



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



## Contrôle Qualité de la chaîne nationale d'étalonnage

NOVEMBRE 2009 – VERSION FINALE  
Convention : 0005981

*Jérôme Couette, Thomas Venault,  
Julien Grenouillet, Fabien Mary,  
Carine Fallot, Christophe Sutour,  
Tatiana Macé*



## PREAMBULE

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

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

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

## **RESUME**

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

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

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

Des mélanges gazeux de NO/NO<sub>x</sub> de l'ordre de 200 nmol/mol, de CO de l'ordre de 9 µmol/mol et de SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol ont donc été titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3.

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

En 2009, 3 campagnes d'intercomparaison ont été réalisées :

- ✓ Avec les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIRLOR, ATMO Franche Comté, AIR APS et AIR PL d'avril à mai 2009,
- ✓ Avec les réseaux de mesure ATMO NPC, ORA (La Réunion), QUALITAIR Corse, ORA (Guyane), AIRPARIF et ASCOPARG de mai à août 2009,
- ✓ Avec les réseaux de mesure ATMO PICARDIE, AIR LR, AMPASEL, MADININAIR, SUPAIR et COPARLY de septembre à décembre 2009.

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

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

Globalement, en 2009, lorsque les concentrations aberrantes sont éliminées, les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 restent dans des intervalles définis et basés sur les résultats obtenus depuis 2002.

Les valeurs de ces intervalles sont les suivantes :

- ✓ ± 7 % avant et après réglage pour une concentration en SO<sub>2</sub> voisine de 100 nmol/mol ;
- ✓ ± 6 % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO<sub>x</sub> voisines de 200 nmol/mol ;
- ✓ ± 6 % avant réglage et ± 4 % après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9 µmol/mol.

Les résultats montrent que :

- ✓ Globalement la chaîne nationale d'étalonnage mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de SO<sub>2</sub>, de NO/NO<sub>x</sub> et de CO aux étalons de référence fonctionne correctement.
- ✓ Le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs au cours du temps.

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

- ✓ 2.5. pour la 1<sup>ère</sup> campagne d'intercomparaison,
- ✓ 2.6. pour la 2<sup>ème</sup> campagne d'intercomparaison,
- ✓ 2.7. pour la 3<sup>ème</sup> campagne d'intercomparaison.

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

Comme pour les composés SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub> et CO, le but est de faire circuler, dans les niveaux 3, un générateur d'ozone portable délivrant un mélange gazeux à une concentration voisine de 100 nmol/mol pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

La présente campagne d'intercomparaison a été effectuée avec 7 niveaux 3 en 2009, à savoir : AIR LR, ATMO PACA, AIR BREIZH, ORAMIP, GWADAIR, LIMAIR et ASPA.

Les résultats montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O<sub>3</sub> déterminées par les 7 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de  $\pm 7$  % lorsque deux mesures ne sont pas prises en compte : leur prise en compte élargit de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs.

Comme précédemment, on peut en conclure que globalement, la chaîne nationale d'étalonnage mise en place pour assurer la traçabilité des mesures d'ozone aux étalons de référence fonctionne correctement.

## SOMMAIRE

<b>1. OBJECTIF GENERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> ET CO.....</b>	<b>1</b>
2.1. But .....	1
2.2. Mode opératoire .....	1
2.3. Critères de traitement des données .....	2
2.4. Planification des essais .....	2
2.5. Résultats de la première campagne .....	2
2.6. Résultats de la deuxième campagne .....	13
2.7. Résultats de la troisième campagne .....	24
<b>3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O<sub>3</sub>.....</b>	<b>35</b>
3.1. But .....	35
3.2. Matériel utilisé .....	35
3.3. Mode opératoire .....	36
3.4. Résultats bruts obtenus .....	36
3.5. Exploitation des résultats obtenus .....	37
3.6. Conclusion .....	39
<b>4. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2009 .....</b>	<b>41</b>

## 1. OBJECTIF GENERAL

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

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2009 est fourni en annexe 1.

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

### 2.1. BUT

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

Des mélanges gazeux de NO/NO<sub>x</sub> de l'ordre de 200 nmol/mol, de SO<sub>2</sub> de l'ordre de 100 nmol/mol et de CO de l'ordre de 9 µmol/mol ont donc été titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3.

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

### 2.2. MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

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

### 2.3. CRITERES DE TRAITEMENT DES DONNEES

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

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

Les valeurs de ces intervalles sont les suivantes :

- ✓  $\pm 7$  % avant et après réglage pour une concentration en  $\text{SO}_2$  voisine de 100 nmol/mol ;
- ✓  $\pm 6$  % avant et après réglage pour des concentrations en NO/ $\text{NO}_x$  voisines de 200 nmol/mol ;
- ✓  $\pm 6$  % avant réglage et  $\pm 4$  % après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9  $\mu\text{mol/mol}$ .

### 2.4. PLANIFICATION DES ESSAIS

3 campagnes ont été réalisées cette année :

- Avec les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIRLOR, ATMO Franche Comté, AIR APS et AIR PL d'avril à mai 2009,
- Avec les réseaux de mesure ATMO NPC, ORA (La Réunion), QUALITAIR Corse, ORA (Guyane), AIRPARIF et ASCOPARG de mai à août 2009,
- Avec les réseaux de mesure ATMO PICARDIE, AIR LR, AMPASEL, MADININAIR, SUPAIR et COPARLY de septembre à décembre 2009.

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

### 2.5. RESULTATS DE LA PREMIERE CAMPAGNE

#### 2.5.1. Comparaison $\text{SO}_2$

##### 2.5.1.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
320100	01/04/09	98,3	1,3	A	07/05/09	102 ± 14	106 ± 14	AF21M (ENV SA) - 1995	19/05/09	98,9	1,5
					11/05/09	100 ± 13	108 ± 14	AF21M (ENV SA) - 1994			
					15/04/09	92 ± 14	94 ± 14	AF21M (ENV SA) - 1997			
320101	01/04/09	96,8	1,6	B	21/04/09	96,5	96,5	AF21M (ENV SA) - 1996	12/05/09	97,3	1,4
					23/04/09	96,5	95,5	AF21M (ENV SA) - 1997			
320098	02/04/09	99,7	1,8	C	22/04/09	100,0	100,5	AF21M (ENV SA) - 1997	15/05/09	99,2	1,7
					24/04/09	103,5	100,5	AF21M (ENV SA) - 1997			
596339	02/04/09	98,4	1,4	D	13/05/09	103,5	97,0	AF22M (ENV SA)	19/05/09	97,4	1,5
596345	03/04/09	98,7	1,7	E	05/05/09	97,5	100,0	AF21M (ENV SA) - 1997	14/05/09	98,9	1,4
					06/05/09	101,0	99,0	AF22M (ENV SA) - 2008			

**Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009**

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

#### 2.5.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

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

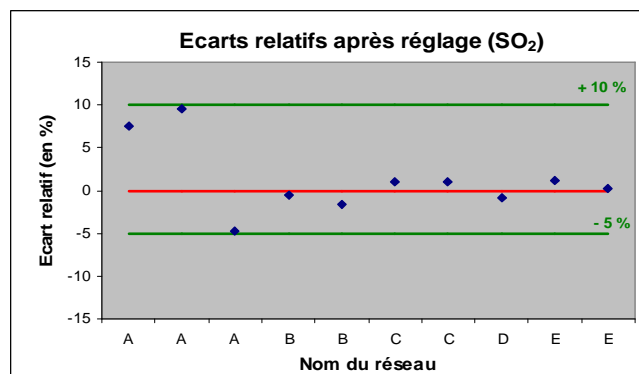
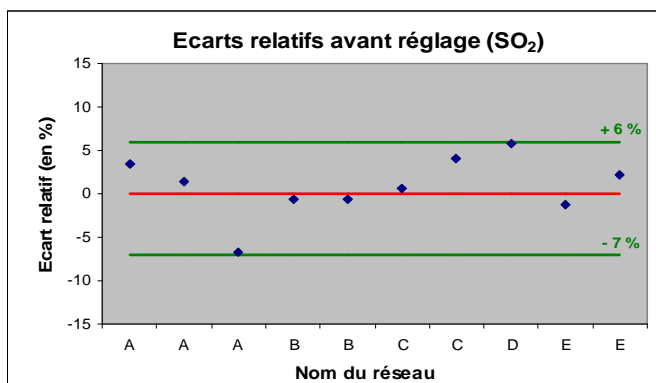
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.



Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	98,6	102,0	3,4	106,0	7,5
		100,0	1,4	108,0	9,5
		92,0	-6,7	94,0	-4,7
B	97,05	96,5	-0,6	96,5	-0,6
		96,5	-0,6	95,5	-1,6
C	99,45	100,0	0,6	100,5	1,1
		103,5	4,1	100,5	1,1
D	97,9	103,5	5,7	97,0	-0,9
E	98,8	97,5	-1,3	100,0	1,2
		101,0	2,2	99,0	0,2

**Tableau 2 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

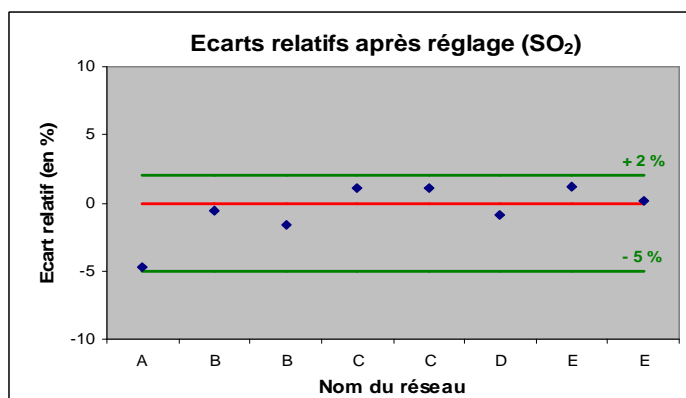
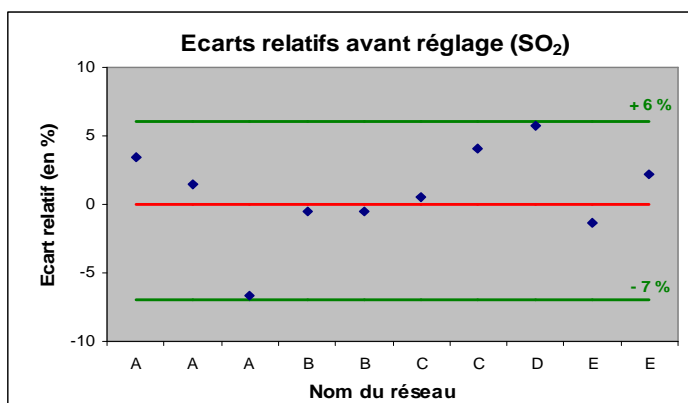


**Figures 1 et 2 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

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

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

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



**Figures 3 et 4 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison  $\text{SO}_2$  effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009, sans tenir compte de certaines mesures après réglage de l'analyseur

### 2.5.1.3. Exploitation des résultats

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

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 7 % à + 6 %	- 7 % à + 6 %
Après réglage	- 5 % à + 10 %	- 5 % à + 2 %

**Tableau 3 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison  $\text{SO}_2$  effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

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

La prise en compte des 2 premiers résultats du réseau A après réglage de l'analyseur élargit de  $8 \%$  l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

### 2.5.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en  $\text{SO}_2$  déterminées par les 5 réseaux de mesure concernés par la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre  $\pm 7 \%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 7 \%$ ).

- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure A (3<sup>ème</sup> mesure), B, C, D et E et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 5 et + 2 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 7 %).
- Par contre, les écarts entre les 2 premières concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure A et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (+7,5 et +9,5 %).
- Le laboratoire A a recherché les causes susceptibles d'avoir provoqué ces écarts. Le réglage des 2 analyseurs de SO<sub>2</sub> a été réalisé par la même personne avec le même étalon de transfert 2-3 à savoir un mélange gazeux de SO<sub>2</sub> en bouteille à une concentration de 102 nmol/mol (certificat d'étalonnage datant du 4 février 2009). Ce mélange gazeux a de nouveau été étalonné le 13 mai par le LIM (ASPA) : sa concentration était alors de 104 nmol/mol. L'écart de 1,96 % entre les 2 étalonnages montre que l'étalon de transfert 2-3 était conforme.
- Les 2 analyseurs de SO<sub>2</sub> ont été ensuite vérifiés. Le premier analyseur identifié ANA-SO-122 a été vérifié le 9 juin 2009 : la mesure du point de consigne était de 112 nmol/mol alors que la valeur de référence était de 104 nmol/mol, soit un écart de 7,7 %. De même, le deuxième analyseur de SO<sub>2</sub> identifié ANA-SO-872 a été vérifié le 15 mai 2009 : la mesure du point de consigne était de 110 nmol/mol alors que la valeur de référence était de 104 nmol/mol, soit un écart de 5,8 %.
- Les résultats montrent que ces deux analyseurs ont réagi de manière similaire. Les dérives obtenues après les deux réglages successifs des deux analyseurs confirment les écarts observés par le LNE et le mauvais réglage des appareils ayant été utilisés lors de l'inter-comparaison : ces résultats pourraient être expliqués par une impureté dans le manodétendeur du mélange gazeux de SO<sub>2</sub> en bouteille qui aurait conduit à un mauvais réglage des 2 analyseurs. Mais, une erreur de manipulation ne peut pas être exclue.

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

### 2.5.2.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
726721	30/03/09	199,6/199,6	2,1/2,3	A	11/05/09	199 ± 23/ 198 ± 23	198 ± 23/ 197 ± 23	42I (TEI) - 2008	18/05/09	199,3/199,3	2,2/2,2
					15/04/09	195 ± 27/ 196 ± 26	195 ± 27/ 195 ± 26	AC32M (ENV SA) - 2005			
707483	22/04/09	201,0/201,0	2,2/2,2	B	19/05/09	202,5/202,0	202,5/202,0	42i (TEI) - 2006	26/05/09	200,7/200,7	2,2/2,2
					19/05/09	201,5/202,0	201,0/202,0	42C (TEI) - 2005			
707485	01/04/09	201,7/201,7	2,2/2,2	C	22/04/09	199,5/206,0	203,5/202,0	AC31M (ENV SA) - 2000	15/05/09	200,7/200,7	2,2/2,3
					24/04/09	205,5/206,5	204,5/204,5	AC32M (ENV SA) - 2005			
726722	01/04/09	198,3/198,4	2,2/2,2	D	13/05/09	185,0/192,0	201,0/201,0	AC32M (ENV SA)	19/05/09	199,6/199,6	1,9/2,0
726749	02/04/09	197,8/198,0	2,0/2,1	E	05/05/09	193,8/193,2	196,3/196,8	42i (TEI) - 2008	15/05/09	199,3/199,3	2,1/2,1
					06/05/09	198,0/195,5	197,5/197,5	AC31M (ENV SA) - 2000			

**Tableau 4 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

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

(\*\*) La première valeur correspond à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO, la seconde à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO<sub>x</sub>.

#### 2.5.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

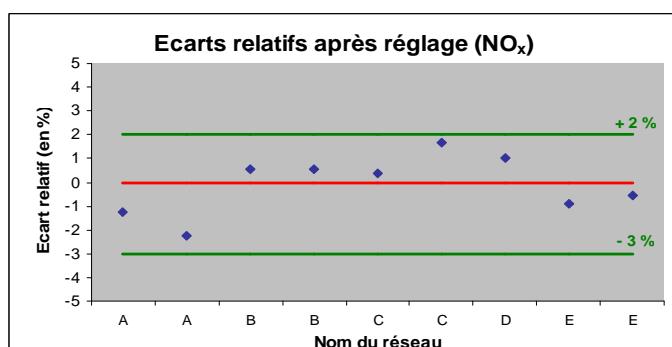
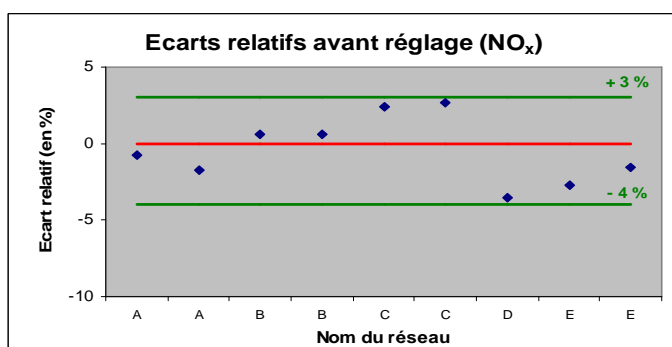
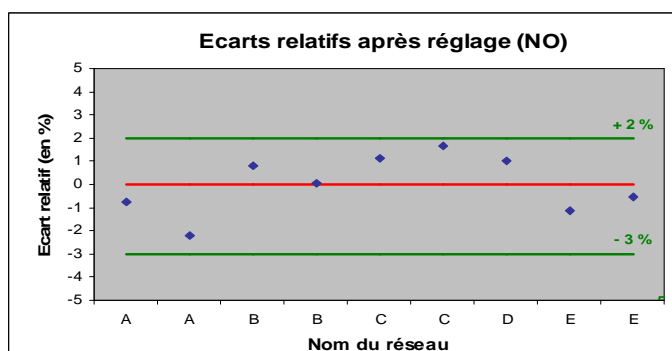
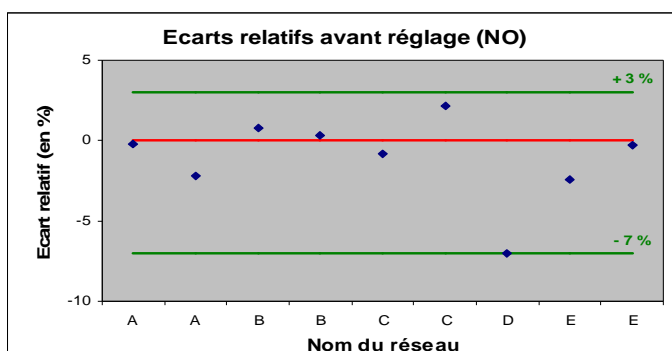
Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	199,45	199,0	-0,2	198,0	-0,7
		195,0	-2,2	195,0	-2,2
B	200,85	202,5	0,8	202,5	0,8
		201,5	0,3	201,0	0,1
C	201,20	199,5	-0,8	203,5	1,1
		205,5	2,1	204,5	1,6
D	198,95	185,0	-7,0	201,0	1,0
E	198,55	193,8	-2,4	196,3	-1,1
		198,0	-0,3	197,5	-0,5

**Tableau 5 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	199,45	198,0	-0,7	197,0	-1,2
		196,0	-1,7	195,0	-2,2
B	200,85	202,0	0,6	202,0	0,6
		202,0	0,6	202,0	0,6
C	201,20	206,0	2,4	202,0	0,4
		206,5	2,6	204,5	1,6
D	199,0	192,0	-3,5	201,0	1,0
E	198,65	193,2	-2,7	196,8	-0,9
		195,5	-1,6	197,5	-0,6

**Tableau 6 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

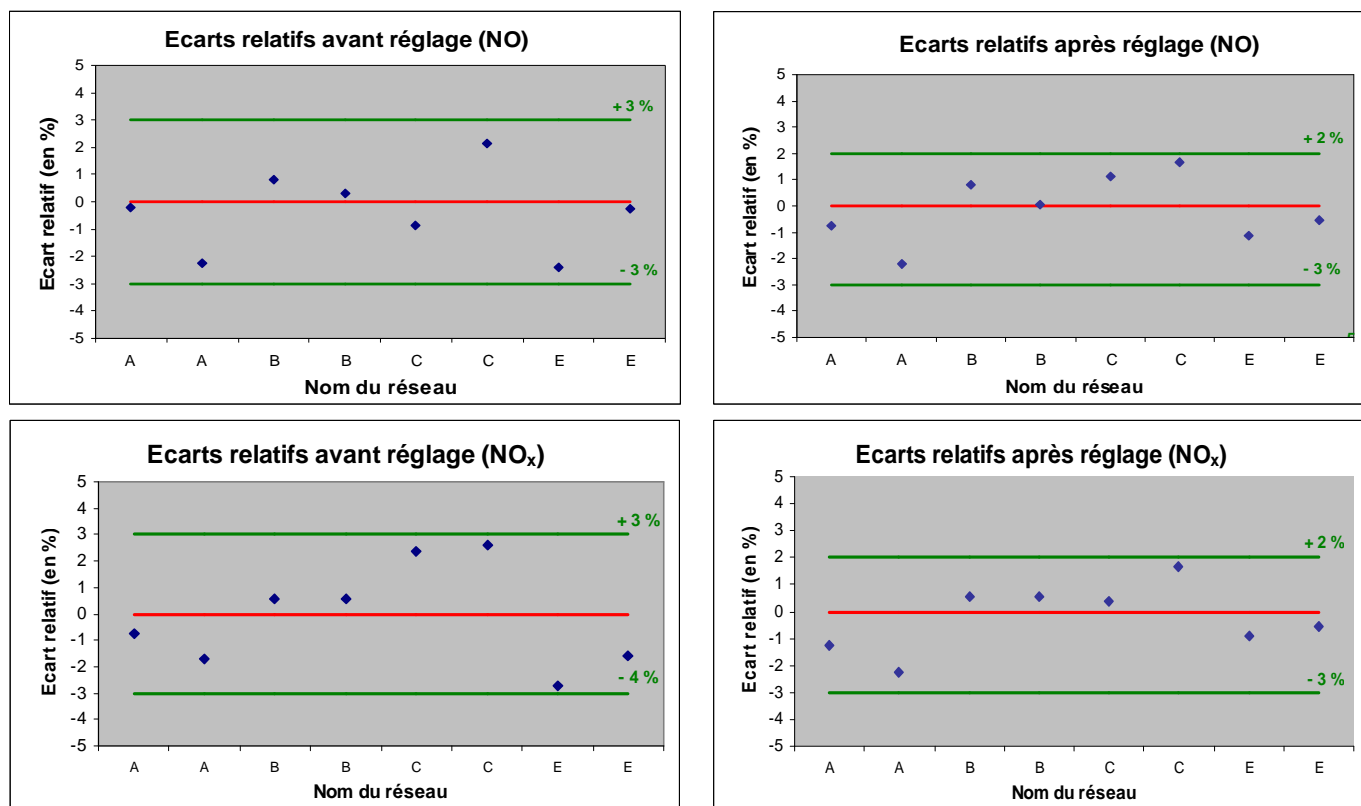


**Figures 5, 6, 7 et 8 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

Il apparaît, d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3., que l'écart relatif soit relativement élevé pour la mesure du réseau D avant réglage.

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

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



**Figures 9, 10, 11 et 12 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009, sans tenir compte de la mesure du réseau D avant réglage

### 2.5.2.3. Exploitation des résultats

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

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

**Tableau 7 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

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

La prise en compte de la mesure du réseau D avant réglage de l'analyseur élargit de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage pour NO.

#### 2.5.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux A, B, C et E et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 3 \%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6 \%$ ).  
Par contre, l'écart entre la mesure déterminée par le réseau de mesure D et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour le NO (-7 %).  
Le laboratoire D indique que cet écart est dû à une dérive de la réponse de l'analyseur. En effet, l'analyseur utilisé par le laboratoire D lors de cette intercomparaison n'était pas et n'est toujours pas à ce jour équipé d'un étalon de contrôle permettant une surveillance quotidienne de sa réponse : par conséquent, une dérive de l'une ou des deux voies de mesure peut être ponctuellement constatée entre deux étalonnages successifs, en fonction de la technologie de l'analyseur, de son lieu de prélèvement ainsi que de l'objectif qualité fixé sur le point de mesure.
- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les 5 réseaux de mesure concernés par la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 3 \%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6 \%$ ).

### **2.5.3. Comparaison CO**

#### 2.5.3.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
601320	30/03/09	9,057	0,068	A	15/04/09	9,3 ± 1,2	8,9 ± 1,2	CO11M (ENV SA) - 1995	18/05/09	9,053	0,068
SG4945	01/04/09	9,327	0,070	B	21/04/09	9,30	9,30	CO11M (ENV SA) - 2002	12/05/09	9,359	0,069
					23/04/09	9,33	9,33	48i (TEI) - 2006			
SGG1667	02/04/09	9,507	0,071	C	22/04/09	9,68	9,6	CO12M (ENV SA) - 2005	15/05/09	9,497	0,071
					24/04/09	9,35	9,46	CO11M (ENV SA) - 2000			
622267	02/04/09	9,340	0,073	D	13/05/09	9,4	9,4	CO11M (ENV SA)	18/05/09	9,360	0,070
SGG2694	03/04/09	9,190	0,072	E	05/05/09	9,1	9,23	48C (TEI) - 2001	26/05/09	9,197	0,069

**Tableau 8 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

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

### 2.5.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

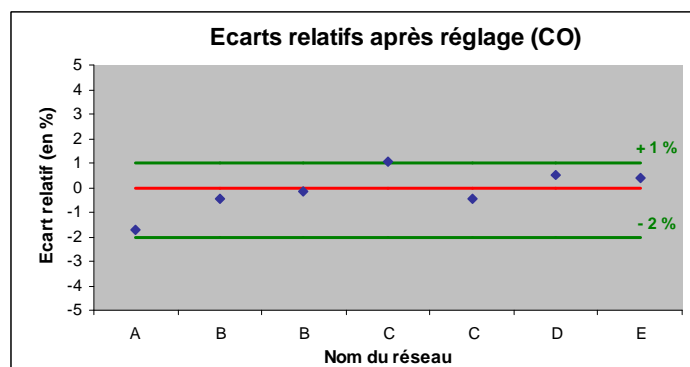
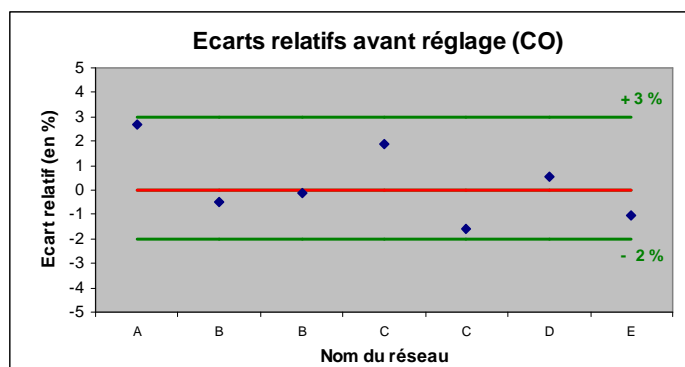
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 ( $\mu\text{mol/mol}$ )	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
A	9,055	9,30	2,7	8,90	-1,7
B	9,343	9,30	-0,5	9,30	-0,5
		9,33	-0,1	9,33	-0,1
C	9,502	9,68	1,9	9,60	1,0
		9,35	-1,6	9,46	-0,4
D	9,350	9,40	0,5	9,40	0,5
E	9,194	9,10	-1,0	9,23	0,4

**Tableau 9 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.





**Figures 13 et 14 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

### 2.5.3.3. Exploitation des résultats

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

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
Ensemble des résultats	
Avant réglage	- 2 % à + 3 %
Après réglage	- 2 % à + 1 %

**Tableau 10 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'avril à mai 2009

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

### 2.5.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les 5 réseaux de mesure concernés par la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 3 \%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6 \%$ ).
- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les 5 réseaux de mesure concernés par la 1<sup>ère</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 2 \%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 4 \%$ ).

## 2.6. RESULTATS DE LA DEUXIEME CAMPAGNE

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

#### 2.6.1.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
320100	19/05/09	98,9	1,5	F	17/06/09	97,5 ± 10,4	100,0 ± 10,1	AF21M LCD (ENV SA) - 1998	08/07/09	98,5	1,4
					19/06/09	97,5 ± 10,4	100,0 ± 10,1	AF21M LCD (ENV SA) - 1998			
320101	12/05/09	97,3	1,4	G	18/06/09	96,1	96,7	43 I (TEI) - 2007	08/07/09	96,2	1,4
320098	15/05/09	99,2	1,7	H	17/06/09	99,5	97,0	SF 2000G (SERES) - 2000	10/07/09	98,6	1,3
					23/06/09	96,5	98,5	AF21M (ENV SA) - 1993			
596339	19/05/09	97,4	1,5	I	04/06/09	94,5 ± 8,5	95,0 ± 4,4	-	20/08/09	96,3	1,4
					05/06/09	93,0 ± 8,4	95,5 ± 4,6	-			
596345	14/05/09	98,9	1,4	J	22/06/09	110,4 ± 1,98	112,1 ± 1,41	43 C (TEI) - 2004	04/08/09	98,3	1,3
					30/06/09	112,05 ± 1,84	114,6 ± 1,41	43 C (TEI) - 2004			
596346	20/05/09	98,9	1,5	K	06/07/09	96,5	96,0	SF 2000G (SERES) - 2002	28/08/09	99,0	1,4
					14/07/09	88,0	88,0	SF 2000G (SERES) - 2003			

**Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009**

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

#### 2.6.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

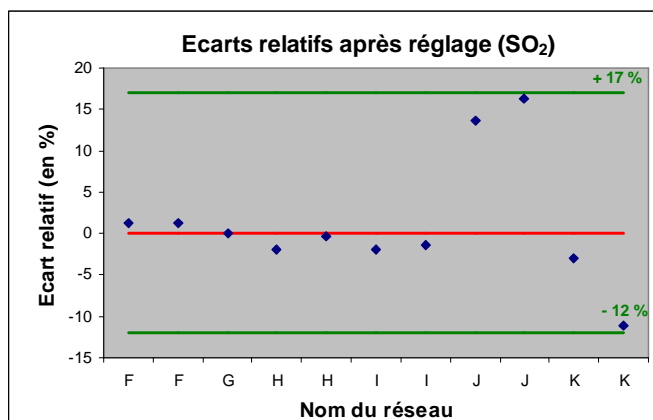
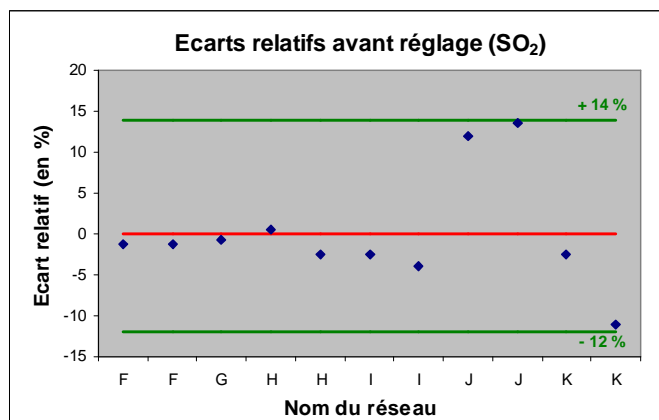
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
F	98,7	97,5	-1,2	100,0	1,3
		97,5	-1,2	100,0	1,3
G	96,8	96,1	-0,7	96,7	-0,1
H	98,9	99,5	0,6	97,0	-1,9
		96,5	-2,4	98,5	-0,4
I	96,9	94,5	-2,4	95,0	-1,9
		93,0	-4,0	95,5	-1,4
J	98,6	110,4	12,0	112,1	13,7
		112,05	13,6	114,6	16,2
K	99,0	96,5	-2,5	96,0	-3,0
		88,0	-11,1	88,0	-11,1

**Tableau 12 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

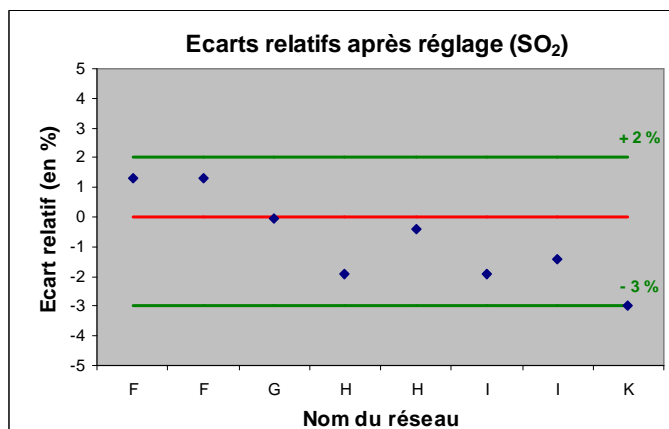
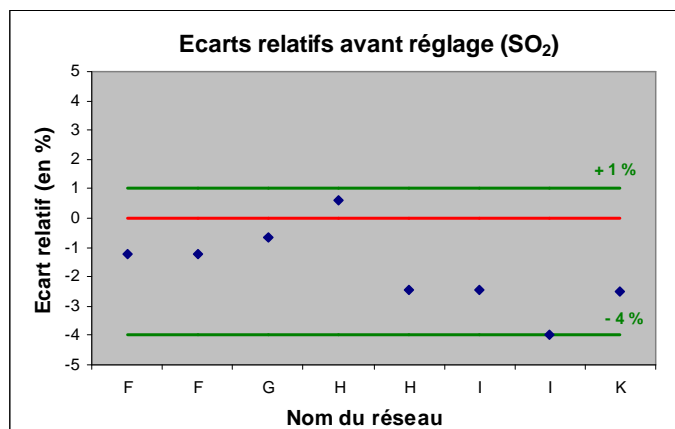


**Figures 15 et 16 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour les 2 mesures du réseau J et la deuxième mesure du réseau K avant et après réglage soient relativement élevés.

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

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



**Figures 17 et 18 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009, sans tenir compte de certaines mesures après réglage de l'analyseur

### 2.6.1.3. Exploitation des résultats

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

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 12 % à + 14 %	- 4 % à + 1 %
Après réglage	- 12 % à + 17 %	- 3 % à + 2 %

**Tableau 13 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 2 mesures du réseau J et la deuxième mesure du réseau K avant et après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 4 % et + 1 % avant réglage et sont de ± 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des 2 mesures du réseau J et de la deuxième mesure du réseau K avant et après réglage élargit de 20 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 24 % après réglage.

#### 2.6.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure F, G, H, I et J (1<sup>ère</sup> mesure) et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 4 % et + 1 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 7$  %).  
Par contre, les écarts entre les 2 concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure J ainsi que la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau K et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (respectivement + 12 %, + 14 % et - 11 %).  
Concernant le réseau J, les écarts peuvent s'expliquer par une dérive négative de la concentration du mélange gazeux de référence 1→2 qui sert à étalonner les étalons de transfert 2→3 utilisés ensuite pour régler les analyseurs de station. En effet, avant l'intercomparaison, le mélange gazeux de référence 1→2 du réseau J (titré par le LNE 7 mois auparavant) avait été injecté dans l'analyseur de référence et un écart de 8 % avait été observé entre la valeur certifiée par le LNE et la valeur lue. Estimant que l'analyseur de référence avait dérivé dans le temps, il avait été décidé de le régler de nouveau pour étalonner les étalons de transfert 2→3, ce qui a vraisemblablement entraîné une surestimation de la concentration de l'étalon de transfert 2→3 et donc un mauvais réglage des analyseurs de station.  
Concernant le réseau K, la méthode de travail mise en place consiste en des vérifications périodiques de l'écart entre la valeur référence et la valeur lue qui doit rester compris dans l'intervalle défini par une erreur maximale tolérée (EMT) : celle-ci a été calculée à partir des exigences fixées par les directives européennes et est égale à  $\pm 15$  %. Cette EMT élevée peut donc expliquer l'écart observé pour le réseau K. Par conséquent, suite à ces essais, le réseau K a décidé de modifier son protocole de contrôle des analyseurs en diminuant la valeur de l'EMT à  $\pm 5$ %.
- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure F, G, H, I et J (1<sup>ère</sup> mesure) et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 3$  %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 7$  %).  
Par contre, les écarts entre les 2 concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure J ainsi que la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau K et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (respectivement + 14 %, + 16 % et - 11 %).  
Les mêmes raisons que celles évoquées précédemment peuvent être utilisées pour expliquer les écarts obtenus pour les réseaux J et K.

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

#### 2.6.2.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
726721	18/05/09	199,3/199,3	2,2/2,2	F	11/06/09	196,3 ± 23,11/ 196,8 ± 23,17	193,7 ± 22,82/ 193,3 ± 22,77	42i (TEI) - 2003	08/07/09	198,5/198,5	2,0/2,1
					15/06/09	194,8 ± 23,37/ 194,8 ± 23,37	201,5 ± 24,15/ 201,0 ± 24,09	42i (TEI) - 2003			
707483	26/05/09	200,7/200,7	2,2/2,2	G	12/06/09	202,0/202,0	201,0/201,0	42i (TEI) - 2007	02/07/09	201,0/201,0	2,2/2,2
					12/06/09	201,0/201,0	202,0/202,0	42C (TEI) - 2005			
707485	15/05/09	200,7/200,7	2,2/2,3	H	17/06/09	209,0/203,0	197,0/197,5	NOx 2000G (SERES) - 2001	06/07/09	201,1/201,1	2,9/2,9
					17/06/09	192,5/198,0	197,0/199,0	NOx 2000G (SERES) - 2000			
726722	19/05/09	199,6/199,6	1,9/2,0	I	04/06/09	201,0 ± 20/ 201,0 ± 20	201,0 ± 8,5/ 201,0 ± 8,2	-	20/07/09	199,1/199,1	2,0/2,0
					18/06/09	189,0 ± 19/ 189,0 ± 19	200,0 ± 8,4/ 200,0 ± 8,2	-			
726749	15/05/09	199,3/199,3	2,1/2,1	J	23/06/09	201,1 ± 0,99/ 202,1 ± 0,566	204,0 ± 1,273/ 206,0 ± 0,424	AC31M (ENV SA) - 2004	30/07/09	199,7/199,7	2,0/2,0
					29/06/09	210,1 ± 0,424/ 210,5 ± 1,414	204,4 ± 1,414/ 204,6 ± 1,556	AC31M (ENV SA) - 2002			
43353	20/05/09	203,0/203,0	2,2/2,2	K	06/07/09	196,5/196,5	199,5/199,5	NOx 2000G (SERES) - 2003	28/08/09	202,7/202,7	2,2/2,2
					14/07/09	185,5/185,5	192,5/192,5	NOx 2000G (SERES) - 2003			

**Tableau 14 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

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

(\*\*) La première valeur correspond à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO, la seconde à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO<sub>x</sub>.

#### 2.6.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

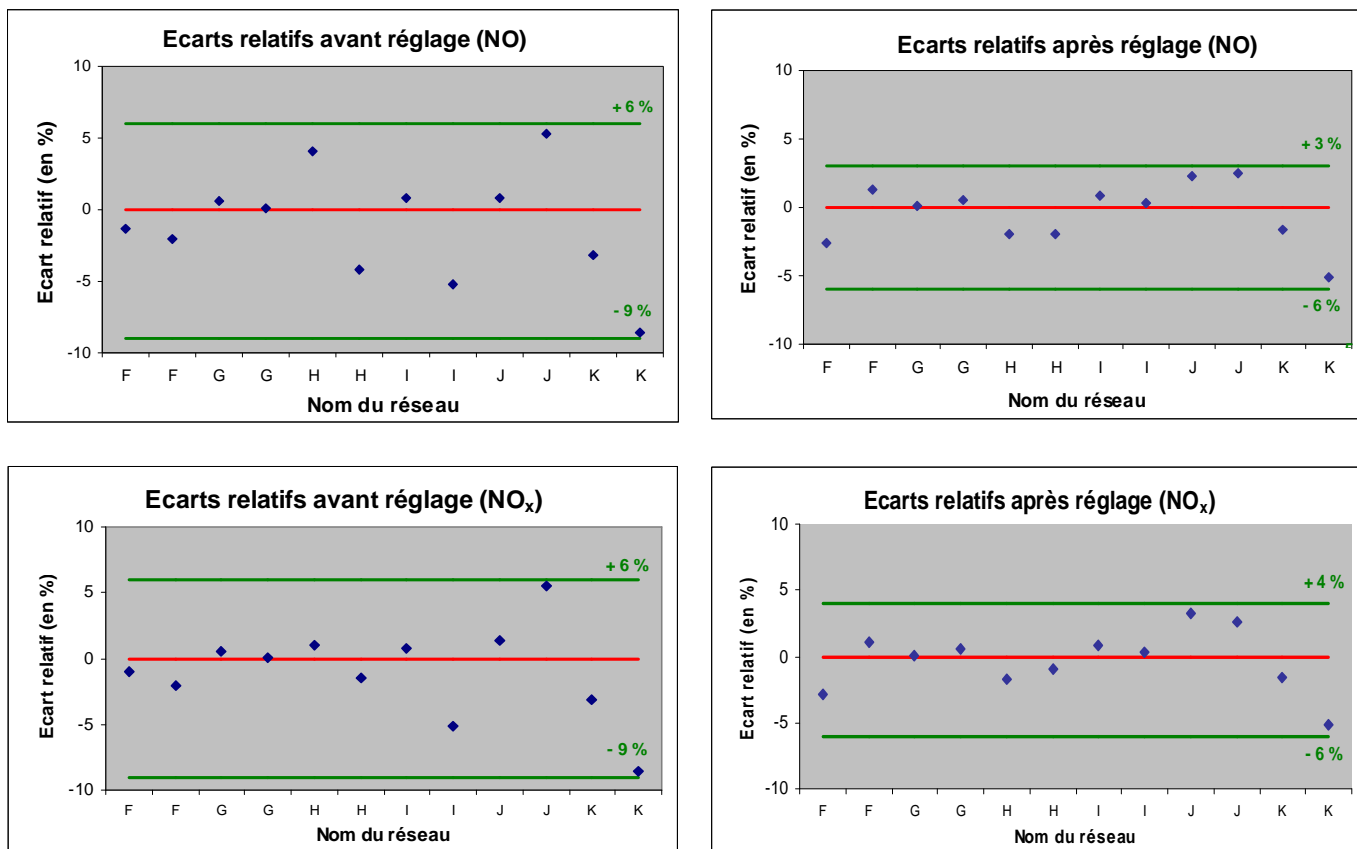
Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
F	198,90	196,3	-1,3	193,7	-2,6
		194,8	-2,1	201,5	1,3
G	200,85	202,0	0,6	201,0	0,1
		201,0	0,1	202,0	0,6
H	200,90	209,0	4,0	197,0	-1,9
		192,5	-4,2	197,0	-1,9
I	199,35	201,0	0,8	201,0	0,8
		189,0	-5,2	200,0	0,3
J	199,50	201,1	0,8	204,0	2,3
		210,1	5,3	204,4	2,5
K	202,85	196,5	-3,1	199,5	-1,7
		185,5	-8,6	192,5	-5,1

**Tableau 15 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
F	198,9	196,8	-1,1	193,3	-2,8
		194,8	-2,1	201,0	1,1
G	200,85	202,0	0,6	201,0	0,1
		201,0	0,1	202,0	0,6
H	200,9	203,0	1,0	197,5	-1,7
		198,0	-1,4	199,0	-0,9
I	199,35	201,0	0,8	201,0	0,8
		189,0	-5,2	200,0	0,3
J	199,5	202,1	1,3	206,0	3,3
		210,5	5,5	204,6	2,6
K	202,85	196,5	-3,1	199,5	-1,7
		185,5	-8,6	192,5	-5,1

**Tableau 16 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



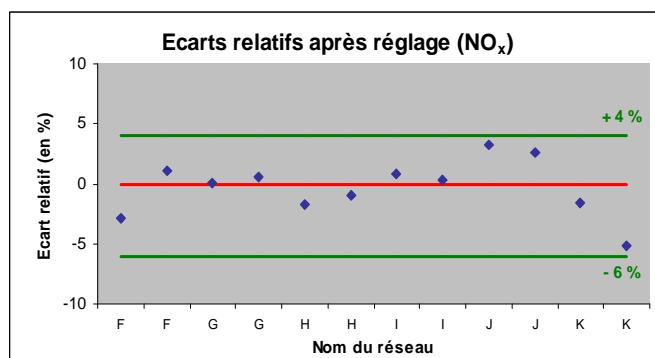
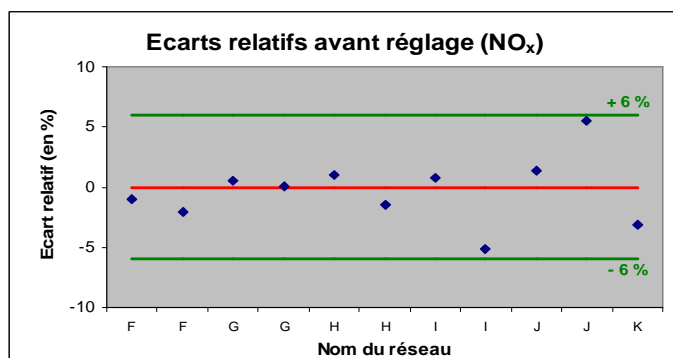
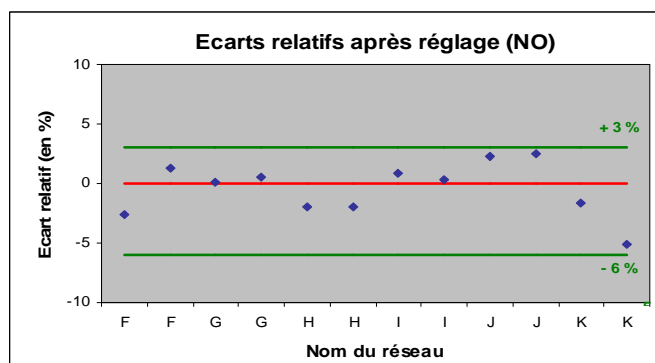
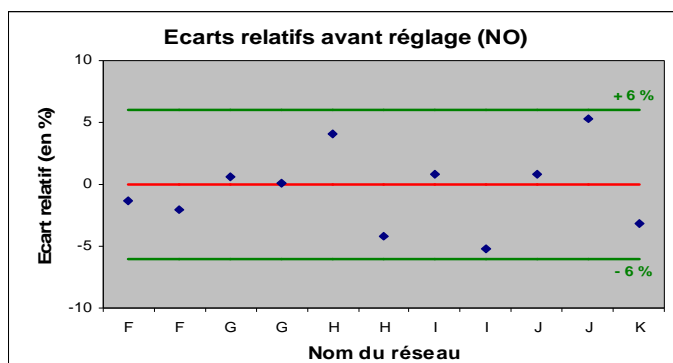
**Figures 19, 20, 21 et 22 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Il apparaît, d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3., que l'écart relatif soit relativement élevé pour la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau K avant réglage.

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

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.





**Figures 23, 24, 25 et 26 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009, sans tenir compte de la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau K avant réglage

### 2.6.2.3. Exploitation des résultats

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

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats (*)		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
	NO	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>x</sub>
Avant réglage	- 9 % à + 6 %	- 9 % à + 6 %	- 6 % à + 6 %	- 6 % à + 6 %
Après réglage	- 6 % à + 3 %	- 6 % à + 4 %	- 6 % à + 3 %	- 6 % à + 4 %

**Tableau 17 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau K avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de  $\pm 6\%$  avant réglage et entre  $-6\%$  et  $+4\%$  après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour NO et NO<sub>x</sub>.

La prise en compte de la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau K avant réglage de l'analyseur élargit de 3 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs pour NO et NO<sub>x</sub>.

#### 2.6.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux F, G, H, I, J et K (1<sup>ère</sup> mesure) et celles déterminées par le LNE sont globalement de ± 6 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 6 %).  
Par contre, l'écart entre la 2<sup>ème</sup> mesure déterminée par le réseau K et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour le NO et le NO<sub>x</sub> (- 9 %). Les mêmes raisons que celles évoquées au paragraphe 2.6.1 peuvent être utilisées pour expliquer les écarts obtenus pour le réseau K.
- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les 6 réseaux de mesure concernés par la 2<sup>ème</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 6 % et + 4 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons (± 6 %).

### 2.6.3. Comparaison CO

#### 2.6.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 18 ci-après, sachant que le réseau G n'a pas rendu de résultats de mesure pour le composé CO.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
601320	18/05/09	9,053	0,068	F	18/06/09	9,00 ± 0,60	9,14 ± 0,34	48C (TEI) – 2002	08/07/09	9,050	0,068
					18/06/09	8,94 ± 0,61	9,12 ± 0,34	48C (TEI) - 2001			
SGG1667	15/05/09	9,497	0,071	H	17/06/09	9,4	9,545	CO11M (ENV SA) - 1998	06/07/09	9,497	0,071
					17/06/09	9,55	9,5	CO11M (ENV SA) - 1997			
622267	18/05/09	9,360	0,070	I	04/06/09	9,25 ± 0,66	9,60 ± 0,43	-	17/07/09	9,347	0,07
					09/06/09	9,45 ± 0,67	9,40 ± 0,42	-			
SGG2694	26/05/09	9,197	0,069	J	19/06/09	9,16 ± 0,03	9,42 ± 0,00	48C (TEI) - 2004	31/07/09	9,197	0,069
					22/06/09	9,62 ± 0,03	9,67 ± 0,03	48C (TEI) - 2004			
SGG3178	20/05/09	9,203	0,069	K	17/07/09	6,65	7,90	CO 2000G (SERES) - 2003	28/08/09	9,207	0,069

**Tableau 18 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009**

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

#### 2.6.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

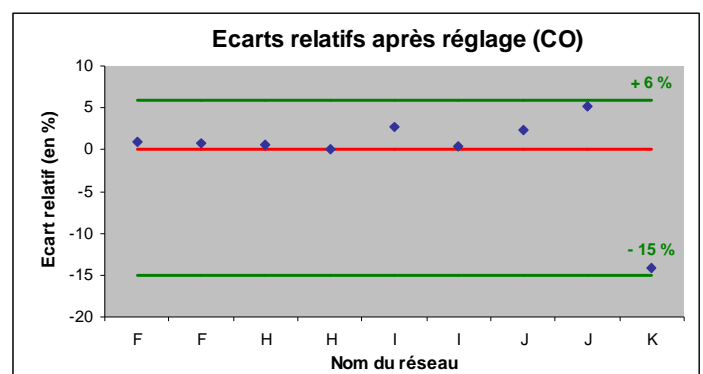
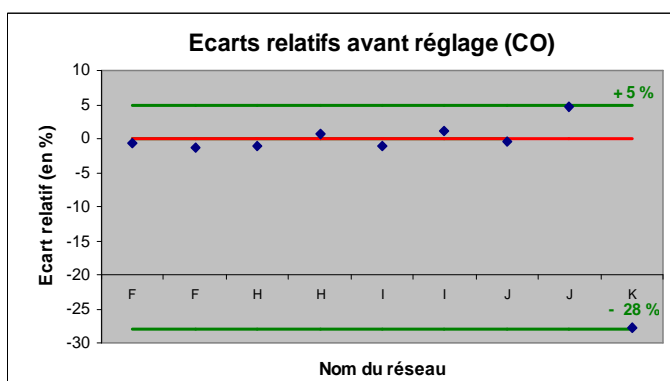
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (µmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (µmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (µmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
F	9,052	9,00	-0,6	9,14	1,0
		8,94	-1,2	9,12	0,8
H	9,497	9,40	-1,0	9,545	0,5
		9,55	0,6	9,50	0,0
I	9,354	9,25	-1,1	9,60	2,6
		9,45	1,0	9,40	0,5
J	9,197	9,16	-0,4	9,42	2,4
		9,62	4,6	9,67	5,1
K	9,205	6,65	-27,8	7,90	-14,2

**Tableau 19 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

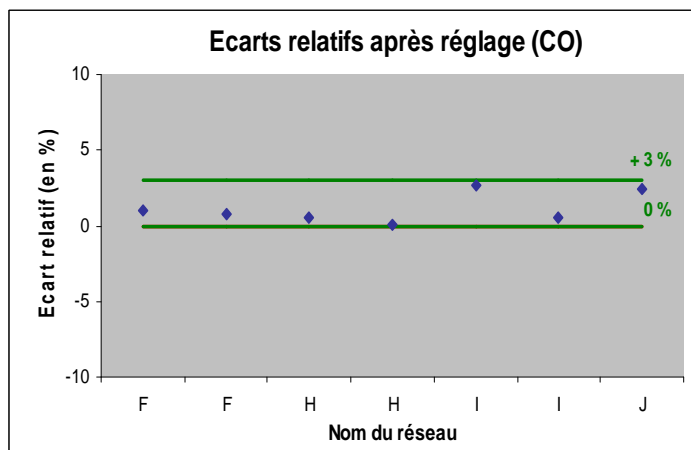
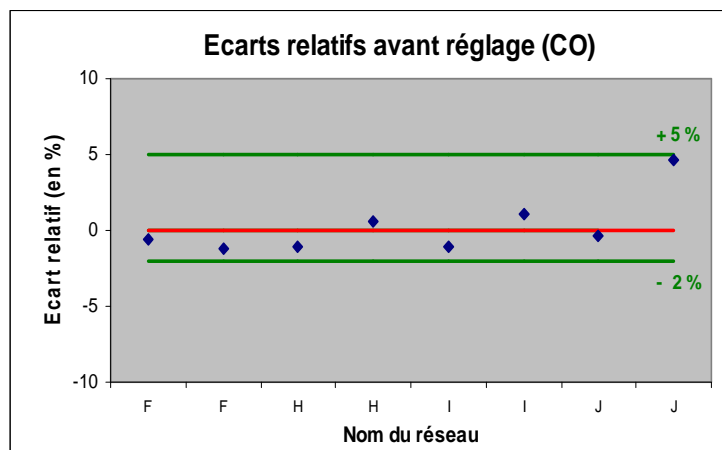


**Figures 27 et 28 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Il apparaît, d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3., que l'écart relatif soit relativement élevé pour la mesure du réseau K avant et après réglage et la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau J après réglage.

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

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



**Figures 29 et 30 :**

Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009, sans tenir compte de certaines valeurs

### 2.6.3.3. Exploitation des résultats

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

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 28 % à + 5 %	- 2 % à + 5 %
Après réglage	- 15 % à + 6 %	0 % à + 3 %

**Tableau 20 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2009

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la mesure du réseau K avant et après réglage et la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau J après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 2 % et + 5 % avant réglage et entre 0 % et + 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de la mesure du réseau K avant et après réglage et de la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau J après réglage élargit de 26 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 18 % après réglage.

#### 2.6.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent, sachant que le réseau G n'a pas rendu de résultats de mesure pour le composé CO, car ils ne disposent pas d'analyseurs de CO dans leurs stations de mesure :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux F, H, I et J et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 2 % et + 5 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6$  %).  
Par contre, l'écart entre la mesure déterminée par le réseau K et celle déterminée par le LNE est plus élevé (- 28 %). Les mêmes raisons que celles évoquées au paragraphe 2.6.1 peuvent être utilisées pour expliquer les écarts obtenus pour le réseau K.
- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les réseaux F, H, I et J (1<sup>ère</sup> mesure) et celles déterminées par le LNE sont compris entre 0 % et + 3 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 4$  %).  
Par contre, les écarts entre la mesure du réseau K et la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau J et celles déterminées par le LNE sont plus élevés (- 14 % et + 5 %). Les mêmes raisons que celles évoquées au paragraphe 2.6.1 peuvent être utilisées pour expliquer les écarts obtenus pour les réseaux J et K.

## **2.7. RESULTATS DE LA TROISIEME CAMPAGNE**

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

#### 2.7.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 21 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
D320050	01/09/09	100,7	1,3	L	20/10/09	101 ± 8,9	103 ± 4,9	AF21M (ENV SA) - 1995	04/11/09	101,0	1,3
					20/10/09	101,5 ± 9	102 ± 4,9	AF21M (ENV SA) - 1996			
320100	02/09/09	97,9	1,3	M	24/11/09	99,3	96,4	AF21M (ENV SA) - 2001	02/12/09	97,1	1,3
					16/11/09	96	96	AF21M (ENV SA) - 2001			
320101	03/09/09	95,5	1,4	N	16/10/09	101 ± 8,9	97 ± 4,7	SF 2000G (SERES) - 2000	05/11/09	94,6	1,4
					08/10/09	98,5 ± 9	98,0 ± 4,9	AF21M (ENV SA) - 1998			
D596339	15/09/09	97,2	1,3	O	19/11/09	99,1 ± 3	101,2 ± 3	43i (TEI) - 2008	16/12/09	97,7	1,3
					20/11/09	97,5 ± 3,2	99,5 ± 3,2	SF 2000G (SERES) - 2003			
D596345	11/09/09	98,4	1,3	P	13/10/09	100,5	100,5	100E (API) - 2008	06/11/09	97,3	1,3
					22/10/09	95	98	AF21M (ENV SA) - 1998			
D596346	10/09/09	99,2	1,5	Q	09/10/09	94	96	AF21M (ENV SA)	03/11/09	98,3	1,5
					14/10/09	96	103	AF21M (ENV SA)			

**Tableau 21 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009**

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

#### 2.7.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

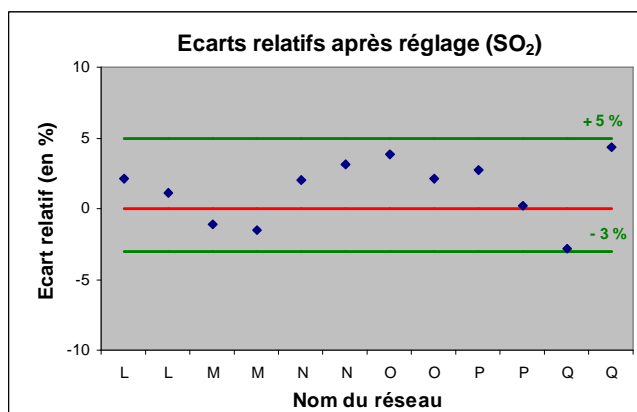
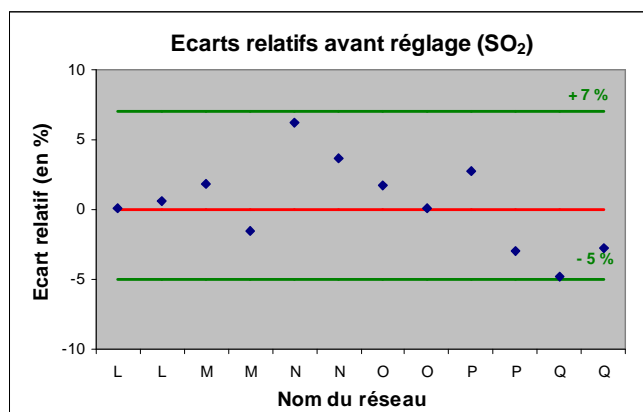
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
L	100,85	101	0,1	103	2,1
		101,5	0,6	102	1,1
M	97,5	99,3	1,8	96,4	-1,1
		96	-1,5	96	-1,5
N	95,05	101	6,3	97	2,1
		98,5	3,6	98	3,1
O	97,45	99,1	1,7	101,2	3,8
		97,5	0,1	99,5	2,1
P	97,85	100,5	2,7	100,5	2,7
		95	-2,9	98	0,2
Q	98,75	94	-4,8	96	-2,8
		96	-2,8	103	4,3

**Tableau 22 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



**Figures 31 et 32 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

### 2.7.1.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 23 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
Ensemble des résultats	
Avant réglage	- 5 % à + 7 %
Après réglage	- 3 % à + 5 %

**Tableau 23 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 5 % et + 7 % avant réglage et entre - 3 % et + 5 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

#### 2.7.1.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les 6 réseaux de mesure concernés par la 3<sup>ème</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 5 % et + 7 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 7$  %).
- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les 6 réseaux de mesure concernés par la 3<sup>ème</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont compris entre - 3 % et + 5 %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 7$  %).

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

### 2.7.2.1. Résultats bruts obtenus

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



N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
APE726721	02/09/09	198,4/198,6	2,3/2,3	L	20/10/09	200,5 ± 20/ 201 ± 20	202 ± 8,5/ 202 ± 8,3	AC32M (ENV SA) – 2005	04/11/09	200,7/201,0	2,2/2,2
					20/10/09	202,5 ± 20/ 202 ± 20	202 ± 8,5/ 202,5 ± 8,3	AC32M (ENV SA) – 2006			
APE726749	31/08/09	199,6/199,6	1,9/1,9	M	24/11/09	198/198	200/202	200E (Envitec) – 2006	01/12/09	198,9/200,3	1,9/2,3
					16/11/09	196,5/197	203/203	200E (Envitec) – 2006			
707483	01/09/09	201,7/201,7	2,2/2,2	N	23/10/09	206 ± 21/ 206 ± 20	206,5 ± 8,7/ 206,5 ± 8,4	AC31M (ENV SA) – 1997	03/11/09	201,0/201,0	2,2/2,2
					30/09/09	199,5 ± 20/ 201 ± 20	206,3 ± 8,7/ 206,3 ± 8,4	AC31M (ENV SA) – 1998			
707485	03/09/09	201,2/201,2	2,4/2,5	O	18/11/09	208,5 ± 3/ 209,5 ± 3	206,5 ± 3,2/ 207,5 ± 3,2	42i (TEI) - 2008	16/12/09	201,4/201,5	2,1/2,1
					19/11/09	208 ± 3,2/ 208,5 ± 3	207,5 ± 3/ 207,5 ± 3	42i (TEI) - 2009			
APE726722	04/09/09	199,9/199,9	1,9/2,1	P	13/10/09	196,5/197,5	200/201	AC32M (ENV SA) – 2003	05/11/09	200,3/200,3	2,2/2,2
					22/10/09	187/187	200/200	AC31M (ENV SA) – 2005			
D43353	09/09/09	202,7/202,7	2,2/2,2	Q	09/10/09	195/196	200/201	AC31M (ENV SA)	06/11/09	203,3/203,7	2,2/2,2
					14/10/09	196/196	202/202	42i (TEI)			

**Tableau 24 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

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

(\*\*) La première valeur correspond à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO, la seconde à la concentration ou à l'incertitude élargie en NO<sub>x</sub>.

#### 2.7.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

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

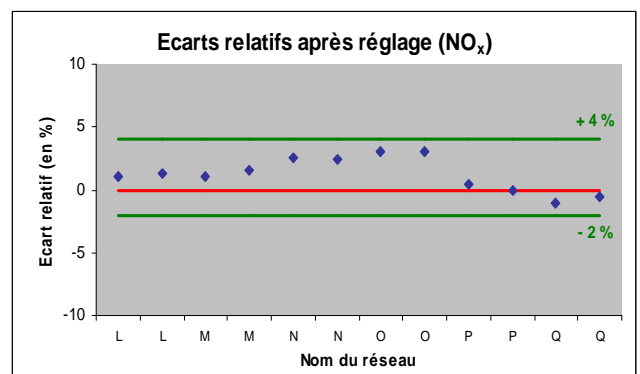
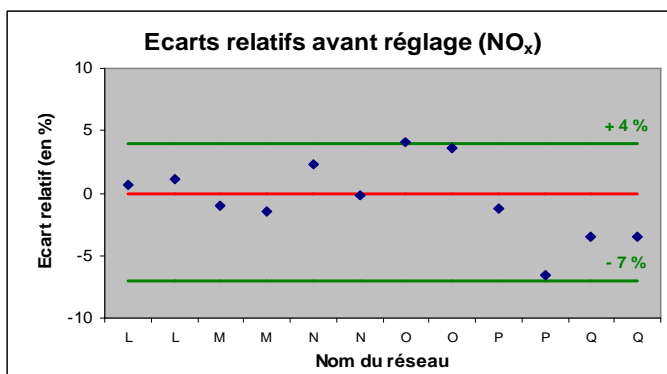
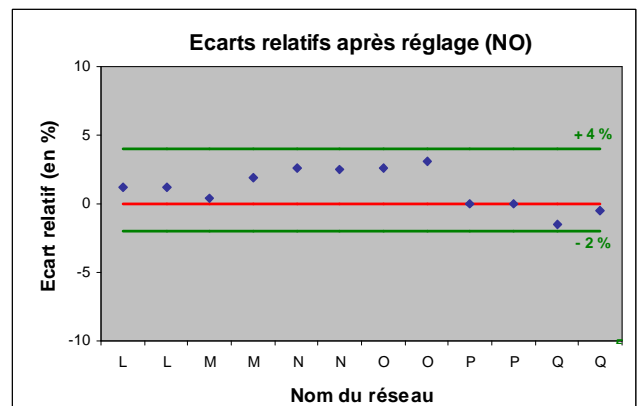
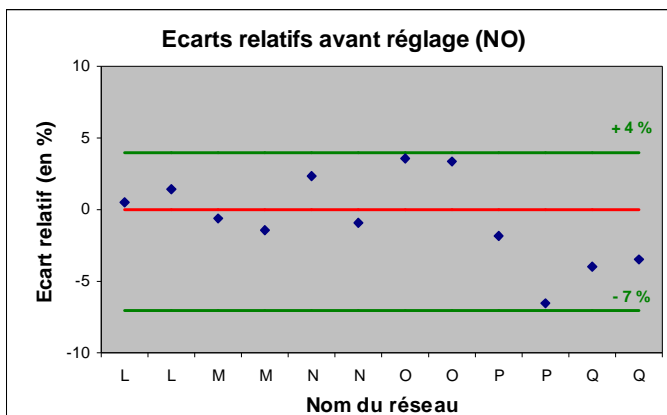
Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
L	199,55	200,5	0,5	202	1,2
		202,5	1,5	202	1,2
M	199,25	198	-0,6	200	0,4
		196,5	-1,4	203	1,9
N	201,35	206	2,3	206,5	2,6
		199,5	-0,9	206,3	2,5
O	201,30	208,5	3,6	206,5	2,6
		208	3,3	207,5	3,1
P	200,10	196,5	-1,8	200	0,0
		187	-6,5	200	0,0
Q	203,00	195	-3,9	200	-1,5
		196	-3,4	202	-0,5

**Tableau 25 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
L	199,80	201	0,6	202	1,1
		202	1,1	202,5	1,4
M	199,95	198	-1,0	202	1,0
		197	-1,5	203	1,5
N	201,35	206	2,3	206,5	2,6
		201	-0,2	206,3	2,5
O	201,35	209,5	4,0	207,5	3,1
		208,5	3,6	207,5	3,1
P	200,10	197,5	-1,3	201	0,4
		187	-6,5	200	0,0
Q	203,20	196	-3,5	201	-1,1
		196	-3,5	202	-0,6

**Tableau 26 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

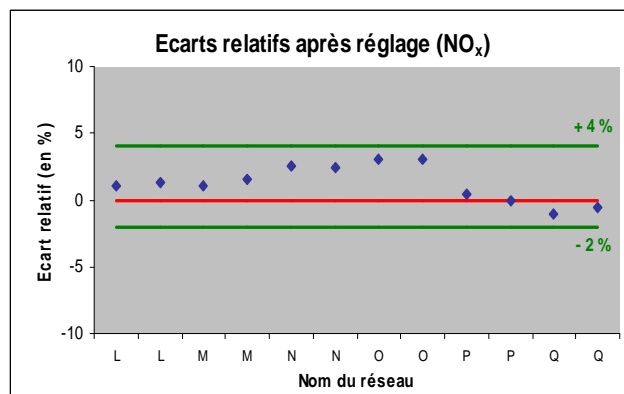
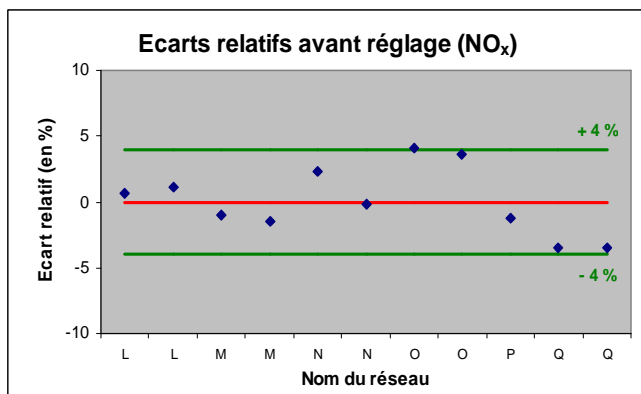
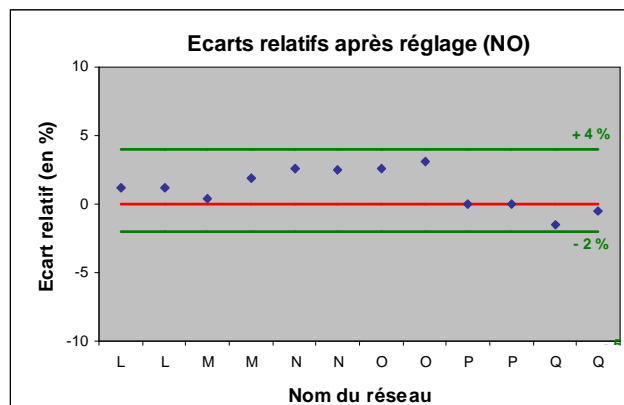
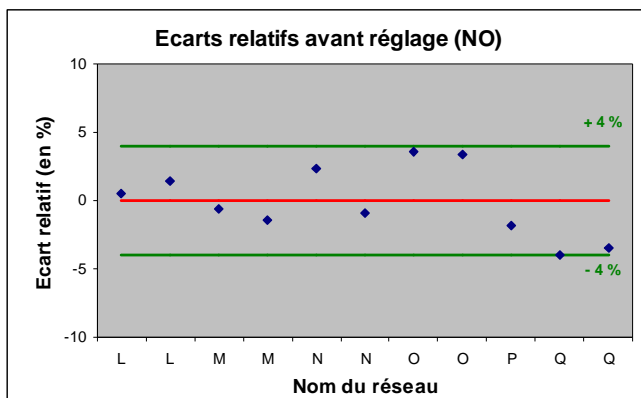


**Figures 33, 34, 35 et 36 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

Il apparaît, d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3., que l'écart relatif soit relativement élevé pour la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau P avant réglage.

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

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



**Figures 37, 38, 39 et 40 :**

Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009, sans tenir compte de la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau P avant réglage

### 2.7.2.3. Exploitation des résultats

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

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

**Tableau 27 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

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

La prise en compte de la 2<sup>ème</sup> mesure du réseau P avant réglage de l'analyseur élargit de 3 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs pour NO et NO<sub>x</sub>.

#### 2.7.2.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux L, M, N, O, P (1<sup>ère</sup> mesure) et Q et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 4$  %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6$  %).  
Par contre, l'écart entre la 2<sup>ème</sup> mesure déterminée par le réseau P et celle déterminée par le LNE est plus élevé pour le NO et le NO<sub>x</sub> (- 7 %). Cet écart peut s'expliquer par le fait que l'analyseur (AC31M n°1776) présentait des défauts d'instabilité probablement dus à un problème de pression lié à un dysfonctionnement de la pompe (et au charbon de protection).
- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les 6 réseaux de mesure concernés par la 3<sup>ème</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 4$  %, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6$  %).

### **2.7.3. Comparaison CO**

#### 2.7.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 28 ci-après, sachant que le réseau Q n'a pas rendu de résultats de mesure pour le composé CO, car ils ne disposent pas d'analyseurs de CO dans leurs stations de mesure.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3					Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Analyseur utilisé	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
5148	31/08/09	8,897	0,067	L	20/10/09	8,97±0,64	8,95±0,41	CO11M (ENV SA) - 2003	04/11/09	8,907	0,075
					20/10/09	8,91±0,64	8,945±0,41	CO11M (ENV SA) - 2002			
637267	01/09/09	9,097	0,068	M	24/11/09	9,09	9,09	CO11M (ENV SA) - 2000	03/12/09	9,080	0,068
					24/11/09	8,78	9,18	CO11M (ENV SA) - 2001			
622267	02/09/09	9,347	0,070	N	16/10/09	9,41±0,67	9,44±0,42	CO11M (ENV SA) - 1999	02/11/09	9,357	0,070
					30/09/09	9,25±0,66	9,45±0,42	CO12M (ENV SA) - 2005			
313443	03/09/09	9,150	0,068	O	20/11/09	9,13±0,16	9,09±0,15	48i (TEI) - 2008	15/12/09	9,145	0,068
					24/11/09	8,9±0,2	9,1±0,2	CO 2000G (SERES) - 2003			
SGG2694	04/09/09	9,187	0,069	P	13/10/09	9,65	9,3	CO11M (ENV SA) - 1998	03/11/09	9,223	0,069
					22/10/09	9,3	9,3	CO11M (ENV SA) - 1998			

**Tableau 28 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009**  
(\* ) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en µmol/mol.

### 2.7.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

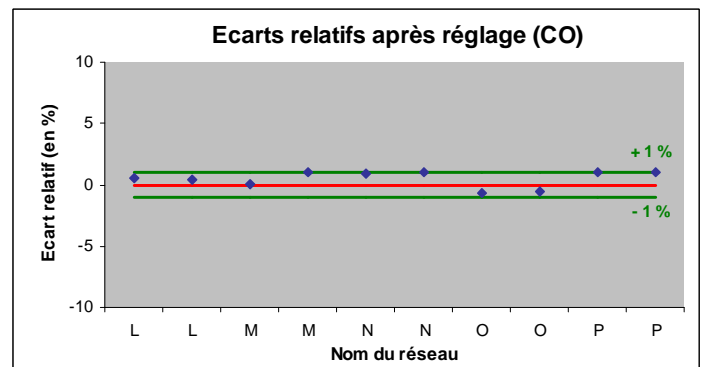
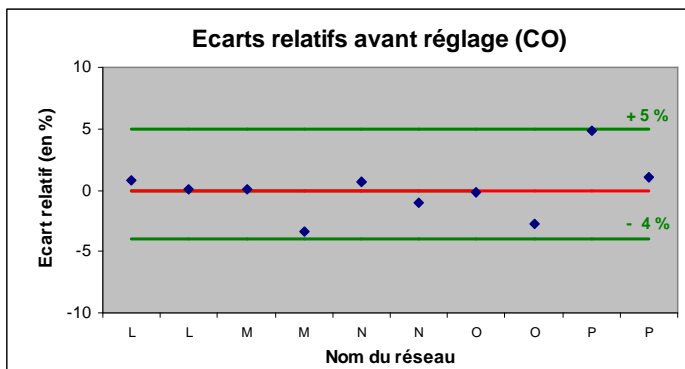
Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (µmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Concentration du niveau 3 (µmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)	Concentration du niveau 3 (µmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
L	8,902	8,97	0,8	8,95	0,5
		8,91	0,1	8,945	0,5
M	9,089	9,09	0,0	9,09	0,0
		8,78	-3,4	9,18	1,0
N	9,352	9,41	0,6	9,44	0,9
		9,25	-1,1	9,45	1,0
O	9,148	9,13	-0,2	9,09	-0,6
		8,9	-2,7	9,1	-0,5
P	9,205	9,65	4,8	9,3	1,0
		9,3	1,0	9,3	1,0

**Tableau 29 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



**Figures 41 et 42 :** Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

### 2.7.3.3. Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 30 ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
Ensemble des résultats	
Avant réglage	- 4 % à + 5 %
Après réglage	- 1 % à + 1 %

**Tableau 30 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de septembre à décembre 2009

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement de  $\pm 5\%$  avant réglage et de  $\pm 1\%$  après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

#### 2.7.3.4. Conclusion

En conclusion, les résultats montrent, sachant que le réseau Q n'a pas rendu de résultats de mesure pour le composé CO, car ils ne disposent pas d'analyseurs de CO dans leurs stations de mesure :

- Qu'avant réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les 5 réseaux de mesure concernés par la 3<sup>ème</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 5\%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 6\%$ ).
- Qu'après réglage, les écarts entre les concentrations en CO déterminées par les 5 réseaux de mesure concernés par la 3<sup>ème</sup> campagne de mesure et celles déterminées par le LNE sont globalement de  $\pm 1\%$ , ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes intercomparaisons ( $\pm 4\%$ ).

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

#### **3.1. BUT**

Comme pour les composés SO<sub>2</sub>, NO/NOx et CO, le but est de faire circuler, dans les niveaux 3, un générateur d'ozone portable délivrant un mélange gazeux à une concentration voisine de 100 nmol/mol pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

#### **3.2. MATERIEL UTILISE**

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

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



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

### 3.3. MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

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

La circulation de ce générateur SYCOS KT O3M a été planifiée pour l'ensemble de l'année 2009 avec les niveaux 3 concernés, à savoir AIR LR, ATMO PACA, AIR BREIZH, ORAMIP, GWADAIR, LIMAIR et ASPA.

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

### 3.4. RESULTATS BRUTS OBTENUS

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

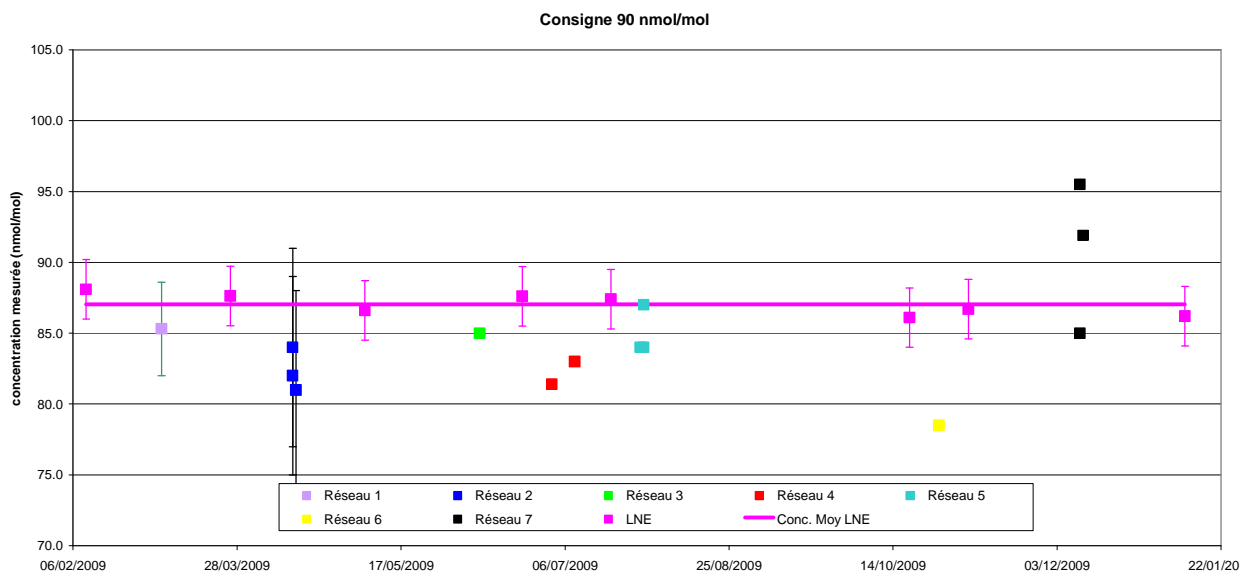
Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage AASQA				Etalonnage LNE (retour)		
Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)	Identification	Localisation	Date	Conc. (nmol/mol)	Date	Conc. (nmol/mol)	U (k=2) (nmol/mol)
10/02/09	88,1	2,1	Réseau 1	1 <sup>er</sup> site	05/03/09	85,3 ± 3,3	30/03/09	87,6	2,1
30/03/09	87,6	2,1	Réseau 2	1 <sup>er</sup> site	14/04/09	84,0 ± 7,0	06/05/09	86,6	2,0
				2 <sup>ème</sup> site	14/04/09	82,0 ± 7,0			
				3 <sup>ème</sup> site	15/04/09	81,0 ± 7,0			
06/05/09	86,6	2,0	Réseau 3	1 <sup>er</sup> site	10/06/09	85,0	24/06/09	87,6	2,0
24/06/09	87,6	2,0	Réseau 4	1 <sup>er</sup> site	02/07/09	81,4	20/07/09	87,4	2,1
				2 <sup>ème</sup> site	09/07/09	83,0			
20/07/09	87,4	2,1	Réseau 5	1 <sup>er</sup> site	29/08/09	84,0	19/10/09	86,1	2,1
				2 <sup>ème</sup> site	30/08/09	84,0			
				3 <sup>ème</sup> site	30/08/09	87,0			
19/10/09	86,1	2,1	Réseau 6	1 <sup>er</sup> site	28/10/09	78,5	06/11/09	86,7	2,1
06/11/09	86,7	2,1	Réseau 7	1 <sup>er</sup> site	11/12/09	91,9	11/01/10	86,2	2,0
				2 <sup>ème</sup> site	10/12/09	85,0			
				3 <sup>ème</sup> site	10/12/09	95,5			

**Tableau 31 :** Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2009

### 3.5. EXPLOITATION DES RESULTATS OBTENUS

#### 3.5.1. Exploitation graphique des résultats obtenus

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



**Figure 43 :** Représentation graphique des concentrations d'ozone obtenues par les AASQA lors de la comparaison organisée par le LNE de février à décembre 2009

#### 3.5.2. Exploitation des résultats obtenus

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

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

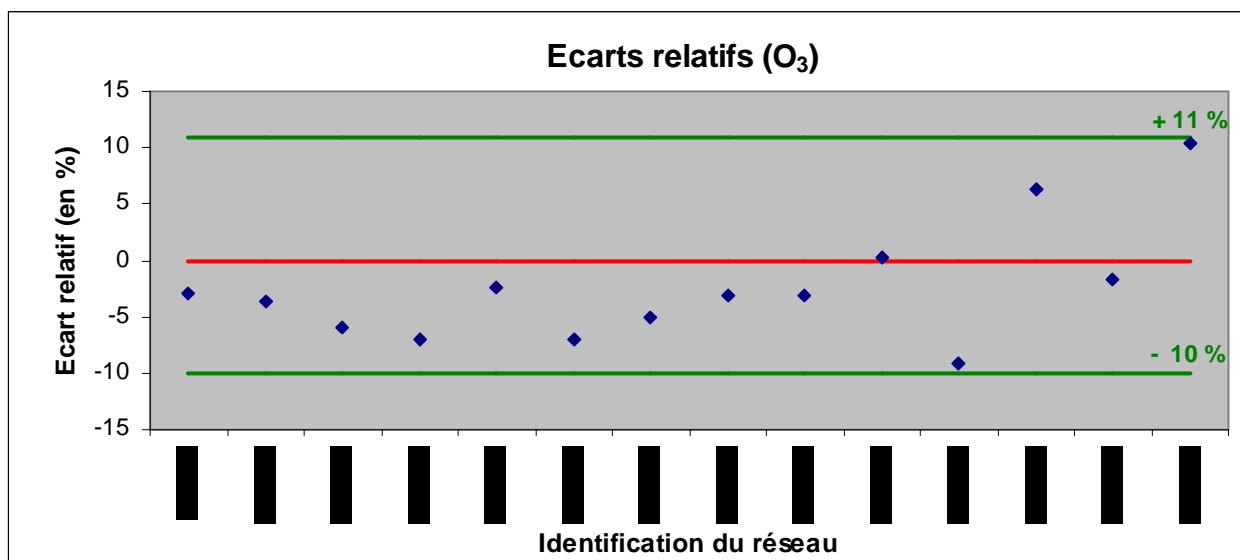
$$\text{Ecart relatif (en \%)} = \frac{C_{\text{niveau 3}} - \bar{C}_{\text{LNE}}}{\bar{C}_{\text{LNE}}} \times 100$$

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

Identification du niveau 3	Concentration moyenne LNE (nmol/mol)	Concentration du niveau 3 (nmol/mol)	Ecart relatif LNE/Niveau 3 (%)
Réseau 1	87,9	85,3	-2,9
Réseau 2	87,1	84,0	-3,6
		82,0	-5,9
		81,0	-7,0
Réseau 3	87,1	85,0	-2,4
Réseau 4	87,5	81,4	-7,0
		83,0	-5,1
Réseau 5	86,7	84,0	-3,2
		84,0	-3,2
		87,0	0,3
Réseau 6	86,4	78,5	-9,1
Réseau 7	86,5	91,9	6,3
		85,0	-1,7
		95,5	10,5

**Tableau 32 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2009

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

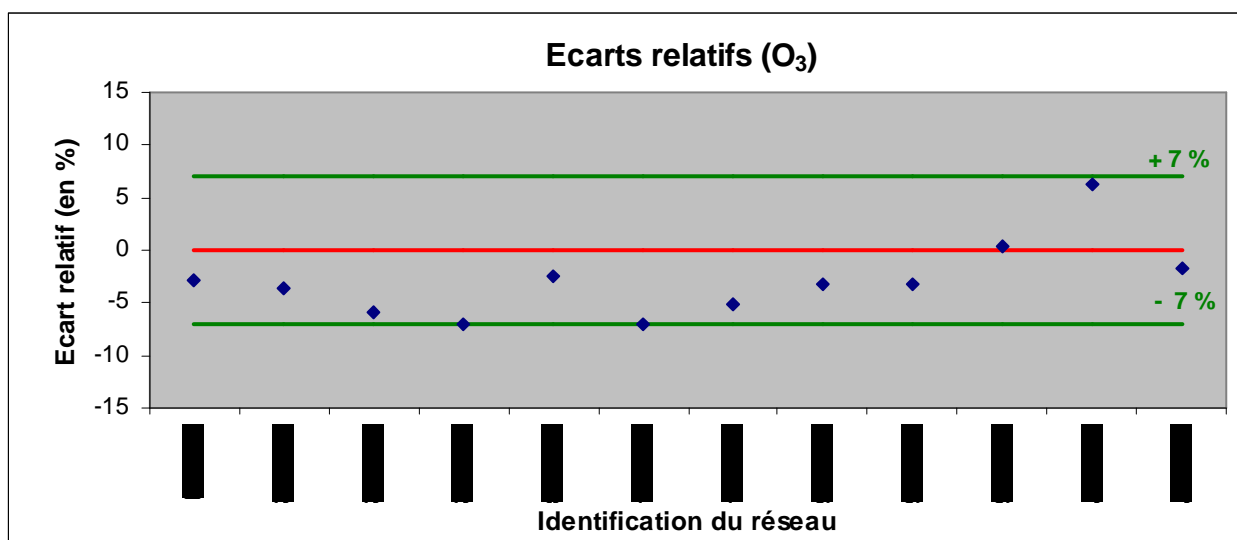


**Figure 44 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2009

La figure ci-dessus montre que les écarts relatifs obtenus pour la mesure du réseau 6 et la 3<sup>ème</sup> mesure du réseau 7 sont relativement élevés par rapport à l'ensemble des écarts relatifs calculés.

Par conséquent, les résultats ont également été traités sans prendre en compte ces 2 mesures, pour déterminer leur influence sur la dispersion.

Ces résultats sont représentés sur la figure ci-après.



**Figure 45 :** Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2009 en ne tenant pas en compte de la mesure du réseau 6 et de la 3<sup>ème</sup> mesure du réseau 7

Les résultats obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> réalisée en 2009 avec 7 AASQA sont résumés dans le tableau ci-après.

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
- 10 % à + 11 %	- 7 % à + 7 %

**Tableau 33 :** Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O<sub>3</sub> effectuée entre le LNE et 7 niveaux 3 de février à décembre 2009

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la mesure du réseau 6 et la 3<sup>ème</sup> mesure du réseau 7, les écarts relatifs entre les concentrations en O<sub>3</sub> du LNE et celles des niveaux 3 sont de  $\pm 7$  %.

La prise en compte de la mesure du réseau 6 et de la 3<sup>ème</sup> mesure du réseau 7 élargit de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs.

### 3.6. CONCLUSION

En conclusion, les résultats montrent que les écarts relatifs entre les concentrations en O<sub>3</sub> déterminées par les 7 réseaux de mesure et celles déterminées par le LNE sont de  $\pm 7$  % lorsque deux mesures ne sont pas prises en compte (mesure du réseau 6 et 3<sup>ème</sup> mesure du réseau 7).

Leur prise en compte élargit de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs.

Lors de l'intercomparaison, le réseau 6 avait constaté que le temps de stabilisation de la réponse de leur analyseur après injection du mélange gazeux d'O<sub>3</sub> délivré par le générateur ANSYCO était particulièrement long (1h40), mais cela correspondait toutefois au temps de stabilisation recommandé dans le protocole d'intercomparaison soit au minimum 1h30. Ce jour-là, le temps de stabilisation après injection du mélange gazeux d'O<sub>3</sub> délivré par leur générateur ANSYCO avait également été particulièrement long (1h30), ce qui n'est jamais le cas lors de son utilisation sur le terrain ou lors du raccordement au laboratoire de niveau 2 (environ 20 min suffisent généralement) : il est à noter que depuis que le réseau avait constaté en 2008 des problèmes de temps de stabilisation trop longs, il avait été décidé de mettre en place un remplacement systématique tous les 3 mois des filtres IDN10G qui étaient responsables de ces temps anormalement longs.

Par conséquent, l'écart constaté pourrait s'expliquer par une contamination de l'analyseur par de l'humidité.

Le réseau 7 n'a fourni aucune explication sur les causes possibles de cet écart.

#### 4. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2009

*Métrologie - Assurance qualité*

*Programme permanent*

### CONTROLE QUALITE DE LA CHAINE D'ETALONNAGE

*Responsable de l'étude : LNE*

#### 1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue dans les AASQA pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage. De cette façon, on pourra s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

#### 2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

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

Depuis 2002, le LNE fait circuler des mélanges gazeux en bouteille de SO<sub>2</sub>, de NO et de CO de concentration inconnue dans les AASQA. Le mode opératoire est le suivant :

- ✓ Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux en bouteille par le LNE (étalonnage aller).
- ✓ Dans les AASQA : Détermination de la concentration du mélange gazeux en bouteille par l'AASQA.
- ✓ Au LNE : Détermination de la concentration du mélange gazeux en bouteille par le LNE (étalonnage retour).

Les concentrations déterminées par les AASQA sont ensuite comparées aux concentrations déterminées par le LNE. Depuis 2005, le LNE organise, chaque année, 3 campagnes d'intercomparaison comprenant chacune 6 AASQA pour les polluants NO, CO et SO<sub>2</sub>.

##### 2.2. COMPOSE OZONE

Depuis 2007, le LNE fait circuler un générateur d'ozone portable dans les AASQA. Le mode opératoire est le suivant :

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

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

En 2008, 7 AASQA ont participé à cette campagne d'intercomparaison.

### **3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2009**

En 2009, le LNE propose de :

- ✓ réaliser 3 campagnes d'intercomparaison comprenant chacune 6 AASQA pour les polluants NO, CO et SO<sub>2</sub>,
- ✓ faire circuler le générateur d'ozone portable dans 7 AASQA.

### **4. COLLABORATION**

- AASQA
- MEEDDAT, ADEME

### **5. DUREE DES TRAVAUX**

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

### **6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX**

- Tatiana Macé (coordinateur)
- Jérôme Couette, Julien Grenouillet, Ana Surget, Christophe Sutour, Thomas Venault