

Rapport d'études

Contrôle qualité de la chaîne nationale de traçabilité
métrologique mise en œuvre pour la surveillance de
la qualité de l'air

Mars 2026



Groupement d'intérêt scientifique

Travaux réalisés par
LNE
dans le cadre du

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air

Contrôle qualité de la chaîne nationale de traçabilité métrologique mise en œuvre pour la surveillance de la qualité de l’air

Tatiana MACE - LNE

Vérification : Tatiana MACE - LNE

Approbation : Paola FISICARO – LNE, le 9 avril 2026

Liste des personnes ayant participé à l’étude

Arij ENNOURI ; Cédric MEKOUN ; Christophe SUTOUR – LNE

Table des matières

1	INTRODUCTION	9
2	CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO	9
2.1	But	9
2.2	Mode opératoire.....	9
2.3	Traitement des données	10
2.4	Planification des essais	10
2.5	Résultats de l'ensemble des campagnes.....	11
2.5.1	Comparaison SO ₂	11
2.5.2	Comparaison NO/NO _x	14
2.5.3	Comparaison CO	20
2.5.4	Comparaison NO ₂	22
3	CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE O₃	26
3.1	But	26
3.2	Matériel utilisé.....	26
3.3	Mode opératoire.....	27
3.4	Liste des participants	27
3.5	Résultats bruts obtenus	27
3.6	Exploitation des résultats obtenus	31
3.7	Conclusion	33

Résumé

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 2025 a impliqué les réseaux de mesure suivants : Air Breizh, Air Pays de la Loire, Madinair, Lig'Air, Atmo Grand Est, AtmoSud, Atmo Hauts de France, Atmo Normandie, Atmo Occitanie, Atmo Guyane, Atmo Nouvelle Aquitaine, Qualitair Corse et Atmo Réunion.

Les résultats sont traités en calculant les écarts normalisés (E_n) à partir des fractions molaires et des incertitudes associées mesurées par les AASQA et par le LCSQA –LNE. Lorsque l' E_n 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 E_n supérieur à 1
SO_2	15 avant réglage* 15 après réglage*	2 mesures avant réglage* => Réseau H 2 mesures après réglage* => Réseau H
CO	9 avant réglage* 9 après réglage*	1 mesure avant réglage* => Réseau H
NO/NO_x	24 avant réglage* 24 après réglage*	1 mesure avant réglage* => Réseau H 2 mesures après réglage* => Réseau H
NO_2	18 avant réglage* 18 après réglage*	2 mesures avant réglage* => Réseaux C et G 3 mesures après réglage* => Réseaux A, B et C
O_3	37	1 mesure pour le réseau 4 1 mesure pour le réseau 6 1 mesure pour le réseau 7

(*) 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 d' 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.

Par ailleurs, le traitement des résultats des comparaisons interlaboratoires organisées les années précédentes montrait que les incertitudes fournies par les AASQA n'étaient pas homogènes (incertitudes élargies relatives calculées par les AASQA allant de 2% à 13%), ce qui biaisait l'interprétation des résultats. Pour pallier ce problème, le GT « *Incertitudes* » dans le cadre du Comité Laboratoires Niveaux 2 (Airparif, Madinair, Atmo Occitanie, AtmoSud, Atmo Grand-Est, Air PL, Atmo NA) a été réactivé et a développé des outils permettant aux AASQA d'estimer leurs incertitudes sur une même base. Des fichiers de calcul d'estimation des incertitudes ont été réalisés en 2024 et envoyés aux AASQA participant aux CILs de 2025. Les résultats obtenus en 2025 semblent encore mettre en évidence des disparités entre les incertitudes fournies par les AASQA pour un même niveau de fraction molaire. Une analyse des sources d'incertitude sera effectuée en 2027 après que toutes les AASQA aient participé aux CILs.

Abstract

The objective of this study was to organize interlaboratory comparisons (ILCs) between the LCSQA-LNE and the Air Quality Monitoring Networks (AASQA) to ensure that the national metrological traceability chain works properly and to detect any problems that need corrective actions. The LCSQA-LNE circulates, in monitoring networks, gas mixtures (NO/NO_x, CO, NO₂ and SO₂) in cylinders with unknown amount fractions and a portable ozone generator delivering a gas mixture at a defined amount fraction. The values measured by the AASQA are compared with LCSQA-LNE reference values.

The ILCs carried out in 2025 involved the following monitoring networks: Air Breizh, Air Pays de la Loire, Madinair, Lig'Air, Atmo Grand Est, AtmoSud, Atmo Hauts de France, Atmo Normandie, Atmo Occitanie, Atmo Guyane, Atmo Nouvelle Aquitaine, Qualitair Corse and Atmo Réunion.

The results are processed by calculating the normalized deviations (E_n) from the amount fractions and the associated expanded uncertainties measured by the AASQA and the LCSQA-LNE. When E_n is strictly less than 1, the deviation is considered insignificant and the amount fractions of the LCSQA-LNE and the AASQA are not significantly different. Otherwise, the deviation is considered significant and the causes of the non-conformity must be investigated.

Pollutant	Measurements number	Number of E_n higher than 1
SO ₂	15 before adjustment* 15 after adjustment *	2 measurements before adjustment* => Network H 2 measurements after adjustment* => Network H
CO	9 before adjustment * 9 after adjustment *	1 measurement before adjustment* => Network H
NO/NO _x	24 before adjustment * 24 after adjustment *	1 measurement before adjustment* => Network H 2 measurements after adjustment* => Network H
NO ₂	18 before adjustment * 18 after adjustment *	2 measurements before adjustment* => Networks C and G 3 measurements after adjustment* => Networks A, B and C
O ₃	37	1 measurement for network 4 1 measurement for network 6 1 measurement for network 7

(*) Before or after adjustment of the analyser with the transfer standard 2-3

In conclusion, overall, the national metrological traceability chain set up to ensure the traceability of SO₂, NO/NO_x, NO₂, CO and O₃ measurements to national reference standards works properly. All the Air Quality Monitoring Networks concerned by normalized deviations greater than 1 have carried out investigations and provided elements to explain the causes of the anomalies.

Furthermore, analysis of the results of interlaboratory comparisons organized in previous years showed that the uncertainties provided by the AASQA were not consistent (expanded relative uncertainties calculated by the AASQA ranged from 2% to 13%), which skewed the interpretation of the results. To overcome this problem, the "Uncertainties" working group within the Level 2 Laboratories Committee (Airparif, Madinair, Atmo Occitanie, AtmoSud, Atmo Grand-Est, Air PL, Atmo NA) was reactivated and developed tools enabling the AASQA to estimate their uncertainties on the same basis. Excel files for calculating uncertainty were produced in 2024 and sent to the AASQA participating in the 2025 CILs. The results obtained in 2025 still seem to highlight discrepancies between the uncertainties provided by the AASQA for the same amount fraction level. An analysis of the sources of uncertainties will be carried out in 2027 after all the AASQA have participated in the CILs.

Remerciements et collaborations

Nous remercions les AASQA leur participation aux comparaisons interlaboratoires (CIL).

1 Introduction

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 Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique 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 (x_1),
 - Retour à zéro,
 - Nouvelle injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station => Lecture de la fraction molaire (x'_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 (x_2),
 - Retour à zéro,
 - Nouvelle injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station => Lecture de la fraction molaire (x'_2).

- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » (étalonnage retour).

2.3 Traitement des données

Le traitement des résultats des comparaisons interlaboratoires organisées les années précédentes montrait que les incertitudes fournies par les AASQA n'étaient pas homogènes (incertitudes élargies relatives calculées par les AASQA allant de 2% à 13%), ce qui biaisait l'interprétation des résultats. Pour pallier ce problème, le GT « *Incertitudes* » dans le cadre du Comité Laboratoires Niveaux 2 (Airparif, Madinainair, Atmo Occitanie, AtmoSud, Atmo Grand-Est, Air PL, Atmo NA) a été réactivé et a développé des outils permettant aux AASQA d'estimer leurs incertitudes sur une même base. Des fichiers de calcul d'estimation des incertitudes ont été réalisés en 2024 et envoyés aux AASQA participant aux CILs de 2025. Une analyse des sources d'incertitude sera effectuée en 2027 après que toutes les AASQA aient participé aux CILs.

L'exploitation des résultats à consister à calculer les écarts normalisés E_n , 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 :

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

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

L'incertitude élargie associée à la moyenne des fractions molaires de référence ($\bar{x}_{LNE}$) du LCSQA-LNE déterminées avant et après la CIL est calculée à partir de la formule ci-après :

$$U(\bar{x}_{LNE}) = 2 \times \sqrt{\frac{1}{4} \times (u(x_{LNE})_{aller})^2 + \frac{1}{4} \times (u(x_{LNE})_{retour})^2 + \frac{1}{2} \times (u(x_{LNE})_{aller}) \times (u(x_{LNE})_{retour}) + \left(\frac{((x_{LNE})_{retour} - (x_{LNE})_{aller})^2}{12} \right)}$$

Avec : $u(x_{LNE})_{aller}$ l'incertitude-type composée sur la fraction molaire de référence ($x_{LNE})_{aller}$ du LCSQA-LNE déterminée avant la CIL

$u(x_{LNE})_{retour}$ l'incertitude-type composée sur la fraction molaire de référence ($x_{LNE})_{retour}$ du LCSQA-LNE déterminée après la CIL

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 2025 avec 8 réseaux de mesure : Atmo Hauts de France, Air Breizh, Air Pays de la Loire, Madinainair, Lig'Air, Qualitair Corse, 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.

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/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) (*)
D235026/ H26AUDK	07/02/ 2025	91,5	1,5	A	19/05/ 2025	91,58±8,74	91,29±4,04	T100 (TELEDYNE API) – 2023	30/06/ 2025	92,2	1,5
					26/03/ 2025	91,29±8,72	91,56±4,05	T100 (TELEDYNE API) – 2023			
					18/03/ 2025	90,53±8,65	91,22±4,02	T100 (TELEDYNE API) – 2020			
D235117/ H17E0CM	11/12/ 2024	94,9	1,4	B	18/03/ 2025	94,80±7,15	94,55±3,17	43I (TEI) - 2014	15/07/ 2025	93,6	1,4
D235119/ H17W07N	11/12/ 2024	94,0	1,3	C	02/04/ 2025	91,79±10,59	89,55±4,54	AF22M (ENVEA) – 2013	08/07/ 2025	92,8	1,4
					08/04/ 2025	88,60±10,69	88,30±5,48	AF22M (ENVEA) – 2008			
					29/04/ 2025	87,95±12,22	90,55±5,70	AF22M (ENVEA) – 2006			
D496504/ H33N2T6	19/02/ 2025	94,5	1,5	D	13/03/ 2025	95,92±8,47	94,45±7,07	AF22e (ENVEA) – 2018	20/05/ 2025	94,3	1,4
D235117/ H17E0CM	15/07/ 2025	93,6	1,4	E	17/09/ 2025	92,20±10,90	93,30±5,39	APSA370 (HORIBA) - 2010	28/10/ 2025	93,8	1,4

Tableau 2 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/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) (*)
D235026/ H26AUDK	30/06/ 2025	92,2	1,5	G	23/09/ 2025	90,50±8,60	91,50±4,87	AF22M (ENVEA) – 2020	26/11/ 2025	92,5	1,4
					22/09/ 2025	90,50±8,29	91,50±4,69	AF22M (ENVEA) – 2017			
					18/09/ 2025	92,20±6,11	91,45±6,03	43I (TEI) - 2008			
					09/10/ 2025	90,50±8,32	91,50±4,61	AF22M (ENVEA) – 2008			
D235119/ H17W07N	08/07/ 2025	92,8	1,4	H	08/10/ 2025	101,45±1,37	102,80±1,37	43I (TEI) - 2012	20/01/ 2026	92,8	1,4
					09/10/ 2025	105,25±1,37	104,85±1,37	43I (TEI) - 2013			

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.

Tableau 2 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne 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	91,85	91,58	0,03	91,29	0,13
		91,29	0,06	91,56	0,07
		90,53	0,15	91,22	0,15
B	94,25	94,80	0,08	94,55	0,08
C	93,40	91,79	0,15	89,55	0,80
		88,60	0,44	88,30	0,90
		87,95	0,44	90,55	0,48
D	94,40	95,92	0,18	94,45	0,01
E	93,70	92,20	0,14	93,30	0,07

Tableau 2 (suite) : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne 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
G	92,35	90,50	0,21	91,50	0,17
		90,50	0,22	91,50	0,17
		92,20	0,02	91,45	0,15
		90,50	0,22	91,50	0,18
H	92,80	101,45	4,41	102,80	5,11
		105,25	6,36	104,85	6,15

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

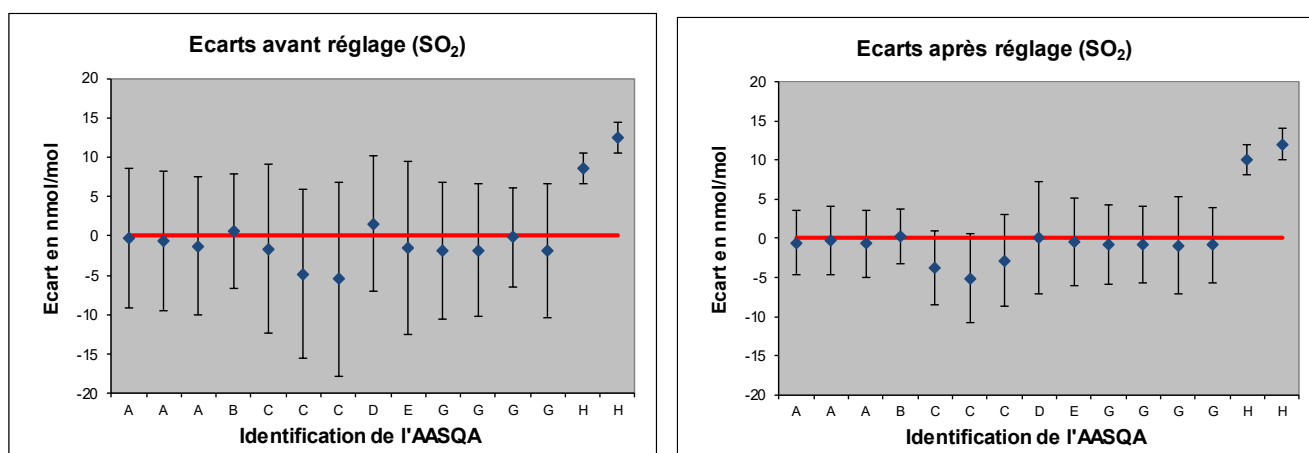


Figure 1 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

2.5.1.3 Conclusion

En conclusion, pour le composé SO₂ et sachant que le réseau F 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 SO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E et G 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, les écarts normalisés (4,41 et 6,36) entre les 2 mesures du réseau H et celles déterminées par le LCSQA-LNE pour SO₂ sont supérieurs à 1. Après investigation, le réseau H a mis en évidence que le technicien en charge des essais n'avait pas respecté le temps de stabilisation de la réponse des analyseurs, avant de relever les valeurs. Des fiches d'actions correctives ont été ouvertes par le réseau H dans son système qualité.

- Qu'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 A, B, C, D, E et G 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, les écarts normalisés (5,11 et 6,15) entre les 2 mesures du réseau H et celles déterminées par le LCSQA-LNE pour SO₂ sont supérieurs à 1. Après investigation, le réseau H a mis en évidence que le technicien en charge des essais n'avait pas respecté le temps de stabilisation de la réponse des analyseurs, avant de relever les valeurs. Des fiches d'actions correctives ont été ouvertes par le réseau H dans son système qualité.

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.

Tableau 3 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

(*) 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/ H4RUW1L	07/02/ 2025	198,4/ 198,4	2,0/2,0	A	24/03/ 2025	190,27±17,71/ 190,66±17,52	196,56±7,70/ 197,68±7,18	T200 Numaview (TELEDYNE API) - 2021	30/06/ 2025	198,1/ 198,1	2,0/2,0
					18/03/ 2025	197,73±18,14/ 198,89±18,14	198,18±7,24/ 199,17±7,03	APNA 370 (HORIBA) – 2023			
					17/04/ 2025	198,01±18,37/ 197,91±18,13	198,70±7,78/ 198,73±7,21	T200 Numaview (TELEDYNE API) - 2021			
1735897/ KR96YLX	11/12/ 2024	167,2/ 176,8	2,0/2,4	B	18/03/ 2025	165,35±5,68/ 172,55±5,24	166,90±3,63/ 175,00±3,87	42I (TEI) – 2024	16/07/ 2025	163,2/ 170,9	1,8/1,8
					21/03/ 2025	164,15±7,04/ 172,30±7,58	163,25±3,54/ 171,75±3,78	42I (TEI) – 2022			

(*) 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) (*) (**)
1735939/ KR96YKZ	17/12/ 2024	171,2/ 187,4	1,9/2,1	C	08/04/ 2025	159,50±17,40/ 168,65±17,93	159,55±6,63/ 168,80±5,72	APNA 370 (HORIBA) – 2018	17/07/ 2025	155,9/ 165,3	1,7/1,8
					28/04/ 2025	154,50±16,88/ 162,55±16,82	163,20±6,67/ 168,25±3,63	200E (API) - 2011			
					13/05/ 2025	162,95±17,82/ 169,80±17,59	160,30±6,64/ 169,25±3,77	T200 (TELEDYNE API) - 2020			
D466437/ GM65YMB	20/02/ 2025	183,2/ 189,6	1,9/2,0	D	21/03/ 2025	178,90±13,23/ 186,5±13,83	175,55±11,56/1 84,05±12,10	42I (TEI) – 2018	21/05/ 2025	172,2/ 185,6	1,8/1,9
					12/03/ 2025	185,00±13,03/ 188,20±12,52	180,90±11,83/1 88,05±12,34	42I (TEI) – 2023			
					13/03/ 2025	176,90±11,96/ 184,25±12,42	178,55±11,71/1 86,05±12,22	APNA 370 (HORIBA) – 2011			
1735897/ KR96YLX	16/07/ 2025	163,2/ 170,9	1,8/1,8	E	08/10/ 2025	163,30±11,65/ 168,70±11,12	164,20± 6,71/ 170,90±5,23	APNA 370 (HORIBA) – 2021	28/10/ 2025	162,6/ 169,2	1,9/1,9
					13/10/ 2025	164,20±10,52/ 169,80±11,42	165,50±3,86/ 170,70±5,26	T200 (TELEDYNE API) - 2024			
1735898/ KR96YJ2	10/07/ 2025	150,8/ 163,3	2,0/2,0	F	08/09/ 2025	151,35±8,28/ 159,95±9,01	152,20±6,51/ 162,50±6,96	T200 (TELEDYNE API) - 2021	02/10/ 2025	150,6/ 161,6	1,8/1,9
					31/07/ 2025	154,30±9,21/ 165,90±10,12	152,45±6,91/ 164,00±7,35	T200 (TELEDYNE API) - 2023			
					03/09/ 2025	152,55±12,01/ 162,75±13,40	151,15±6,47/ 161,70±6,92	AC32E (ENVEA) - 2019			
					12/08/ 2025	150,05±8,58/ 160,75±9,20	152,65±7,31/ 163,75±7,79	T200 (TELEDYNE API) - 2021			
					06/08/ 2025	153,20±10,90/ 164,00±11,87	152,15±6,91/ 163,35±7,34	T200 (TELEDYNE API) - 2021			

(*) 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*

Convention N° 2201539021

Tableau 4 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne 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	198,25	190,27	0,45	196,56	0,21
		197,73	0,03	198,18	0,01
		198,01	0,01	198,70	0,06
B	165,20	165,35	0,02	166,90	0,36
		164,15	0,14	163,25	0,42
C	163,55	159,50	0,21	159,55	0,36
		154,50	0,47	163,20	0,03
		162,95	0,03	160,30	0,29
D	177,70	178,90	0,08	175,55	0,16
		185,00	0,50	180,90	0,24
		176,90	0,06	178,55	0,06
E	162,90	163,30	0,03	164,20	0,19
		164,20	0,12	165,50	0,61
F	150,70	151,35	0,08	152,20	0,22
		154,30	0,38	152,45	0,24
		152,55	0,15	151,15	0,07
		150,05	0,07	152,65	0,26
		153,20	0,23	152,15	0,20
G	199,05	200,85	0,29	199,50	0,08
		205,65	0,44	202,05	0,39
		203,90	0,31	197,50	0,18
		188,30	0,79	194,45	0,64
H	174,85	171,60	1,11	171,70	1,07
		175,30	0,15	172,15	0,92

Tableau 5 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne 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	198,25	190,66	0,43	197,68	0,08
		198,89	0,04	199,17	0,13
		197,91	0,02	198,73	0,06
B	173,85	172,55	0,20	175,00	0,21
		172,30	0,18	171,75	0,38
C	176,35	168,65	0,35	168,80	0,53
		162,55	0,65	168,25	0,60
		169,80	0,30	169,25	0,53
D	187,60	186,50	0,08	184,05	0,28
		188,20	0,05	188,05	0,04
		184,25	0,26	186,05	0,12
E	170,05	168,70	0,12	170,90	0,15
		169,80	0,02	170,70	0,11
F	162,45	159,95	0,27	162,50	0,01
		165,90	0,33	164,00	0,20
		162,75	0,02	161,70	0,10
		160,75	0,18	163,75	0,16
		164,00	0,13	163,35	0,12
G	199,20	202,20	0,47	201,35	0,35
		206,85	0,51	202,55	0,43
		204,55	0,35	196,75	0,28
		190,50	0,63	196,35	0,39
H	184,00	178,35	1,77	179,50	1,40
		183,50	0,15	178,20	1,82

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

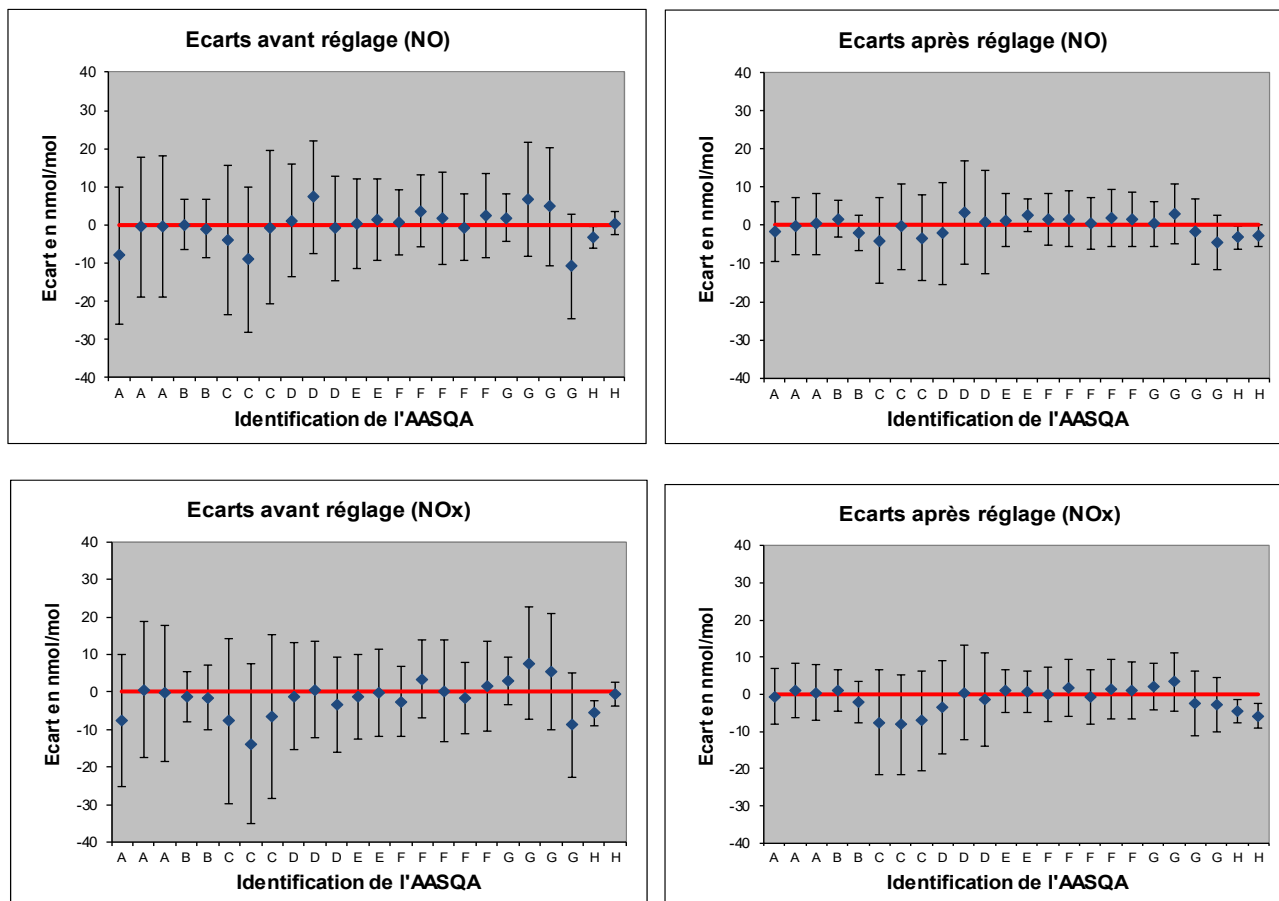


Figure 2 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

2.5.2.3 Conclusion

En conclusion, pour le polluant NO/NO_x, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3, les écarts normalisés entre les fractions molaires en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G et H (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 (1,11 pour NO et 1,77 pour NO_x) entre la 1^{ère} mesure du réseau H et celle déterminée par le LCSQA-LNE pour NO/NO_x est supérieur à 1. Après investigation, le réseau H a mis en évidence que le technicien en charge des essais n'avait pas respecté le temps de stabilisation de la réponse des analyseurs, avant de relever les valeurs. Des fiches d'actions correctives ont été ouvertes par le réseau H dans son système qualité.
- Qu'après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3, les écarts normalisés entre les fractions molaires en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F et G 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, les écarts normalisés (1^{ère} mesure : 1,07 pour NO et 1,40 pour NO_x ; 2^{ème} mesure : 1,82 pour NO_x) entre les 2 mesures du réseau H et celles déterminées par le LCSQA-LNE pour NO/NO_x sont supérieurs à 1. Après investigation, le réseau H a mis en évidence que le technicien en charge des essais n'avait pas respecté le temps de

stabilisation de la réponse des analyseurs, avant de relever les valeurs. Des fiches d'actions correctives ont été ouvertes par le réseau H dans son système qualité.

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.

Tableau 6 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

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

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) (*)
H4FRT91	05/02/2025	8,060	0,065	A	31/03/2025	8,06±0,75	8,13±0,30	CO12E (ENVEA) - 2023	26/06/2025	8,033	0,062
					18/03/2025	8,13±0,76	8,11±0,30	CO12E (ENVEA) - 2018			
6580/H4FRTE2	10/12/2024	8,100	0,066	B	14/03/2025	8,33±1,48	8,35±0,84	T300 (TELEDYNE API) - 2014	10/07/2025	8,100	0,066
6559/H327WYP	11/12/2024	8,130	0,066	C	29/04/2025	8,25±0,97	8,21±0,50	CO12M (ENVEA) - 2016	09/07/2025	8,133	0,066
					28/04/2025	8,11±0,92	8,19±0,40	CO12M (ENVEA) - 2008			
1821/H4FRTA7	11/02/2025	8,073	0,065	D	24/03/2025	8,06±0,62	8,01±0,55	48i (TEI) - 2009	20/05/2025	8,080	0,065
6580/H4FRTE2	10/07/2025	8,100	0,066	E	22/09/2025	7,90±0,98	7,91±0,83	APMA370 (HORIBA) - 2021	07/11/2025	8,061	0,062
H4FRT91	26/06/2025	8,033	0,062	G	31/10/2025	7,91±0,28	7,91±0,27	48i (TEI) - 2008	27/11/2025	8,030	0,065
6559/H327WYP	09/07/2025	8,133	0,066	H	10/10/2025	9,26±0,07	8,14±0,07	APMA370 (HORIBA) - 2024	20/01/2026	8,133	0,065

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.

Tableau 7 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne 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	8,047	8,06	0,02	8,13	0,27
		8,13	0,11	8,11	0,21
B	8,100	8,33	0,16	8,35	0,30
C	8,132	8,25	0,12	8,21	0,16
		8,11	0,02	8,19	0,14
D	8,077	8,06	0,03	8,01	0,12
E	8,081	7,90	0,18	7,91	0,20
G	8,032	7,91	0,42	7,91	0,44
H	8,133	9,26	11,48	8,14	0,07

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

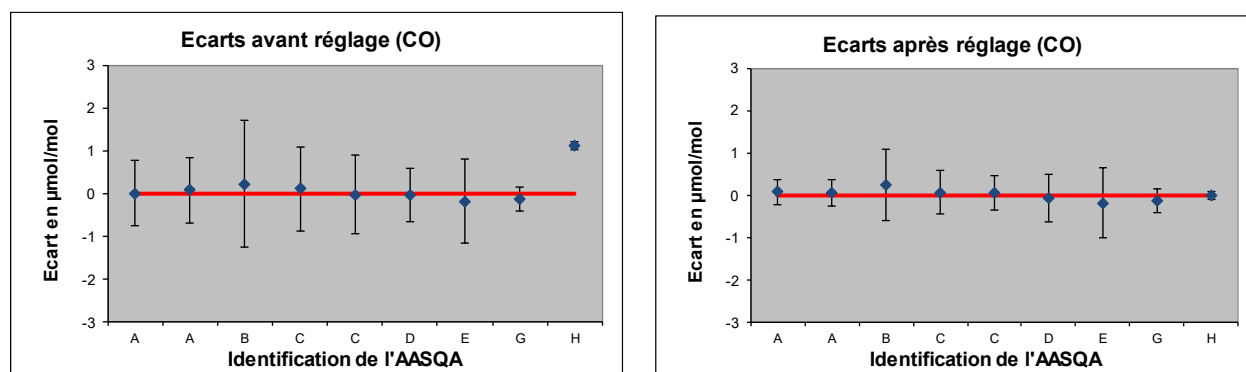


Figure 3 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

2.5.3.3 Conclusion

En conclusion, pour le composé CO et sachant que le réseau F 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, B, C, D, E et G 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 (11,48) entre la mesure du réseau H et celle déterminée par le LCSQA-LNE pour CO est supérieur à 1. Après investigation, le réseau H a mis en évidence que le technicien en charge des essais n'avait pas respecté le temps de stabilisation de la réponse des analyseurs, avant de relever les valeurs. Des fiches d'actions correctives ont été ouvertes par le réseau H dans son système qualité.

- Qu'après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3, les écarts normalisés entre les fractions molaires en CO déterminées par l'ensemble des 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.

2.5.4 Comparaison NO₂

2.5.4.1 Résultats bruts obtenus

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

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/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) (*)
D466464/HJ73CE1	17/02/2025	207,4	2,1	A	24/03/2025	192,53±18,66	200,87±8,04	T200 NUMAVIEW (TELEDYNE API) - 2021	26/06/2025	210,3	2,3
					18/03/2025	201,76±19,38	202,50±8,00	APNA 370 (HORIBA) – 2023			
					17/04/2025	200,07±19,28	200,05±8,01	T200 NUMAVIEW (TELEDYNE API) - 2021			
1805421/KR97FG2	19/02/2025	244,5	2,4	B	18/03/2025	238,00±7,83	241,00±6,10	42I (TEI) – 2024	09/07/2025	244,2	2,4
					21/03/2025	233,50±11,62	235,50±7,38	42I (TEI) – 2022			
D496682/H4H018A	17/12/2024	203,5	2,0	C	08/04/2025	198,00±21,81	198,50±8,26	APNA 370 (HORIBA) – 2018	07/07/2025	202,6	2,0
					28/04/2025	179,10±20,05	189,20±6,32	200E (API) - 2011			
					13/05/2025	189,25±20,35	197,85±6,64	T200 (TELEDYNE API) - 2020			

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/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) (*)
D320183/ H452HW1	11/02/ 2025	198,3	2,3	D	21/03/ 2025	191,25±14,32	188,40±12,53	42I (TEI) – 2018	21/05/ 2025	198,4	2,0
					12/03/ 2025	197,50±13,23	197,05±13,13	42I (TEI) – 2023			
					13/03/ 2025	194,80±13,31	196,70±13,10	APNA 370 (HORIBA) – 2011			
1805421/ KR97FG2	09/07/ 2025	244,2	2,4	E	08/10/ 2025	245,20±17,40	248,10±9,61	APNA 370 (HORIBA) – 2021	28/10/ 2025	252,5	2,5
					13/10/ 2025	244,40±17,34	246,60±9,43	T200 (TELEDYNE API) - 2024			
D320183/ H452HW1	21/05/ 2025	198,4	2,0	F	31/07/ 2025	202,30±10,56	199,80±7,59	T200 (TELEDYNE API) - 2023	24/10/ 2025	202,2	2,0
D466464/ HJ73CE1	26/06/ 2025	210,3	2,3	G	03/10/ 2025	204,70±8,18	203,75±7,77	AC32E (ENVEA) - 2023	15/12/ 2025	210,6	2,2
					07/10/ 2025	207,75±20,24	207,15±9,20	AC32E (ENVEA) - 2020			
					08/10/ 2025	195,55±20,16	200,80±9,52	AC32E (ENVEA) - 2020			
					25/09/ 2025	189,20±18,64	202,63±8,66	AC32E (ENVEA) - 2020			
D496682/ H4H018A	07/07/ 2025	202,6	2,0	H	08/10/ 2025	187,55	-	T200 (TELEDYNE API) - 2024	26/01/ 2026	205,9	2,1
					09/10/ 2025	190,10	-	T200 (TELEDYNE API) - 2013			

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.

Tableau 9 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne 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	208,85	192,53	0,87	200,87	0,94
		201,76	0,36	202,50	0,75
		200,07	0,45	200,10	1,02
B	244,35	238,00	0,78	241,00	0,51
		233,50	0,91	235,50	1,14
C	203,05	198,00	0,23	198,50	0,53
		179,10	1,19	189,20	2,08
		189,25	0,67	197,85	0,75
D	198,35	191,25	0,49	188,40	0,78
		197,50	0,06	197,05	0,10
		194,80	0,26	196,70	0,12
E	248,35	245,20	0,17	248,10	0,02
		244,40	0,22	246,60	0,16
F	200,30	202,30	0,18	199,80	0,06
G	210,45	204,70	0,68	203,75	0,83
		207,75	0,13	207,15	0,35
		195,55	0,73	200,80	0,99
		189,20	1,13	202,63	0,87
H	204,25	187,55	-	-	-
		190,10	-	-	-

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

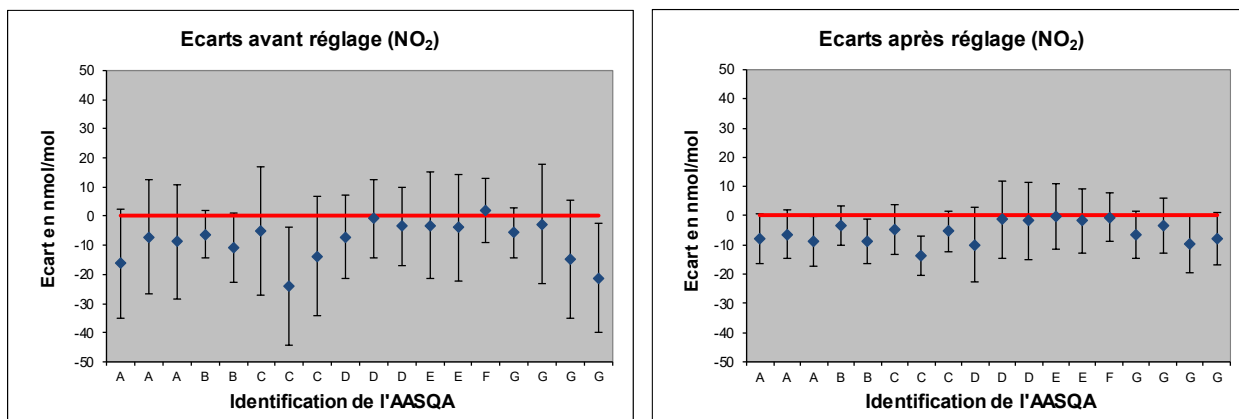


Figure 4 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2025

2.5.4.3 Conclusion

En conclusion, pour le polluant NO₂, 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 (1^{ère} et 3^{ème} mesures), D, E, F et G (1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} mesures) 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 (1,19) obtenu entre la 2^{ème} mesure du réseau C et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. Le réseau C explique cet écart par la mise en évidence d'une fuite sur un raccord de la ligne de prélèvement.

De même, l'écart normalisé (1,13) obtenu entre la 4^{ème} mesure du réseau G et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. En analysant l'ensemble des résultats rendus en NO/NO_x/NO₂, le réseau G a constaté que les résultats relatifs à l'analyseur utilisé pour réaliser la 4^{ème} mesure étaient plus faibles sur tous les polluants NO/NO_x/NO₂ par rapport à ceux des autres analyseurs du même type. Cet analyseur a fait l'objet d'un étalonnage 14 jours avant le début de la comparaison. Le biais négatif observé avant réglage, aussi bien en NO, NO_x et NO₂ peut s'expliquer par une dérive de l'analyseur entre le dernier étalonnage et la comparaison. Cette dérive a eu moins d'impact sur les mesures NO et NO_x (qui sont conformes), mais a entraîné une sous-estimation plus marquée de l'analyseur au moment de la comparaison sur le NO₂.

- 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 (1^{ère} et 2^{ème} mesures), B (1^{ère} mesure), C (1^{ère} et 3^{ème} mesures), D, E, F et G et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont inférieurs à 1, ce qui montrent que ces mesures ne sont pas significativement différentes des fractions molaires de référence déterminées par le LCSQA-LNE.

Par contre, l'écart normalisé (1,02) entre la 3^{ème} mesure du réseau A et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. L'homogénéité des 3 résultats de mesure a conduit le réseau A à mener des investigations dans le cadre de son niveau 2 appartenant à la chaîne nationale de traçabilité métrologique ; en effet, une partie du biais pouvait être imputable au laboratoire d'étalonnage qui a effectivement détecté une dérive de son étalon de référence lors de son raccordement semestriel faisant suite à celui du LCSQA-LNE en octobre 2025. Le laboratoire de niveau 2 a donc mis en œuvre des actions correctives concernant les

raccordements NO₂ (rappels de certificats et ré-étalonnages, qualification d'un nouveau mélange gazeux en bouteille haute fraction molaire et raccordements trimestriels au LCSQA-LNE le temps de cette qualification). Néanmoins, ceci n'a pas eu de conséquence pour les niveaux 3 exploitant des analyseurs de chimiluminescence qui sont réglés en NO et non pas en NO₂. Aussi, le réseau A avance également d'autres particularités liées à ce polluant. Le polluant NO₂ est parmi les plus réactifs des polluants de la chaîne de traçabilité métrologique et sa mise en œuvre est délicate (temps de passivation). C'est un constat récurrent et les résultats, tout participant confondu, sont systématiquement inférieurs à ceux du LCSQA-LNE (à la différence des autres polluants), ce qui illustre la difficulté de mise en œuvre de ce polluant sur le terrain, surtout lorsqu'il est constaté l'absence de pression résiduelle dans le détendeur (la fourniture d'un tubing passivé pourrait également limiter ce biais systématique). Enfin, le formulaire de calcul fourni calcule la fraction molaire de NO₂ comme étant la différence entre celle de NO_x et celle du NO. Or, entre 98 et 100% de rendement de four, le réseau A corrige le résultat de NO₂ en intégrant la valeur du dernier rendement de four dans l'analyseur (conformément aux recommandations du LCSQA). Une mise à jour du formulaire intégrant la prise en compte de cette correction serait appropriée.

De même, l'écart normalisé (1,14) entre la 2^{ème} mesure du réseau B et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. Le réseau B explique que l'analyse des mesures réalisées (données 10 secondes) montre que le temps de stabilisation n'a pas été suffisant ou que le temps de passivation de la ligne était trop court.

Enfin, l'écart normalisé (2,08) entre la 2^{ème} mesure du réseau C et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. Le réseau C explique cet écart par la mise en évidence d'une fuite sur un raccord de la ligne de prélèvement.

Il est à noter que le réseau H a rendu des résultats de mesure avant réglage, mais sans incertitudes et n'a pas rendu de résultats après réglage des analyseurs dans le cas de deux stations de mesure. Concernant les résultats de mesure avant réglage, il n'a pas été possible de les exploiter, car le calcul de l'écart normalisé nécessite la prise en compte de l'incertitude sur la mesure effectuée par l'AASQA qui n'a pas été transmise.

3 Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique 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, ainsi que l'ensemble des outils de surveillance à l'échelle des points de mesure en ozone dans les stations (raccordements zéro/point d'échelle, cartes de contrôle, caractérisation métrologique des analyseurs, etc.).

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 3 générateurs d'ozone SYCOS KT O3M a été planifiée pour l'ensemble de l'année 2025 avec 9 AASQA, à savoir : Atmo Grand Est, AtmoSud, Atmo Hauts de France, Atmo Normandie, Atmo Occitanie, Atmo Guyane, Atmo Nouvelle Aquitaine, Qualitair Corse et Atmo Réunion.

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.

Pour certaines AASQA, la valeur de la fraction molaire de référence peut être différente selon la station de mesure considérée. Ceci tient compte du fait que l'AASQA peut avoir effectué les essais en utilisant, soit l'ancienne valeur du coefficient d'absorption de l'ozone, soit la nouvelle valeur du coefficient d'absorption de l'ozone.

Tableau 10 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2025 (Générateurs d'ozone GEG 012, GEG 015 et GEG 016)

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)
31/01/2025	91,2±2,1	Réseau 1	26/03/2025	90,60±8,49	1h30	O342M (ENVEA) - 2013	26/03/2025	TELEDYNE API - T753U	21/05/2025	91,7±2,1
	90,0±2,1		07/03/2025	87,75±9,26	1h30	T400 (TELEDYNE API) - 2011	12/12/2024	TELEDYNE API - T753U		90,5±2,1
	91,2±2,1		13/03/2025	88,20±9,26	1h30	T400 (TELEDYNE API) - 2011	13/03/2025	TELEDYNE API - T703		91,7±2,1
	91,2±2,1		06/03/2025	88,45±7,73	1h30	O342M (ENVEA) - 2006	26/02/2025	TELEDYNE API - T703		91,7±2,1
	91,2±2,1		25/03/2025	91,40±8,25	1h30	O342E (ENVEA) - 2018	25/03/2025	TELEDYNE API - T753U		91,7±2,1
20/05/2025	89,7±2,2	Réseau 2	17/06/2025	85,30±7,51	-	O342E (ENVEA) - 2019	14/03/2025	49iPS (TEI)	10/07/2025	89,8±2,2
			11/06/2025	88,75±7,48	-	O342M (ENVEA) - 2006	06/06/2025	49PS (TEI)		
			11/06/2025	85,05±7,95	-	O342E (ENVEA) - 2016	16/05/2025	TELEDYNE API - T700		
			05/06/2025	89,00±8,02	1h20	O342E (ENVEA) - 2019	12/05/2025	TELEDYNE API - T753U		

Tableau 10 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2025 (Générateurs d'ozone GEG 012, GEG 015 et GEG 016)

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)
16/07/2025	92,1±2,3	Réseau 3	05/08/2025	91,83±6,64	1h40	O342M (ENVEA) - 2013	02/06/2025	TELEDYNE API - T753U	19/09/2025	93,2±2,2
			08/09/2025	93,45±5,57	1h40	O342E (ENVEA) - 2021	21/07/2025	KT03M (Ansyco)		
			31/07/2025	90,90±7,44	1h40	O342E (ENVEA) - 2022	15/05/2025	TELEDYNE API - T753U		
			03/09/2025	91,70±8,14	1h40	O342E (ENVEA) - 2017	05/08/2025	KT03M (Ansyco)		
			06/08/2025	91,24±5,43	1h30	O342E (ENVEA) - 2017	18/06/2025	TELEDYNE API - T703		
			27/08/2025	90,25±6,91	1h50	O342M (ENVEA) - 2015	02/06/2025	KT03M (Ansyco)		
19/09/2025	92,0±2,2	Réseau 4	03/10/2025	88,50±5,41	1h30	49i (TEI) - 2023	03/10/2025	TELEDYNE API - T703	13/11/2025	91,0±2,2
	92,0±2,2		02/10/2025	87,55±5,10	1h30	49i (TEI) - 2023	29/08/2025	TELEDYNE API - T703		91,0±2,2
	93,2±2,2		07/10/2025	85,40±5,12	1h30	49i (TEI) - 2012	07/10/2025	TELEDYNE API - T703		92,2±2,2
	93,2±2,2		14/10/2025	87,60±5,26	1h30	49i (TEI) - 2012	07/10/2025	TELEDYNE API - T703		92,2±2,2
03/02/2025	87,4±2,2	Réseau 5	25/02/2025	89,10±12,07	1h45	O342M (ENVEA) - 2011	13/01/2025	KT03M (Ansyco)	20/05/2025	88,5±2,2
	88,5±2,2		20/03/2025	87,75±11,91	2h30	O342M (ENVEA) - 2004	19/02/2025	KT03M (Ansyco)		89,7±2,2
	88,5±2,2		18/03/2025	89,15±9,73	1h38	APOA370 (HORIBA) - 2012	28/02/2025	KT03M (Ansyco)		89,7±2,2
	88,5±2,2		18/03/2025	88,35±11,99	2h	O342E (ENVEA) - 2023	28/02/2025	KT03M (Ansyco)		89,7±2,2

Tableau 10 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2025 (Générateurs d'ozone GEG 012, GEG 015 et GEG 016)

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)
21/05/2025	91,7±2,1	Réseau 6	12/06/2025	86,7±4,8	1h30	T400 (TELEDYNE API) - 2025	06/06/2025	TELEDYNE API - T703	16/07/2025	92,1±2,3
			16/06/2025	86,9±6,1	2h	APOA370 (HORIBA) - 2022	14/05/2025	TELEDYNE API - T703		
			13/06/2025	86,2±5,3	1h45	400E (API) - 2012	27/05/2025	TELEDYNE API - T703		
			24/06/2025	86,6±4,6	1h30	O342E (ENVEA) - 2020	15/04/2025	TELEDYNE API - T703		
10/07/2025	89,8±2,2	Réseau 7	14/08/2025	87,90±4,72	1h50	T400 (API) - 2018	07/04/2025	49iPS (TEI)	25/09/2025	92,7±2,2
	88,6±2,2		04/08/2025	87,05±6,93	1h30	O342E (ENVEA) - 2018	24/10/2024	49iPS (TEI)		91,5±2,2
	89,8±2,2		13/08/2025	87,05±5,78	1h45	T400 (API) - 2011	21/05/2025	49iPS (TEI)		92,7±2,2
	89,8±2,2		08/08/2025	85,70±4,02	1h30	O342M (ENVEA) - 2019	09/07/2025	49iPS (TEI)		92,7±2,2
	88,6±2,2		05/08/2025	89,90±4,68	1h30	O342M (ENVEA) - 2014	20/11/2024	49iPS (TEI)		91,5±2,2
	88,6±2,2		09/09/2025	89,95±8,91	1h50	T400 (API) - 2023	13/12/2024	49iPS (TEI)		91,5±2,2
25/09/2025	92,7±2,2	Réseau 8	16/12/2025	92,45±3,26	1h30	O342M (ENVEA) - 2013	26/11/2025	KTGPT (Ansyco)	04/02/2026	92,4±2,3
			18/12/2025	95,50±3,26	1h30	T400 (API) - 2025	03/12/2025	KTGPT (Ansyco)		
28/08/2025	88,7±2,2	Réseau 9	25/11/2025	88,40±7,47	1h30	49i (TEI) - 2016	20/11/2025	Sonimix 3022 (LNI)	14/01/2026	90,1±2,2
			24/11/2025	88,90±6,90	1h30	49i (TEI) - 2015	19/11/2025	Sonimix 3022 (LNI)		

3.6 Exploitation des résultats obtenus

Le traitement des résultats des comparaisons interlaboratoires organisées les années précédentes montrait que les incertitudes fournies par les AASQA n'étaient pas homogènes (incertitudes élargies relatives calculées par les AASQA allant de 2% à 13%), ce qui biaisait l'interprétation des résultats. Pour pallier ce problème, le GT « *Incertitudes* » dans le cadre du Comité Laboratoires Niveaux 2 (Airparif, Madinair, Atmo Occitanie, AtmoSud, Atmo Grand-Est, Air PL, Atmo NA) a été réactivé et a développé des outils permettant aux AASQA d'estimer leurs incertitudes sur une même base. Des fichiers de calcul d'estimation des incertitudes ont été réalisés en 2024 et envoyés aux AASQA participant aux CILs de 2025. Une analyse des sources d'incertitude sera effectuée en 2027 après que toutes les AASQA aient participé aux CILs.

L'exploitation des résultats à consister à calculer les écarts normalisés E_n , 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 :

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

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

L'incertitude élargie associée à la moyenne des fractions molaires de référence ($\bar{x}_{LNE}$) du LCSQA-LNE déterminées avant et après la CIL est calculée à partir de la formule ci-après :

$$U(\bar{x}_{LNE}) = 2 \times \sqrt{\frac{1}{4} \times (u(x_{LNE})_{aller})^2 + \frac{1}{4} \times (u(x_{LNE})_{retour})^2 + \frac{1}{2} \times (u(x_{LNE})_{aller}) \times (u(x_{LNE})_{retour}) + \left(\frac{|(x_{LNE})_{aller} - (x_{LNE})_{retour}|^2}{12} \right)}$$

Avec : $u(x_{LNE})_{aller}$ l'incertitude-type composée sur la fraction molaire de référence ($x_{LNE})_{aller}$ du LCSQA-LNE déterminée avant la CIL

$u(x_{LNE})_{retour}$ l'incertitude-type composée sur la fraction molaire de référence ($x_{LNE})_{retour}$ du LCSQA-LNE déterminée après la CIL

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.

Tableau 11 : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2025

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne LCSQA-LNE (nmol/mol)	Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart normalisé E _n
Réseau 1	91,4	90,60	0,10
	90,3	87,75	0,26
	91,4	88,20	0,34
	91,4	88,45	0,37
	91,4	91,40	0,00
Réseau 2	89,7	85,30	0,56
		88,75	0,12
		85,05	0,56
		89,00	0,08
Réseau 3	92,65	91,83	0,12
		93,45	0,13
		90,90	0,22
		91,70	0,11
		91,24	0,24
		90,25	0,33
Réseau 4	91,5	88,50	0,51
	91,5	87,55	0,71
	92,7	85,40	1,30
	92,7	87,60	0,89
Réseau 5	88,0	89,10	0,09
	89,1	87,75	0,11
	89,1	89,15	0,01
	89,1	88,35	0,06
Réseau 6	91,9	86,70	0,98
		86,90	0,77
		86,20	0,99
		86,60	1,03
Réseau 7	91,3	87,90	0,61
	90,1	87,05	0,40
	91,3	87,05	0,66
	91,3	85,70	1,14
	90,1	89,90	0,03
	90,1	89,95	0,01

Tableau 11 (suite) : Synthèse des écarts normalisés obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2025

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne LCSQA-LNE (nmol/mol)	Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart normalisé E _n
Réseau 8	92,6	92,45	0,03
		95,50	0,73
Réseau 9	89,4	88,40	0,13
		88,90	0,07

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

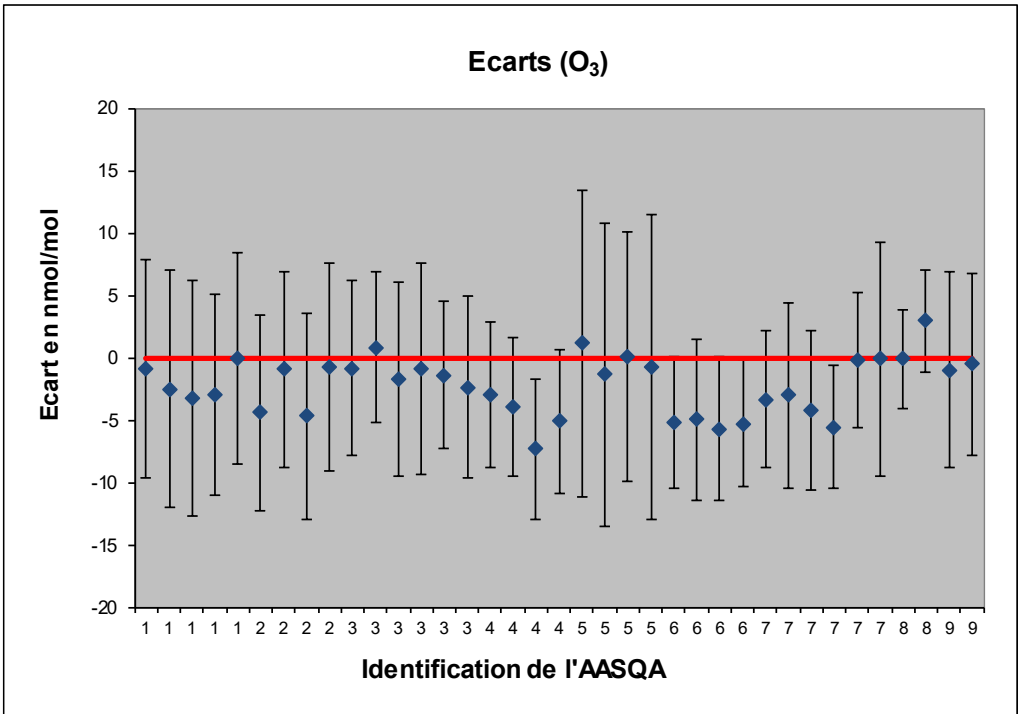


Figure 5 : Représentation de l'ensemble des écarts et des incertitudes élargies associées obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2025

3.7 Conclusion

Les résultats montrent que globalement les écarts normalisés entre les fractions molaires en ozone déterminées par les réseaux de mesure 1, 2, 3, 4 (hormis la 3^{ème} mesure), 5, 6 (hormis la 4^{ème} mesure), 7 (hormis la 4^{ème} mesure), 8 et 9 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.

Toutefois, l'écart normalisé (1,30) entre la 3^{ème} mesure du réseau 4 et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. Le réseau 4 a constaté que le générateur d'ozone n'était pas répétable sur les différents essais avec des générations d'air de zéro induisant des mesures très négatives (jusqu'à -20 nmol/mol). Par ailleurs, le temps de stabilisation du générateur d'ozone dans

le mode opératoire (phase de consigne) n'était pas en accord avec les pratiques d'étalonnage du réseau 4 (stabilisation des générations de l'ordre de 15 min versus 1h30), ce qui peut induire des erreurs sur les résultats.

De même, l'écart normalisé (1,03) entre la 4^{ème} mesure du réseau 6 et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. Le réseau explique que le bloc sécheur du générateur Ansyco était saturé d'eau lors de son arrivée. Comme il a été utilisé en l'état pour la comparaison, la qualité de la génération peut être remise en cause et expliquer l'écart normalisé observé. Les résultats obtenus durant la comparaison par le réseau 6 étaient homogènes, alors que les essais ont été effectués par plusieurs techniciens sur des analyseurs différents. Par conséquent, aucun élément métrologique ne permet d'envisager une dérive des analyseurs (cf. cartes de contrôle des étalons et stabilité des réponses des analyseurs dans le temps). Par conséquent, ces différents éléments tendent à confirmer l'hypothèse d'un problème de génération de l'Ansyco du LCSQA-LNE durant la comparaison plutôt qu'un décalage du réglage des analyseurs.

De même, l'écart normalisé (1,14) entre la 4^{ème} mesure du réseau 7 et celle déterminée par le LCSQA-LNE est supérieur à 1. Le réseau 7 a analysé les résultats et indique que la température interne du générateur d'ozone Ansyco pour cet essai était légèrement inférieure à celles de leurs autres mesures, de même que pour l'intensité. Le générateur d'ozone Ansyco génère une fraction molaire plus faible dans ces conditions, ce qui a été confirmé par des essais supplémentaires. De plus, la durée de cet essai était de 90 min (durée minimum, parmi les différents essais). Il a été remarqué que la fraction molaire générée par le générateur d'ozone Ansyco semblait augmenter légèrement avec le temps malgré l'obtention d'une stabilisation. Enfin, il est constaté un écart de 2,9 nmol/mol entre les fractions molaires déterminées par le LCSQA-LNE avant et après la comparaison (à la hausse), ce qui peut également avoir une influence sur la valeur de l'écart normalisé, bien que cette dérive ait été prise en compte dans le calcul de l'incertitude élargie sur la valeur de référence.

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est un groupement d'intérêt scientifique créé en 2005 et constitué des laboratoires de l'IMT Nord Europe, de l'Ineris et du LNE. Depuis 1991, ses équipes d'experts mènent des études et des recherches sur la qualité de l'air, en appui au ministère chargé de l'environnement, et en étroite collaboration avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Le LCSQA est désigné par le ministère pour assurer la coordination technique nationale du dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France. Il est également l'organisme de référence requis par les directives européennes et ses missions sont définies par l'arrêté du 16 avril 2021 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant.

L'objectif principal du LCSQA est ainsi de contribuer à l'amélioration continue du dispositif de surveillance en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

Ses travaux portent, d'une part, sur l'ensemble de la chaîne de surveillance : la qualité des mesures en air ambiant (du prélèvement à l'analyse), les inventaires d'émissions, la modélisation des concentrations et leur cartographie, la centralisation ainsi que le traitement et la mise à disposition des données, et d'autre part, sur les méthodes d'évaluation des plans d'actions. Cette action s'inscrit à la fois dans le cadre des réglementations nationales et européennes, et dans une démarche prospective visant à anticiper les besoins de la surveillance de demain.

Direction du LCSQA

Ineris - Parc technologique Alata 2 -
BP2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
Tél : 03 44 55 69 16

www.lcsqa.org