



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

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 et du Développement Durable 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.

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 résultats des comparaisons ne sont rapportés ici qu'à titre d'information.

La liste des comparaisons auxquelles a participé le LNE en 2006 est donnée ci-après :

- Ø Participation à la comparaison internationale CCQM-K52 portant sur le dioxyde de carbone (CO_2) à environ 360 $\mu\text{mol/mol}$ dans l'air organisée par le NMi (Hollande).
- Ø Participation à la comparaison internationale CCQM-K53 portant sur l'oxygène (O_2) à environ 100 $\mu\text{mol/mol}$ dans l'azote organisée par le KRISS (Corée).
- Ø Participation à la comparaison internationale CCQM-P73 portant sur le monoxyde d'azote (NO) à environ 40 et 60 $\mu\text{mol/mol}$ dans l'azote organisée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).
- Ø Participation à la comparaison internationale CCQM-P87 portant sur des mélanges gazeux type « gaz naturel » organisée par le NPL (Royaume-Uni).
- Ø Pilotage d'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 ces comparaisons internationales ne sont pas encore connus : ils devraient être diffusés au début de l'année 2007.

Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en NO/NO_x , en CO et en SO_2 :

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.

Onze campagnes ont été réalisées à ce jour **avec 33 réseaux de mesure entre juin 2002 et décembre 2006** (cf. tableau récapitulatif 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						
SUPAIRE						

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

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

Les résultats obtenus ont été reportés dans les tableaux suivants.

La 5^{ème} campagne de mesure qui a conduit à des résultats très dispersés par rapport à ceux obtenus lors des autres campagnes (Problèmes liés très certainement à l'épisode de sécheresse de l'été 2004) n'a pas été prise en compte pour les composés SO₂ et NO/NO_x.

Pour SO₂.

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
		Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	1 ^{ère} campagne	- 4 à + 7 %	- 3 à + 2 %
	2 ^{ème} campagne	- 7 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	3 ^{ème} campagne	- 5 à + 11 %	- 4 à + 3 %
	4 ^{ème} campagne	- 7 à + 5 %	- 7 à + 5 %
	5 ^{ème} campagne	- 11 à + 16 %	- 11 à + 12 %
	6 ^{ème} campagne	- 15 à + 3 %	- 6 à + 3 %
	7 ^{ème} campagne	- 2 à + 16 %	- 2 à + 6 %
	8 ^{ème} campagne	- 8 à + 20 %	- 8 à + 6 %
	9 ^{ème} campagne	- 11 à + 1 %	- 8 à + 1 %
	10 ^{ème} campagne	- 20 à + 9 %	- 2 à + 6 %
	11 ^{ème} campagne	- 9 à + 6 %	- 7 à + 6 %
Après réglage	1 ^{ère} campagne	- 4 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	2 ^{ème} campagne	- 8 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	3 ^{ème} campagne	- 8 à + 10 %	- 5 à + 3 %
	4 ^{ème} campagne	- 9 à + 6 %	- 4 à + 1 %
	5 ^{ème} campagne	- 6 à + 16 %	- 6 à + 7 %
	6 ^{ème} campagne	- 11 à + 3 %	- 7 à + 3 %
	7 ^{ème} campagne	- 3 à + 11 %	- 3 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 5 à + 12 %	- 5 à + 6 %
	9 ^{ème} campagne	- 7 à + 2 %	- 3 à + 2 %
	10 ^{ème} campagne	- 49 (*) à + 5 %	- 4 à + 5 %
	11 ^{ème} campagne	- 8 à + 4 %	- 4 à + 4 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 33 niveaux 3 entre juin 2002 et décembre 2006 pour SO₂

(*) Point de mesure non pris en compte

Les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 sont globalement de ± 20 % avant réglage et de ± 12 % après réglage pour SO₂.

On remarque que globalement le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore de façon significative les écarts relatifs.

En éliminant certaines mesures, l'expérience montre que globalement les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de ± 7 % avant et après réglage pour une concentration en SO₂ voisine de 100 nmol/mol.

Pour NO/NO_x

		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	1 ^{ère} campagne	- 7 à + 3 %	- 5 à + 4 %	-	-
	2 ^{ème} campagne	- 5 à + 1 %	- 4 à + 2 %	- 3 à + 1 %	- 3 à + 2 %
	3 ^{ème} campagne	- 6 à + 2 %	- 6 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 3 à + 2 %
	4 ^{ème} campagne	- 9 à + 6 %	- 8 à + 6 %	- 4 à + 6 %	- 5 à + 6 %
	5 ^{ème} campagne	- 21 à + 5 %	- 22 à + 6 %	- 21 à + 5 %	- 22 à + 6 %
	6 ^{ème} campagne	- 4 à + 20 %	- 6 à + 19 %	- 4 à + 6 %	- 6 à + 5 %
	7 ^{ème} campagne	- 6 à + 20 %	- 7 à + 20 %	- 3 à + 3 %	- 7 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 6 à + 5 %	- 9 à + 5 %	- 6 à + 5 %	- 6 à + 5 %
	9 ^{ème} campagne	- 4 à + 9 %	- 5 à + 9 %	- 4 à + 1 %	- 5 à + 3 %
	10 ^{ème} campagne	- 41 (*) à + 5 %	- 44 (*) à + 9 %	- 3 à + 5 %	- 2 à + 5 %
	11 ^{ème} campagne	- 6 à + 12 %	- 6 à + 4 %	- 6 à + 5 %	- 6 à + 4 %
Après réglage	1 ^{ère} campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 3 %	-	-
	2 ^{ème} campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %
	3 ^{ème} campagne	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %
	4 ^{ème} campagne	- 6 à + 3 %	- 6 à + 2 %	- 6 à + 3 %	- 6 à + 2 %
	5 ^{ème} campagne	- 2 à + 7 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %
	6 ^{ème} campagne	- 3 à + 3 %	- 3 à + 2 %	- 3 à + 3 %	- 3 à + 2 %
	7 ^{ème} campagne	- 3 à + 20 %	- 3 à + 21 %	- 3 à + 6 %	- 3 à + 6 %
	8 ^{ème} campagne	- 4 à + 3 %	- 4 à + 7 %	- 4 à + 3 %	- 4 à + 4 %
	9 ^{ème} campagne	- 4 à + 12 %	- 4 à + 12 %	- 4 à + 3 %	- 4 à + 3 %
	10 ^{ème} campagne	- 39 (*) à + 3 %	- 43 (*) à + 3 %	- 1 à + 3 %	- 1 à + 3 %
	11 ^{ème} campagne	- 5 à + 3 %	- 5 à + 3 %	- 5 à + 3 %	- 5 à + 3 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 33 niveaux 3 entre juin 2002 et décembre 2006 pour NO/NO_x

(*) Point de mesure non pris en compte

Les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 sont globalement compris entre - 9 et + 20 % avant réglage et entre - 6 et + 21 % après réglage pour NO/NO_x.

On remarque 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 de NO/NO_x au cours du temps.

En éliminant certaines mesures, l'expérience montre que globalement les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de ± 6 % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO_x voisines de 200 nmol/mol.

Pour CO,

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
		Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	1 ^{ère} campagne	-	-
	2 ^{ème} campagne	-	-
	3 ^{ème} campagne	-	-
	4 ^{ème} campagne	- 6 à + 9 %	- 6 à + 2 %
	5 ^{ème} campagne	- 5 à + 6 %	- 5 à + 6 %
	6 ^{ème} campagne	- 3 à + 1 %	- 3 à + 1 %
	7 ^{ème} campagne	- 7 à + 18 %	- 3 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 12 à + 4 %	- 1 à + 4 %
	9 ^{ème} campagne	- 3 à + 7 %	- 3 à + 3 %
	10 ^{ème} campagne	- 12 à + 66 % (*)	- 3 à + 3 %
	11 ^{ème} campagne	- 5 à + 7 %	- 5 à + 3 %
Après réglage	1 ^{ère} campagne	-	-
	2 ^{ème} campagne	-	-
	3 ^{ème} campagne	-	-
	4 ^{ème} campagne	- 3 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	5 ^{ème} campagne	- 3 à + 7 %	- 3 à + 4 %
	6 ^{ème} campagne	- 4 à + 1 %	- 4 à + 1 %
	7 ^{ème} campagne	- 3 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 4 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	9 ^{ème} campagne	- 3 à + 1 %	- 3 à + 1 %
	10 ^{ème} campagne	- 3 à + 1 %	- 3 à + 1 %
	11 ^{ème} campagne	- 5 à + 1 %	- 5 à + 1 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 33 niveaux 3 entre juin 2002 et décembre 2006 pour CO

(*) Point de mesure non pris en compte

Les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 sont globalement compris entre - 12 et + 18 % avant réglage et entre - 4 et + 7 % après réglage.

On remarque 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 de CO au cours du temps.

En éliminant certaines mesures, l'expérience montre que globalement les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de ± 6 % avant réglage et dans un intervalle de ± 4 % après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9 $\mu\text{mol/mol}$.

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

Comme pour les composés SO₂, NO/NO_x et CO, l'objectif à terme est de faire circuler un générateur d'ozone portable dans les niveaux 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage et s'assurer du bon fonctionnement de cette chaîne nationale d'étalonnage.

Toutefois, dans un premier temps, il a été décidé de faire circuler un générateur d'ozone portable SYCOS KT O3M (ANSYCO) entre les niveaux 2 afin d'étudier la faisabilité de la procédure, avant de le faire circuler entre les niveaux 3.

Les résultats montrent que :

- ∅ Le générateur délivre des concentrations en ozone reproductibles dans le temps (sur 8 mois) ;
- ∅ Globalement, les concentrations en ozone mesurées par les niveaux 2 sont inférieures à celles mesurées par le LNE.
Toutefois, après discussion, il apparaît que le LNE et les niveaux 2 mesurent les concentrations délivrées par le générateur d'ozone portable à des temps différents après la mise en chauffe de l'appareil : en effet, le LNE mesure la concentration en ozone après plusieurs heures de fonctionnement du générateur d'ozone portable et après passivation du système à 400 nmol/mol d'ozone afin d'obtenir une valeur stable dans le temps, alors que les niveaux 2 mesurent la concentration générée environ ½ heure à 1 heure après la mise en chauffe de l'appareil selon leurs procédures techniques internes afin d'être proches des conditions d'utilisation des niveaux 3 ;
- ∅ A 100 nmol/mol, les résultats obtenus par le LNE et par 3 niveaux 2 (AIRPARIF, ORAMIP et Air Pays de la Loire) ne sont pas significativement différents, au vu des incertitudes.
Par contre, les résultats obtenus par le LNE et ceux obtenus par l'ASPA, le GIERSA, l'EMD et AIRFOBEP sont significativement différents, au vu des incertitudes.
- ∅ A 200 nmol/mol, les résultats obtenus par le LNE et par 4 niveaux 2 (AIRPARIF, ORAMIP, Air Pays de la Loire et l'EMD) ne sont pas significativement différents, au vu des incertitudes.
Par contre, les résultats obtenus par le LNE et ceux obtenus par l'ASPA, le GIERSA et AIRFOBEP sont significativement différents, au vu des incertitudes.

A la suite de ces résultats, la concentration délivrée par le générateur d'ozone portable après sa mise en chauffe a été mesurée avec le photomètre NIST sur un laps de temps relativement long.

Les essais montrent que la concentration augmente en fonction du temps et ne devient stable qu'au bout de 3 heures après sa mise en chauffe : les résultats augmentent d'environ 91 nmol/mol à 98 nmol/mol, ce qui représente une augmentation de l'ordre de 7 %.

Compte tenu de ces résultats, il est mis en évidence le fait que l'intercomparaison n'a pas été réalisée dans les mêmes conditions par le LNE et les niveaux 2, ce qui conduit au mesurage d'un mesurande différent pouvant expliquer les écarts constatés.

De ce fait, les résultats obtenus ne sont pas exploitables et l'intercomparaison n'est donc pas valable.

Par conséquent, il a été conclu, lors de la réunion Niveau 1 / Niveaux 2 du 6 décembre 2007, de prévoir de refaire une comparaison entre le LNE et les niveaux 2.
Le LNE et les niveaux 2 réfléchiront à un nouveau protocole.

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. Planification des essais _____	2
2.4. Résultats de la première campagne _____	2
2.5. Résultats de la deuxième campagne _____	12
2.6. Résultats de la troisième campagne _____	24
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃.....	34
3.1. But _____	34
3.2. Matériel utilisé _____	34
3.3. Mode opératoire _____	34
3.4. Planification des essais _____	35
3.4. Résultats obtenus _____	35
3.5. Exploitation des résultats obtenus _____	36
3.6. Conclusion _____	38
4. COMPARAISONS INTERNATIONALES.....	40
4.1. But _____	40
4.2. Comparaisons organisées en 2006 _____	40
5. ANNEXES.....	41
5.1. Annexe 1 : Programme de travail 2006 _____	42
5.2. Annexe 2 : Protocole "Ozone" _____	44

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 2006 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

∅ Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage aller).

∅ Au niveau 3 :

- Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison par le niveau 3 avant réglage de l'analyseur de station
 - Injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C1)
 - Retour à zéro
 - Nouvelle injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C'1)
- Réglage de l'analyseur de station avec un étalon de transfert 2-3 par le niveau 3
- Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison par le niveau 3 après réglage de l'analyseur de station
 - Injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station => Lecture de la concentration (C2)
 - Retour à zéro

- Nouvelle injection du mélange gazeux de la bouteille d'intercomparaison dans l'analyseur de station \Rightarrow Lecture de la concentration (C'2)

\emptyset Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage retour)

2.3. PLANIFICATION DES ESSAIS

3 campagnes ont été réalisées cette année :

- \emptyset Avec les réseaux de mesure ATMO PC, ARPAM, LIG'AIR, ASQUADRA, AIRBREIZH et ATMO AUVERGNE de janvier à mars 2006,
- \emptyset Avec les réseaux de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord, ATMOSF'AIR Bourgogne sud, AIR NORMAND, ATMO CA, AIRMARAIX et GWADAIR de mars à juillet 2006,
- \emptyset Avec les réseaux de mesure AIRAQ, ESPOL, LIMAIR, ORAMIP, ASPA et AIR COM de septembre à novembre 2006.

2.4. RESULTATS DE LA PREMIERE CAMPAGNE

2.4.1. Comparaison SO₂

2.4.1.1. 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	20/01/06	99,8	1,8	ATMO PC	02/03/06	97,0	97,5	21/03/06	100,2	1,4
					09/03/06	99,5	99,0			
583422	26/01/06	101,8	1,5	ARPAM	24/02/06	101,0	102,0	23/03/06	101,9	1,8
					28/02/06	101,0	103,0			
583419	25/01/06	99,8	1,8	LIG'AIR	15/02/06	95,0	96,5	17/03/06	98,8	1,5
					22/02/06	92,0	97,5			
583412	19/01/06	99,5	1,8	ASQUADRA	10/02/06	99,5	100,0	28/03/06	99,4	1,4
					17/03/06	97,5	99,0			
583403	17/01/06	99,3	1,4	AIRBREIZH	07/02/06	92,1	93,0	03/03/06	99,1	1,3
					13/02/06	95,0	94,6			
583413	31/01/06	99,2	1,4	ATMO AUVERGNE	20/02/06	88,0	99,0	21/03/06	98,6	1,5
					03/03/06	90,0	100,5			

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de janvier à mars 2006

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

2.4.1.2. 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 :

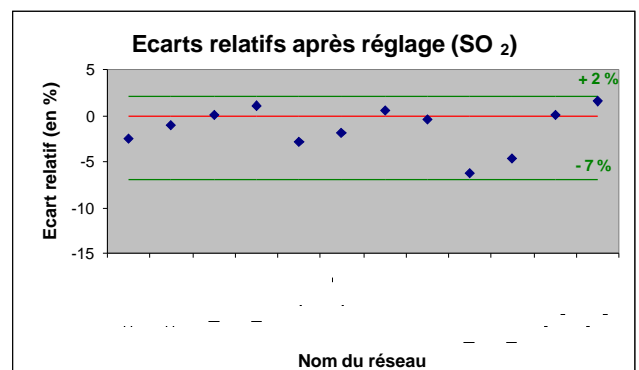
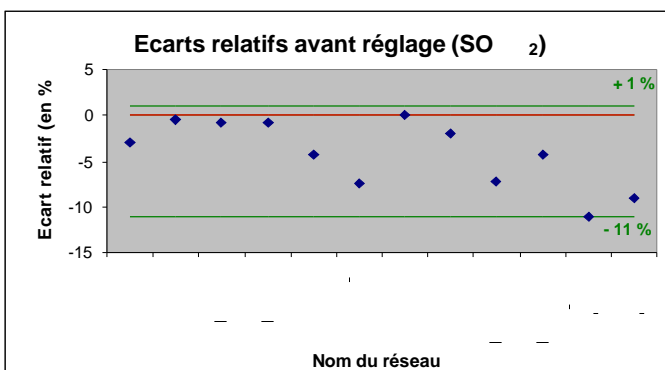
$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - C_{\text{LNE}}}{C_{\text{LNE}}} \times 100$$

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ATMO PC	100,0	97,0	97,5	-3,0	-2,5
		99,5	99,0	-0,5	-1,0
ARPAM	101,85	101,0	102,0	-0,8	0,1
		101,0	103,0	-0,8	1,1
LIG'AIR	99,3	95,0	96,5	-4,3	-2,8
		92,0	97,5	-7,4	-1,8
ASQUADRA	99,45	99,5	100,0	0,1	0,6
		97,5	99,0	-2,0	-0,5
AIRBREIZH	99,2	92,1	93,0	-7,2	-6,2
		95,0	94,6	-4,2	-4,6
ATMO AUVERGNE	98,9	88,0	99,0	-11,0	0,1
		90,0	100,5	-9,0	1,6

Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de janvier à mars 2006
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

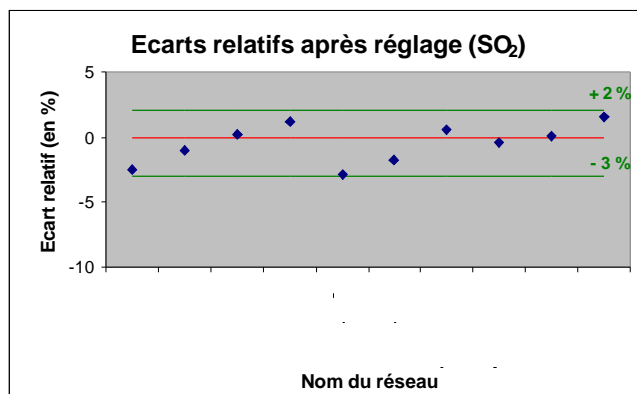
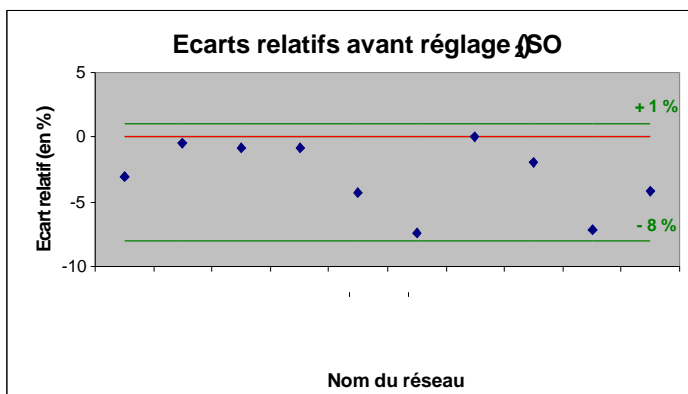


Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2006

On observe des écarts relatifs plus élevés pour le réseau de mesure ATMO AUVERGNE avant réglage de l'analyseur et pour le réseau de mesure AIR BREIZH après réglage de l'analyseur.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte les résultats du réseau de mesure ATMO AUVERGNE, avant réglage et ceux du réseau de mesure AIR BREIZH après réglage de l'analyseur, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

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



Figures 3 et 4 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de janvier à mars 2006, sans tenir compte des résultats du réseau de mesure ATMO AUVERGNE avant réglage et de ceux du réseau de mesure AIR BREIZH après réglage de l'analyseur

2.4.1.3. 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	- 11 % à + 1 %	- 8 % à + 1 %
Après réglage	- 7 % à + 2 %	- 3 % à + 2 %

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 janvier à mars 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau de mesure du réseau de mesure ATMO AUVERGNE avant réglage et ceux du réseau de mesure AIR BREIZH après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement compris entre - 8 et + 1 % avant réglage et sont globalement de ± 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

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

2.4.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMO PC, ARPAM, LIG'AIR, ASQUADRA et AIRBREIZH et celles déterminées par le LNE sont globalement compris entre - 8 et + 1 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ATMO AUVERGNE et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (-11 %) : le réseau ATMO AUVERGNE n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMO PC, ARPAM, LIG'AIR, ASQUADRA et ATMO AUVERGNE et celles déterminées par le LNE sont globalement de ± 3 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure AIRBREIZH et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (-7 %) : le réseau AIRBREIZH n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.

2.4.2. Comparaison NO/NO_x

2.4.2.1. 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	26/01/06	146,8/147,2	1,5/1,8	ATMO PC	01/03/06	143,0/144,0	143,5/144,5	17/03/06	146,9/147,0	1,7/1,7
					02/03/06	146,35/145,45	146,0/144,8			
580837	25/01/06	182,4/182,5	1,8/1,8	ARPAM	10/03/06	176,0/174,0	182,0/183,0	23/03/06	182,5/182,5	1,7/1,8
					10/03/06	178,0/176,0	181,0/183,0			
597679	27/01/06	198,0/198,0	1,9/2,0	LIG'AIR	14/02/06	200,0/202,5	201,0/202,0	16/03/06	198,0/198,1	2,0/2,0
					22/02/06	197,0/195,5	203,0/203,5			
597750	19/01/06	192,5/192,5	1,9/1,9	ASQUADRA	20/02/06	189,5/188,0	191,5/190,5	27/03/06	192,4/192,4	2,2/2,5
					27/02/06	208,0/209,5	215,0/215,0			
597763	30/01/06	190,2/190,3	1,9/1,9	AIRBREIZH	16/02/06	189,0/193,5	191,5/192,5	03/03/06	190,6/190,6	2,0/2,0
					16/02/06	188,5/195,5	188,5/190,5			
597762	20/01/06	220,0/220,0	2,3/2,3	ATMO AUVERGNE	20/02/06	213,5/215,0	214,5/214,5	20/03/06	219,7/219,7	2,3/3,1
					03/03/06	213,0/211,0	212,5/213,0			

Tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de janvier à mars 2006.

(*) 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.

2.4.2.2. 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 2.4.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ATMO PC	146,85	143,0	143,5	-2,6	-2,3
		146,35	146,0	-0,3	-0,6
ARPAM	182,45	176,0	182,0	-3,5	-0,2
		178,0	181,0	-2,4	-0,8
LIG'AIR	198,00	200,0	201,0	1,0	1,5
		197,0	203,0	-0,5	2,5
ASQUADRA	192,45	189,5	191,5	-1,5	-0,5
		208,0	215,0	8,1	11,7
AIRBREIZH	190,40	189,0	191,5	-0,7	0,6
		188,5	188,5	-1,0	-1,0
ATMO AUVERGNE	219,85	213,5	214,5	-2,9	-2,4
		213,0	212,5	-3,1	-3,3

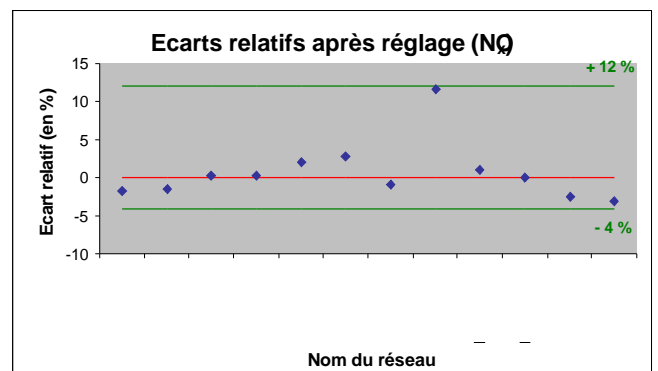
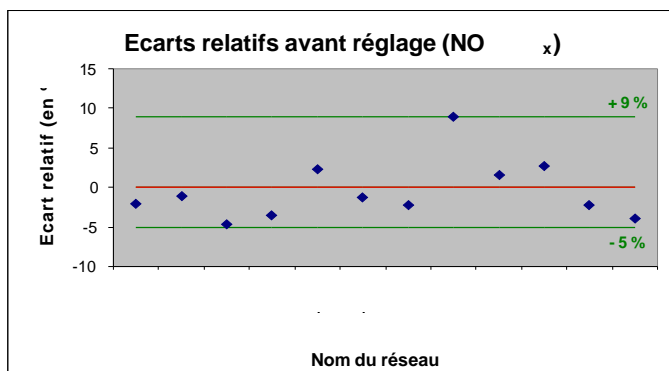
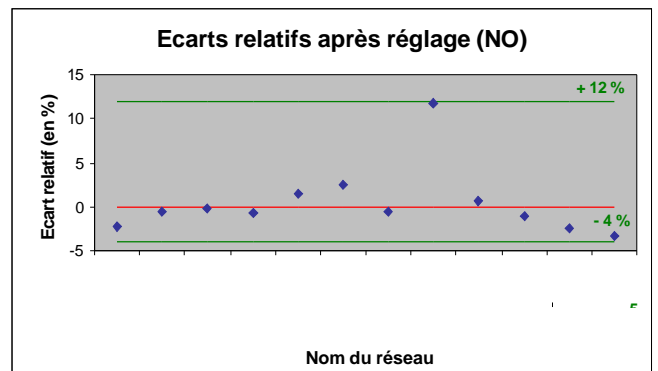
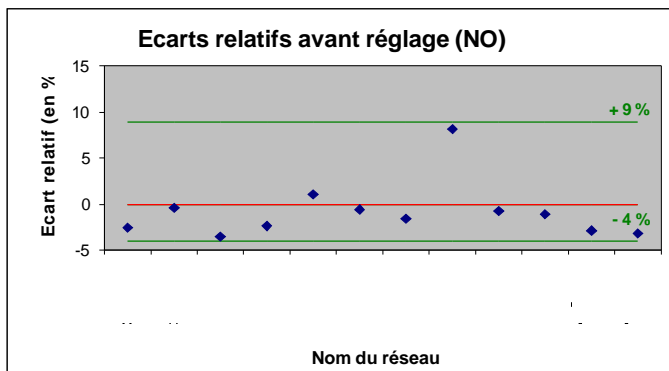
Tableau 5 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de janvier à mars 2006.

(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
		ATMO PC	147,10	144,0 145,45	144,5 144,8
ARPAM	182,50	174,0 176,0	183,0 183,0	-4,7 -3,6	0,3 0,3
LIG'AIR	198,05	202,5 195,5	202,0 203,5	2,2 -1,3	2,0 2,8
ASQUADRA	192,45	188,0 209,5	190,5 215,0	-2,3 8,9	-1,0 11,7
AIRBREIZH	190,45	193,5 195,5	192,5 190,5	1,6 2,7	1,1 0,0
ATMO AUVERGNE	219,85	215,0 211,0	214,5 213,0	-2,2 -4,0	-2,4 -3,1

Tableau 6 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de janvier à mars 2006.
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

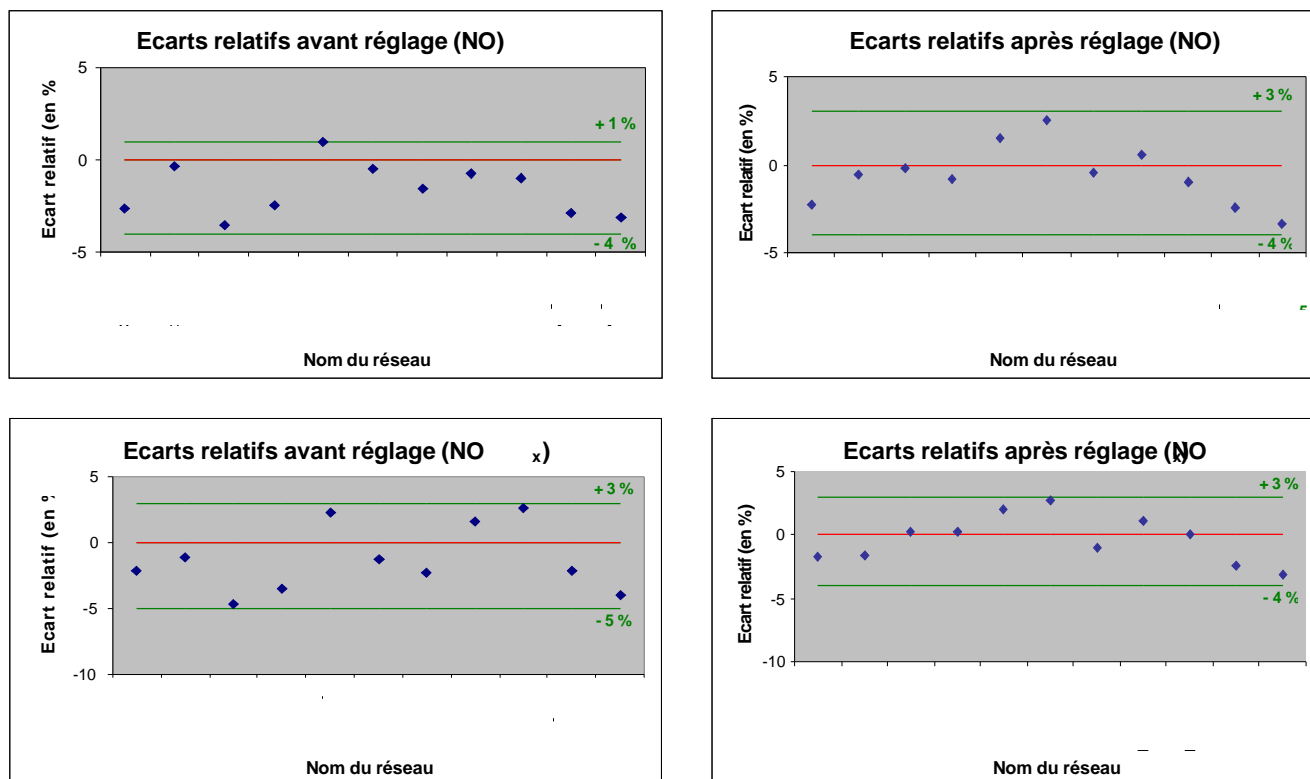


Figures 5, 6, 7 et 8 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de janvier à mars 2006.

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que l'écart relatif calculé pour la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure ASQUADRA avant et après réglage de l'analyseur soit relativement élevé.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure ASQUADRA avant et après réglage de l'analyseur, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

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



Figures 9, 10, 11 et 12 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de janvier à mars 2006, sans tenir compte de la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure ASQUADRA avant et après réglage de l'analyseur

2.4.2.3. 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	- 4 % à + 9 %	- 5 % à + 9 %	- 4 % à + 1 %	- 5 % à + 3 %
Après réglage	- 4 % à + 12 %	- 4 % à + 12 %	- 4 % à + 3 %	- 4 % 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 janvier à mars 2006

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

La prise en compte de la deuxième mesure du réseau ASQUADRA avant et après réglage de l'analyseur élargit globalement de 8 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage de l'analyseur pour NO et pour NO_x.

2.4.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ATMO PC, ARPAM, LIG'AIR, ASQUADRA (1^{ère} mesure), AIRBREIZH et ATMO AUVERGNE 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 intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau de mesure ASQUADRA (2^{ème} mesure) et celles déterminées par le LNE sont plus élevés pour NO et pour NO_x (+ 9 %) : le réseau ASQUADRA n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ATMO PC, ARPAM, LIG'AIR, ASQUADRA (1^{ère} mesure), AIRBREIZH et ATMO AUVERGNE 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 intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau de mesure ASQUADRA (2^{ème} mesure) et celles déterminées par le LNE sont plus élevés pour NO et pour NO_x (+ 12 %) : le réseau ASQUADRA n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.

2.4.3. Comparaison CO

2.4.3.1. 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	20/01/06	8,363	0,061	ATMO PC	01/03/06	8,43	8,42	16/03/06	8,377	0,061
					09/03/06	8,23	8,21			
7880	27/01/06	8,380	0,065	LIG'AIR	14/02/06	8,345	8,425	10/03/06	8,413	0,062
					15/02/06	8,445	8,365			
2615	25/01/06	8,357	0,061	ASQUADRA	16/02/06	8,555	8,325	27/03/06	8,373	0,061
					20/02/06	8,41	8,32			
975767	26/01/06	8,387	0,062	AIRBREIZH	16/02/06	8,40	8,47	06/03/06	8,397	0,062
					16/02/06	8,25	8,35			
1248	30/01/06	8,430	0,062	ATMO AUVERGNE	20/02/06	9,00	8,35	20/03/06	8,440	0,062
					03/03/06	8,25	8,25			

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de janvier à mars 2006.

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

2.4.3.2. 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 2.4.1.2.

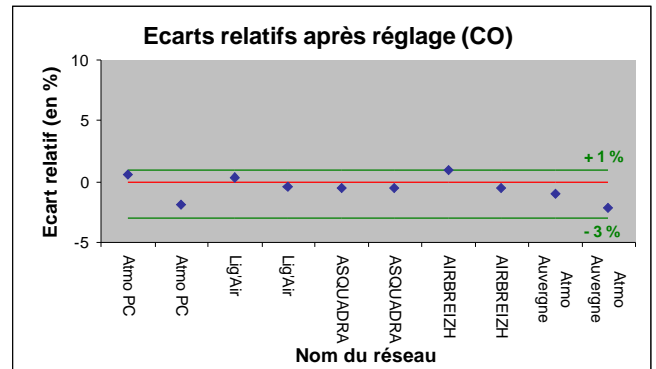
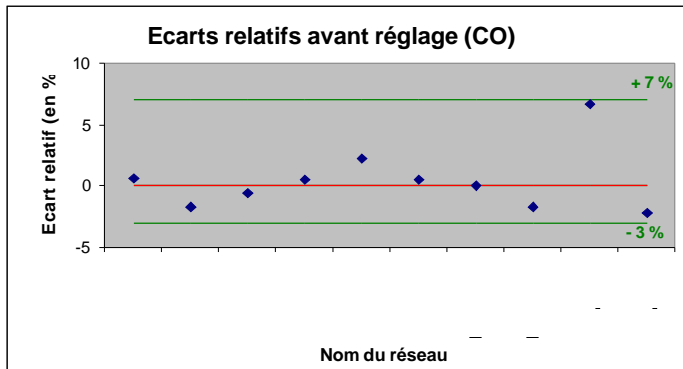
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ATMO PC	8,37	8,43	8,42	0,7	0,6
		8,23	8,21	-1,7	-1,9
LIG'AIR	8,3965	8,345	8,425	-0,6	0,3
		8,445	8,365	0,6	-0,4
ASQUADRA	8,365	8,555	8,325	2,3	-0,5
		8,41	8,32	0,5	-0,5
AIRBREIZH	8,392	8,40	8,47	0,1	0,9
		8,25	8,35	-1,7	-0,5
ATMO AUVERGNE	8,435	9,00	8,35	6,7	-1,0
		8,25	8,25	-2,2	-2,2

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de janvier à mars 2006

(*) Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{mol/mol}$

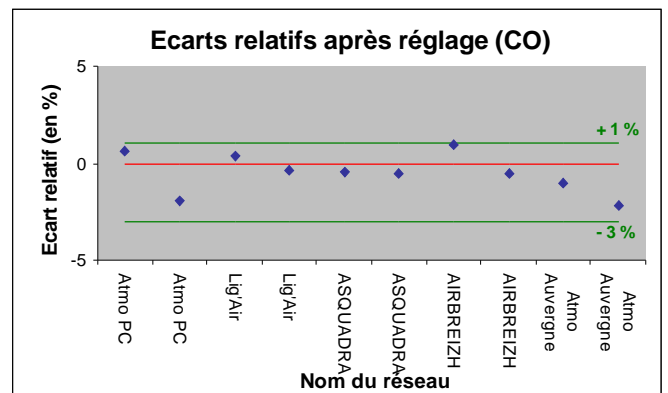
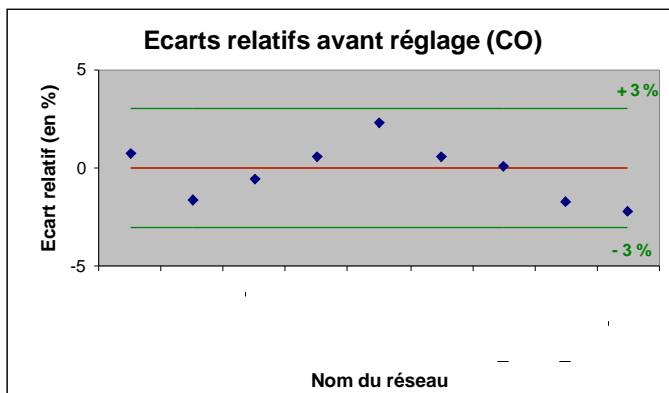
Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 13 et 14 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de janvier à mars 2006

On observe un écart relatif plus élevé pour la première mesure du réseau ATMO AUVERGNE avant réglage de l'analyseur. Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte ce résultat, pour déterminer son influence sur la dispersion.

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



Figures 15 et 16 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de janvier à mars 2006, sans tenir compte de la première mesure du réseau ATMO AUVERGNE avant réglage de l'analyseur

2.4.3.3. 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	Résultats sans tenir compte d'une mesure
Avant réglage	- 3 % à + 7 %	- 3 % à + 3 %
Après réglage	- 3 % à + 1 %	- 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 5 niveaux 3 de janvier à mars 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la première mesure du réseau ATMO AUVERGNE avant réglage de l'analyseur, 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.

La prise en compte de la première mesure du réseau ATMO AUVERGNE avant réglage de l'analyseur élargit de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage.

2.4.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ATMO PC, LIG'AIR, ASQUADRA, AIRBREIZH et ATMO AUVERGNE (2^{ème} 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.
Par contre, l'écart entre la concentration en CO déterminée par le réseau de mesure ATMO AUVERGNE (1^{ère} mesure) et celle déterminée par le LNE est plus élevé (+ 7 %) : le réseau ATMO AUVERGNE n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ATMO PC, LIG'AIR, ASQUADRA, AIRBREIZH et ATMO AUVERGNE et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 3 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

2.5. RESULTATS DE LA DEUXIEME CAMPAGNE

2.5.1. Comparaison SO₂

2.5.1.1. 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	21/03/06	100,2	1,4	ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord	19/04/06	100,0	96,0	17/05/06	99,2	1,3
					19/04/06	108,5	97,0			
583422	23/03/06	101,9	1,8	ATMOSF'AIR Bourgogne sud	05/04/06	102,0 ± 5,0	102,0 ± 5,0	07/04/06	101,4	1,6
					05/04/06	103,0 ± 5,0	103,0 ± 5,0			
583419	17/03/06	98,8	1,5	AIR NORMAND	06/04/06	98,200 ± 0,141	100,250 ± 0,070	13/04/06	98,5	1,3
					07/04/06	104,400 ± 0,495	103,500 ± 0,141			
583412	28/03/06	99,4	1,4	ATMO CA	21/04/06	98,0	102,5	23/05/06	100,0	1,3
					25/04/06	102,8	102,5			
583403	03/03/06	99,1	1,3	AIRMARAIX	11/04/06	101,0	101,5	17/05/06	98,4	1,3
					14/04/06	102,0	101,0			
583413	21/03/06	98,6	1,5	GWADAIR	23/05/06	79,0	51,0	20/07/06	98,3	1,4
					08/06/06	84,0	73,5			

Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juillet 2006
(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol.

2.5.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

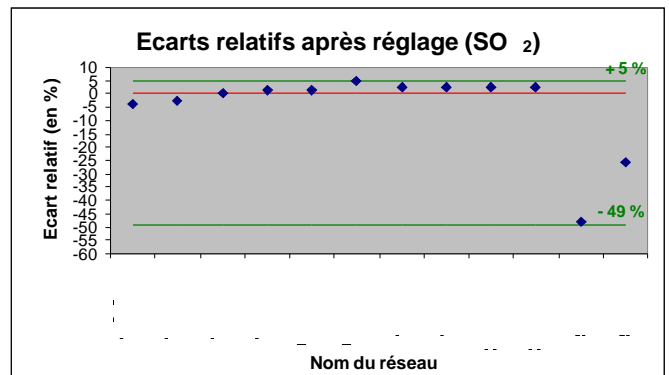
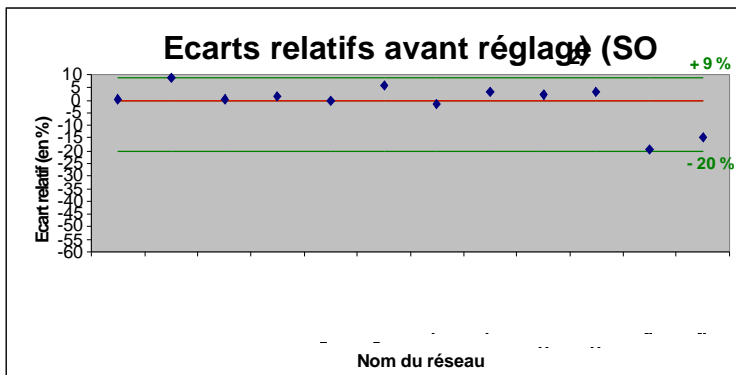
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.4.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord	99,70	100,0	96,0	0,3	-3,7
		108,5	97,0	8,8	-2,7
ATMOSF'AIR Bourgogne sud	101,65	102,0	102,0	0,3	0,3
		103,0	103,0	1,3	1,3
AIR NORMAND	98,65	98,2	100,25	-0,5	1,6
		104,4	103,5	5,8	4,9
ATMO CA	99,70	98,0	102,5	-1,7	2,8
		102,8	102,5	3,1	2,8
AIRMARAIX	98,75	101,0	101,5	2,3	2,8
		102,0	101,0	3,3	2,3
GWADAIR	98,45	79,0	51,0	-19,8	-48,2
		84,0	73,5	-14,7	-25,3

Tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juillet 2006
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

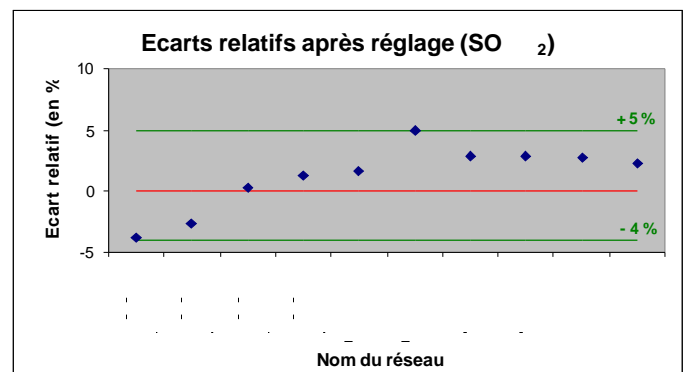
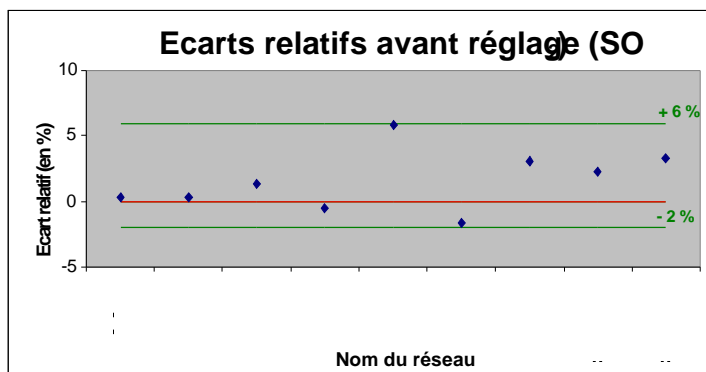


Figures 17 et 18 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juillet 2006

On observe des écarts relatifs plus élevés pour les deux mesures du réseau GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur et pour la deuxième mesure du réseau ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord avant réglage de l'analyseur.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte les deux mesures du réseau GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur et la deuxième mesure du réseau ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord avant réglage de l'analyseur, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

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



Figures 19 et 20 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juillet 2006, sans tenir compte des deux mesures du réseau GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur et de la deuxième mesure du réseau ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord 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 13 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]		
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 20 % à + 9 %	- 2 % à + 6 %
Après réglage	- 49 % à + 5 %	- 4 % à + 5 %

Tableau 13 : 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 mars à juillet 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les deux mesures du réseau GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur et la deuxième mesure du réseau ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement compris entre - 2 et + 6 % avant réglage et de ± 5 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des deux mesures du réseau GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur et de la deuxième mesure du réseau ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord avant réglage de l'analyseur élargit de 20 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 45 % après réglage.

2.5.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord (1 des 2 valeurs), ATMOSF'AIR Bourgogne sud, AIR NORMAND, ATMO CA et AIRMARAIX et celles déterminées par le LNE sont globalement compris entre - 2 et + 6 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure GWADAIR et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (- 15 et - 20 %), ainsi que celui du réseau de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord pour une des 2 mesures (+ 9 %).
Le réseau de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord a expliqué que ce résultat était dû à une instabilité de la température dans la station de mesure : en effet, des problèmes de climatisation ont été constatés dans cette station à cette période.
Par contre, le réseau GWADAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord, ATMOSF'AIR Bourgogne sud, AIR NORMAND, ATMO CA et AIRMARAIX et celles déterminées par le LNE sont globalement de ± 5 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure GWADAIR et celles déterminées par le LNE restent très élevés (-25 et -50 %) : le réseau GWADAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.

2.5.2. Comparaison NO/NO_x

2.5.2.1. 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	17/03/06	146,9/147,0	1,7/1,7	ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord	19/04/06	143,5/146,5	150,0/150,5	19/05/06	147,6/147,6	1,8/1,8
					18/04/06	148,5/148,0	149,0/151,0			
580837	23/03/06	182,5/182,5	1,7/1,8	ATMOSF'AIR Bourgogne sud	05/04/06	183,25 ± 5,0/ 183,5 ± 5,0	183,25 ± 5,0/ 183,25 ± 5,0	07/04/06	182,5/182,9	2,0/2,0
					05/04/06	180,5 ± 5,0/ 180,5 ± 5,0	183,0 ± 5,0/ 183,5 ± 5,0			
597679	16/03/06	198,0/198,1	2,0/2,0	AIR NORMAND	07/04/06	197,3 ± 0,212/ 197,3 ± 0,283	199,5 ± 0,707/ 199,5 ± 0,707	13/04/06	197,9/198,4	1,9/1,9
					06/04/06	207,5 ± 2,121/ 207,5 ± 0,707	202,5 ± 0,707/ 202,5 ± 0,707			
597750	27/03/06	192,4/192,4	2,2/2,5	ATMO CA	21/04/06	197,0/209,0	192,25/193,25	24/05/06	191,4/191,4	1,8/1,8
					20/04/06	193,25/193,75	193,25/193,75			
597763	03/03/06	190,6/190,6	2,0/2,0	AIRMARAIX	11/04/06	188,5/189,5	189,0/192,5	18/05/06	190,2/190,2	1,8/1,8
					14/04/06	188,0/187,0	190,0/190,0			
597762	20/03/06	219,7/219,7	2,3/3,1	GWADAIR	08/06/06	225,5/225,5	223,7/225,2	21/07/06	218,7/218,7	2,3/2,3
					23/05/06	130,2/123,6	133,7/125,0			

Tableau 14 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juillet 2006.

(*) 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 2.4.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord	147,25	143,5	150,0	-2,5	1,9
		148,5	149,0	0,8	1,2
ATMOSF'AIR Bourgogne sud	182,50	183,25	183,25	0,4	0,4
		180,5	183,0	-1,1	0,3
AIR NORMAND	197,95	197,3	199,5	-0,3	0,8
		207,5	202,5	4,8	2,3
ATMO CA	191,90	197,0	192,25	2,7	0,2
		193,25	193,25	0,7	0,7
AIRMARAIX	190,40	188,5	189,0	-1,0	-0,7
		188,0	190,0	-1,3	-0,2
GWADAIR	219,20	225,5	223,7	2,9	2,1
		130,2	133,7	-40,6	-39,0

Tableau 15 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juillet 2006

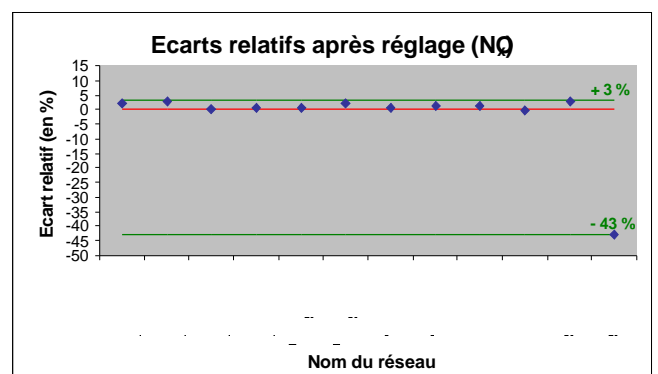
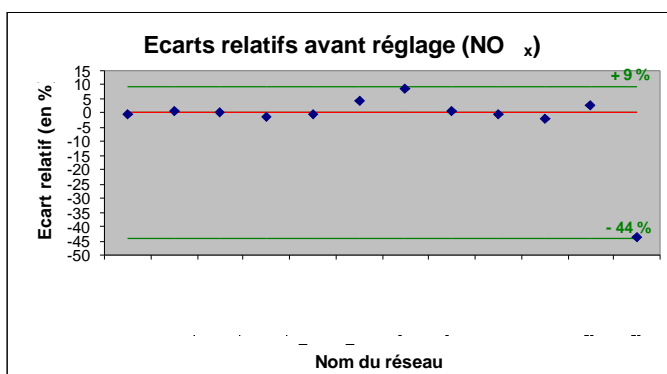
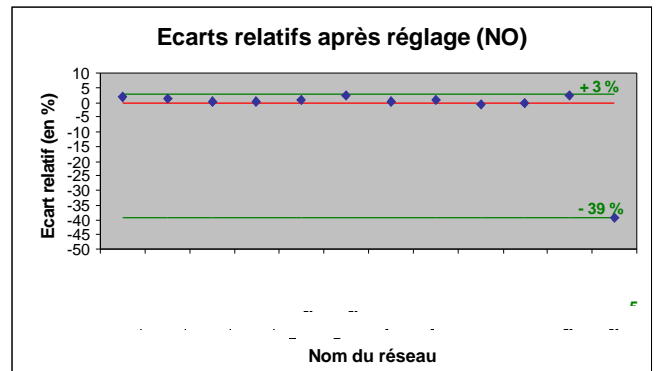
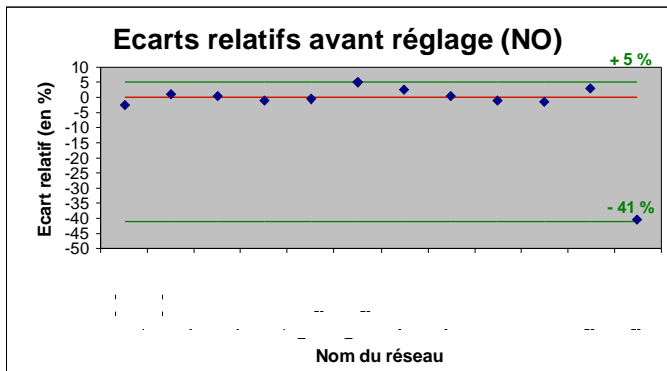
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord	147,3	146,5	150,5	-0,5	2,2
		148,0	151,0	0,5	2,5
ATMOSF'AIR Bourgogne sud	182,7	183,5	183,25	0,4	0,3
		180,5	183,5	-1,2	0,4
AIR NORMAND	198,25	197,3	199,5	-0,5	0,6
		207,5	202,5	4,7	2,1
ATMO CA	191,9	209,0	193,25	8,9	0,7
		193,75	193,75	1,0	1,0
AIRMARAIX	190,4	189,5	192,5	-0,5	1,1
		187,0	190,0	-1,8	-0,2
GWADAIR	219,2	225,5	225,2	2,9	2,7
		123,6	125,0	-43,6	-43,0

Tableau 16 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juillet 2006

(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



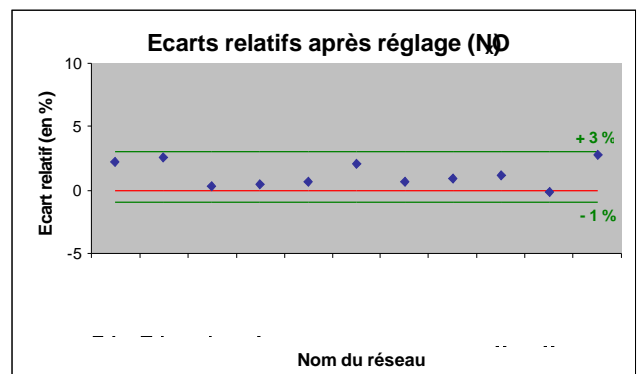
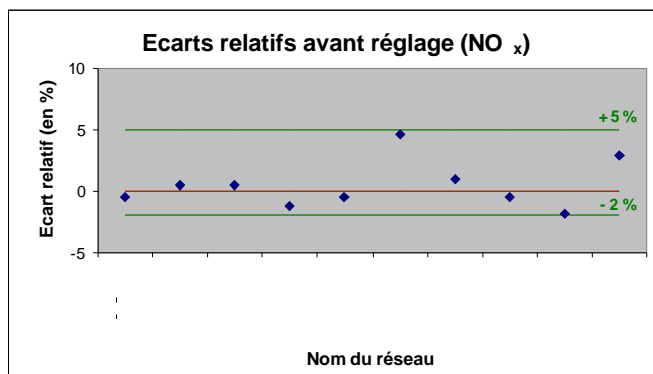
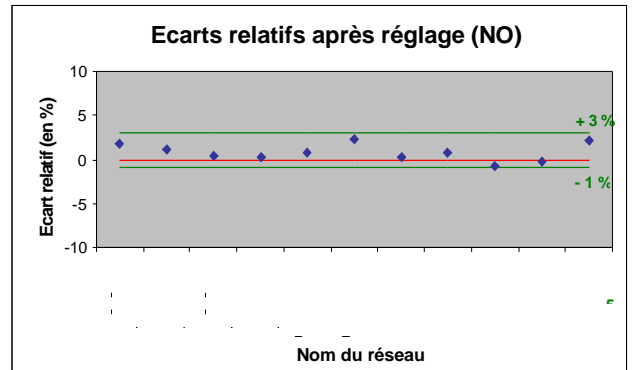
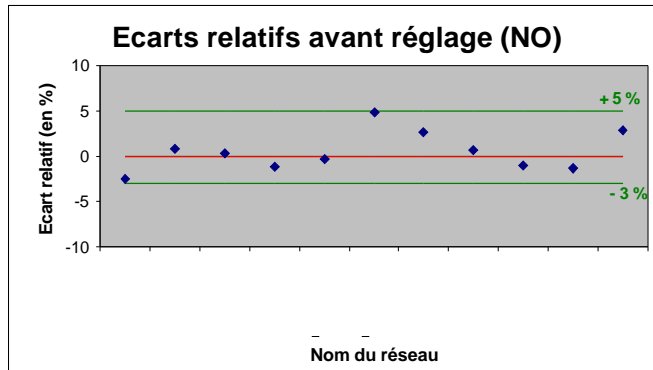
Figures 21, 22, 23 et 24 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juillet 2006

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que l'écart relatif calculé pour la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur soit relativement élevé pour le NO et le NO_x.

De plus, l'écart relatif calculé pour la première mesure déterminée par le réseau de mesure ATMO CA avant réglage de l'analyseur est également relativement élevé pour le NO_x uniquement.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur pour le NO et le NO_x et la première mesure déterminée par le réseau de mesure ATMO CA avant réglage de l'analyseur pour le NO_x, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

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



Figures 25, 26, 27 et 28 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juillet 2006, sans tenir compte de la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur pour le NO et le NO_x et de la première mesure déterminée par le réseau de mesure ATMO CA avant réglage de l'analyseur pour le NO_x

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 17 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	- 41 % à + 5 %	- 44 % à + 9 %	- 3 % à + 5 %	- 2 % à + 5 %
Après réglage	- 39 % à + 3 %	- 43 % à + 3 %	- 1 % à + 3 %	- 1 % à + 3 %

Tableau 17 : 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 mars à juillet 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur pour le NO et le NO_x et la première mesure déterminée par le réseau de mesure ATMO CA avant réglage de l'analyseur pour le NO_x, 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 pour NO et NO_x.

La prise en compte de la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure GWADAIR avant et après réglage de l'analyseur pour le NO et le NO_x et de la première mesure déterminée par le réseau de mesure ATMO CA avant réglage de l'analyseur pour le NO_x élargit globalement de 40 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage de l'analyseur pour NO et pour NO_x.

2.5.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord, ATMOSF'AIR Bourgogne sud, AIR NORMAND, ATMO CA (2^{ème} mesure), AIRMARAIX et GWADAIR (1^{ère} mesure) 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.
Par contre, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau de mesure GWADAIR (2^{ème} mesure) et celles déterminées par le LNE sont plus élevés pour NO et pour NO_x (de l'ordre de - 40 %) : le réseau GWADAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
De plus, l'écart entre la concentration en NO_x déterminée par le réseau de mesure ATMO CA pour la 1^{ère} mesure et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour NO_x (+ 9 %). Cet écart a été totalement expliqué par le réseau ATMO CA. En effet, le jour de l'intercomparaison, le réseau de mesure ATMO CA a constaté une alarme invalidante au niveau du poste central qui indiquait un déséquilibre important entre les voies NO et NO_x sur l'analyseur de NO/NO_x. En arrivant sur place, comme la panne ne méritait pas une stabilisation longue après réparation, les tests d'intercomparaison avant réglage ont tout de même été effectués sur l'analyseur de NO/NO_x, tout en sachant qu'ils ne pourraient pas être corrects, vu le déséquilibre important entre les voies NO et NO_x qui persistait puisque les voies NO et NO_x sur l'analyseur n'avaient pas été réglées.
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord, ATMOSF'AIR Bourgogne sud, AIR NORMAND, ATMO CA, AIRMARAIX et GWADAIR (1^{ère} mesure) et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 3 \%$ pour NO et pour NO_x, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau de mesure GWADAIR (2^{ème} mesure) et celles déterminées par le LNE sont plus élevées pour NO et pour NO_x (de l'ordre de - 40 %) : le réseau GWADAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
Les résultats montrent qu'après réparation et réglage de l'analyseur NO/NO_x, les résultats obtenus par le réseau de mesure ATMO CA sont corrects.

2.5.3. Comparaison CO

2.5.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 18 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	16/03/06	8,377	0,061	ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord	18/04/06	13,88	8,35	17/05/06	8,373	0,065
					18/04/06	8,60	8,35			
14296	20/03/06	8,407	0,062	ATMOSF'AIR Bourgogne sud	05/04/06	8,25 ± 0,3	8,35 ± 0,3	07/04/06	8,407	0,062
					05/04/06	8,20 ± 0,3	8,20 ± 0,3			
1248	20/03/06	8,440	0,062	AIR NORMAND	07/04/06	8,35 ± 0,071	8,45 ± 0,071	13/04/06	8,440	0,062
					06/04/06	8,40 ± 0,141	8,45 ± 0,070			
2615	27/03/06	8,373	0,061	ATMO CA	24/04/06	7,42	8,37	23/05/06	8,367	0,061
					20/04/06	8,44	8,42			
975767	06/03/06	8,397	0,062	AIRMARAIX	11/04/06	8,43	8,40	17/05/06	8,400	0,065
					14/04/06	8,45	8,42			

Tableau 18 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juillet 2006

(*) 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 calculées comme indiqué dans le paragraphe 2.4.1.2.

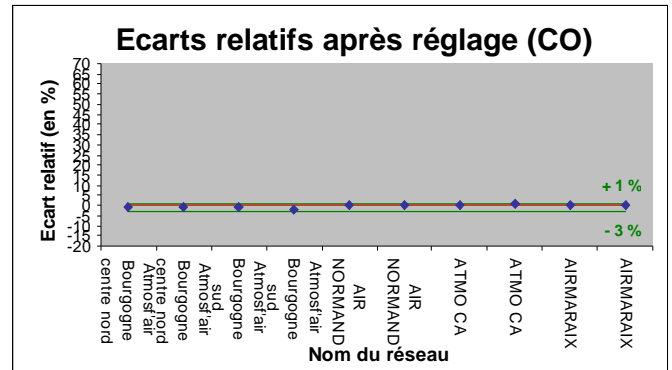
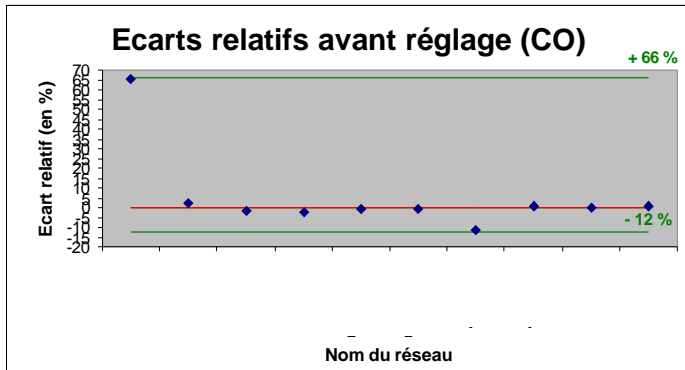
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord	8,3750	13,88	8,35	65,7	-0,3
		8,60	8,35	2,7	-0,3
ATMOSF'AIR Bourgogne sud	8,4070	8,25	8,35	-1,9	-0,7
		8,20	8,20	-2,5	-2,5
AIR NORMAND	8,4400	8,35	8,45	-1,1	0,1
		8,40	8,45	-0,5	0,1
ATMO CA	8,3700	7,42	8,37	-11,4	0,0
		8,44	8,42	0,8	0,6
AIRMARAIX	8,3985	8,43	8,40	0,4	0,0
		8,45	8,42	0,6	0,3

Tableau 19 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juillet 2006

(*) Les concentrations sont exprimées en µmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

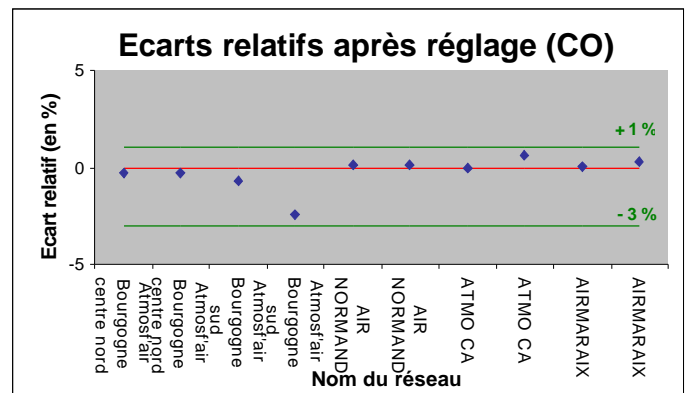
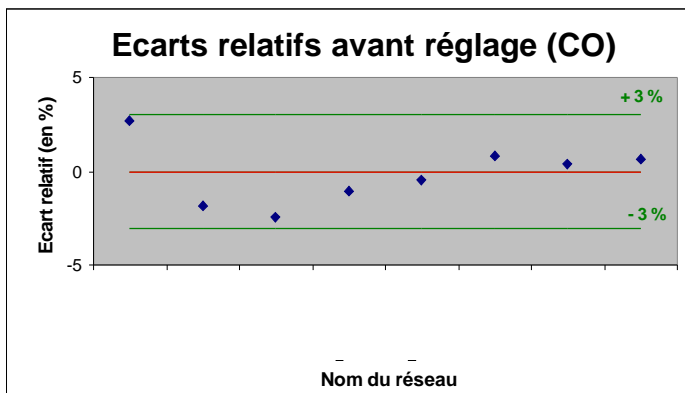


Figures 29 et 30 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juillet 2006

On observe un écart relatif plus élevé pour les premières mesures des réseaux ATMO CA et ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord avant réglage de l'analyseur.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte les premières mesures des réseaux ATMO CA et ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord avant réglage de l'analyseur, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

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



Figures 31 et 32 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juillet 2006, sans tenir compte des premières mesures des réseaux ATMO CA et ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord avant réglage de l'analyseur

2.5.3.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumées dans le tableau 20 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]		
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte d'une mesure
Avant réglage	- 12 % à + 66 %	- 3 % à + 3 %
Après réglage	- 3 % à + 1 %	- 3 % à + 1 %

Tableau 20 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juillet 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les premières mesures des réseaux ATMO CA et ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord avant réglage de l'analyseur, 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.

La prise en compte des premières mesures des réseaux ATMO CA et ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord avant réglage de l'analyseur élargit de 70 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage.

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 ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord (2^{ème} mesure), ATMOSF'AIR Bourgogne sud, AIR NORMAND, ATMO CA (2^{ème} mesure) et AIRMARAIX et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 3 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord (1^{ère} mesure) et ATMO CA (1^{ère} mesure), et celles déterminées par le LNE sont plus élevées (respectivement + 66 % pour ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord et -11 % pour ATMO CA).
Le réseau de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord a expliqué que ce résultat était dû à la source IR de l'analyseur qui était un peu trop faible et instable dans le temps (cette source IR a d'ailleurs été changée le lendemain de l'essai d'intercomparaison).
Par contre, le réseau ATMO CA n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
- Ø Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ATMOSF'AIR Bourgogne centre nord, ATMOSF'AIR Bourgogne sud, AIR NORMAND, ATMO CA et AIRMARAIX et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 3 \%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

2.6. RESULTATS DE LA TROISIEME CAMPAGNE

2.6.1. Comparaison SO₂

2.6.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 21 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	22/09/06	98,5	1,9	ASPA	29/09/06	104,0 ± 7,6	99,0 ± 7,2	16/11/06	98,3	1,4
					03/10/06	98,0 ± 7,3	101,5 ± 6,4			
588744	21/09/06	77,1	1,5	AIR COM	03/10/06	74,0	75,0	10/11/06	70,6	1,2
					18/10/06	73,0	74,0			
583419	19/09/06	98,3	1,8	LIMAIR	16/10/06	90,0 ± 2,5	91,0 ± 2,5	09/11/06	97,6	1,5
					20/10/06	91,0 ± 2,5	92,0 ± 2,5			
583412	15/09/06	100,0	1,3	ORAMIP	25/10/06	100,0	100,5	30/11/06	99,8	1,3
					25/10/06	95,0	101,0			
583403	19/09/06	98,6	1,5	AIRAQ	08/11/06	92,5	98,5	29/11/06	98,3	1,3
					08/11/06	95,5	99,5			
583413	20/09/06	98,2	1,4	ESPOL	11/10/06	91,0	94,0	28/11/06	96,6	1,4
					20/11/06	92,0	96,0			

Tableau 21 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006

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

2.6.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

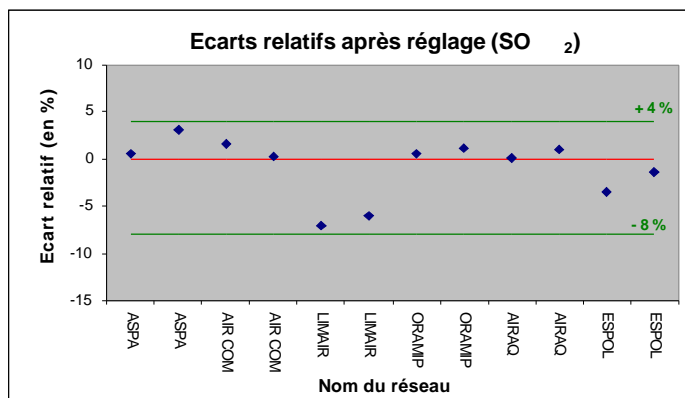
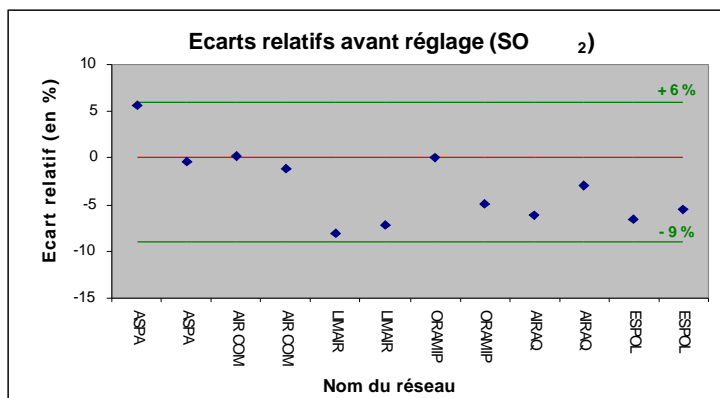
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.4.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASPA	98,40	104,0	99,0	5,7	0,6
		98,0	101,5	-0,4	3,2
AIR COM	73,85	74,0	75,0	0,2	1,6
		73,0	74,0	-1,2	0,2
LIMAIR	97,95	90,0	91,0	-8,1	-7,1
		91,0	92,0	-7,1	-6,1
ORAMIP	99,90	100,0	100,5	0,1	0,6
		95,0	101,0	-4,9	1,1
AIRAQ	98,45	92,5	98,5	-6,0	0,1
		95,5	99,5	-3,0	1,1
ESPOL	97,40	91,0	94,0	-6,6	-3,5
		92,0	96,0	-5,5	-1,4

Tableau 22 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

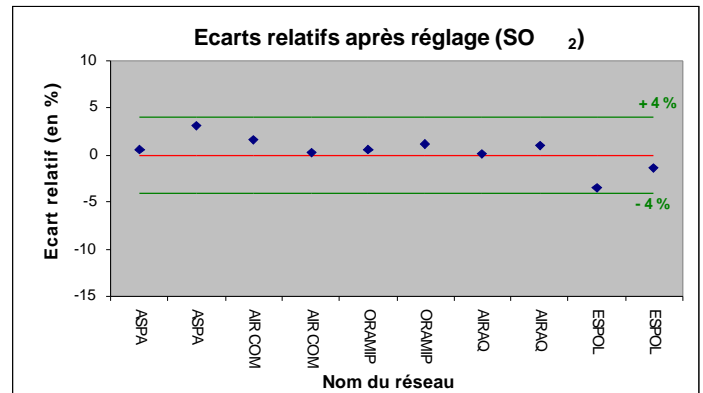
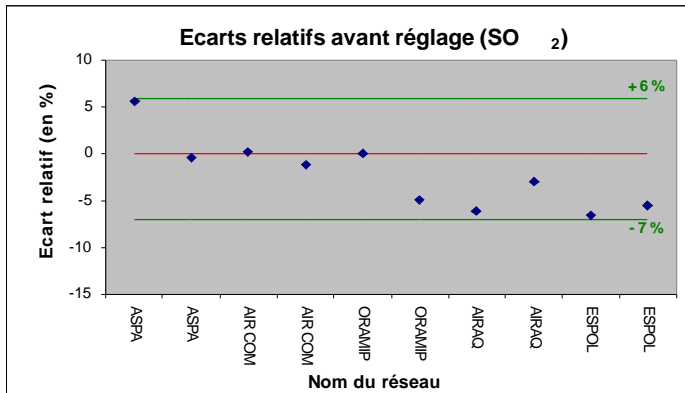


Figures 33 et 34 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006

On observe des écarts relatifs plus élevés pour les deux mesures du réseau LIMAIR avant et après réglage de l'analyseur, par rapport aux valeurs maximales observées dans les campagnes de mesure précédentes.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte les deux mesures du réseau LIMAIR avant et après réglage de l'analyseur afin de déterminer son influence sur la dispersion.

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



Figures 35 et 36 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006, sans tenir compte des deux mesures du réseau LIMAIR avant et après réglage de l'analyseur

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 23 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 9 % à + 6 %	- 7 % à + 6 %
Après réglage	- 8 % à + 4 %	- 4 % à + 4 %

Tableau 23 : 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 septembre à novembre 2006

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

La prise en compte des deux mesures du réseau LIMAIR avant et après réglage de l'analyseur élargit de 2 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 4 % après réglage.

2.6.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRAQ, ESPOL, ORAMIP, ASPA et AIR COM et celles déterminées par le LNE sont globalement de ± 7 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure LIMAIR et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (de l'ordre de + 7 à + 8 %) : le réseau LIMAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRAQ, ESPOL, ORAMIP, ASPA et AIR COM et celles déterminées par le LNE sont globalement de ± 4 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.
Par contre, les écarts entre les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure LIMAIR et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (de l'ordre de + 6 à + 7 %) : le réseau LIMAIR n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.

2.6.2. Comparaison NO/NO_x

2.6.2.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 24 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	21/09/06	149,5 /149,7	1,7/1,7	ASPA	26/09/06	148,0 ± 8,0/ 148,0 ± 8,7	152,5 ± 4,6/ 152,5 ± 5,0	16/11/06	150,9 /151,1	1,7/1,7
					03/10/06	150,0 ± 8,1/ 151,0 ± 8,9	150,5 ± 4,2/ 151,5 ± 4,7			
580837	20/09/06	182,0/182,0	2,1/2,1	AIR COM	06/10/06	186,0/188,0	186,0/187,0	14/11/06	182,9 /182,9	1,9/2,1
					18/10/06	175,5/179,0	186,5/186,0			
597679	22/09/06	198,9/199,0	2,0/2,0	LIMAIR	16/10/06	187,5 ± 10,0/ 187,5 ± 10,0	189,5 ± 10,0/ 189,5 ± 10,0	09/11/06	199,6 /199,6	1,9/1,9
					20/10/06	193,0 ± 10,0/ 193,0 ± 1,00	190,0 ± 10,0/ 192,5 ± 10,0			
614992	19/09/06	212,7 /213,0	2,3/2,3	ORAMIP	09/11/06	222,0/222,0	216,0/213,0	29/11/06	213,7 /214,0	2,3/2,3
					07/11/06	238,5/202,5	212,0/212,0			
637158	19/09/06	207,0 /207,0	2,2/2,2	AIRAQ	07/11/06	201,0/207,0	207,5/208,0	28/11/06	208,0 /208,0	2,2/2,2
					08/11/06	205,0/205,0	209,0/213,0			
597762	18/09/06	218,7/218,7	2,3/2,3	ESPOL	22/10/06	211,5/211,5	214,5/214,5	27/11/06	220,0/220,0	2,3/2,3
					03/11/06	217,0/217,0	215,0/215,0			

Tableau 24 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006.

(*) 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 2.4.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASPA	150,20	148,0	152,5	-1,5	1,5
		150,0	150,5	-0,1	0,2
AIR COM	182,45	186,0	186,0	1,9	1,9
		175,5	186,5	-3,8	2,2
LIMAIR	199,25	187,5	189,5	-5,9	-4,9
		193,0	190,0	-3,1	-4,6
ORAMIP	213,20	222,0	216,0	4,1	1,3
		238,5	212,0	11,9	-0,6
AIRAQ	207,50	201,0	207,5	-3,1	0,0
		205,0	209,0	-1,2	0,7
ESPOL	219,35	211,5	214,5	-3,6	-2,2
		217,0	215,0	-1,1	-2,0

Tableau 25 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006

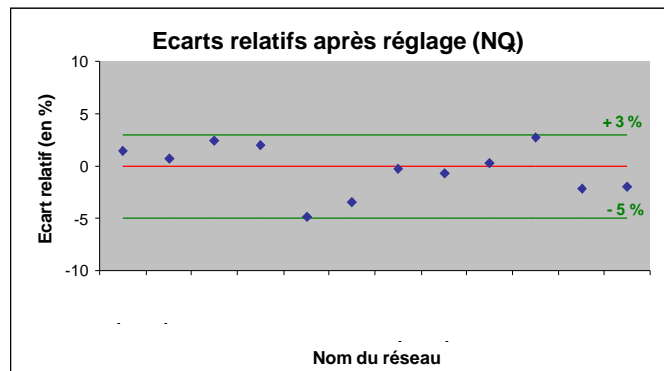
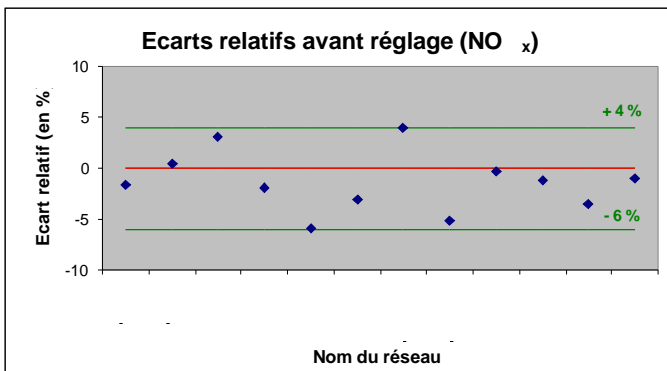
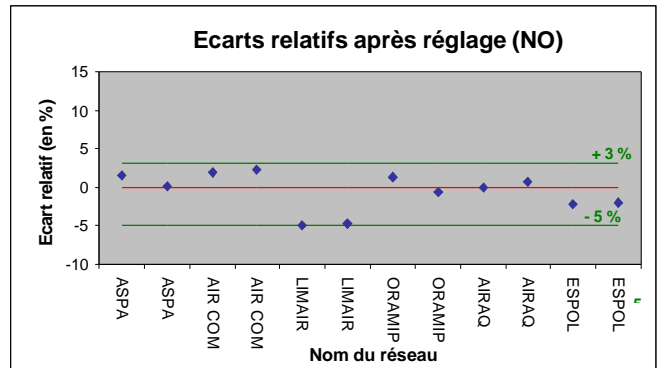
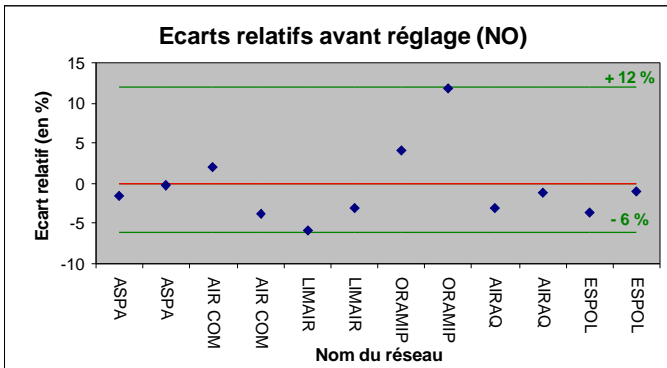
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASPA	150,40	148,0	152,5	-1,6	1,4
		151,0	151,5	0,4	0,7
AIR COM	182,45	188,0	187,0	3,0	2,5
		179,0	186,0	-1,9	1,9
LIMAIR	199,30	187,5	189,5	-5,9	-4,9
		193,0	192,5	-3,2	-3,4
ORAMIP	213,50	222,0	213,0	4,0	-0,2
		202,5	212,0	-5,2	-0,7
AIRAQ	207,50	207,0	208,0	-0,2	0,2
		205,0	213,0	-1,2	2,7
ESPOL	219,35	211,5	214,5	-3,6	-2,2
		217,0	215,0	-1,1	-2,0

Tableau 26 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006

(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

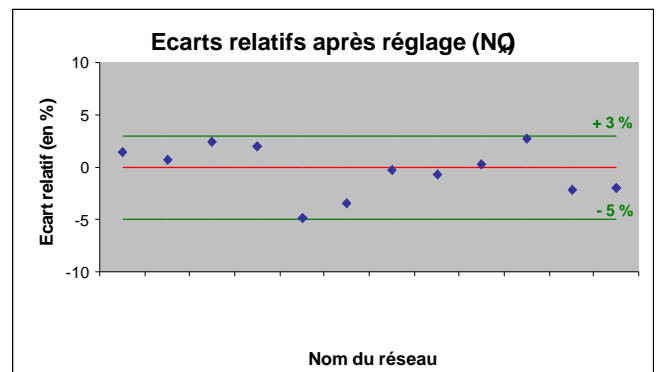
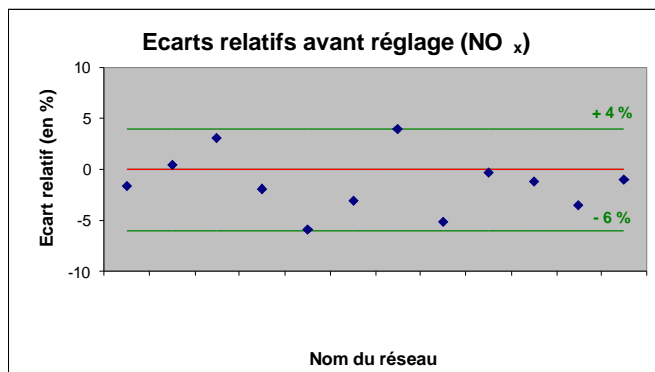
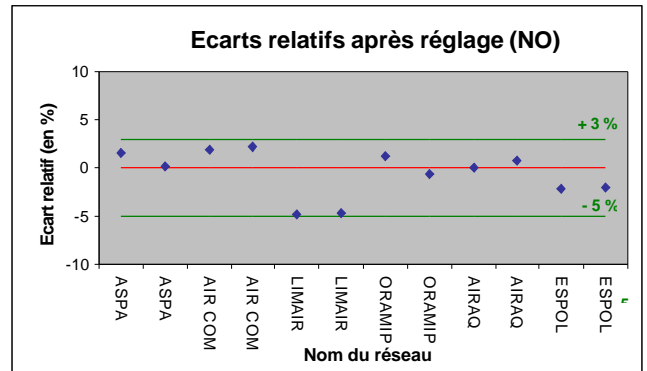
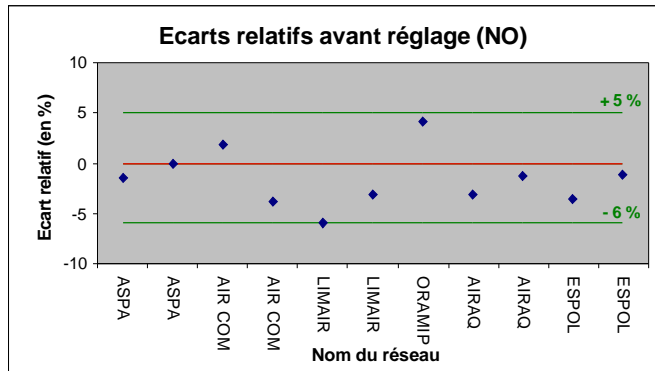


Figures 37, 38, 39 et 40 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que l'écart relatif calculé pour la deuxième mesure déterminée par le réseau ORAMIP avant réglage de l'analyseur est relativement élevé pour le NO.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte la deuxième mesure du réseau ORAMIP avant réglage de l'analyseur pour le NO afin de déterminer son influence sur la dispersion.

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



Figures 41, 42, 43 et 44 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006, sans tenir compte de la deuxième mesure du réseau ORAMIP avant réglage de l'analyseur pour le NO

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 27 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	- 6 % à + 12 %	- 6 % à + 4 %	- 6 % à + 5 %	- 6 % à + 4 %
Après réglage	- 5 % à + 3 %	- 5 % à + 3 %	- 5 % à + 3 %	- 5 % à + 3 %

Tableau 27 : 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 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième mesure du réseau ORAMIP avant réglage de l'analyseur pour le NO, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de $\pm 6\%$ avant réglage et de $\pm 5\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour NO et NO_x.

La prise en compte de la deuxième mesure du réseau ORAMIP avant réglage de l'analyseur pour le NO élargit globalement de 7 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage de l'analyseur pour le NO.

2.6.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure AIRAQ, ESPOL, LIMAIR, ORAMIP (1^{ère} mesure), ASPA et AIR COM et celles déterminées par le LNE sont globalement de ± 6 % 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 déterminée par le réseau de mesure ORAMIP (2^{ème} mesure) et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour NO (de l'ordre de + 12 %) : le réseau ORAMIP 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 AIRAQ, ESPOL, LIMAIR, ORAMIP, ASPA et AIR COM 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.

2.6.3. Comparaison CO

2.6.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 28 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	19/09/06	8,367	0,061	ASPA	29/09/06	8,0 ± 0,5	8,0 ± 0,4	14/11/06	8,373	0,061
					13/10/06	8,0 ± 0,5	8,1 ± 0,4			
14296	15/09/06	8,420	0,065	AIR COM	12/10/06	9,0	8,4	10/11/06	8,413	0,062
1248	18/09/06	8,443	0,062	LIMAIR	16/10/06	8,545 ± 0,20	8,455 ± 0,20	07/11/06	8,430	0,062
597697	21/09/06	9,010	0,069	ORAMIP	23/10/06	9,07	9,01	28/11/06	8,997	0,066
					26/10/06	9,2	8,9			
554236	22/09/06	9,010	0,066	AIRAQ	07/11/06	9,01	9,06	29/11/06	9,017	0,066
					08/11/06	9,1	9,08			
554232	20/09/06	9,023	0,069	ESPOL	20/10/06	9,1	9,0	27/11/06	9,010	0,066
					21/10/06	9,0	9,0			

Tableau 28 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006

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

2.6.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

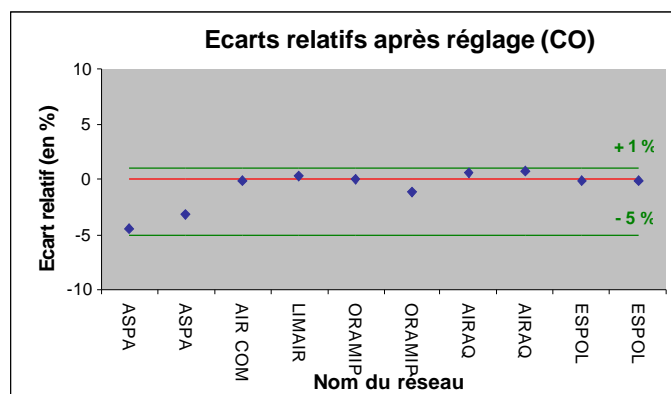
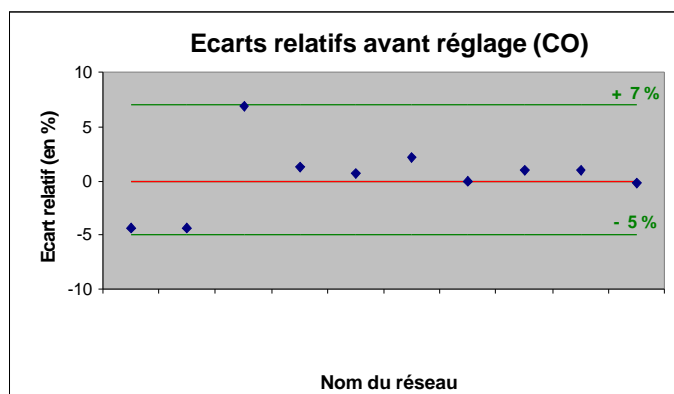
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.4.1.2.

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASPA	8,3700	8,00	8,00	-4,4	-4,4
		8,00	8,10	-4,4	-3,2
AIR COM	8,4165	9,00	8,40	6,9	-0,2
LIMAIR	8,4365	8,545	8,455	1,3	0,2
ORAMIP	9,0035	9,07	9,01	0,7	0,1
		9,2	8,90	2,2	-1,1
AIRAQ	9,0135	9,01	9,06	0,0	0,5
		9,10	9,08	1,0	0,7
ESPOL	9,0165	9,10	9,00	0,9	-0,2
		9,00	9,00	-0,2	-0,2

Tableau 29 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006
(*) Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{mol/mol}$

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

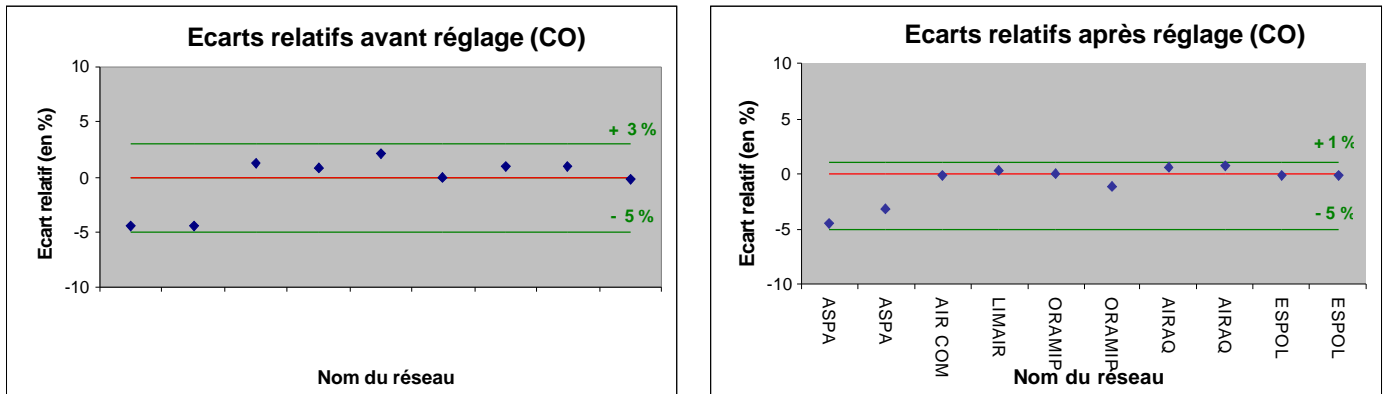


Figures 45 et 46 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006

On observe un écart relatif plus élevé pour la mesure du réseau AIRCOM avant réglage de l'analyseur.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte la mesure du réseau AIRCOM avant réglage de l'analyseur, pour déterminer son influence sur la dispersion.

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



Figures 47 et 48 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à novembre 2006, sans tenir compte de la mesure du réseau AIRCOM avant réglage de l'analyseur

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 30 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte d'une mesure
Avant réglage	- 5 % à + 7 %	- 5 % à + 3 %
Après réglage	- 5 % à + 1 %	- 5 % à + 1 %

Tableau 30 : 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 septembre à novembre 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la mesure du réseau AIRCOM 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 compris entre -5% et $+1\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de la mesure du réseau AIRCOM avant réglage de l'analyseur élargit de 4% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage.

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 AIRAQ, ESPOL, LIMAIR, ORAMIP et ASPA et celles déterminées par le LNE sont globalement de $\pm 5 \%$, 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 AIR COM et celle déterminée par le LNE est plus élevé (+ 7 %) : cet écart important avant réglage peut s'expliquer par le fait que lors de cette comparaison, l'analyseur de CO du réseau AIR COM revenait juste de maintenance annuelle et n'avait pas encore été raccordé avec l'étalon de transfert, avant sa mise en station.
- ∅ Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRAQ, ESPOL, LIMAIR, ORAMIP, AIRCOM et ASPA et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 5 % et + 1 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons.

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, l'objectif à terme est de faire circuler un générateur d'ozone portable dans les niveaux 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage et s'assurer du bon fonctionnement de cette chaîne nationale d'étalonnage.

Toutefois, dans un premier temps, il a été décidé de faire circuler un générateur d'ozone portable SYCOS KT O3M (ANSYCO) entre les niveaux 2 afin d'étudier la faisabilité de la procédure, avant de le faire circuler entre les niveaux 3.

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

- ∅ Au LNE : Détermination de la concentration en ozone délivrée par le générateur « positionné » successivement sur 2 consignes 100 nmol/mol et 200 nmol/mol (Etalonnage aller),

- ∅ Au niveau 2 : Détermination des concentrations en ozone générées pour chaque consigne,
- ∅ Au LNE : Détermination des concentrations en ozone générées (étalonnage retour).

Des informations supplémentaires sur le mode opératoire ont été listées dans un document approuvé par l'ensemble des 7 niveaux 2 et fourni en annexe 2.

3.4. PLANIFICATION DES ESSAIS

La circulation de ce générateur SYCOS KT O3M a été planifiée pour 2006 avec les 7 niveaux 2 de la façon suivante :

- Semaine 9 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 10 : Envoi du générateur à l'**ASPA**
- Semaine 13 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 14 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 15 : Envoi du générateur à **AIRPARIF**
- Semaine 18 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 19 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 20 : Envoi du générateur à **AIRFOBEP**
- Semaine 23 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 24 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 25 : Envoi du générateur à **GIERSA**
- Semaine 28 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 29 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 30 : Envoi du générateur à **ORAMIP**
- Semaine 35 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 36 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 37 : Envoi du générateur à **APL**
- Semaine 40 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 41 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 42 : Envoi du générateur à l'**EMD**
- Semaine 45 : Renvoi du générateur au LNE

3.4. RESULTATS OBTENUS

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

Organisme	LNE	ASPA	LNE	AIRPARIF	LNE	AIRFOBEP	LNE	GIERSA	LNE (*)
Date	07/03/06	30/03/06	07/04/06	19/04/06	02/05/06	26/05/06	19/06/06	18/07/06	24/07/06
Consigne 100 nmol/mol	97,7±2,1	92,0±2,5	98,1±2,1	96,0±2,8	97,4±2,1	93,0±2,6	98,7±2,0	92,5±3,3	101,6±2,1
Consigne 200 nmol/mol	198,0±3,5	192,0±4,0	198,6±3,5	196,5±4,2	198,7±3,5	204,2±4,1	198,5±3,4	193,5±3,8	201,4±3,5

Organisme	LNE	ORAMIP	LNE	APL	LNE	EMD	LNE
Date	25/07/06	30/08/06	11/09/06	20/09/2006	13/10/06	25/10/2006	01/12/2006
Consigne 100 nmol/mol	96,9±2,1	96,0±2,6	99,3±2,2	97,0±4,1	99,5±2,0	95,2±2,6	98,7±2,1
Consigne 200 nmol/mol	196,9±3,6	195,0±3,9	197,8±3,4	200,0±5,2	197,9±3,6	197,2±4,4	198,1±3,4

Tableau 31 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et les 7 niveaux 2 de mars à novembre 2006

Les concentrations et les incertitudes élargies ($k=2$) sont exprimées en nmol/mol.

(*) Entre les étalonnages effectués les 24/07/2006 et 26/07/06, le charbon actif a été changé et le circuit du générateur ANSYCO a été purgé avec de l'air sec le 25/07/2006.

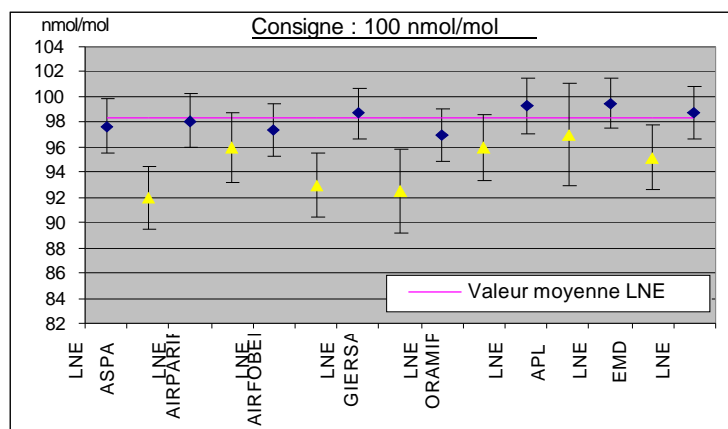
Les tests de Grubbs et de Dixon ont été utilisés pour déterminer si les valeurs mesurées le 24/07/06 pour le générateur ANSYCO avant de changer le charbon actif et de purger le circuit avec de l'air sec, étaient aberrantes : les résultats montrent que pour la consigne 100 nmol/mol, la concentration peut être considérée comme non aberrante, mais avec un test très limite. Par contre, pour la consigne 200 nmol/mol, la concentration est aberrante.

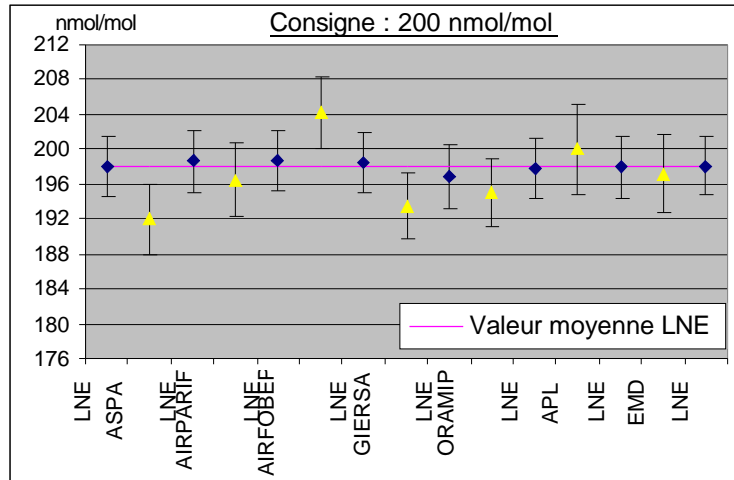
Par conséquent, ces résultats ont conduit à ne pas prendre en compte les concentrations obtenues le 24/07/06.

3.5. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

3.5.1. Exploitation graphique des résultats obtenus

Les résultats ont été reportés sur les graphiques ci-après.





Figures 49 et 50 : Représentation des concentrations obtenues lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et les 7 niveaux 2 de mars à novembre 2006, avec un générateur ANSYCO « positionné » sur les consignes 100 et 200 nmol/mol

Les résultats montrent que :

- ∅ Le générateur délivre des concentrations en ozone reproductibles dans le temps (sur 8 mois) ;
- ∅ Globalement, les concentrations en ozone mesurées par les niveaux 2 sont inférieures à celles mesurées par le LNE.

3.5.2. Exploitation statistique des résultats obtenus

Pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

$$E_n = \frac{|\bar{x}_i - V_{réf}|}{\sqrt{u_i^2 + u_{réf}^2}}$$

Où $u_{réf}$ est l'incertitude-type associée à la valeur de référence ($V_{réf}$) et u_i est l'incertitude-type associée à une valeur considérée (\bar{x}_i).

Appliquée au cas présent, cette formule devient :

$$E_n = \frac{|\bar{C}_{LNE} - C_{niveau\ 2}|}{\sqrt{u^2(\bar{C}_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 2})}}$$

Où $u(\bar{C}_{LNE})$ est l'incertitude-type associée à la concentration moyenne de référence du LNE (\bar{C}_{LNE}) et $u(C_{niveau\ 2})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 2 considéré ($C_{niveau\ 2}$).

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

Les résultats des calculs effectués sont résumés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Consigne	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 2} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 2})}}$	Critère respecté ?
ASPA	100 nmol/mol	3,6	Non
	200 nmol/mol	2,4	Non
AIRPARIF	100 nmol/mol	1,0	Oui
	200 nmol/mol	0,8	Oui
AIRFOBEP	100 nmol/mol	3,0	Non
	200 nmol/mol	2,1	Non
GIERSA	100 nmol/mol	3,9	Non
	200 nmol/mol	2,5	Non
ORAMIP	100 nmol/mol	1,3	Oui
	200 nmol/mol	0,9	Oui
APL	100 nmol/mol	1,0	Oui
	200 nmol/mol	0,7	Oui
EMD	100 nmol/mol	2,3	Non
	200 nmol/mol	0,3	Oui

Tableau 32 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et les 7 niveaux 2 de mars à novembre 2006

3.6. CONCLUSION

En conclusion, les résultats montrent que :

- ∅ Le générateur délivre des concentrations en ozone reproductibles dans le temps (sur 8 mois).
- ∅ Globalement, les concentrations en ozone mesurées par les niveaux 2 sont inférieures à celles mesurées par le LNE.
Toutefois, après discussion, il apparaît que le LNE et les niveaux 2 mesurent les concentrations délivrées par le générateur d'ozone portable à des temps différents après la mise en chauffe de l'appareil : en effet, le LNE mesure la concentration en ozone après plusieurs heures de fonctionnement du générateur d'ozone portable et après passivation du système à 400 nmol/mol d'ozone afin d'obtenir une valeur stable dans le temps, alors que les niveaux 2 mesurent la concentration générée environ ½ heure à 1 heure après la mise en chauffe de l'appareil selon leurs procédures techniques internes afin d'être proches des conditions d'utilisation des niveaux 3.
- ∅ A 100 nmol/mol, les résultats obtenus par le LNE et par 3 niveaux 2 (AIRPARIF, ORAMIP et Air Pays de la Loire) ne sont pas significativement différents, au vu des incertitudes.
Par contre, les résultats obtenus par le LNE et ceux obtenus par l'ASPA, le GIERSA, l'EMD et AIRFOBEP sont significativement différents, au vu des incertitudes.
- ∅ A 200 nmol/mol, les résultats obtenus par le LNE et par 4 niveaux 2 (AIRPARIF, ORAMIP, Air Pays de la Loire et l'EMD) ne sont pas significativement différents, au vu des incertitudes.
Par contre, les résultats obtenus par le LNE et ceux obtenus par l'ASPA, le GIERSA et AIRFOBEP sont significativement différents, au vu des incertitudes.

A la suite de ces résultats, la concentration délivrée par le générateur d'ozone portable après sa mise en chauffe a été mesurée avec le photomètre NIST sur un laps de temps relativement long (cf. graphe ci-après).

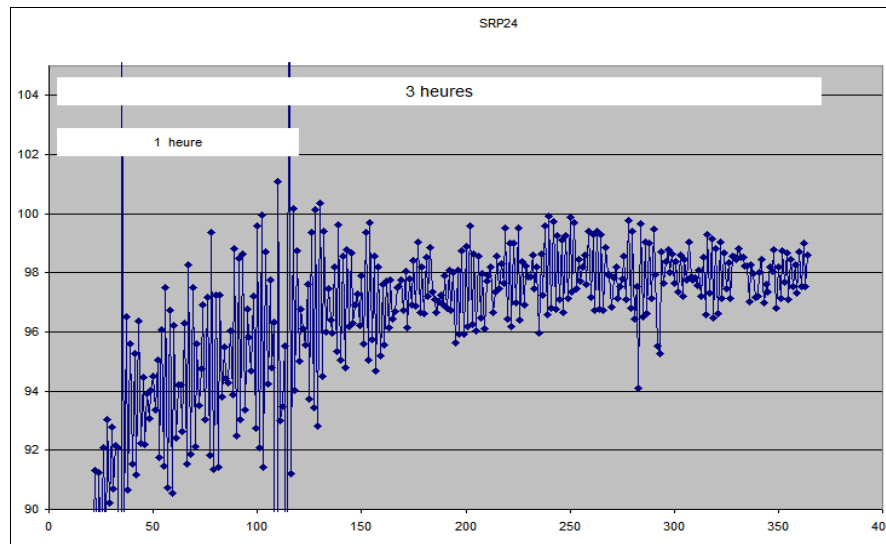


Figure 51 : Evolution de la concentration délivrée par le générateur ANSYCO au cours du temps (consigne 100 nmol/mol)

Le graphe ci-dessus montre que la concentration augmente en fonction du temps et ne devient stable qu'au bout de 3 heures après sa mise en chauffe : les résultats augmentent d'environ 91 nmol/mol à 98 nmol/mol, ce qui représente une augmentation de l'ordre de 7 %.

Or, le LNE et les niveaux 2 ont mesuré les concentrations délivrées par le générateur d'ozone portable à des temps différents après la mise en chauffe de l'appareil, avant que la concentration en ozone ne soit devenue stable.

Compte tenu de ce qui est dit ci-dessus (point 2 de la conclusion), et des essais complémentaires menés par le LNE (cf. graphe ci-dessus), les résultats montrent que l'intercomparaison n'a pas été réalisée dans les mêmes conditions par le LNE et les niveaux 2, ce qui peut expliquer les écarts constatés.

De ce fait, les résultats obtenus ne sont pas exploitables et l'intercomparaison n'est donc pas valable.

Par conséquent, il a été conclu, lors de la réunion Niveau 1 / Niveaux 2 du 6 décembre 2007, de prévoir de refaire une comparaison entre le LNE et les niveaux 2. Le LNE et les niveaux 2 réfléchiront à un nouveau protocole.

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 2006

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

La liste des comparaisons auxquelles a participé le LNE en 2006 est donnée ci-après :

- ∅ Participation à la comparaison internationale CCQM-K52 portant sur le dioxyde de carbone (CO₂) dans l'air organisée par le NMI (Hollande).
Les essais ont consisté à étalonner un mélange gazeux de CO₂ dans l'air à environ 360 µmol/mol, fourni par le NMI : les essais ont été réalisés en août-septembre 2006.
- ∅ Participation à la comparaison internationale CCQM-K53 portant sur l'oxygène (O₂) dans l'azote organisée par le KRIS (Corée).
Les essais ont consisté à préparer un mélange gazeux d'oxygène dans l'air à environ 100 µmol/mol par la méthode gravimétrique, puis à le faire parvenir au KRIS, chargé ensuite d'analyser l'ensemble des mélanges gazeux envoyés par les participants : les essais ont été réalisés en juin-juillet 2006.
- ∅ Participation à la comparaison internationale CCQM-P73 portant sur le monoxyde d'azote (NO) dans l'azote organisée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).
Les essais ont consisté à préparer deux mélanges gazeux de monoxyde d'azote dans l'azote à environ 40 et 60 µmol/mol par la méthode gravimétrique, puis à les faire parvenir au BIPM, chargé ensuite d'analyser l'ensemble des mélanges gazeux envoyés par les participants : les essais ont été réalisés d'avril à juillet 2006.

- Ø Participation à la comparaison internationale CCQM-P87 portant sur des mélanges gazeux type « gaz naturel » organisée par le NPL (Royaume-Uni).
Les essais ont consisté à envoyer deux mélanges gazeux type « gaz naturel » (méthane, éthane, butane...) dans l'azote préparés par la méthode gravimétrique environ un an auparavant par le LNE dans le cadre d'une autre comparaison internationale au NPL, chargé ensuite d'analyser l'ensemble des mélanges gazeux envoyés par les participants.

- Ø Pilotage d'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 ces comparaisons internationales ne sont pas encore connus : ils devraient être diffusés au début de l'année 2007.

5. ANNEXES

5.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2006

Assurance qualité

Programme permanent

CONTROLE QUALITE DE LA CHAINE D'ETALONNAGE

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. TRAVAUX ANTERIEURS

Depuis l'année 2000, 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 :

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

3. TRAVAUX EN COURS

Le LNE réalise des campagnes de mesure avec les AASQA en faisant circuler des bouteilles de concentration inconnue de SO₂, de NO et de CO.

Par ailleurs, le LNE effectue des essais sur un générateur d'ozone portable modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO afin de déterminer ses performances métrologiques.

L'objectif final est de faire circuler ce générateur d'ozone portable dans les niveaux 3 pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et de détecter d'éventuelles anomalies.

4. TRAVAUX PROPOSES POUR 2006

Pour 2006, le LNE propose de :

- Ø réaliser 3 campagnes d'intercomparaison comprenant chacune 6 AASQA pour les polluants NO, CO et SO₂, faire circuler le générateur d'ozone portable réglé au préalable par le LNE sur une consigne unique dans les 7 niveaux 2.

5. COLLABORATION

- Ø AASQA
- Ø EMD
- Ø MEDD, ADEME

6. DUREE DES TRAVAUX

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

7. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

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

5.2. ANNEXE 2 : PROTOCOLE "OZONE"



Protocole O₃

But des essais :

Étalonner le générateur portable Ansyco en 2 points :

- Ø 100 nmol/mol,
- Ø 200 nmol/mol.

Matériel fourni :

- Ø Générateur portable Ansyco modèle SYCOS KT O3M avec sa cartouche de silicagel déjà fixée sur le générateur, le tout étant placé dans une caisse,
- Ø Manuel d'utilisation,
- Ø Silicagel supplémentaire,
- Ø Fiche de résultats à remplir par les niveaux 2 (Concentrations et incertitudes en O₃).

Procédure :

Suivre les procédures d'étalonnage que vous mettez habituellement en œuvre pour le raccordement des étalons de transfert 2-3 des niveaux 3 avec les préconisations supplémentaires suivantes :

- Ø Vérification de la couleur du silicagel et de l'étanchéité de la cartouche avant étalonnage (si nécessaire, utiliser le silicagel supplémentaire),
- Ø Branchement de l'appareil sur secteur et non sur batterie,
- Ø Utilisation d'un débit d'air de 2,5 l/min,
- Ø Utilisation du mode automatique dans lequel il conviendra de rentrer le débit et la consigne.

Si vous rencontrez des problèmes lors des essais, n'hésitez pas à nous en faire part, pour que nous puissions optimiser au mieux les essais réalisés ensuite avec les niveaux 3.