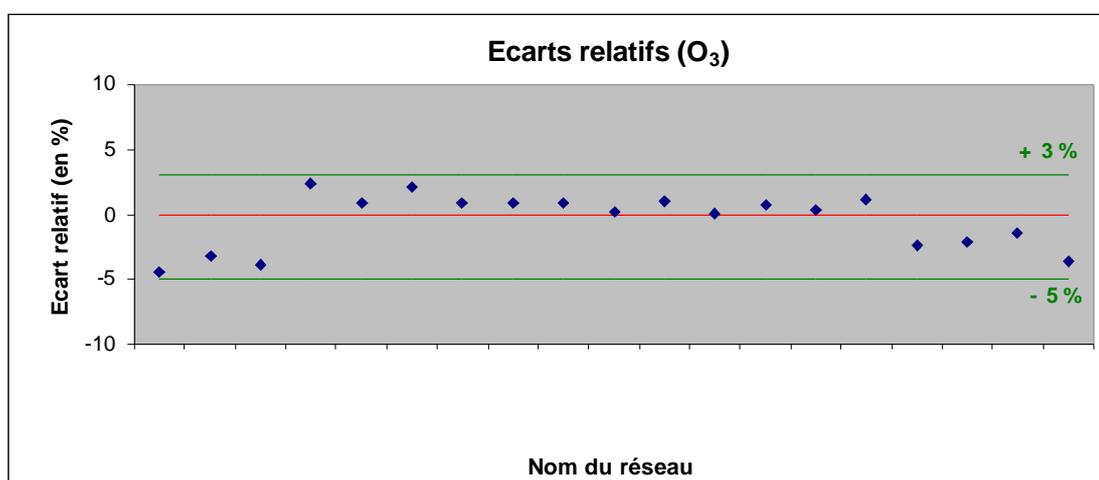
$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

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 Lorraine Nord	86,80	83,0	-4,4
		84,0	-3,2
QUALITAIR CORSE	87,05	83,7	-3,8
ATMO CA	87,30	89,4	2,4
ATMO PICARDIE	87,20	88,0	0,9
		89,0	2,1
		88,0	0,9
		88,0	0,9
		88,0	0,9
AIR NORMAND	87,15	87,3	0,2
		88,0	1,0
		87,2	0,1
		87,8	0,7
		87,4	0,3
		88,2	1,2
ATMO PC	87,6	85,5	-2,4
		85,8	-2,1
		86,3	-1,5
ATMO Rhône-Alpes	87,2	84,0	-3,7

**Tableau 35:** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2008

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



**Figure 42 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2008

### **3.7. CONCLUSION**

En conclusion, les résultats montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O<sub>3</sub> déterminées par les réseaux de mesure ATMO Lorraine Nord, QUALITAIR CORSE, ATMO CA, ATMO PICARDIE, AIR NORMAND, ATMO PC et ATMO Rhône-Alpes et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 5 et + 3 %.

#### 4. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2008

*Métrologie - 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 SO<sub>2</sub> (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 du mélange gazeux par le LNE (étalonnage aller) ;
- ü Dans les AASQA : Détermination de la concentration du mélange gazeux par l'AASQA ;
- ü Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux 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 SO<sub>2</sub>.

##### 2.2. COMPOSE OZONE

Depuis 2007, le LNE fait circuler un générateur d'ozone portable modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO à une consigne de 100 nmol/mol dans les AASQA.

Le mode opératoire est le suivant :

- ü Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux délivré par le générateur portable par le LNE (étalonnage aller).
- ü Dans les AASQA : Détermination de la concentration du mélange gazeux délivré par le générateur portable par l'AASQA.
- ü Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux délivré par le générateur portable par le LNE (étalonnage retour).

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

En 2007, 7 AASQA ont participé à cette campagne d'intercomparaison.

### **3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2008**

En 2008, le LNE propose de :

- ü réaliser 3 campagnes d'intercomparaison comprenant chacune 6 AASQA pour les polluants NO, CO et SO<sub>2</sub>,
- ü faire circuler le générateur d'ozone portable SYCOS KT O3M (ANSYCO) dans 8 AASQA.

### **4. COLLABORATION**

- Ø AASQA
- Ø MEEDDAT, 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, Jérôme Couette, Christelle Stumpf, Ana Surget