

**Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l’Air**

**CONTROLE QUALITE DE LA CHAINE NATIONALE DE
TRAÇABILITE METROLOGIQUE MISE EN ŒUVRE POUR LA
SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L’AIR**

Fabien Mary

LNE

Décembre 2023

Approbation : Tatiana Macé

Liste des personnes ayant participé à l’étude : Christophe Sutour, Thomas Venault, Fabrice Perez

LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

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

TABLE DES MATIERES

| | |
|---|-----------|
| RESUME | 6 |
| 1. OBJECTIF GENERAL | 7 |
| 2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO | 7 |
| 2.1 But | 7 |
| 2.2 Mode opératoire | 7 |
| 2.3 Critères de traitement des données | 8 |
| 2.4 Planification des essais | 8 |
| 2.5 Résultats de l'ensemble des campagnes..... | 8 |
| 2.5.1 Comparaison SO ₂ | 8 |
| 2.5.2 Comparaison NO/NO _x | 11 |
| 2.5.3 Comparaison CO | 16 |
| 2.5.4 Comparaison NO ₂ | 19 |
| 3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE O₃ | 24 |
| 3.1 But | 24 |
| 3.2 Matériel utilisé | 24 |
| 3.3 Mode opératoire | 24 |
| 3.4 Liste des participants..... | 25 |
| 3.5 Résultats bruts obtenus | 25 |
| 3.6 Exploitation des résultats obtenus | 28 |
| 3.7 Conclusion | 31 |

RESUME

L'objectif de cette étude était d'effectuer des comparaisons interlaboratoires (CIL) entre le LCSQA-LNE et les Association Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

Le LCSQA-LNE fait ainsi circuler dans les stations de mesure des AASQA des mélanges gazeux (NO/NO_x , CO , NO_2 et SO_2) en bouteille de fraction molaire inconnue et un générateur d'ozone portable délivrant un mélange gazeux à une fraction molaire définie. Les valeurs mesurées par les AASQA sont ensuite comparées avec les valeurs de référence du LCSQA-LNE.

La CIL réalisée en 2023 a impliqué les réseaux de mesure suivants : Madinainair, Atmo Hauts-de-France, Air Breizh, Qualitair Corse, Atmo Guyane, APL, Lig'Air, Atmo Réunion et Atmo Occitanie pour les composés NO/NO_x , CO , NO_2 et SO_2 et les réseaux de mesure Atmo Grand Est, Atmo Normandie, Atmo Hauts de France, Atmo Occitanie, AtmoSud, Atmo Réunion, Atmo Nouvelle Aquitaine et Qualitair Corse pour l'ozone.

Les résultats sont traités en calculant les écarts normalisés (En) à partir des fractions molaires et des incertitudes associées mesurées par les AASQA et par le LCSQA –LNE. Lorsque l' En est strictement inférieur à 1, l'écart est considéré comme non significatif et les fractions molaires du LNE et du Niveau 3 comme non significativement différentes. Dans le cas contraire, l'écart est considéré comme significatif et il faut rechercher les causes de l'anomalie.

| Polluant | Nombre de mesures | Nombre de En supérieur à 1 |
|-------------------------|--|--|
| SO_2 | 15 avant réglage* 15 après réglage* | 0 |
| CO | 9 avant réglage* 9 après réglage* | 1 mesure avant réglage* => Réseau G 1 mesure après réglage* => Réseau G |
| NO/NO_x | 28 avant réglage* 28 après réglage* | 0 |
| NO_2 | 27 avant réglage* 27 après réglage* | 1 mesure avant réglage* => Réseau I 1 mesure après réglage* => Réseau A |
| O_3 | 38 | Réseau 4 (1 mesure) |

(*) Avant ou après réglage de l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3

En conclusion, globalement, la chaîne nationale de traçabilité métrologique mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de SO_2 , de NO/NO_x , de NO_2 , de CO et O_3 aux étalons de référence fonctionne correctement. Toutes les AASQA concernées par des écarts normalisés supérieurs à 1 ont mené des investigations et apporté des éléments pour expliquer les causes des anomalies.

1. OBJECTIF GENERAL

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires entre le niveau national (LCSQA-LNE) et les AASQA pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO

2.1 But

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux en bouteille appelés dans la suite du document « bouteille de comparaison », dans les stations de mesure des AASQA pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique. Les fractions molaires de chaque mélange gazeux étaient inconnues pour l'AASQA.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x, de SO₂, de NO₂ et de CO en bouteille ont donc été titrés par le LCSQA-LNE puis envoyés à des AASQA.

Ces AASQA ont ensuite déterminé la fraction molaire de chaque mélange gazeux à l'aide de leurs appareils de mesure étalonnés avec leurs propres moyens, puis les ont renvoyés au LCSQA-LNE qui les a titrés de nouveau.

2.2 Mode opératoire

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » (étalonnage aller).
- En AASQA (stations de mesure) :
 - Détermination de la fraction molaire du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » par l'AASQA avant réglage de l'analyseur de station :
 - Injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station => Lecture de la fraction molaire (F1),
 - Retour à zéro,
 - Nouvelle injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station => Lecture de la fraction molaire (F'1).
 - Réglage de l'analyseur de station avec un étalon de transfert 2-3 par l'AASQA.
 - Détermination de la fraction molaire du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » par l'AASQA après réglage de l'analyseur de station :
 - Injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station => Lecture de la fraction molaire (F2),
 - Retour à zéro,

- Nouvelle injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station \Rightarrow Lecture de la fraction molaire (F^2).
- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » (étalonnage retour).

2.3 Critères de traitement des données

Depuis quelques années, la majorité des AASQA communiquent au LCSQA-LNE les fractions molaires mesurées avec les incertitudes élargies associées.

De ce fait, dans le présent document, le traitement des données a été effectué en utilisant les incertitudes élargies des AASQA, contrairement aux années précédentes où il avait été défini des intervalles maximums dans lesquels devaient se trouver les écarts relatifs entre les fractions molaires déterminées par le LCSQA-LNE et celles déterminées par les AASQA.

La prise en compte des incertitudes élargies permet de calculer un écart normalisé qui permet de tester si les écarts entre les fractions molaires des AASQA et les fractions molaires de référence du LCSQA-LNE sont significatifs :

$$E_n = \left| \frac{\bar{F}_{LNE} - F_{Niveau\ 3}}{\sqrt{U^2(\bar{F}_{LNE}) + U^2(F_{Niveau\ 3})}} \right|$$

Où $U(\bar{F}_{LNE})$ est l'incertitude élargie associée à la moyenne des fractions molaires de référence du LCSQA-LNE avant et après la CIL (\bar{F}_{LNE}) et $U(F_{Niveau\ 3})$ est l'incertitude élargie associée à la fraction molaire du niveau 3 considéré ($F_{Niveau\ 3}$).

Si $E_n < 1$, l'écart est considéré comme non significatif et les fractions molaires du LCSQA-LNE et du Niveau 3 comme non significativement différentes.

Si $E_n \geq 1$, l'écart est considéré comme significatif et il faut rechercher les causes de l'anomalie.

2.4 Planification des essais

Des comparaisons interlaboratoires ont été réalisées en 2023 avec 9 réseaux de mesure : Madinair, Atmo Hauts-de-France, Air Breizh, Qualitair Corse, Atmo Guyane, APL, Lig'Air, Atmo Réunion et Atmo Occitanie.

Pour préserver l'anonymat de chacun des laboratoires, un code confidentiel leur a été attribué.

2.5 Résultats de l'ensemble des campagnes

2.5.1 Comparaison SO₂

2.5.1.1 Résultats bruts obtenus

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

| N° de la bouteille | Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | | Fractions molaires relevées par les AASQA | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | | |
|--------------------|------------------------------|----------------------|-------------|---|------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------|
| | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) | Ident. | Date | Fraction molaire avant réglage (*) | Fraction molaire après réglage (*) | Analyseur utilisé | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) |
| D235119 / H17W07N | 14/12/2022 | 93,4 | 1,5 | A | 03/04/2023 | 91,6±9,9 | 92,9±4,2 | T100 (Télédyne) – 2021 | 24/05/2023 | 94,4 | 1,5 |
| | | | | | 04/04/2023 | 93,0±11,0 | 92,9±4,2 | T100 (Télédyne) – 2019 | | | |
| | | | | | 17/04/2023 | 95,0±11,0 | 93,9±4,2 | T100 (Télédyne) – 2022 | | | |
| D235026 / H26AUDK | 09/01/2023 | 92,8 | 1,5 | C | 15/03/2023 | 90,4±6,70 | 89,7±6,6 | AF22M (ENVEA) – 2012 | 13/06/2023 | 93,6 | 1,5 |
| | | | | | 04/04/2023 | 94,8±6,9 | 93,6±6,8 | 100T (API) – 2013 | | | |
| | | | | | 19/04/2023 | 94,3±6,9 | 93,3±6,8 | AF22M (ENVEA) – 2012 | | | |
| D487368 | 19/01/2023 | 88,5 | 1,6 | D | 02/05/2023 | 89,2±7,4 | 89,2±7,2 | AF22E (ENVEA) – 2018 | 24/05/2023 | 88,1 | 1,4 |
| D496504 | 20/01/2023 | 94,6 | 1,4 | E | 25/04/2023 | 94,0±10,2 | 94,7±10,3 | APSA 370 (HORIBA) – 2019 | 25/05/2023 | 95,1 | 1,6 |
| D496516 / H33N3MA | 28/06/2023 | 93,1 | 1,5 | F | 09/08/2023 | 94,8±12,4 | 95,6±12,5 | 43I_07067 21152 (TEI) (2008) | 29/08/2023 | 93,8 | 1,4 |
| | | | | | 10/08/2023 | 92,4±12,3 | 93,6±12,2 | TEI 43I_11166 48520 (2011) | | | |
| D496504 | 25/05/2023 | 95,1 | 1,6 | G | 20/09/2023 | 92,2±3,9 | 93,2±4,4 | 43I (TEI) (2008) | 21/11/2023 | 95,1 | 1,5 |
| | | | | | 04/10/2023 | 92,9±7,0 | 92,6±6,3 | AF22E (Envea) (2022) | | | |
| | | | | | 05/10/2023 | 93,2±7,1 | 92,9±6,4 | AF22M (Envea) (2021) | | | |
| D487368 | 24/05/2023 | 88,1 | 1,4 | H | 20/09/2023 | 81,2±10,80 | 83±11 | 43I (TEI) (2020) | 14/11/2023 | 87,2 | 1,4 |
| | | | | | 22/09/2023 | 81,9±11,0 | 84,0±11,1 | 43I (TEI) (2012) | | | |

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2023

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

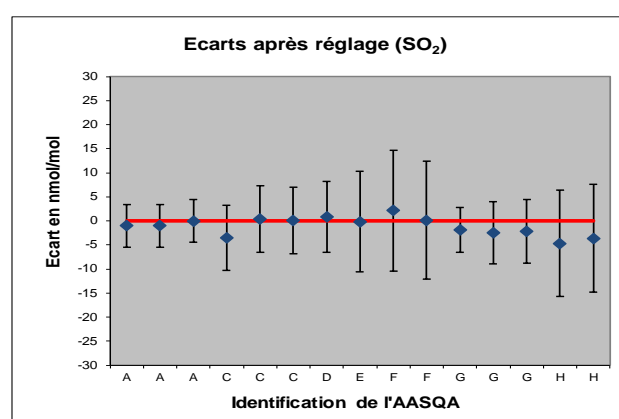
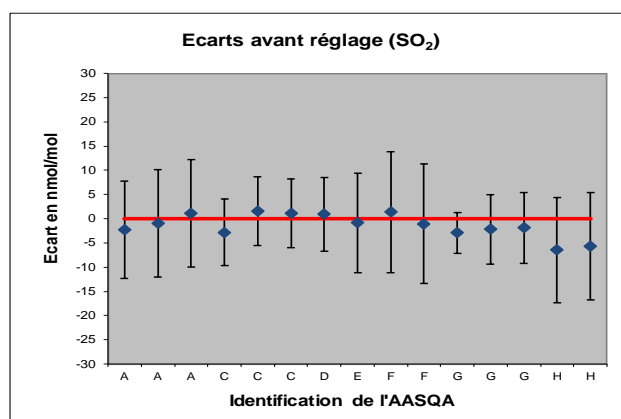
2.5.1.2 Traitement des résultats bruts obtenus

Les écarts normalisés entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.3 et sont reportés dans le tableau ci-après.

| Identification de l'AASQA | Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol) | Avant réglage | | Après réglage | |
|---------------------------|---------------------------------------|--|-------|--|-------|
| | | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E_n | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E_n |
| A | 93,9 | 91,6 | 0,2 | 92,9 | 0,2 |
| | | 93,0 | 0,1 | 92,9 | 0,2 |
| | | 95,0 | 0,1 | 93,9 | 0,0 |
| C | 93,2 | 90,4 | 0,4 | 89,7 | 0,5 |
| | | 94,8 | 0,2 | 93,6 | 0,1 |
| | | 94,3 | 0,2 | 93,3 | 0,0 |
| D | 88,3 | 89,2 | 0,1 | 89,2 | 0,1 |
| E | 94,9 | 94,0 | 0,1 | 94,7 | 0,0 |
| F | 93,45 | 94,8 | 0,1 | 95,6 | 0,2 |
| | | 92,4 | 0,1 | 93,6 | 0,0 |
| G | 95,1 | 92,2 | 0,7 | 93,2 | 0,4 |
| | | 92,9 | 0,3 | 92,6 | 0,4 |
| | | 93,2 | 0,3 | 92,9 | 0,3 |
| H | 87,65 | 81,2 | 0,6 | 83 | 0,4 |
| | | 81,9 | 0,5 | 84 | 0,3 |

Tableau 2 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2023

Les écarts avec les incertitudes élargies associées sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2023

2.5.1.3 Conclusion

En conclusion, sachant que les réseaux B et I n'ont pas rendu de mesures, les résultats montrent qu'avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3, les écarts normalisés entre les fractions molaires en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont inférieurs à 1, ce qui montre que ces mesures ne sont pas significativement différentes des fractions molaires de référence déterminées par le LCSQA-LNE.

2.5.2 Comparaison NO/NO_x

2.5.2.1 Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 3 ci-après.

| N° de la bouteille | Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | | Fractions molaires relevées par les AASQA | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | | |
|--------------------|------------------------------|---------------------------|------------------|---|------------|---|---|----------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------|
| | Date | Fraction molaire (*) (**) | U (k=2) (*) (**) | Ident. | Date | Fraction molaire avant réglage (*) (**) | Fraction molaire après réglage (*) (**) | Analyseur utilisé | Date | Fraction molaire (*) (**) | U (k=2) (*) (**) |
| 7479 / H3XF1Y1 | 23/01/2023 | 203,4/203,4 | 2,0/2,0 | A | 23/03/2023 | 201,0±12,0/ 202,0±12,0 | 201,8±7,6/ 203,0±7,9 | T200 (API) - 2013 | 25/05/2023 | 202,2/202,4 | 2,0/2,2 |
| | | | | | 04/04/2023 | 202±12/ 202±12 | 209,2±7,8/ 209,3±8,1 | T200 (API) - 2019 | | | |
| | | | | | 17/04/2023 | 202±12/ 203±12 | 202,9±7,6/ 203,0±7,9 | T200 (API) - 2021 | | | |
| D287884 | 22/12/2022 | 205,6/206,4 | 2,3/2,3 | B | 06/03/2023 | 204,8±13,3/ 207,5±13,9 | 205,5±13,4/ 205,6±13,8 | AC32E (ENVEA) - 2019 | 26/05/2023 | 207,2/208,5 | 2,1/2,3 |
| | | | | | 15/03/2023 | 205,1±21,7/ 205,1±21,9 | 206,7±21,9/ 207,4±22,1 | T200 (API) - 2021 | | | |
| | | | | | 15/03/2023 | 205,2±21,7/ 205,9±21,9 | 204,7±21,7/ 205,9±21,9 | T200 (API) - 2021 | | | |
| | | | | | 20/04/2023 | 201,8±13,8/ 201,6±13,5 | 203,9±13,3/ 204,0±13,7 | AC32E (ENVEA) - 2020 | | | |
| | | | | | 25/04/2023 | 207,3±21,9/ 207,2±22,1 | 203,4±21,5/ 203,8±21,8 | T200 (API) - 2021 | | | |

Tableau 3 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

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

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

| N° de la bouteille | Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | | Fractions molaires relevées par les AASQA | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | | |
|--------------------|------------------------------|---------------------------|------------------|---|------------|---|---|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------|
| | Date | Fraction molaire (*) (**) | U (k=2) (*) (**) | Ident. | Date | Fraction molaire avant réglage (*) (**) | Fraction molaire après réglage (*) (**) | Analyseur utilisé | Date | Fraction molaire (*) (**) | U (k=2) (*) (**) |
| D721928 | 22/12/2022 | 199,6/ 199,6 | 1,9/2,1 | C | 15/03/2023 | 196,8±15,8/ 196,5±15,8 | 199,7±15,8/ 199,6±15,8 | T200 (API) - 2020 | 13/06/2023 | 199,8/ 199,8 | 1,9/2,0 |
| | | | | | 04/04/2023 | 199,0±21,1/ 199,0±25,2 | 196,2±21,1/ 196,2±25,3 | AC32M (ENVEA) - 2013 | | | |
| | | | | | 19/04/2023 | 196,1±13,5/ 196,1±13,0 | 196,4±13,5/ 196,6±13,1 | AC32M (ENVEA) - 2008 | | | |
| D770908 / H525TM5 | 24/01/2023 | 214,2/ 214,5 | 2,1/2,1 | D | 15/03/2023 | 210,2±17,9/ 211,1±17,8 | 212,8±17,8/ 214,0±17,8 | APNA 370 (HORIBA) - 2012 | 26/05/2023 | 214,2/ 214,5 | 2,0/2,0 |
| | | | | | 15/03/2023 | 214,0±16,3/ 215,0±16,4 | 214,0±15,5/ 215,0±15,6 | 42I (TEI) - 2021 | | | |
| | | | | | 20/03/2023 | 215,0±15,6/ 215,0±16,4 | 208,0±15,1/ 208,0±15,1 | 42I (TEI) - 2016 | | | |
| 1859/H4R UWHH | 23/01/2023 | 195,5/ 195,8 | 1,9/1,9 | E | 13/04/2023 | 193,1±16,6/ 193,4±15,8 | 195,3±16,7/ 196,0±16,0 | APNA 370 (HORIBA) - 2023 | 25/05/2023 | 194,0/ 194,1 | 1,9/2,0 |
| | | | | | 20/04/2023 | 192,3±15,3/ 192,8±15,3 | 195,9±15,6/ 196,4±15,6 | APNA 370 (HORIBA) - 2021 | | | |
| | | | | | 28/04/2023 | 192,5±19,0/ 192,8±19,1 | 193,8±19,2/ 194,6±19,3 | AC32E (ENVEA) - 2020 | | | |
| D770908/ H525TM5 | 26/05/2023 | 214,2/ 214,5 | 2,0/2,0 | F | 09/08/2023 | 213,3±16,7/ 214,1±16,8 | 216,5±16,9/ 217,3±17,0 | 42I_1221861 8652 (TEI) - 2022 | 24/08/2023 | 216,4/ 216,5 | 2,1/2,2 |
| | | | | | 10/08/2023 | 217,6±21,1/ 218,8±21,2 | 216,4±21,0/ 217,1±21,0 | 42I_1323458 773 (TEI) - 2013 | | | |

Tableau 3 (suite) :

Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

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

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

| N° de la bouteille | Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | | Fractions molaires relevées par les AASQA | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | | |
|--------------------|------------------------------|---------------------------|------------------|---|------------|---|---|----------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------|
| | Date | Fraction molaire (*) (**) | U (k=2) (*) (**) | Ident. | Date | Fraction molaire avant réglage (*) (**) | Fraction molaire après réglage (*) (**) | Analyseur utilisé | Date | Fraction molaire (*) (**) | U (k=2) (*) (**) |
| D287884 / H4RUW62 | 26/05/2023 | 207,2/ 208,5 | 2,1/2,3 | G | 30/08/2023 | 211,5±6,5/ 212,3±6,7 | 210,5±7,2/ 212,2±7,5 | AC32E (ENVEA) - 2022 | 21/11/2023 | 207,7/ 207,8 | 2,0/2,1 |
| | | | | | 21/09/2023 | 209,1±8,7/ 209,3±8,5 | 209,7±9,6/ 209,4±9,8 | AC32E (ENVEA) - 2020 | | | |
| | | | | | 22/09/2023 | 210,9±8,4/ 210,4±8,2 | 209,4±9,1/ 209,3±9,3 | AC32E (ENVEA) - 2020 | | | |
| | | | | | 26/09/2023 | 209,5±8,4/ 209,8±8,2 | 209,6±9,3/ 209,9±9,5 | AC32E (ENVEA) - 2020 | | | |
| D721937 / H4RUWC9 | 27/06/2023 | 193,8/ 194,4 | 2,0/2,0 | H | 20/09/2023 | 199,4±15,4/ 199,4±16,4 | 198,9±15,4/ 199,4±16,4 | T200 (API) - 2013 | 14/11/2023 | 194,2/ 194,2 | 2,3/2,3 |
| | | | | | 29/09/2023 | 196,1±15,1/ 197,1±16,2 | 199,9±15,4/ 200,2±16,5 | T200 (API) - 2013 | | | |
| | | | | | 02/10/2023 | 201,3±15,5/ 201,1±16,5 | 199,2±15,4/ 199,3±16,4 | 200E (API) - 2011 | | | |
| D721928 / H4RUW1L | 13/06/2023 | 199,8/ 199,8 | 1,9/2,0 | I | 30/11/2023 | 195,2±7,2/ 194,0±7,3 | 195,6±8,1/ 195,0±8,7 | 42I (TEI) - 2014 | 05/03/2024 | 199,6/ 199,6 | 2,2/2,2 |
| | | | | | 14/12/2023 | 196,0±8,9/ 197,3±8,5 | 200,8±10,0/ 201,5±10,1 | 42I (TEI) - 2012 | | | |

Tableau 3 (suite) :

Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

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

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

2.5.2.2 Traitement des résultats bruts obtenus

Les écarts normalisés entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.3 et sont reportés dans le tableau ci-après.

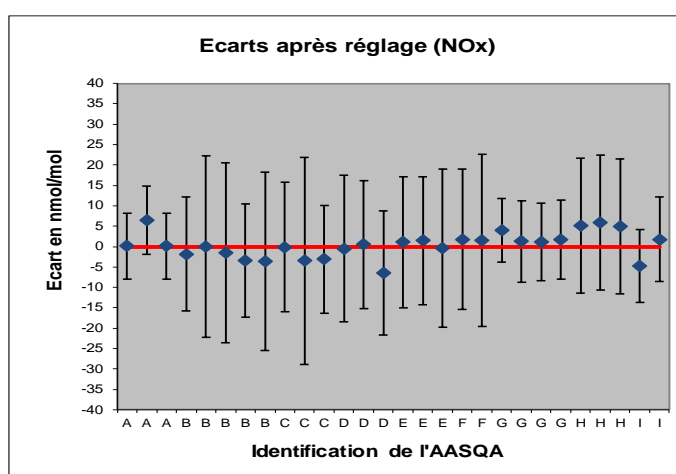
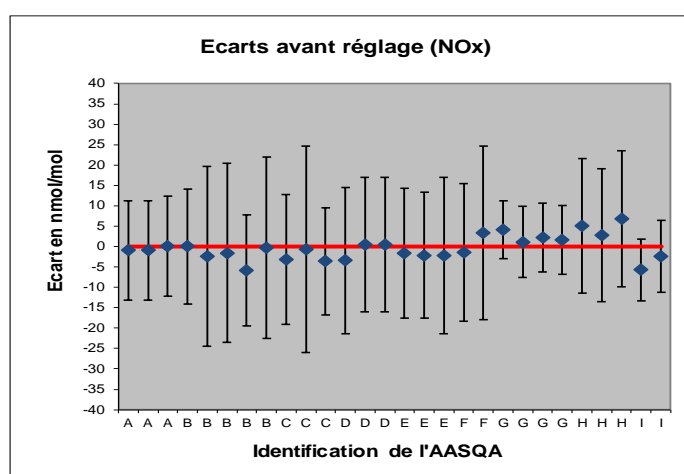
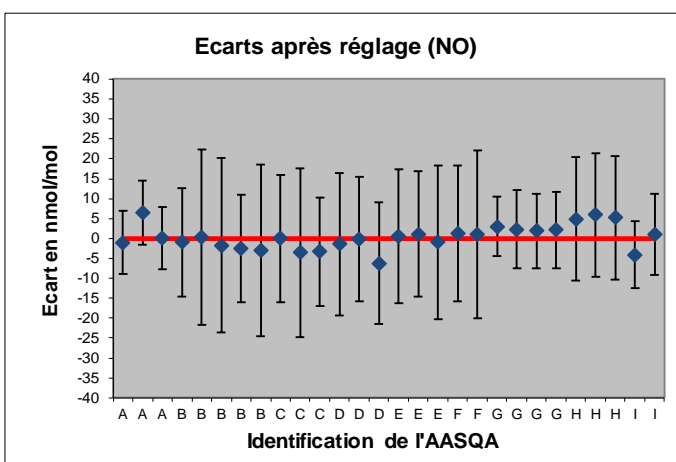
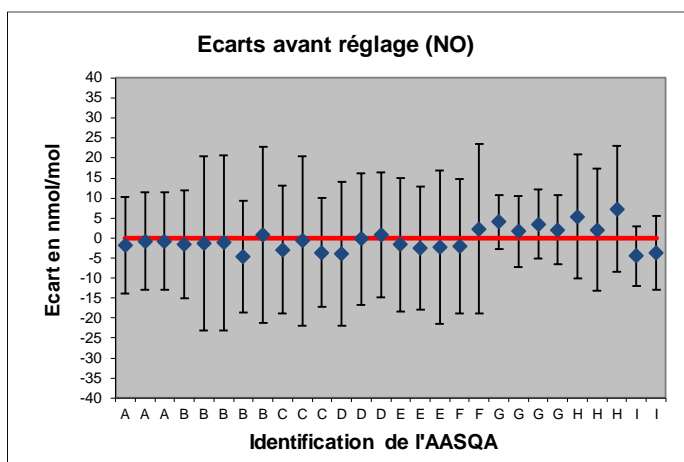
| Identification de l'AASQA | Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol) | Avant réglage | | Après réglage | |
|---------------------------|---------------------------------------|--|----------------|--|----------------|
| | | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E _n | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E _n |
| A | 202,80 | 201,00 | 0,15 | 201,80 | 0,13 |
| | | 202,00 | 0,07 | 209,20 | 0,79 |
| | | 202,00 | 0,07 | 202,90 | 0,01 |
| B | 206,40 | 204,80 | 0,12 | 205,50 | 0,07 |
| | | 205,10 | 0,06 | 206,70 | 0,01 |
| | | 205,20 | 0,06 | 204,70 | 0,08 |
| | | 201,80 | 0,33 | 203,90 | 0,19 |
| | | 207,30 | 0,04 | 203,40 | 0,14 |
| C | 199,70 | 196,80 | 0,18 | 199,70 | 0,00 |
| | | 199,00 | 0,03 | 196,20 | 0,17 |
| | | 196,10 | 0,26 | 196,40 | 0,24 |
| D | 214,20 | 210,20 | 0,22 | 212,80 | 0,08 |
| | | 214,00 | 0,01 | 214,00 | 0,01 |
| | | 215,00 | 0,05 | 208,00 | 0,41 |
| E | 194,75 | 193,10 | 0,10 | 195,30 | 0,03 |
| | | 192,30 | 0,16 | 195,90 | 0,07 |
| | | 192,50 | 0,12 | 193,80 | 0,05 |
| F | 215,30 | 213,30 | 0,12 | 216,50 | 0,07 |
| | | 217,60 | 0,11 | 216,40 | 0,05 |
| G | 207,45 | 211,50 | 0,59 | 210,50 | 0,41 |
| | | 209,10 | 0,18 | 209,70 | 0,23 |
| | | 210,90 | 0,40 | 209,40 | 0,21 |
| | | 209,50 | 0,24 | 209,60 | 0,23 |
| H | 194,00 | 199,40 | 0,35 | 198,90 | 0,32 |
| | | 196,10 | 0,14 | 199,90 | 0,38 |
| | | 201,30 | 0,47 | 199,20 | 0,33 |
| I | 199,70 | 195,20 | 0,60 | 195,60 | 0,49 |
| | | 196,00 | 0,41 | 200,80 | 0,11 |

Tableau 4 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

| Identification de l'AASQA | Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol) | Avant réglage | | Après réglage | |
|---------------------------|---------------------------------------|--|----------------|--|----------------|
| | | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E _n | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E _n |
| A | 202,90 | 202,00 | 0,07 | 203,00 | 0,01 |
| | | 202,00 | 0,07 | 209,30 | 0,76 |
| | | 203,00 | 0,01 | 203,00 | 0,01 |
| B | 207,45 | 207,50 | 0,00 | 205,60 | 0,13 |
| | | 205,10 | 0,11 | 207,40 | 0,00 |
| | | 205,90 | 0,07 | 205,90 | 0,07 |
| | | 201,60 | 0,43 | 204,00 | 0,25 |
| | | 207,20 | 0,01 | 203,80 | 0,17 |
| C | 199,70 | 196,50 | 0,20 | 199,60 | 0,01 |
| | | 199,00 | 0,03 | 196,20 | 0,14 |
| | | 196,10 | 0,27 | 196,60 | 0,23 |
| D | 214,50 | 211,10 | 0,19 | 214,00 | 0,03 |
| | | 215,00 | 0,03 | 215,00 | 0,03 |
| | | 215,00 | 0,03 | 208,00 | 0,43 |
| E | 194,95 | 193,40 | 0,10 | 196,00 | 0,07 |
| | | 192,80 | 0,14 | 196,40 | 0,09 |
| | | 192,80 | 0,11 | 194,60 | 0,02 |
| F | 215,50 | 214,10 | 0,08 | 217,30 | 0,11 |
| | | 218,80 | 0,15 | 217,10 | 0,08 |
| G | 208,15 | 212,30 | 0,59 | 212,20 | 0,52 |
| | | 209,30 | 0,13 | 209,40 | 0,12 |
| | | 210,40 | 0,26 | 209,30 | 0,12 |
| | | 209,80 | 0,19 | 209,90 | 0,18 |
| H | 194,30 | 199,40 | 0,31 | 199,40 | 0,31 |
| | | 197,10 | 0,17 | 200,20 | 0,35 |
| | | 201,10 | 0,41 | 199,30 | 0,30 |
| I | 199,70 | 194,00 | 0,75 | 195,00 | 0,53 |
| | | 197,30 | 0,27 | 201,50 | 0,17 |

Tableau 5 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

Les écarts avec les incertitudes élargies associées sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 3, 4, 5 et 6 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

2.5.2.3 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent qu'avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3, les écarts normalisés entre les fractions molaires en NO et NO_x déterminées par les réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont inférieurs à 1, ce qui montre que ces mesures ne sont pas significativement différentes des fractions molaires de référence déterminées par le LCSQA-LNE.

2.5.3 Comparaison CO

2.5.3.1 Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 6 ci-après.

| N° de la bouteille | Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | | Fractions molaires relevées par les AASQA | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | | |
|--------------------|------------------------------|----------------------|-------------|---|------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------|
| | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) | Ident. | Date | Fraction molaire avant réglage (*) | Fraction molaire après réglage (*) | Analyseur utilisé | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) |
| 1446 / H320FX1 | 16/12/2022 | 8,170 | 0,066 | A | 03/04/2023 | 7,95±0,45 | 8,23±0,32 | CO12e (ENVEA) - 2022 | 26/05/2023 | 8,173 | 0,063 |
| | | | | | 05/04/2023 | 8,40±0,72 | 8,21±0,33 | CO12M (ENVEA) - 2010 | | | |
| 6559 / H327WYP | 14/02/2023 | 8,157 | 0,066 | C | 03/04/2023 | 8,25±0,41 | 8,16±0,40 | CO12M (ENVEA) - 2016 | 14/06/2023 | 8,137 | 0,062 |
| | | | | | 04/04/2023 | 8,19±0,35 | 8,16±0,35 | APMA (HORIBA) - 2013 | | | |
| 4699 / H16RRC1 | 06/01/2023 | 8,197 | 0,066 | D | 15/03/2023 | 8,125±0,65 | 8,07±0,44 | CO12M (ENVEA) - 2006 | 25/05/2023 | 8,150 | 0,066 |
| 26209 / H43ER9M | 19/01/2023 | 6,017 | 0,048 | E | 24/04/2023 | 5,82±0,7 | 5,84±0,7 | APMA-370 (Horiba) - 2021 | 25/05/2023 | 5,830 | 0,051 |
| 6559 / H327WYP | 14/06/2023 | 8,137 | 0,062 | F | 09/08/2023 | 8,1±0,9 | 8,1±0,9 | T300_1319 (API) - 2014 | 24/08/2023 | 8,117 | 0,066 |
| 4699 / H16RRC1 | 25/05/2023 | 8,150 | 0,066 | G | 16/10/2023 | 7,904±0,183 | 7,900±0,190 | 48i (TEI) - 2017 | 21/11/2023 | 8,153 | 0,066 |
| 1446 / H320FX1 | 26/05/2023 | 8,173 | 0,063 | H | 21/09/2023 | 8,222±1,382 | 8,261±1,388 | 300E (API) - 2011 | 14/11/2023 | 8,180 | 0,066 |

Tableau 6 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2023
 (*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en µmol/mol

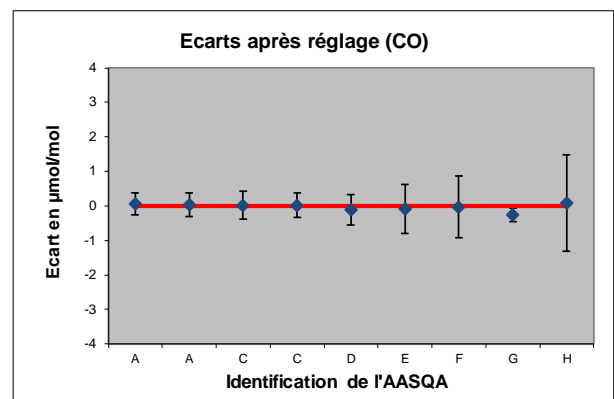
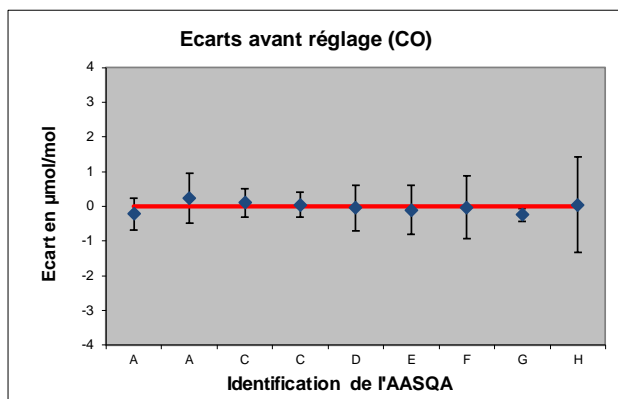
2.5.3.2 Traitement des résultats bruts obtenus

Les écarts normalisés entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.3 et sont reportés dans le tableau ci-après.

| Identification de l'AASQA | Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol) | Avant réglage | | Après réglage | |
|---------------------------|---------------------------------------|--|-------|--|-------|
| | | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E_n | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E_n |
| A | 8,17 | 7,95 | 0,49 | 8,23 | 0,18 |
| | | 8,40 | 0,32 | 8,21 | 0,11 |
| C | 8,15 | 8,25 | 0,25 | 8,16 | 0,03 |
| | | 8,19 | 0,12 | 8,16 | 0,04 |
| D | 8,17 | 8,13 | 0,07 | 8,07 | 0,23 |
| E | 5,92 | 5,82 | 0,15 | 5,84 | 0,12 |
| F | 8,13 | 8,10 | 0,03 | 8,10 | 0,03 |
| G | 8,15 | 7,904 | 1,27 | 7,90 | 1,25 |
| H | 8,18 | 8,222 | 0,03 | 8,261 | 0,06 |

Tableau 7 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2023

Les écarts avec les incertitudes élargies associées sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 7 et 8 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2023

2.5.3.3 Conclusion

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

- Qu'avant réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3, les écarts normalisés entre les fractions molaires en CO déterminées par les réseaux de mesure A, C, D, E, F et H et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont inférieurs à 1, ce qui montre que ces mesures ne sont pas significativement différentes des fractions molaires de référence déterminées par le LCSQA-LNE.

Par contre, l'écart normalisé de 1,27 entre la mesure du réseau G et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. Après analyse des résultats, le réseau G indique que cette non-conformité pourrait provenir d'un dysfonctionnement de leur analyseur de CO. En

effet, ils ont constaté une dérive importante et rapide du zéro de leur analyseur entre le réglage de celui-ci et une relecture du zéro moins d'une heure plus tard. De plus, ils ont mis en évidence une légère instabilité de la réponse de leur analyseur aussi bien à zéro qu'au point échelle, ce qui pourrait créer un biais sur la mesure et se répercuter sur les résultats de lecture du mélange gazeux de la CIL. L'équipe technique a donc décidé de réaliser une maintenance complète de cet analyseur et a proposé de participer de nouveau à ce type de CIL en 2025.

- Qu'après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3, les écarts normalisés entre les fractions molaires en CO déterminées par les réseaux de mesure A, C, D, E, F et H et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont inférieurs à 1, ce qui montre que ces mesures ne sont pas significativement différentes des fractions molaires de référence déterminées par le LCSQA-LNE.

Par contre, l'écart normalisé de 1,25 entre la mesure du réseau G et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. Après analyse des résultats, le réseau G indique que cette non-conformité pourrait provenir d'un dysfonctionnement de leur analyseur de CO. En effet, ils ont constaté une dérive importante et rapide du zéro de leur analyseur entre le réglage de celui-ci et une relecture du zéro moins d'une heure plus tard. De plus, ils ont mis en évidence une légère instabilité de la réponse de leur analyseur aussi bien à zéro qu'au point échelle, ce qui pourrait créer un biais sur la mesure et se répercuter sur les résultats de lecture du mélange gazeux de la CIL. L'équipe technique a donc décidé de réaliser une maintenance complète de cet analyseur et a proposé de participer de nouveau à ce type de CIL en 2025.

2.5.4 Comparaison NO₂

2.5.4.1 Résultats bruts obtenus

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

| N° de la bouteille | Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | | Fractions molaires relevées par les AASQA | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | | |
|--------------------|------------------------------|----------------------|-------------|---|------------|------------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------------------|----------------------|-------------|
| | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) | Ident. | Date | Fraction molaire avant réglage (*) | Fraction molaire après réglage (*) | Analyseur utilisé | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) |
| 43268 / H4528DP | 10/02/2023 | 197,3 | 2,0 | A | 23/03/2023 | 190,4±8,4 | 190,8±5,7 | T200 (API) - 2013 | 22/05/2023 | 196,9 | 2,0 |
| | | | | | 04/04/2023 | 193,3±8,8 | 192,0±5,7 | T200 (API) - 2019 | | | |
| | | | | | 17/04/2023 | 190,4±8,6 | 191,6±5,7 | T200 (API) - 2021 | | | |

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

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

| N° de la bouteille | Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | | Fractions molaires relevées par les AASQA | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | | |
|--------------------|------------------------------|----------------------|-------------|---|------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------|-------------|
| | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) | Ident. | Date | Fraction molaire avant réglage (*) | Fraction molaire après réglage (*) | Analyseur utilisé | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) |
| D496682 | 26/01/2023 | 186,6 | 1,9 | B | 06/03/2023 | 187,1±8,0 | 189,6±8,1 | AC32E (ENVEA) – 2019 | 24/05/2023 | 189,8 | 1,9 |
| | | | | | 15/03/2023 | 187,3±15,4 | 189,2±15,6 | T200 (API) – 2021 | | | |
| | | | | | 20/03/2023 | 187,3±15,4 | 187,5±15,4 | T200 (API) – 2021 | | | |
| | | | | | 20/04/2023 | 184,9±7,9 (instable) | 194,9±8,5 (instable) | AC32E (ENVEA) – 2020 | | | |
| | | | | | 25/04/2023 | 202,3±16,9 | 199,3±16,7 | T200 (API) – 2021 | | | |
| D320218 | 25/01/2023 | 179,6 | 1,8 | C | 15/03/2023 | 171,3±15,9 | 175,5±15,9 | T200 (API) – 2020 | 14/06/2023 | 179,3 | 1,8 |
| | | | | | 04/04/2023 | 177,8±25,9 | 177,1±25,8 | AC32M (ENVEA) – 2013 | | | |
| | | | | | 19/04/2023 | 174,0±23,2 | 178,0±23,7 | AC32M (ENVEA) – 2008 | | | |
| D496483 | 26/01/2023 | 191,2 | 1,9 | D | 15/03/2023 | 183,6±14,5 | 184,3±14,0 | APNA-370 (HORIBA) – 2012 | 23/05/2023 | 192,8 | 1,9 |
| | | | | | 15/03/2023 | 184,7±14,5 | 185,1±14,0 | 42I (TEI) – 2021 | | | |
| | | | | | 20/03/2023 | 181,0±14,2 | 182,8±13,8 | 42I (TEI) – 2016 | | | |
| D43360 / H33N491 | 19/01/2023 | 189,3 | 1,9 | E | 13/04/2023 | 186,9±17,3 | 188,8±17,5 | APNA-370 (HORIBA) – 2023 | 23/05/2023 | 192,4 | 1,9 |
| | | | | | 20/04/2023 | 186,3±17,2 | 189,1±17,5 | APNA-370 (HORIBA) – 2021 | | | |
| | | | | | 28/04/2023 | 185,7±20,4 | 186,9±20,6 | AC32E (ENVEA) – 2020 | | | |
| 43268 / H4528DP | 22/05/2023 | 196,9 | 2,0 | F | 09/08/2023 | 196,7±13,4 | 194,4±13,0 | 42I_12218618 652 (TEI) -2022 | 25/08/2023 | 197,8 | 2,0 |
| | | | | | 10/08/2023 | 190,8±13,6 | 193,9±13,7 | 42I_13234587 73 (TEI) - 2013 | | | |

Tableau 8 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023
 (*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en µmol/mol

| N° de la bouteille | Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | | Fractions molaires relevées par les AASQA | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | | |
|--------------------|------------------------------|----------------------|-------------|---|------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-------------|
| | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) | Ident. | Date | Fraction molaire avant réglage (*) | Fraction molaire après réglage (*) | Analyseur utilisé | Date | Fraction molaire (*) | U (k=2) (*) |
| D496483 / H33N7KL | 23/05/2023 | 192,8 | 1,9 | G | 30/08/2023 | 195,1±6,3 | 195,1±6,6 | AC32E (ENVEA) - 2022 | 15/12/2023 | 197,7 | 2,0 |
| | | | | | 21/09/2023 | 194,8±8,3 | 194,0±8,8 | AC32E (ENVEA) - 2020 | | | |
| | | | | | 22/09/2023 | 193,7±8,2 | 194,0±8,7 | AC32E (ENVEA) - 2020 | | | |
| | | | | | 26/09/2023 | 193,3±8,3 | 194,3±8,7 | AC32E (ENVEA) - 2020 | | | |
| D320218 / H10MRAC | 14/06/2023 | 179,3 | 1,8 | H | 02/10/2023 | 175,8±21,1 | 173,2±20,8 | T200 (API) - 2013 | 14/12/2023 | 182,4 | 1,8 |
| | | | | | 03/10/2023 | 174,1±20,9 | 173,3±20,8 | T200 (API) - 2011 | | | |
| D43360 / H33N491 | 23/05/2023 | 192,4 | 1,9 | I | 30/11/2023 | 186,8±7,3 | 187,6±7,8 | 42I (TEI) - 2014 | 05/03/2024 | 197,5 | 2,0 |
| | | | | | 12/12/2023 | 191,8±7,3 | 193,5±8,2 | 42I (TEI) - 2012 | | | |

Tableau 8 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

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

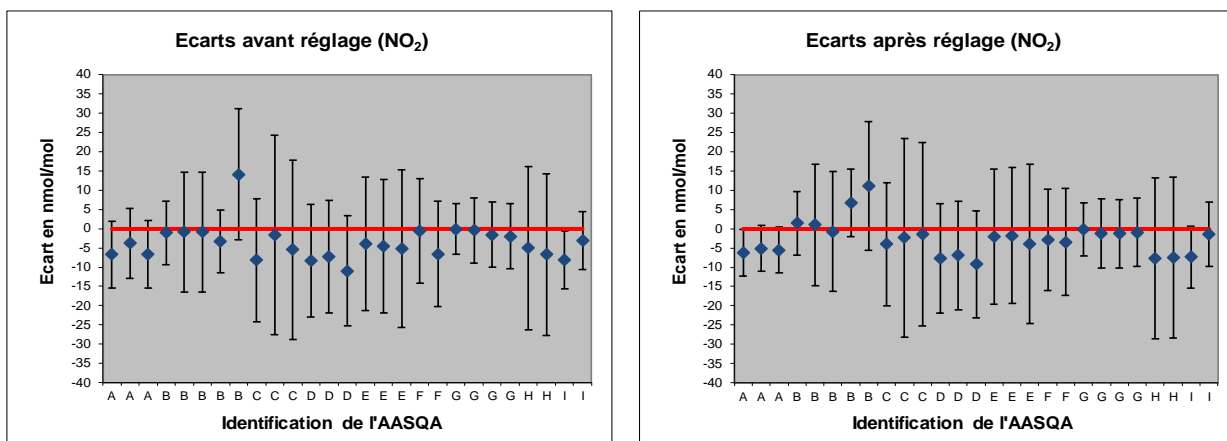
2.5.4.2 Traitement des résultats bruts obtenus

Les écarts normalisés entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.3 et sont reportés dans le tableau ci-après.

| Identification de l'AASQA | Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol) | Avant réglage | | Après réglage | |
|---------------------------|---------------------------------------|--|-------|--|-------|
| | | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E_n | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | E_n |
| A | 197,10 | 190,40 | 0,78 | 190,80 | 1,04 |
| | | 193,30 | 0,42 | 192,00 | 0,84 |
| | | 190,40 | 0,76 | 191,60 | 0,91 |
| B | 188,20 | 187,10 | 0,13 | 189,60 | 0,17 |
| | | 187,30 | 0,06 | 189,20 | 0,06 |
| | | 187,30 | 0,06 | 187,50 | 0,05 |
| | | 184,90 | 0,41 | 194,90 | 0,77 |
| | | 202,30 | 0,83 | 199,30 | 0,66 |
| C | 179,45 | 171,30 | 0,51 | 175,50 | 0,25 |
| | | 177,80 | 0,06 | 177,10 | 0,09 |
| | | 174,00 | 0,23 | 178,00 | 0,06 |
| D | 192,00 | 183,60 | 0,57 | 184,30 | 0,55 |
| | | 184,70 | 0,50 | 185,10 | 0,49 |
| | | 181,00 | 0,77 | 182,80 | 0,66 |
| E | 190,85 | 186,90 | 0,23 | 188,80 | 0,12 |
| | | 186,30 | 0,26 | 189,10 | 0,10 |
| | | 185,70 | 0,25 | 186,90 | 0,19 |
| F | 197,35 | 196,70 | 0,05 | 194,40 | 0,22 |
| | | 190,80 | 0,48 | 193,90 | 0,25 |
| G | 195,25 | 195,10 | 0,02 | 195,10 | 0,02 |
| | | 194,80 | 0,05 | 194,00 | 0,14 |
| | | 193,70 | 0,18 | 194,00 | 0,14 |
| | | 193,30 | 0,23 | 194,30 | 0,11 |
| H | 180,85 | 175,80 | 0,24 | 173,20 | 0,37 |
| | | 174,10 | 0,32 | 173,30 | 0,36 |
| I | 194,95 | 186,80 | 1,08 | 187,60 | 0,91 |
| | | 191,80 | 0,42 | 193,50 | 0,17 |

Tableau 9 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

Les écarts avec les incertitudes élargies associées sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 9 et 10 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2023

2.5.4.3 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3, les écarts normalisés entre les fractions molaires en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H et I (2^{ème} mesure) et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont inférieurs à 1, ce qui montre que ces mesures ne sont pas significativement différentes des fractions molaires de référence déterminées par le LCSQA-LNE.
Par contre, l'écart normalisé (1,08) entre la 1^{ère} mesure du réseau I et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. Le réseau I a constaté une sous-estimation plus importante que la normale sur l'analyseur concerné lors de l'étalonnage effectué deux semaines après la comparaison inter-laboratoire (-3,88%). Il semblerait que cela provienne d'un problème lié au filtre ou à la maintenance réalisée avant la comparaison inter-laboratoire. Le réseau I souligne également que leurs incertitudes sont nettement inférieures à celles fournies par d'autres participants, et qu'il serait donc intéressant d'étudier une harmonisation des hypothèses de calcul entre les différents participants pour les futures campagnes de comparaison inter-laboratoires.
- Qu'après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3, les écarts normalisés entre les fractions molaires en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A (2^{ème} et 3^{ème} mesures), B, C, D et E et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont inférieurs à 1, ce qui montre que ces mesures ne sont pas significativement différentes des fractions molaires de référence déterminées par le LCSQA-LNE.
Par contre, l'écart normalisé (1,04) entre la 1^{ère} mesure du réseau A et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. A la différence du calcul d'incertitude préconisé par le FD X43-070-02, le réseau A a établi des hypothèses de calcul en supprimant certaines contributions à l'incertitude (interférents, moyennage, absorption, dérive et reproductibilité après réglage...), puisque les essais ont été réalisés sur des mélanges gazeux en bouteille et non pas en air ambiant. En conséquence, le calcul conduit à de faibles incertitudes qui aboutissent à un calcul d'écart normalisé en dehors des tolérances, alors que l'écart de fraction molaire en valeur absolue est inférieur à d'autres participants dont les incertitudes sont plus élevées. Le réseau A a décidé de revoir ses hypothèses de

calcul, mais préconise à l'avenir d'homogénéiser les hypothèses de calcul entre les différents participants.

3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE O₃

3.1 But

Comme pour les composés SO₂, NO/NO_x, NO₂ et CO, le but est de faire circuler, dans les stations de mesure des AASQA, des générateurs d'ozone portables délivrant un mélange gazeux à une fraction molaire voisine de 100 nmol/mol pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique.

3.2 Matériel utilisé

Les générateurs d'ozone portables utilisés sont des générateurs modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO.

3.3 Mode opératoire

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire en ozone délivrée par le générateur réglé à une consigne de 90 nmol/mol, à un débit de 2,5 l/min et une durée de génération de 1h30 (Etalonnage aller),
- En AASQA (stations de mesure) : Détermination de la fraction molaire en ozone générée, selon la procédure suivante :
 - Vérification de la couleur du gel de silice (orange),
 - Enlever les bouchons à chaque extrémité du système de filtration et connecter la sortie de système de filtration sur l'entrée « zéro air externe » du générateur Ansyco,
 - Branchement de l'appareil sur secteur et non sur batterie,
 - Utilisation d'un débit d'air de 3 l/min,
 - Utilisation du mode automatique dans lequel il conviendra de rentrer le débit et la consigne de 90 nmol/mol,
 - Relever la valeur indiquée par l'analyseur après un temps de stabilisation suffisant soit au minimum 1h30,
 - Reboucher le système de filtration externe avant réexpédition de l'ensemble dans la caisse de transport.
- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire en ozone générée (étalonnage retour).

3.4 Liste des participants

La circulation de 2 générateurs d’ozone SYCOS KT O3M a été planifiée pour l'ensemble de l'année 2023 avec 8 AASQA, à savoir : Atmo Grand Est, Atmo Normandie, Atmo Hauts de France, Atmo Occitanie, AtmoSud, Atmo Réunion, Atmo Nouvelle Aquitaine et Qualitair Corse.

Pour préserver l’anonymat de chacun des laboratoires, un code confidentiel leur a été attribué.

3.5 Résultats bruts obtenus

Les résultats obtenus lors de la comparaison interlaboratoires sont reportés dans le tableau ci-après.

| Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | Données AASQA | | | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | |
|------------------------------|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|---|---------------------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Date | Fraction molaire (nmol/mol) | Ident. | Date | Fraction molaire (nmol/mol) | Tps de génération avant relevé de la mesure | Analyseur utilisé | Date de raccordement | Etalon utilisé pour les raccordements | Date | Fraction molaire (nmol/mol) |
| 06/01/2023 | 89,1±2,1 | Réseau 1 | 18/01/23 | 87,8±6,7 | 1h35 | 49i (TEI) - 2018 | 02/12/22 | T753U n°84 | 24/03/2023 | 91,4±2,3 |
| | | | 26/01/23 | 90,7±8,4 | 1h40 | O342M (ENVEA) - 2010 | 15/12/22 | T753U n°84 | | |
| | | | 07/02/23 | 90,55±8,4 | 2h | O342M (ENVEA) - 2013 | 12/12/22 | T703 | | |
| | | | 23/02/23 | 93,0±8,1 | 1h30 | O342E 1231 (ENVEA) - 2021 | 15/02/23 | KTO3M | | |
| | | | 23/02/23 | 88,3±8,1 | 1h50 | O342M 1693 (ENVEA) - 2015 | 25/11/22 | KTO3M | | |

Tableau 10 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2023 (Générateurs d’ozone GEG 012 et GEG 015)

| Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | Données AASQA | | | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | |
|------------------------------|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|---|----------------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Date | Fraction molaire (nmol/mol) | Ident. | Date | Fraction molaire (nmol/mol) | Tps de génération avant relevé de la mesure | Analyseur utilisé | Date de raccordement | Etalon utilisé pour les raccordements | Date | Fraction molaire (nmol/mol) |
| 24/03/2023 | 91,4±2,3 | Réseau 2 | 12/04/23 | 89,7±10,15 | 90 min | O342M (ENVEA) - 2011 | 23/02/23 | API T753 U (Générateur_03-015) | 20/06/2023 | 91,3±2,3 |
| | | | 13/04/23 | 92,6±10,47 | 90 min | O342M (ENVEA) - 2012 | 29/03/23 | API T753 U (Générateur_03-015) | | |
| | | | 14/04/23 | 91,6±10,36 | 90 min | O342M (ENVEA) - 2013 | 08/03/23 | API T753 U (Générateur_03-015) | | |
| | | | 17/04/23 | 91,0±10,29 | 90 min | O342M (ENVEA) - 2015 | 08/03/23 | API T753 U (Générateur_03-015) | | |
| | | | 25/04/23 | 89,9±10,17 | 90 min | O342M (ENVEA) - 2012 | 15/03/23 | API T753 U (Générateur_03-016) | | |
| | | | 02/05/23 | 90,2±10,2 | 90 min | O342M (ENVEA) - 2006 | 21/03/23 | API T703 (Générateur_03-014) | | |
| | | | 09/05/23 | 92,8±10,49 | 90 min | O342M (ENVEA) - 2016 | 14/04/23 | Ansyco KTO3M (Générateur_03-010) | | |
| | | | 22/05/23 | 89,4±10,12 | 120 min | O342M (ENVEA) - 2015 | 01/03/23 | Ansyco KTO3M (Générateur_03-010) | | |
| 20/06/2023 | 87,3±2,2 | Réseau 3 | 09/08/23 | 81,8±5,2 | 1h30 | 400E (API) - 2006 | 16/02/23 | T700 | 06/10/2023 | 86,9±2,2 |
| | | | 23/08/23 | 81,6±6,2 | 1h30 | O342M (ENVEA) - 2006 | 12/05/23 | T700 | | |
| | | | 04/09/23 | 82,9±5,7 | 1h30 | T400 (API) - 2012 | 24/07/23 | T700 | | |
| 06/10/2023 | 86,9±2,2 | Réseau 4 | 31/10/23 | 78,8±6,4 | 1h30 | 49i (TEI) - 2012 | 21/09/23 | KTO3 ANS_1556 | 16/01/2024 | 87,2±2,1 |
| | | | 03/11/23 | 81,2±5,8 | 1h30 | 49i (TEI) - 2022 | 12/10/23 | KTO3 ANS_1556 | | |

Tableau 10 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2023 (Générateurs d'ozone GEG 012 et GEG 015)

| Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | Données AASQA | | | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | |
|------------------------------|-----------------------------|---------------|------------|-----------------------------|---|----------------------------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Date | Fraction molaire (nmol/mol) | Ident. | Date | Fraction molaire (nmol/mol) | Tps de génération avant relevé de la mesure | Analyseur utilisé | Date de raccordement | Etalon utilisé pour les raccordements | Date | Fraction molaire (nmol/mol) |
| 20/12/2022 | 87,5±2,1 | Réseau 5 | 18/01/2023 | 88,2±2,3 | 2h | O342M (ENVEA) - 2013 | 02/01/23 | KTO3 -13410310 | 24/03/2023 | 88,0±2,3 |
| | | | 19/01/2023 | 87,2±2,2 | 2h | O342M (ENVEA) - 2012 | 18/01/23 | KTO3 -13410310 | | |
| | | | 20/01/2023 | 86,7±2,2 | 2h | APOA370 (HORIBA) - 2016 | 02/01/23 | KTO3 -13410310 | | |
| | | | 23/01/2023 | 86,6±2,2 | 2h | APOA370 (HORIBA) - 2016 | 21/11/22 | KTO3 -13410310 | | |
| | | | 31/01/2023 | 86,3±2,2 | 1h50 | T400 (API) - 2011 | 21/12/22 | KT GPT18261121 | | |
| | | | 08/03/2023 | 85,9±2,2 | 2h15 | APOA370 (HORIBA) - 2011 | 08/03/23 | KT GPT/M 18261121 | | |
| | | | 10/03/2023 | 87,0±2,2 | 2h | 49i (TEI) - 2011 | 13/02/23 | KT GPT/M 17861119 | | |
| 24/03/2023 | 88,0±2,3 | Réseau 6 | 17/04/23 | 86,1±3,9 | 1h30 | APOA370_U22UNYJL (HORIBA) - 2022 | 17/04/23 | T703_901 | 20/06/2023 | 87,3±2,2 |
| | | | 28/04/23 | 84,7±4,0 | 1h30 | Serinus 10 (ECOTECH) - 2019 | 31/03/23 | T703_335 | | |
| | | | 10/05/23 | 88,8±4,1 | 1h30 | API400T_6872 (TELEDYNE) - 2022 | 17/03/23 | KTO3M_1357 | | |
| | | | 11/05/23 | 83,6±3,7 | 1h30 | API400E_2966 (TELEDYNE) - 2012 | 14/04/23 | KT-O3M_12020608 | | |

Tableau 10 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2023 (Générateurs d'ozone GEG 012 et GEG 015)

| Etalonnage LCSQA-LNE (aller) | | Données AASQA | | | | | | | Etalonnage LCSQA-LNE (retour) | |
|------------------------------|-----------------------------|---------------|------------|-----------------------------|---|------------------------------|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| Date | Fraction molaire (nmol/mol) | Ident. | Date | Fraction molaire (nmol/mol) | Tps de génération avant relevé de la mesure | Analyseur utilisé | Date de raccordement | Etalon utilisé pour les raccordements | Date | Fraction molaire (nmol/mol) |
| 20/06/2023 | 91,3±2,3 | Réseau 7 | 05/07/2023 | 90,7±12 | 2h | T400 n°3364 (API) - 2017 | 14/06/23 | Ansyco 15590614 | 14/09/2023 | 90,9±2,3 |
| | | | 06/07/2023 | 92,2±12 | 1h35 | T400 n°4262 (API) - 2018 | 08/06/23 | Ansyco 15590614 | | |
| | | | 18/07/2023 | 92±12 | 1h30 | T400 n°2896 (API) - 2016 | 27/06/23 | Ansyco 15590614 | | |
| | | | 26/07/2023 | 89,08±12 | 1h40 | O342E n°1407 (ENVEA) - 2022 | 21/07/23 | 49ips n°09075353 22-CO699 | | |
| | | | 31/07/2023 | 88,25±12 | 1h35 | O342E n°361 (ENVEA) - 2018 | 31/05/23 | Ansyco 867 | | |
| | | | 18/08/2023 | 92,37±12 | 1h30 | O342E n° 1181 (ENVEA) - 2021 | 01/06/23 | Ansyco 15580614 | | |
| 14/09/2023 | 90,9±2,3 | Réseau 8 | 15/11/23 | 94,2±11,5 | 2h | O342M (ENVEA) - 2013 | 14/11/23 | KT O3 | 15/01/2024 | 91,3±2,2 |
| | | | 20/11/23 | 97,2±11,9 | 2h | O342E (ENVEA) - 2019 | 11/10/23 | KT O3 | | |
| | | | 23/11/23 | 95,8±11,7 | 2h | O342e (ENVEA) - 2013 | 22/11/23 | KT O3 | | |

Tableau 10 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2023 (Générateurs d'ozone GEG 012 et GEG 015)

3.6 Exploitation des résultats obtenus

L'exploitation des résultats à consister à calculer les écarts normalisés, ce qui permet de tester si les écarts entre les fractions molaires des AASQA et les fractions molaires de référence du LCSQA-LNE sont significatifs :

$$E_n = \left| \frac{\bar{F}_{LNE} - F_{Niveau\ 3}}{\sqrt{U^2(\bar{F}_{LNE}) + U^2(F_{Niveau\ 3})}} \right|$$

Où $U(\bar{F}_{LNE})$ est l'incertitude élargie associée à la moyenne des fractions molaires de référence du LCSQA-LNE avant et après la CIL (\bar{F}_{LNE}) et $U(F_{Niveau\ 3})$ est l'incertitude élargie associée à la fraction molaire du niveau 3 considéré ($F_{Niveau\ 3}$).

Si $E_n < 1$, l'écart est considéré comme non significatif et les fractions molaires du LCSQA-LNE et du Niveau 3 comme non significativement différentes.

Si $E_n \geq 1$, l'écart est considéré comme significatif et il faut rechercher les causes de l'anomalie.

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

| Identification de l'AASQA | Fraction molaire moyenne LCSQA-LNE (nmol/mol) | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | Ecart normalisé E_n |
|---------------------------|---|--|-----------------------|
| Réseau 1 | 90,25 | 87,8 | 0,35 |
| | | 90,7 | 0,05 |
| | | 90,55 | 0,03 |
| | | 93 | 0,33 |
| | | 88,3 | 0,23 |
| Réseau 2 | 91,35 | 89,7 | 0,16 |
| | | 92,6 | 0,12 |
| | | 91,6 | 0,02 |
| | | 91,0 | 0,03 |
| | | 89,9 | 0,14 |
| | | 90,2 | 0,11 |
| | | 92,8 | 0,14 |
| | | 89,4 | 0,19 |
| Réseau 3 | 87,1 | 81,8 | 0,94 |
| | | 81,6 | 0,84 |
| | | 82,9 | 0,69 |
| Réseau 4 | 87,05 | 78,8 | 1,22 |
| | | 81,2 | 0,95 |
| Réseau 5 | 87,75 | 88,2 | 0,14 |
| | | 87,2 | 0,18 |
| | | 86,7 | 0,34 |
| | | 86,6 | 0,37 |
| | | 86,3 | 0,47 |
| | | 85,9 | 0,59 |
| | | 87,0 | 0,24 |

Tableau 11 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison O_3 effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2023

| Identification de l'AASQA | Fraction molaire moyenne LCSQA-LNE (nmol/mol) | Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol) | Ecart normalisé E_n |
|---------------------------|---|--|-----------------------|
| Réseau 6 | 87,65 | 86,1 | 0,34 |
| | | 84,7 | 0,64 |
| | | 88,8 | 0,25 |
| | | 83,6 | 0,94 |
| Réseau 7 | 91,1 | 90,7 | 0,03 |
| | | 92,2 | 0,09 |
| | | 92,0 | 0,07 |
| | | 89,08 | 0,17 |
| | | 88,25 | 0,23 |
| | | 92,37 | 0,10 |
| Réseau 8 | 91,1 | 94,2 | 0,26 |
| | | 97,2 | 0,50 |
| | | 95,8 | 0,39 |

Tableau 11 (suite) : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison O_3 effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2023

Les écarts avec les incertitudes élargies associées sont représentés sur la figure ci-après.

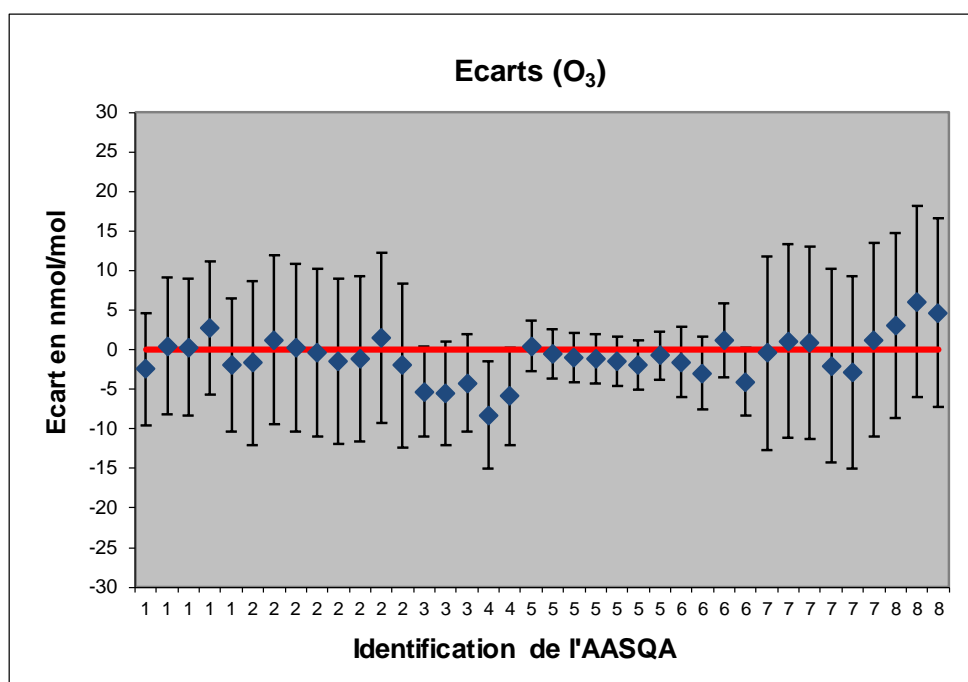


Figure 11 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison O_3 effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2023

3.7 Conclusion

Les résultats montrent que les écarts normalisés entre les fractions molaires en O₃ déterminées par l'ensemble des réseaux de mesure mis à part la 1^{ère} mesure du réseau 4 et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont inférieurs à 1, ce qui montre que ces mesures ne sont pas significativement différentes des fractions molaires de référence déterminées par le LCSQA-LNE.

Par contre, l'écart normalisé (1,22) entre la 1^{ère} mesure du réseau 4 et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. L'analyse des résultats montre plusieurs explications à l'écart observé. Le premier point concerne l'effet de la matrice air sec sur l'analyseur 49i. Une première injection a été réalisée sur le site le 26/10/2023 qui montrait, après un temps de stabilisation d'au moins 15 minutes, une réponse de l'analyseur à zéro de -3,3 nmol/mol et, après 1h30 de génération en consigne, une réponse de l'analyseur à 75,6 nmol/mol (la mesure n'a pas été retenue). Cet essai a été réitéré le 31/10/2023 sur le même analyseur avec le même constat sur la valeur du zéro (-3,4 nmol/mol) et une réponse en consigne de 78,8 nmol/mol (mesure qui a été invalidée). Le background de l'analyseur étant correct vis-à-vis de l'étalon de transfert et de l'étalon de contrôle interne, il a été considéré que le générateur de transfert GEG015 n'avait pas été suffisamment passivé et induisait une sous-estimation des mesures. Le profil de la réponse en air zéro pour l'analyseur 49i est typique d'un effet de matrice air sec. Les résultats auraient donc dû être invalidés. Le second point concerne les incertitudes de mesure restituées sur les fractions molaires qui ont été sous-estimées. En effet, leur générateur de référence ANS_1556 a montré des dérives importantes lors des raccordements par le niveau 2 en 2023 et une erreur de saisie a été constatée dans la contribution de la dérive : 0,4% au lieu de 5,2%, ce qui explique la sous-estimation des incertitudes. Ce générateur a été réformé depuis ces essais et en fin d'année 2023, deux nouveaux étalons de transfert T703_1003 et T703_1004 ont été mis en service.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 69 16 - www.lcsqa.org