



PREAMBULE

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

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

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

RESUME

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires aux niveaux national et international.

En effet, le fait d'être accrédité impose au LNE de participer régulièrement à de tels exercices, pour démontrer qu'il n'y a pas de dérive dans le système qualité mis en place.

Au niveau international :

Le but de ces comparaisons interlaboratoires organisées au niveau international est d'établir les degrés d'équivalence des étalons nationaux de mesure conservés par les laboratoires nationaux de métrologie de façon à permettre une reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par ces laboratoires.

Ces comparaisons peuvent être organisées soit dans le cadre du Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), soit par l'organisation européenne EUROMET, organisation qui rassemble l'ensemble des laboratoires nationaux de métrologie des pays de l'Europe.

En 2003, le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre (Teddington) et le LNE ont organisé une comparaison bilatérale en utilisation des étalons de transfert à savoir :

- une bouteille de NO ayant une concentration de l'ordre de 100.10^{-9} mol/mol,
- une bouteille de SO₂ ayant une concentration de l'ordre de 150.10^{-9} mol/mol,
- une bouteille de NO₂ ayant une concentration de l'ordre de 150.10^{-9} mol/mol.

Le LNE était le laboratoire pilote pour le NO₂ et le NPL le laboratoire pilote pour le SO₂ et le NO.

Le LNE et le NPL ont déterminé la concentration de chaque bouteille et les résultats ont été ensuite comparés.

Les résultats obtenus sont les suivants :

- ***Concernant le NO₂, lorsqu'on compare les résultats du NPL et ceux du LNE, on voit qu'ils se recoupent ce qui est très encourageant vu les nombreux problèmes rencontrés sur ce polluant (cf. fiche 1).***
- ***Vu les valeurs des incertitudes élargies, les concentrations en SO₂ et en NO mesurées par le LNE et celles mesurées par le NPL ne sont pas significativement différentes.***

Au niveau national :

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

De cette façon, on pourra s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x de l'ordre de 200.10^{-9} mol/mol et de SO₂ de l'ordre de 100.10^{-9} mol/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 vers 3, puis les ont renvoyés au LNE qui les a titrés de nouveau.

Trois campagnes ont été réalisées à ce jour **avec 19 réseaux de mesure entre juin 2002 et août 2003** :

- Ø 1^{ère} campagne avec les réseaux de mesure APL, AIR LR, ARPAM, AIR BREIZH, AMPASEL, A2S, AIRLOR, ATMO PC, AIRFOBEP et AIR NORMAND de juin à août 2002,
- Ø 2^{ème} campagne avec les réseaux de mesure ASCOPARG, ASQUADRA, AAPS, ESPOL, ATMO CA et AIR COM de février à juin 2003,
- Ø 3^{ème} campagne avec les réseaux de mesure ASQAB, QUALITAIR 06, ATMO AUVERGNE et AREMASSE de mai à août 2003.

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

- Ø Calcul de la moyenne des concentrations aller et retour du LNE,
- Ø Calcul de l'écart relatif entre les concentrations données par les niveaux 3 (avant et après réglage de l'analyseur de station avec l'étalon de transfert 2 vers 3) et les concentrations moyennes du LNE, soit :

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

Les résultats obtenus ont été reportés dans les tableaux suivants.

Pour SO₂,

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

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 19 niveaux 3 entre juin 2002 et août 2003 pour SO₂

En prenant l'ensemble des résultats pour SO₂, on peut arriver à des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 de ± 10 % avant et après réglage.

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

En éliminant certaines mesures, l'expérience montre que globalement les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de ± 4 % avant et après réglage pour une concentration en SO₂ voisine de 100.10⁻⁹ mol/mol.

Pour NO/NO_x

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
		Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
		NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	1 ^{ère} campagne	- 7 à + 3 %	- 5 à + 4 %	-	-
	2 ^{ème} campagne	- 5 à + 1 %	- 4 à + 2 %	- 3 à + 1 %	- 3 à + 2 %
	3 ^{ème} campagne	- 6 à + 2 %	- 6 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 3 à + 2 %
Après réglage	1 ^{ère} campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 3 %	-	-
	2 ^{ème} campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %
	3 ^{ème} campagne	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 19 niveaux 3 entre juin 2002 et août 2003 pour NO/NO_x

En prenant l'ensemble des résultats pour NO/NO_x, on peut arriver globalement à des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 compris entre - 7 et + 3 % avant réglage et entre - 5 et + 2 % après réglage.

On remarque que le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3 a tendance à améliorer les écarts relatifs.

En éliminant certaines mesures, l'expérience montre que globalement les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de ± 3 % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO_x voisines de $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

SOMMAIRE

1. OBJECTIF GENERAL.....	1
2. AU NIVEAU INTERNATIONAL	1
2.1. But	1
2.2. Comparaison bilatérale LNE/NPL pour les composés NO, SO₂ et NO₂	1
2.2.1. Résultats obtenus pour le NO ₂	1
2.2.2. Résultats obtenus pour le SO ₂	2
2.2.3. Résultats obtenus pour le NO	3
3. AU NIVEAU NATIONAL	3
3.1. But	3
3.2. Mode opératoire	4
3.3. Résultats de la première campagne	5
3.3.1. Comparaison SO ₂	5
3.3.2. Comparaison NO/NO _x	7
3.4. Résultats de la deuxième campagne	11
3.4.1. Comparaison SO ₂	11
3.4.2. Comparaison NO/NO _x	13
4. ANNEXES.....	16
4.1. Annexe 1 : Première campagne / Comparaison SO₂	17
4.1.1. Calcul des écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3.....	17
4.1.2. Traitement statistique des résultats en émettant une hypothèse sur la valeur de l'incertitude élargie des concentrations données par les niveaux 3	19
4.2. Annexe 2 : Première campagne / Comparaison NO/NO_x	23
4.2.1. Calcul des écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3.....	23
4.2.2. Traitement statistique des résultats en émettant une hypothèse sur la valeur de l'incertitude élargie des concentrations données par les niveaux 3	26
4.3. Annexe 3 : Deuxième campagne / Comparaison SO₂	29
4.3.1. Calcul des écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3.....	29
4.3.2. Traitement statistique des résultats en émettant une hypothèse sur la valeur de l'incertitude élargie des concentrations données par les niveaux 3	31
4.4. Annexe 4 : Deuxième campagne / Comparaison NO/NO_x	34
4.4.1. Calcul des écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3.....	34
4.4.2. Traitement statistique des résultats en émettant une hypothèse sur la valeur de l'incertitude élargie des concentrations données par les niveaux 3	37

1. OBJECTIF GENERAL

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires aux niveaux national et international.

En effet, le fait d'être accrédité impose au LNE de participer régulièrement à de tels exercices, pour démontrer qu'il n'y a pas de dérive dans le système qualité mis en place.

2. AU NIVEAU INTERNATIONAL

2.1. BUT

Le but de ces comparaisons interlaboratoires organisées au niveau international est d'établir les degrés d'équivalence des étalons nationaux de mesure conservés par les laboratoires nationaux de métrologie de façon à permettre une reconnaissance mutuelle des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par ces laboratoires.

Ces opérations sont menées dans le cadre d'un accord sur la reconnaissance mutuelle des étalons nationaux de mesure et des certificats d'étalonnage et de mesurage émis par les laboratoires nationaux de métrologie, accord connu sous l'acronyme MRA et signé en 1999 (pour de plus amples informations sur cet accord, consulter le site www.bipm.fr).

Ces comparaisons peuvent être organisées soit dans le cadre du Comité Consultatif de la Quantité de Matière (CCQM) du Comité International des Poids et Mesures (CIPM), soit par l'organisation européenne EUROMET, organisation qui rassemble l'ensemble des laboratoires nationaux de métrologie des pays de l'Europe.

2.2. COMPARAISON BILATERALE LNE/NPL POUR LES COMPOSES NO, SO₂ ET NO₂

Le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre (Teddington) et le LNE ont organisé une comparaison bilatérale en utilisation des étalons de transfert à savoir :

- une bouteille de NO ayant une concentration de l'ordre de 100.10^{-9} mol/mol,
- une bouteille de SO₂ ayant une concentration de l'ordre de 150.10^{-9} mol/mol,
- une bouteille de NO₂ ayant une concentration de l'ordre de 150.10^{-9} mol/mol.

Le LNE était le laboratoire pilote pour le NO₂ et le NPL le laboratoire pilote pour le SO₂ et le NO.

Le LNE et le NPL ont déterminé la concentration de chaque bouteille et les résultats ont été ensuite comparés.

2.2.1. Résultats obtenus pour le NO₂

L'ensemble des résultats obtenus par le LNE est résumé dans le tableau 1 ci-après et sont extraits du paragraphe 2.5.2. de la fiche 4 (essais sur l'analyseur LMA-3D).

Date	Bouteille n°614921 (Messer)	
	Conc. mesurée avec l'analyseur 42C par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)	Conc. mesurée avec l'analyseur LMA-3D par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)
03/03/2003	157,0	154,8
10/03/2003	158,5	156,3
11/03/2003	160,5	158,4
19/03/2003	160,6	158,8
Moyenne	159,2	157,1

Tableau 1 : Résumé des concentrations en NO₂ mesurées par le LNE pour la bouteille n°614921

Le NPL nous a indiqué qu'ils avaient certaines difficultés pour titrer les faibles concentrations en NO₂.

De plus, comme le LNE, ils ont constaté que la **concentration en NO₂ augmentait de façon significative dans le temps**.

Vu ces différents points, ils ne nous ont fourni qu'une concentration « estimée » sans son incertitude à savoir **157.10⁻⁹ mol/mol**.

Lorsqu'on compare les résultats du NPL et ceux du LNE pour le NO₂, on voit qu'ils se recoupent ce qui est très encourageant vu les nombreux problèmes rencontrés sur ce polluant.

2.2.2. Résultats obtenus pour le SO₂

L'ensemble des résultats obtenus par le LNE est résumé dans le tableau 2 ci-après.

Date	Bouteille n°132929 (BOC gases)	
	Conc. mesurée par le LNE (en 10^{-9} mol/mol)	U (k=2) (en 10^{-9} mol/mol)
08/04/2003	150,0	1,9
09/04/2003	151,0	1,9
10/04/2003	152,0	1,9

Tableau 2 : Résumé des concentrations en SO₂ mesurées par le LNE pour la bouteille n°132929

Après traitement des résultats, la concentration en SO₂ mesurée par le LNE pour la bouteille n°132929 est la suivante : **151,0.10⁻⁹ mol/mol ± 3,1.10⁻⁹ mol/mol**

Les résultats du NPL sont les suivants :

- Février 2003 : **$150,8 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol} \pm 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$** ,
- Juin 2003 : **$147,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol} \pm 1,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$** .

Vu les valeurs des incertitudes élargies, la concentration en SO₂ mesurée par le LNE et celle mesurée par le NPL pour la bouteille n°132929 ne sont pas significativement différentes.

2.2.3. Résultats obtenus pour le NO

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

Date	Bouteille n°132444 (Scott)	
	Conc. mesurée par le LNE (en 10 ⁻⁹ mol/mol)	U (k=2) (en 10 ⁻⁹ mol/mol)
06/03/2003	98,0	1,8
07/03/2003	99,0	1,8
12/03/2003	101,0	1,8
20/03/2003	100,0	1,8

Tableau 3: Résumé des concentrations en NO mesurées par le LNE pour la bouteille n°132444

Après traitement des résultats, la concentration en NO mesurée par le LNE pour la bouteille n°132444 est la suivante : **$99,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol} \pm 3,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$**

Les résultats du NPL sont les suivants :

- Février et Juin 2003 : **$98,4 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol} \pm 2,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/mol}$** .

Vu les valeurs des incertitudes élargies, la concentration en NO mesurée par le LNE et celle mesurée par le NPL pour la bouteille n°132444 ne sont pas significativement différentes.

3. AU NIVEAU NATIONAL

3.1. BUT

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

De cette façon, on pourra s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x de l'ordre de 200.10⁻⁹ mol/mol et de SO₂ de l'ordre de 100.10⁻⁹ mol/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.

Deux campagnes ont été réalisées cette année :

- ∅ Avec les réseaux de mesure ASCOPARG, ASQUADRA, AAPS, ESPOL, ATMO CA et AIR COM de février à juin 2003,
- ∅ Avec les réseaux de mesure ASQAB, QUALITAIR 06, ATMO AUVERGNE et AREMASSE de mai à août 2003.

3.2. MODE OPERATOIRE

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

3.3. RESULTATS DE LA PREMIERE CAMPAGNE

3.3.1. Comparaison SO₂

3.3.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 4 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
14686	05/02/03	97,0	1,8	ASCOPARG	05/03/03	88,0	91,0	17/03/03	93,0	1,8
					05/03/03	87,5	90,0			
14686	17/03/03	93,0	1,8	ASQUADRA	20/05/03	94,5	92,0	06/06/03	93,0	1,7
14698	06/02/03	93,0	1,8	AAPS	24/02/03	95,5	95,5	18/03/03	91,0	1,8
					26/02/03	89,0	94,0			
14698	18/03/03	91,0	1,8	ESPOL	03/04/03	93,0	90,0	30/04/03	92,7	1,7
588778	07/02/03	113,0	1,9	ATMO CA	11/03/03	106,5	104,5	20/03/03	112,0	1,8
					12/03/03	105,5	103,5			
588783	13/02/03	131,0	1,9	AIR COM	28/02/03	133,0	128,0	03/04/03	131,0	1,9
					11/03/03	133,5	128,0			

Tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol.

3.3.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 4.1.

3.3.1.3. Conclusion

- 1) Lors du raccordement de l'étalon de transfert 2 vers 3 (Valise VE3M) à l'ASPA, le réseau ATMO CA s'est aperçu que la concentration générée avait dérivé dans le temps suite à un dysfonctionnement de la pompe.
- 2) Par ailleurs, il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour le réseau ASCOPARG avant réglage sont relativement élevés.

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

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 5 ci-après.

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

Tableau 5 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau ATMO CA avant et après réglage et ceux du réseau ASCOPARG avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 4 et + 4 % avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux ATMO CA et ASCOPARG élargit de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

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

$$E_n = \frac{C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}}}{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$$

Où $u(C_{\text{LNE}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{\text{niveau 3}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 3 considéré ($C_{\text{niveau 3}}$).

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des étalons de transfert 2 vers 3 à 100.10⁻⁹ mol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3.10⁻⁹ mol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ fournies par les niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2 vers 3, soit 3.10⁻⁹ mol/mol à 100.10⁻⁹ mol/mol.

A cette incertitude, il convient tout de même de rajouter au moins les incertitudes dues au réglage et à la reproductibilité des analyseurs de station.

Par conséquent, pour tenir compte de ces sources d'incertitude potentielles, on majorera l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 de 1.10⁻⁹ mol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 4.10⁻⁹ mol/mol à 100.10⁻⁹ mol/mol soit 4 % sur les concentrations en SO₂ fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100.10⁻⁹ mol/mol est de 1,8.10⁻⁹ mol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant et après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ASQUADRA, AAPS, ESPOL et AIR COM et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- ∅ Qu'avant et après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ATMO CA et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
En fait, lors du raccordement de l'étalon de transfert 2 vers 3 (Valise VE3M) à l'ASPA, le réseau ATMO CA s'est aperçu que la concentration en SO₂ générée avait dérivé dans le temps suite à un dysfonctionnement de la pompe (décalage de 7 % de la concentration par rapport au précédent raccordement).
Ceci s'est donc répercuté sur le réglage des analyseurs de station lors de leur raccordement.
Le réseau ATMO CA souhaite donc participer à une prochaine intercomparaison SO₂ vu le problème rencontré.
- ∅ Qu'avant réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ASCOPARG et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
Il semble que les écarts observés soient dus à un mauvais réglage préalable de l'appareil le 17/02/03, date à laquelle le coefficient d'étalonnage de l'appareil avait été diminué de 6%.
- ∅ Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ASCOPARG et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

3.3.2. Comparaison NO/NO_x

3.3.2.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Nom	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
1848	12/02/03	166,0/166,0	2,1/2,1	ASCOPARG	05/03/03	158,5/159,5	166,0/166,0	17/03/03	166,0/166,0	2,1/2,1
					05/03/03	162,0/163,0	168,0/168,0			
554166	20/03/03	199,0/199,0	2,3/2,3	ASQUADRA	09/04/03	196,0/197,5	202,0/200,5	03/06/03	202,0/202,0	2,2/2,2
					09/04/03	202,5/204,0	201,5/201,0			
580833	06/02/03	196,0/196,0	2,2/2,2	AAPS	24/02/03	194,0/196,0	194,0/194,0	18/03/03	195,0/195,0	2,2/2,2
					25/02/03	195,5/193,0	193,5/194,5			
580833	18/03/03	195,0/195,0	2,2/2,2	ESPOL	03/04/03	192,0/194,0	187,0/190,0	30/04/03	196,8/196,8	1,9/1,9
554166	07/02/03	200,0/200,0	2,2/2,2	ATMO CA	11/03/03	199,0/199,0	198,5/200,0	20/03/03	199,0/199,0	2,3/2,3
					12/03/03	197,0/195,5	197,0/198,5			
554267	07/02/03	193,0/193,0	2,2/2,2	AIR COM	21/02/03	193,0/190,3	191,6/191,6	03/04/03	196,0/196,0	2,2/2,2
					27/02/03	185,0/187,0	191,0/193,5			

Tableau 6 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol.

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

3.3.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 4.2.

3.3.2.3. Conclusion

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour les réseaux ASCOPARG et AIR COM avant réglage et pour le réseau ESPOL après réglage soient relativement élevés.

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

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 7 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 5 % à + 1 %	- 4 % à + 2 %	- 3 % à + 1 %	- 3 % à + 2 %
Après réglage	- 5 % à + 2 %	- 3 % à + 2 %	- 2 % à + 2 %	- 2 % à + 2 %

Tableau 7 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la première mesure déterminée par le réseau ASCOPARG et la deuxième mesure déterminée par le réseau AIR COM avant réglage ainsi que pour la mesure déterminée par le réseau ESPOL après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre - 3 et + 2 % avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux ASCOPARG, AIR COM et ESPOL élargit de 1 à 2 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage pour NO et pour NO_x.

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

$$E_n = \frac{C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}}}{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$$

Où $u(C_{\text{LNE}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{\text{niveau 3}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 3 considéré ($C_{\text{niveau 3}}$).

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

Pendant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2 vers 3 à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à $3 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x fournies par les niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2 vers 3, soit $3 \cdot 10^{-9}$ mol/mol à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

A cette incertitude, il convient tout de même de rajouter au moins les incertitudes dues au réglage et à la reproductibilité des analyseurs de station.

Par conséquent, pour tenir compte de ces sources d'incertitude potentielles, on majorera l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 de $2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de $5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol soit 2,5 % sur les concentrations en NO/NO_x fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol est de $2,2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant et après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ASQUADRA, AAPS et ATMO CA et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- Ø Qu'avant et après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux ASCOPARG et AIR COM et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes, sauf pour une valeur avant réglage pour chacun des 2 réseaux.
L'écart constaté pour le réseau Air COM concernant NO/NO_x avant réglage peut s'expliquer par l'analyseur utilisé qui est un AC31M datant de juillet 1997. Cet appareil mesure des concentrations de proximité depuis sa mise en fonctionnement et il a été constaté sur cet analyseur des dérives du signal entre deux raccordements (vieillesse du matériel : chambre de mesure).
L'écart constaté pour le réseau ASCOPARG concernant NO/NO_x avant réglage est dû à la dérive de l'appareil (qui n'avait pas été réglé depuis 15 jours conformément aux modes opératoires), mais aussi à l'influence des différents paramètres environnementaux.
- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
L'analyseur utilisé pour les essais était un analyseur NO_x 2000G (SERES) pour lesquels il existe des problèmes de dérive qui sont dus au photomultiplicateur selon la société SERES.
Le parc d'analyseurs du réseau ESPOL est essentiellement composé d'analyseurs qui présentent un certain nombre de problèmes lors du réglage des analyseurs au niveau de la dérive et de la stabilité lors de l'injection de l'étalon de transfert 2 vers 3.
Les explications qui peuvent être avancées sont les suivantes : 1) le réglage effectué le 03/04/03 n'a pas été correct (problème de purge du détendeur, problème de manipulation..); 2) le problème vient de l'analyseur (instabilité, dérive).
Le réseau ESPOL penche plutôt pour la deuxième solution à savoir un problème lié à l'analyseur et à son instabilité, car selon le réseau, un problème lié à la manipulation aurait entraîné un écart plus important.
- Ø Par contre, après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau ESPOL et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

Il est à noter que lors de la dernière comparaison NO/NO_x, le réseau AAPS avait rencontré certains problèmes qui n'avaient pas pu être expliqués.

Par conséquent, il avait demandé à participer de nouveau à une comparaison NO/NO_x.

Les résultats montrent maintenant que les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau AAPS et celles déterminées par le LNE ne sont plus significativement différentes.

3.4. RESULTATS DE LA DEUXIEME CAMPAGNE

3.4.1. Comparaison SO₂

3.4.1.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
620044	20/05/03	108,7	1,8	ASQAB	25/06/03	104,5	105,5	29/07/03	105,7	1,8
					26/06/03	106,5	107,0			
620052	23/05/03	126,3	1,9	QUALITAIR 06	26/06/03	123,0	118,0	01/08/03	122,0	1,8
					26/06/03	118,0	115,0			
620048	21/05/03	121,7	1,8	ATMO AUVERGNE	26/06/03	133,0	132,5	30/07/03	119,7	1,8
					26/06/03	122,5	132,5			
620049	03/06/03	78,7	1,7	AREMASSE	20/06/03	72,0	72,0	08/07/03	70,0	1,7
					20/06/03	67,5	67,0			

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol.

3.4.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 4.3.

3.4.1.3. Conclusion

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés sont relativement élevés :

- Ø Dans le cas du réseau QUALITAIR 06 : la deuxième mesure avant réglage et les 2 mesures après réglage,
- Ø Dans le cas du réseau ATMO AUVERGNE : la première mesure avant réglage et les 2 mesures après réglage.

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

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 9 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 5 % à + 11 %	- 4 % à + 3 %
Après réglage	- 8 % à + 10 %	- 5 % à + 3 %

Tableau 9 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième mesure avant réglage et les 2 mesures après réglage du réseau QUALITAIR 06 et la première mesure avant réglage et les 2 mesures après réglage du réseau ATMO AUVERGNE, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre - 4 et + 3 % avant réglage et - 5 et + 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux QUALITAIR 06 et ATMO AUVERGNE élargit globalement de 10 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

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

$$E_n = \frac{C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}}}{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$$

Où $u(C_{\text{LNE}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{\text{niveau 3}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 3 considéré ($C_{\text{niveau 3}}$).

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des étalons de transfert 2 vers 3 à 100.10⁻⁹ mol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3.10⁻⁹ mol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ fournies par les niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2 vers 3, soit 3.10⁻⁹ mol/mol à 100.10⁻⁹ mol/mol.

A cette incertitude, il convient tout de même de rajouter au moins les incertitudes dues au réglage et à la reproductibilité des analyseurs de station.

Par conséquent, pour tenir compte de ces sources d'incertitude potentielles, on majorera l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 de 1.10⁻⁹ mol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 4.10⁻⁹ mol/mol à 100.10⁻⁹ mol/mol soit 4 % sur les concentrations en SO₂ fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100.10⁻⁹ mol/mol est de 1,8.10⁻⁹ mol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant et après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ASQAB et AREMASSE et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE et QUALITAIR 06 et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes pour l'un des 2 résultats de mesure.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE et QUALITAIR 06 et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
Ceci peut être dû soit à un mauvais réglage des analyseurs de station, soit à un problème lors du raccordement de l'étalon de transfert 2 vers 3.

3.4.2. Comparaison NO/NO_x

3.4.2.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
580833	20/05/03	196,0/196,0	2,2/2,2	ASQAB	25/06/03	184,5/192,5	191,0/195,0	08/07/03	194,0/194,0	2,2/2,2
					26/06/03	184,5/184,5	189,5/189,5			
554190	22/05/03	191,0/191,0	2,2/2,2	QUALITAIR 06	26/06/03	185,0/185,0	187,0/187,0	18/07/03	189,0/189,0	2,1/2,1
					26/06/03	179,5/179,5	187,0/187,0			
554267	21/05/03	195,0/195,0	2,2/2,2	ATMO AUVERGNE	26/06/03	191,0/191,0	188,0/188,0	11/07/03	192,3/192,3	2,3/2,3
					26/06/03	197,5/197,5	190,5/190,5			
580905	02/06/03	190,0/190,0	2,2/2,2	AREMASSE	20/06/03	188,0/188,0	185,5/186,0	07/07/03	187,7/187,7	2,1/2,1
					20/06/03	191,0/191,0	188,5/188,5			

Tableau 10 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

(*) Les concentrations et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol.

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

3.4.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 4.4.

3.4.2.3. Conclusion

Il apparaît globalement d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour les 2 mesures effectuées par le réseau ASQAB et pour la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 en NO et en NO_x avant réglage soient relativement élevés.

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

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 11 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de ceux du réseau ASQAB et de la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 avant réglage	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 6 % à + 2 %	- 6 % à + 2 %	- 3 % à + 2 %	- 3 % à + 2 %
Après réglage	- 3 % à 0 %	- 3 % à 0 %	- 3 % à 0 %	- 3 % à 0 %

Tableau 11 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau ASQAB et de la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre – 3 et + 2 % avant réglage et entre – 3 et 0 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des résultats du réseau ASQAB et de la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 avant réglage élargit de 3 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage pour NO et pour NO_x.

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

$$E_n = \frac{C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}}}{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$$

Où $u(C_{\text{LNE}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{\text{niveau 3}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 3 considéré ($C_{\text{niveau 3}}$).

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2 vers 3 à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à $3 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x fournies par les niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2 vers 3, soit $3 \cdot 10^{-9}$ mol/mol à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

A cette incertitude, il convient tout de même de rajouter au moins les incertitudes dues au réglage et à la reproductibilité des analyseurs de station.

Par conséquent, pour tenir compte de ces sources d'incertitude potentielles, on majorera l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 de $2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de $5 \cdot 10^{-9}$ mol/mol à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol soit 2,5 % sur les concentrations en NO/NO_x fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à $200 \cdot 10^{-9}$ mol/mol est de $2,2 \cdot 10^{-9}$ mol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau de mesure ASQAB ainsi que la deuxième concentration déterminée par le réseau QUALITAIR 06 et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
Ceci peut être dû soit à un mauvais réglage des analyseurs de station, soit à un problème lors du raccordement de l'étalon de transfert 2 vers 3.
- ∅ Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE et AREMASSE ainsi que la première concentration déterminée par le réseau QUALITAIR 06 et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- ∅ Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, QUALITAIR 06, ATMO AUVERGNE et AREMASSE et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

4. ANNEXES

4.1. ANNEXE 1 : PREMIERE CAMPAGNE / COMPARAISON SO₂

4.1.1. Calcul des écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3

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

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

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

4.1.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne (LNE) (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASCOPARG	93,0	88,0	91,0	-5,4	-2,2
		87,5	90,0	-5,9	-3,2
ASQUADRA	93,0	94,5	92,0	1,6	-1,1
AAPS	92,0	95,5	95,5	3,8	3,8
		89,0	94,0	-3,3	2,2
ESPOL	91,9	93,0	90,0	1,3	-2,0
ATMO CA	112,5	106,5	104,5	-5,3	-7,1
		105,5	103,5	-6,2	-8,0
AIR COM	131,0	133,0	128,0	1,5	-2,3
		133,5	128,0	1,9	-2,3

Tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

(*) Les concentrations sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol

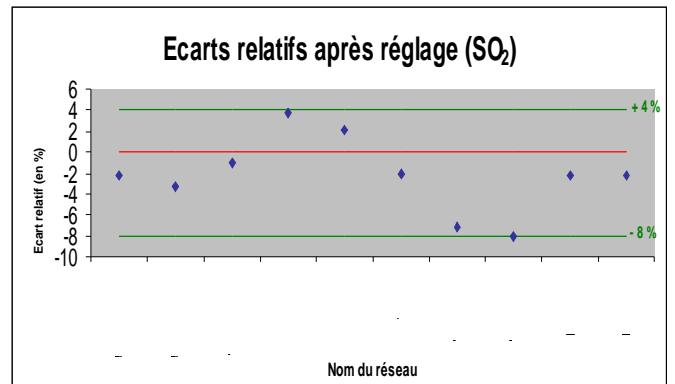
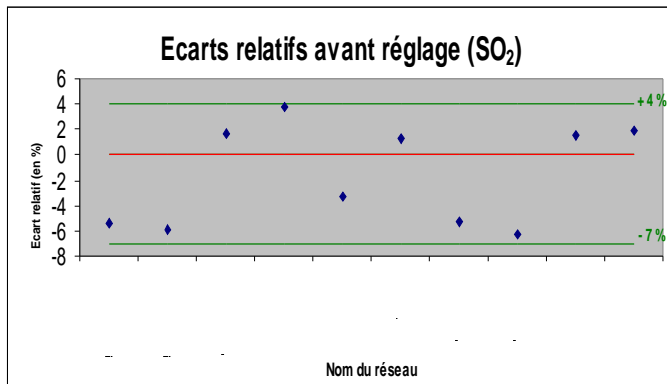
Note : Les valeurs d'étalonnage obtenues par le LNE pour la bouteille d'intercomparaison du réseau ASCOPARG étaient de 97.10⁻⁹ mol/mol le 05/02/03 et de 93.10⁻⁹ mol/mol le 17/03/03.

Lorsque qu'une bouteille commence à dériver de cette manière, l'expérience montre que le plus souvent elle continue à dériver par la suite. Or, cela ne semble pas être le cas puisque lors d'un nouvel étalonnage le 06/06/03, soit environ 3 mois plus tard, la valeur d'étalonnage était de 93.10⁻⁹ mol/mol.

De plus, l'intercomparaison avec le réseau ASCOPARG a eu lieu le 05/03/03, soit à une date beaucoup plus proche de l'étalonnage retour que de l'étalonnage aller.

Ces différents éléments nous conduisent donc à ne pas prendre en compte le résultat de l'étalonnage aller (97.10⁻⁹ mol/mol) dans le calcul des écarts.

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_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

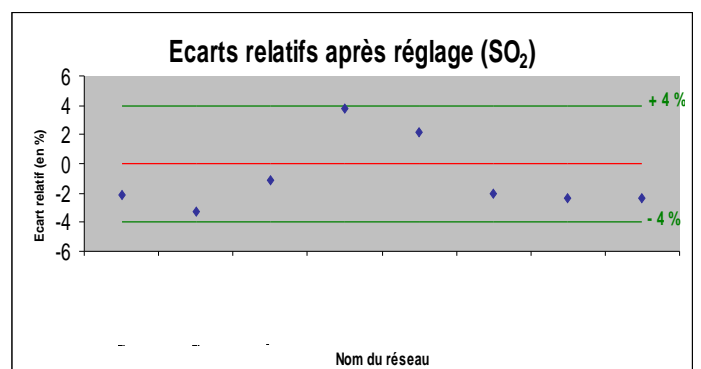
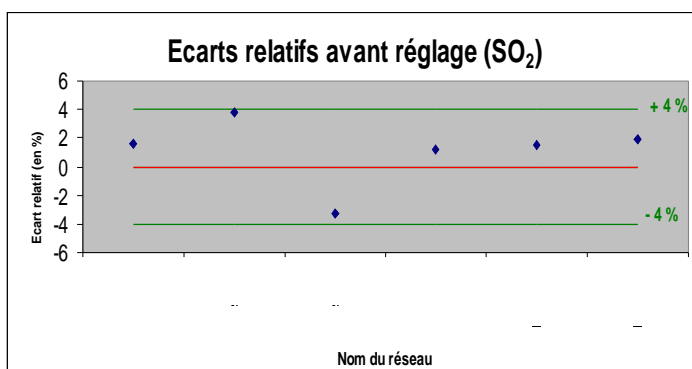
Commentaires :

- 3) Lors du raccordement de l'étalon de transfert 2 vers 3 (Valise VE3M) à l'ASPA, le réseau ATMO CA s'est aperçu que la concentration générée avait dérivé dans le temps suite à un dysfonctionnement de la pompe.
- 4) Par ailleurs, il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour le réseau ASCOPARG avant réglage sont relativement élevés.

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

4.1.1.2. Traitement des résultats sans tenir compte des résultats du réseau ATMO CA avant et après réglage et de ceux du réseau ASCOPARG avant réglage

Les résultats sans tenir compte de ceux du réseau ATMO CA avant et après réglage et de ceux du réseau ASCOPARG avant réglage sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 3 et 4 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003, sans tenir compte des résultats du réseau ATMO CA avant et après réglage et de ceux du réseau ASCOPARG avant réglage

4.1.1.3. Conclusion

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	- 7 % à + 4 %	- 4 % à + 4 %
Après réglage	- 8 % à + 4 %	- 4 % à + 4 %

Tableau 13 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau ATMO CA avant et après réglage et ceux du réseau ASCOPARG avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 4 et + 4 % avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux ATMO CA et ASCOPARG élargit de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

4.1.2. Traitement statistique des résultats en émettant une hypothèse sur la valeur de l'incertitude élargie des concentrations données par les niveaux 3

4.1.2.1. Résultats

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

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

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

Appliquée au cas présent, cette formule devient :

$$E_n = \frac{|C_{LNE} - C_{niveau\ 3}|}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$$

Où $u(C_{LNE})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{niveau\ 3})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 3 considéré ($C_{niveau\ 3}$).

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des étalons de transfert 2 vers 3 à 100.10⁻⁹ mol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3.10⁻⁹ mol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ fournies par les niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2 vers 3, soit 3.10⁻⁹ mol/mol à 100.10⁻⁹ mol/mol.

A cette incertitude, il convient tout de même de rajouter au moins les incertitudes dues au réglage et à la reproductibilité des analyseurs de station.

Par conséquent, pour tenir compte de ces sources d'incertitude potentielles, on majorera l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 de 1.10⁻⁹ mol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 4.10⁻⁹ mol/mol à 100.10⁻⁹ mol/mol soit 4 % sur les concentrations en SO₂ fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100.10⁻⁹ mol/mol est de 1,8.10⁻⁹ mol/mol.

Les résultats des calculs effectués sont résumés dans les 2 tableaux ci-après.

Avant réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASCOPARG	2,28	Non
	2,51	Non
ASQUADRA	0,68	Oui
AAPS	1,60	Oui
	1,37	Oui
ESPOL	0,52	Oui
ATMO CA	2,74	Non
	3,19	Non
AIR COM	0,91	Oui
	1,14	Oui

Tableau 14 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003, avant réglage

Après réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASCOPARG	0,91	Oui
	1,37	Oui
ASQUADRA	0,46	Oui
AAPS	1,60	Oui
	0,91	Oui
ESPOL	0,84	Oui
ATMO CA	3,65	Non
	4,10	Non
AIR COM	1,37	Oui
	1,37	Oui

Tableau 15 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003, après réglage

4.1.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ donnée par les niveaux 3 est de 4.10⁻⁹ mol/mol, on peut déterminer si les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par les niveaux 3 sont ou ne sont pas significativement différentes.

Les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant et après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ASQUADRA, AAPS, ESPOL et AIR COM et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- ∅ Qu'avant et après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ATMO CA et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

En fait, lors du raccordement de l'étalon de transfert 2 vers 3 (Valise VE3M) à l'ASPA, le réseau ATMO CA s'est aperçu que la concentration en SO₂ générée avait dérivé dans le temps suite à un dysfonctionnement de la pompe (décalage de 7 % de la concentration par rapport au précédent raccordement).

Ceci s'est donc répercuté sur le réglage des analyseurs de station lors de leur raccordement.

Le réseau ATMO CA souhaite donc participer à une prochaine intercomparaison SO₂ vu le problème rencontré.

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ASCOPARG et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
Il semble que les écarts observés soient dus à un mauvais réglage préalable de l'appareil le 17/02/03, date à laquelle le coefficient d'étalonnage de l'appareil avait été diminué de 6%.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ASCOPARG et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

4.2. ANNEXE 2 : PREMIERE CAMPAGNE / COMPARAISON NO/NO_x

4.2.1. Calcul des écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 4.1.1.

4.2.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne (LNE) (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASCOPARG	166,0	158,5	166,0	-4,5	0,0
		162,0	168,0	-2,4	1,2
ASQUADRA	200,5	196,0	202,0	-2,2	0,7
		202,5	201,5	1,0	0,5
AAPS	195,5	194,0	194,0	-0,8	-0,8
		195,5	193,5	0,0	-1,0
ESPOL	195,9	192,0	187,0	-2,0	-4,5
ATMO CA	199,5	199,0	198,5	-0,3	-0,5
		197,0	197,0	-1,3	-1,3
AIR COM	194,5	193,0	191,6	-0,8	-1,5
		185,0	191,0	-4,9	-1,8

Tableau 16 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

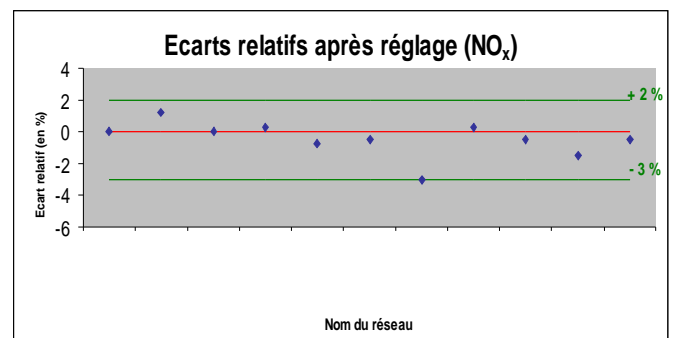
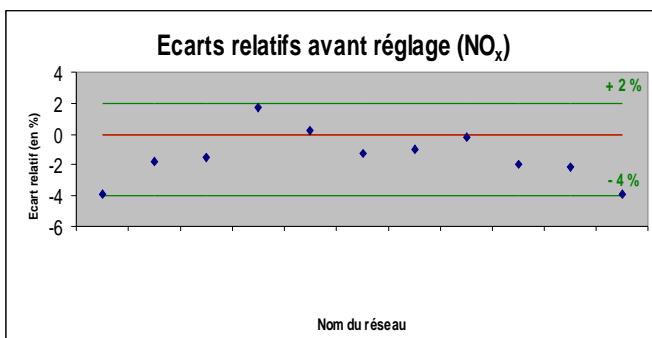
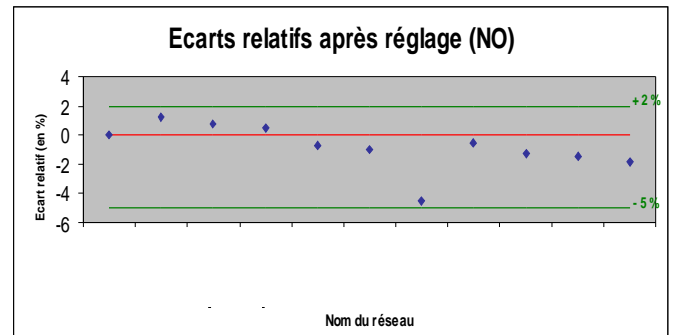
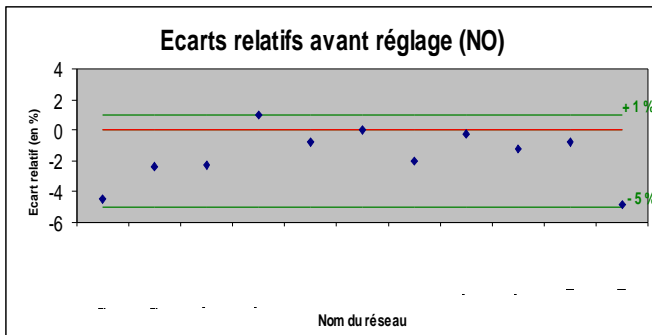
(*) Les concentrations sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol

Nom du niveau 3	Concentration moyenne (LNE) (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASCOPARG	166,0	159,5	166,0	-3,9	0,0
		163,0	168,0	-1,8	1,2
ASQUADRA	200,5	197,5	200,5	-1,5	0,0
		204,0	201,0	1,7	0,2
AAPS	195,5	196,0	194,0	0,3	-0,8
		193,0	194,5	-1,3	-0,5
ESPOL	195,9	194,0	190,0	-1,0	-3,0
ATMO CA	199,5	199,0	200,0	-0,3	0,3
		195,5	198,5	-2,0	-0,5
AIR COM	194,5	190,3	191,6	-2,2	-1,5
		187,0	193,5	-3,9	-0,5

Tableau 17 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

(*) Les concentrations sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 5, 6, 7 et 8 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

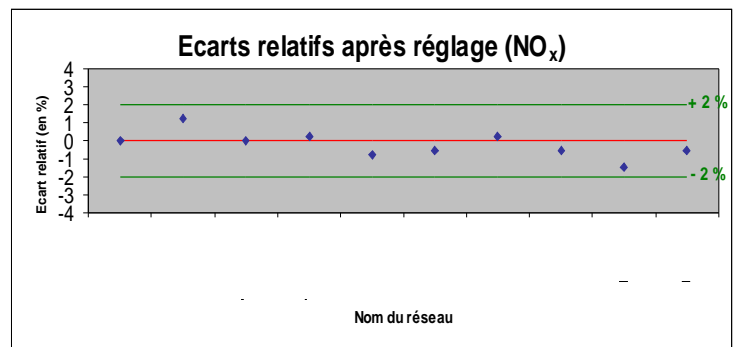
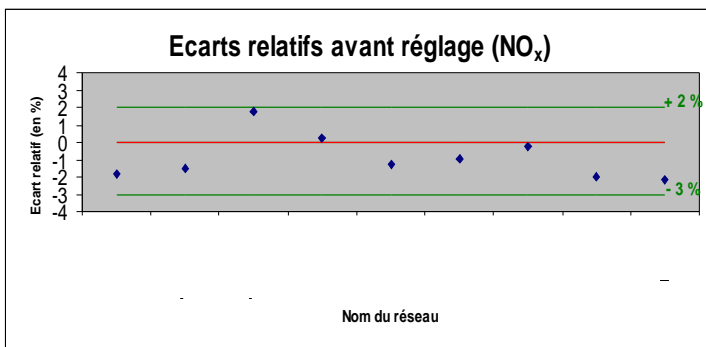
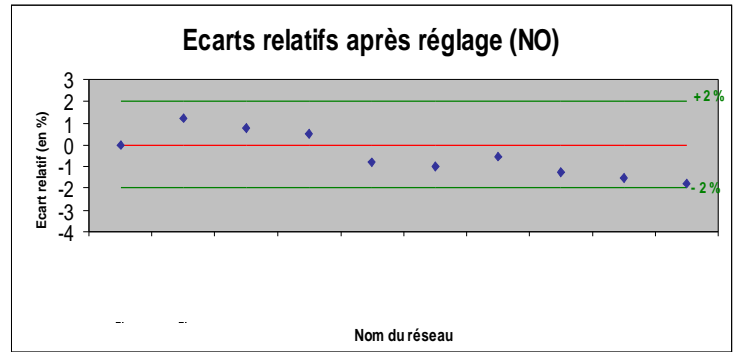
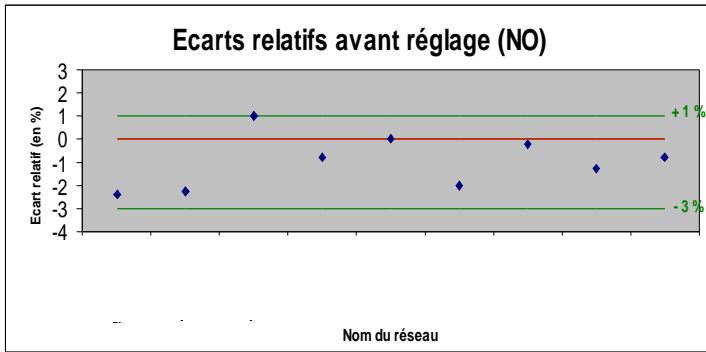
Commentaires :

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour la première mesure déterminée par le réseau ASCOPARG et pour la deuxième mesure déterminée par le réseau AIR COM avant réglage ainsi que pour la mesure déterminée par le réseau ESPOL après réglage soient relativement élevés.

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

4.2.1.2. Traitement des résultats en éliminant certaines mesures

Les résultats sans tenir compte de la première mesure déterminée par le réseau ASCOPARG et de la deuxième mesure déterminée par le réseau AIR COM avant réglage ainsi que pour la mesure déterminée par le réseau ESPOL après réglage sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 9, 10, 11 et 12 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003, sans tenir compte de certaines mesures

4.2.1.3. Conclusion

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 18 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 5 % à + 1 %	- 4 % à + 2 %	- 3 % à + 1 %	- 3 % à + 2 %
Après réglage	- 5 % à + 2 %	- 3 % à + 2 %	- 2 % à + 2 %	- 2 % à + 2 %

Tableau 18 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la première mesure déterminée par le réseau ASCOPARG et la deuxième mesure déterminée par le réseau AIR COM avant réglage ainsi que pour la mesure déterminée par le réseau ESPOL après réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre - 3 et + 2 % avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux ASCOPARG, AIR COM et ESPOL élargit de 2 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage pour NO et de 1 % pour NO_x.

4.2.2. Traitement statistique des résultats en émettant une hypothèse sur la valeur de l'incertitude élargie des concentrations données par les niveaux 3

De même que pour la comparaison SO₂, une hypothèse a été posée pour essayer de conclure.

4.2.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 4.1.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

$$E_n = \frac{C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}}}{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$$

Où $u(C_{\text{LNE}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{\text{niveau 3}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 3 considéré ($C_{\text{niveau 3}}$).

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2 vers 3 à 200.10⁻⁹ mol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3.10⁻⁹ mol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x fournies par les niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2 vers 3, soit 3.10⁻⁹ mol/mol à 200.10⁻⁹ mol/mol.

A cette incertitude, il convient tout de même de rajouter au moins les incertitudes dues au réglage et à la reproductibilité des analyseurs de station.

Par conséquent, pour tenir compte de ces sources d'incertitude potentielles, on majorera l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 de 2.10⁻⁹ mol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 5.10⁻⁹ mol/mol à 200.10⁻⁹ mol/mol soit 2,5 % sur les concentrations en NO/NO_x fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200.10⁻⁹ mol/mol est de 2,2.10⁻⁹ mol/mol.

Les résultats des calculs effectués sont résumés dans les 2 tableaux ci-après.

Avant réglage :

Nom du niveau 3	NO		NO _x	
	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASCOPARG	-2,75	Non	-2,38	Non
	-1,46	Oui	-1,10	Oui
ASQUADRA	1,65	Oui	1,10	Oui
	0,73	Oui	1,28	Oui
AAPS	0,55	Oui	0,18	Oui
	0,00	Oui	0,92	Oui
ESPOL	1,43	Oui	0,70	Oui
ATMO CA	0,18	Oui	0,18	Oui
	0,92	Oui	1,46	Oui
AIR COM	0,55	Oui	1,54	Oui
	3,48	Non	2,75	Non

Tableau 19 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003, avant réglage

Après réglage :

Nom du niveau 3	NO		NO _x	
	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASCOPARG	0,00	Oui	0,00	Oui
	0,73	Oui	0,73	Oui
ASQUADRA	0,55	Oui	0,00	Oui
	0,37	Oui	0,18	Oui
AAPS	0,55	Oui	0,55	Oui
	0,73	Oui	0,37	Oui
ESPOL	3,26	Non	2,16	Non
ATMO CA	0,37	Oui	0,18	Oui
	0,92	Oui	0,37	Oui
AIR COM	1,06	Oui	1,06	Oui
	1,28	Oui	0,37	Oui

Tableau 20 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de février à juin 2003, après réglage

4.2.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x donnée par les niveaux 3 est de 5.10^{-9} mol/mol, on peut déterminer si les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par les niveaux 3 sont ou ne sont pas significativement différentes.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant et après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ASQUADRA, AAPS et ATMO CA et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- Ø Qu'avant et après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux ASCOPARG et AIR COM et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes, sauf pour une valeur avant réglage pour chacun des 2 réseaux.
L'écart constaté pour le réseau Air COM concernant NO/NO_x avant réglage peut s'expliquer par l'analyseur utilisé qui est un AC31M datant de juillet 1997. Cet appareil mesure des concentrations de proximité depuis sa mise en fonctionnement et il a été constaté sur cet analyseur des dérives du signal entre deux raccordements (vieillesse du matériel : chambre de mesure).
L'écart constaté pour le réseau ASCOPARG concernant NO/NO_x avant réglage est dû à la dérive de l'appareil (qui n'avait pas été réglé depuis 15 jours conformément aux modes opératoires), mais aussi à l'influence des différents paramètres environnementaux.
- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
L'analyseur utilisé pour les essais était un analyseur NO_x 2000G (SERES) pour lesquels il existe des problèmes de dérive qui sont dus au photomultiplicateur selon la société SERES.
Le parc d'analyseurs du réseau ESPOL est essentiellement composé d'analyseurs qui présentent un certain nombre de problèmes lors du réglage des analyseurs au niveau de la dérive et de la stabilité lors de l'injection de l'étalon de transfert 2 vers 3.
Les explications qui peuvent être avancées sont les suivantes : 1) le réglage effectué le 03/04/03 n'a pas été correct (problème de purge du détendeur, problème de manipulation..); 2) le problème vient de l'analyseur (instabilité, dérive).
Le réseau ESPOL penche plutôt pour la deuxième solution à savoir un problème lié à l'analyseur et à son instabilité, car selon le réseau, un problème lié à la manipulation aurait entraîné un écart plus important.
- Ø Par contre, après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau ESPOL et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

Il est à noter que lors de la dernière comparaison NO/NO_x, le réseau AAPS avait rencontré certains problèmes qui n'avaient pas pu être expliqués.

Par conséquent, il avait demandé à participer de nouveau à une comparaison NO/NO_x.

Les résultats montrent maintenant que les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau AAPS et celles déterminées par le LNE ne sont plus significativement différentes.

4.3. ANNEXE 3 : DEUXIEME CAMPAGNE / COMPARAISON SO₂

4.3.1. Calcul des écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3

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

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

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

4.3.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne (LNE) (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASQAB	107,2	104,5	105,5	-2,5	-1,6
		106,5	107,0	-0,7	-0,2
QUALITAIR 06	124,2	123,0	118,0	-0,9	-5,0
		118,0	115,0	-5,0	-7,4
ATMO AUVERGNE	120,7	133,0	132,5	10,2	9,8
		122,5	132,5	1,5	9,8
AREMASSE	70,0	72,0	72,0	2,9	2,9
		67,5	67,0	-3,6	-4,3

Tableau 21 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

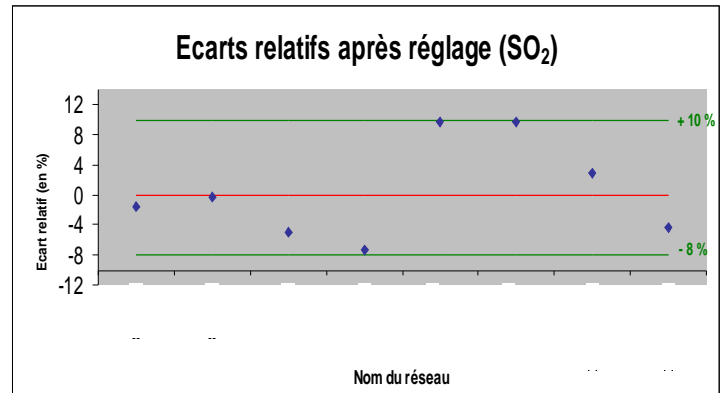
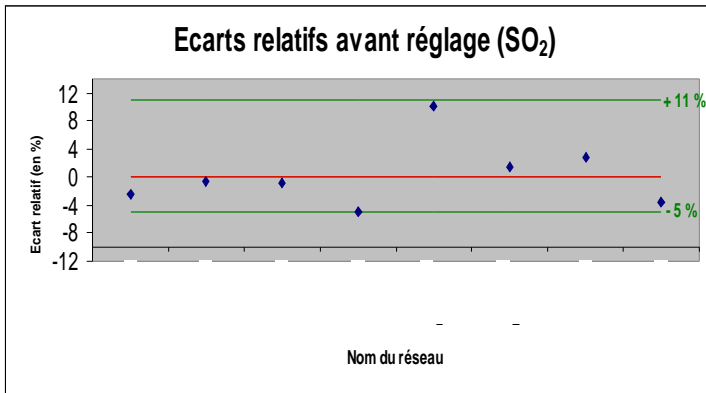
(*) Les concentrations sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol

Note : Les valeurs d'étalonnage obtenues par le LNE pour la bouteille d'intercomparaison du réseau de mesure AREMASSE étaient de 78,7.10⁻⁹ mol/mol le 03/06/03 et de 70.10⁻⁹ mol/mol le 08/07/03 : ces résultats tendent à montrer que la concentration de la bouteille diminue dans le temps.

De plus, les résultats obtenus par le réseau de mesure AREMASSE semblent confirmer ce phénomène.

Ces différents éléments nous conduisent donc à ne pas prendre en compte le résultat de l'étalonnage aller (78,7.10⁻⁹ mol/mol) dans le calcul des écarts.

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

Commentaires :

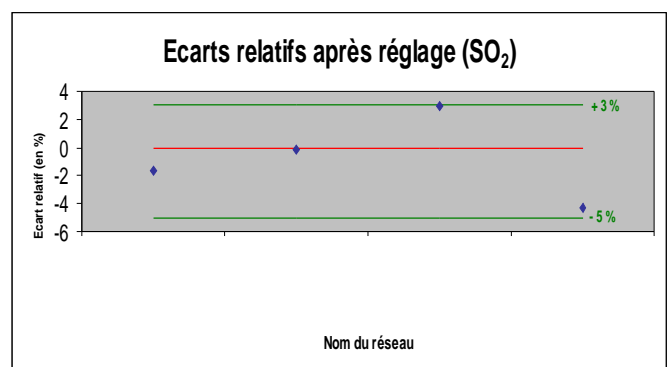
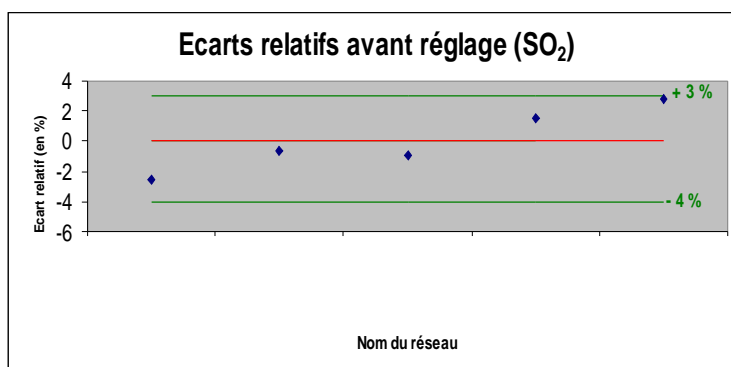
Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés sont relativement élevés :

- Ø Dans le cas du réseau QUALITAIR 06 : la deuxième mesure avant réglage et les 2 mesures après réglage,
- Ø Dans le cas du réseau ATMO AUVERGNE : la première mesure avant réglage et les 2 mesures après réglage.

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

4.3.1.2. Traitement des résultats en éliminant certaines mesures

Les résultats sans tenir compte d'une part de la deuxième mesure avant réglage et des 2 mesures après réglage du réseau QUALITAIR 06 et d'autre part, de la première mesure avant réglage et des 2 mesures après réglage du réseau ATMO AUVERGNE sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 3 et 4 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003 en éliminant certaines mesures

4.3.1.3. Conclusion

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 22 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 5 % à + 11 %	- 4 % à + 3 %
Après réglage	- 8 % à + 10 %	- 5 % à + 3 %

Tableau 22 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième mesure avant réglage et les 2 mesures après réglage du réseau QUALITAIR 06 et la première mesure avant réglage et les 2 mesures après réglage du réseau ATMO AUVERGNE, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre - 4 et + 3 % avant réglage et - 5 et + 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux QUALITAIR 06 et ATMO AUVERGNE élargit globalement de 10 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

4.3.2. Traitement statistique des résultats en émettant une hypothèse sur la valeur de l'incertitude élargie des concentrations données par les niveaux 3

4.3.2.1. Résultats

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

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

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

Appliquée au cas présent, cette formule devient :

$$E_n = \frac{|C_{LNE} - C_{niveau\ 3}|}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$$

Où $u(C_{LNE})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{niveau\ 3})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 3 considéré ($C_{niveau\ 3}$).

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des étalons de transfert 2 vers 3 à 100.10⁻⁹ mol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3.10⁻⁹ mol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ fournies par les niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2 vers 3, soit 3.10⁻⁹ mol/mol à 100.10⁻⁹ mol/mol.

A cette incertitude, il convient tout de même de rajouter au moins les incertitudes dues au réglage et à la reproductibilité des analyseurs de station.

Par conséquent, pour tenir compte de ces sources d'incertitude potentielles, on majorera l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 de 1.10⁻⁹ mol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 4.10⁻⁹ mol/mol à 100.10⁻⁹ mol/mol soit 4 % sur les concentrations en SO₂ fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100.10⁻⁹ mol/mol est de 1,8.10⁻⁹ mol/mol.

Les résultats des calculs effectués sont résumés dans les 2 tableaux ci-après.

Avant réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASQAB	1,23	Oui
	0,32	Oui
QUALITAIR 06	0,52	Oui
	2,80	Non
ATMO AUVERGNE	5,61	Non
	0,82	Oui
AREMASSE	0,91	Oui
	1,14	Oui

Tableau 23 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003, avant réglage

Après réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASQAB	0,78	Oui
	0,09	Oui
QUALITAIR 06	2,80	Non
	4,17	Non
ATMO AUVERGNE	5,38	Non
	5,38	Non
AREMASSE	0,91	Oui
	1,37	Oui

Tableau 24 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003, après réglage

4.3.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ donnée par les niveaux 3 est de $4 \cdot 10^{-9}$ mol/mol, on peut déterminer si les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par les niveaux 3 sont ou ne sont pas significativement différentes.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant et après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ASQAB et AREMASSE et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- ∅ Qu'avant réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE et QUALITAIR 06 et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes pour l'un des 2 résultats de mesure.
- ∅ Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE et QUALITAIR 06 et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

Ceci peut être dû soit à un mauvais réglage des analyseurs de station, soit à un problème lors du raccordement de l'étalon de transfert 2 vers 3.

4.4. ANNEXE 4 : DEUXIEME CAMPAGNE / COMPARAISON NO/NO_x

4.4.1. Calcul des écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 4.1.1.

4.4.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne (LNE) (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASQAB	195,0	184,5	191,0	-5,4	-2,1
		184,5	189,5	-5,4	-2,8
QUALITAIR 06	190,0	185,0	187,0	-2,6	-1,6
		179,5	187,0	-5,5	-1,6
ATMO AUVERGNE	193,7	191,0	188,0	-1,4	-2,9
		197,5	190,5	2,0	-1,6
AREMASSE	188,9	188,0	185,5	-0,5	-1,8
		191,0	188,5	1,1	-0,2

Tableau 25: Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

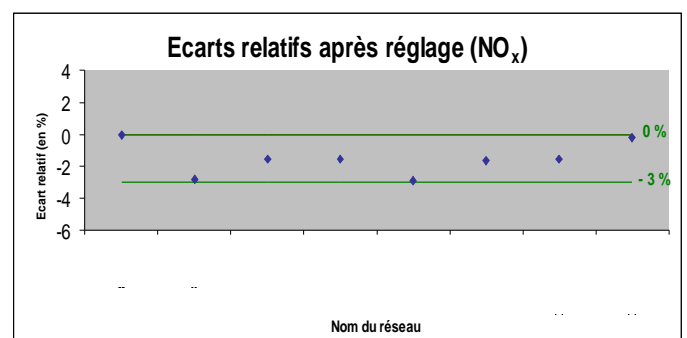
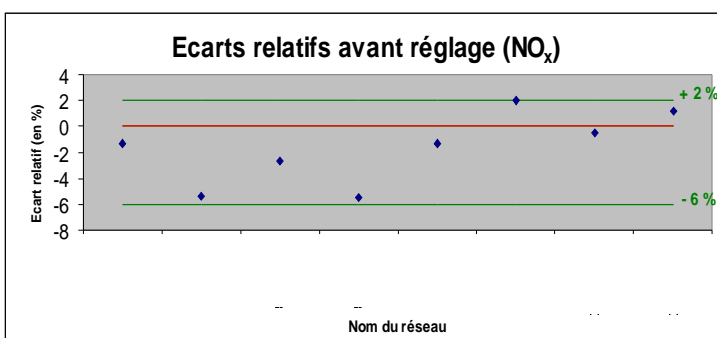
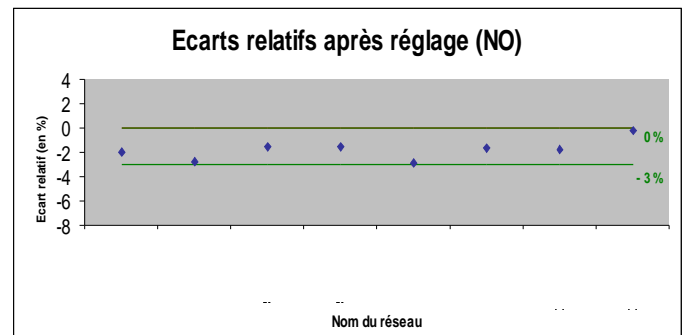
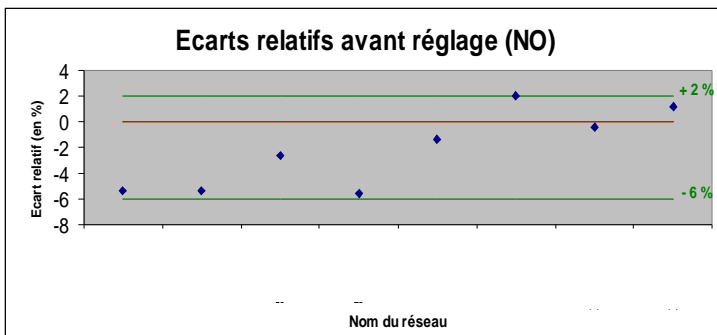
(*) Les concentrations sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol

Nom du niveau 3	Concentration moyenne (LNE) (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASQAB	195,0	192,5	195	-1,3	0,0
		184,5	189,5	-5,4	-2,8
QUALITAIR 06	190,0	185	187	-2,6	-1,6
		179,5	187	-5,5	-1,6
ATMO AUVERGNE	193,7	191	188	-1,4	-2,9
		197,5	190,5	2,0	-1,6
AREMASSE	188,9	188	186	-0,5	-1,5
		191	188,5	1,1	-0,2

Tableau 26: Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

(*) Les concentrations sont exprimées en 10⁻⁹ mol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 5, 6, 7 et 8 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

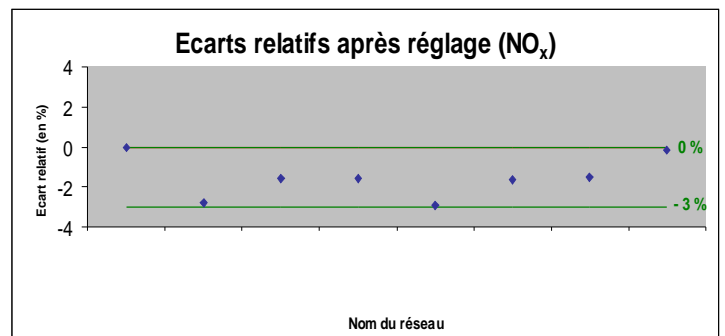
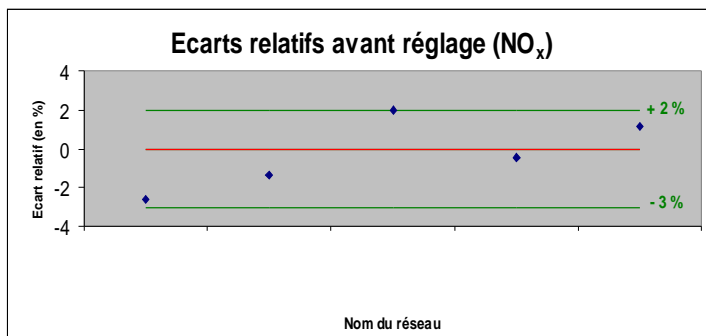
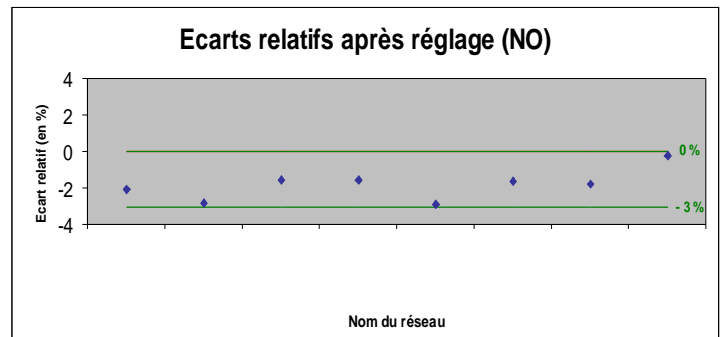
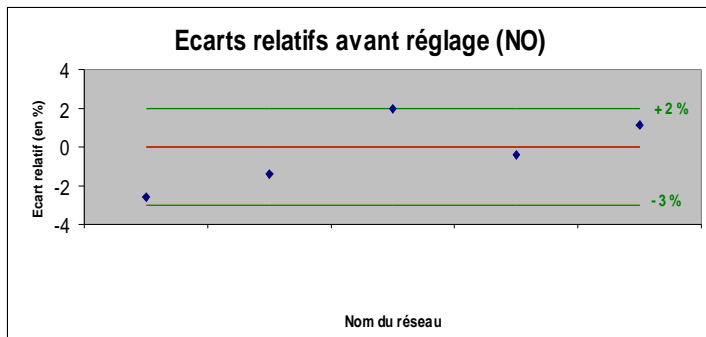
Commentaires :

Il apparaît globalement d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour les 2 mesures effectuées par le réseau ASQAB et pour la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 en NO et en NO_x avant réglage soient relativement élevés.

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

4.4.1.2. Traitement des résultats sans tenir compte des résultats du réseau ASQAB et de la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 avant réglage

Les résultats sans tenir compte de ceux du réseau ASQAB et de la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 avant réglage sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 9, 10, 11 et 12 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003, sans tenir compte des résultats du réseau ASQAB et de la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 avant réglage

4.4.1.3. Conclusion

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 27 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de ceux du réseau ASQAB et de la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 avant réglage	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 6 % à + 2 %	- 6 % à + 2 %	- 3 % à + 2 %	- 3 % à + 2 %
Après réglage	- 3 % à 0 %	- 3 % à 0 %	- 3 % à 0 %	- 3 % à 0 %

Tableau 27 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau ASQAB et la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 avant réglage, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre - 3 et + 2 % avant réglage et entre - 3 et 0 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des résultats du réseau ASQAB et de la deuxième mesure réalisée par le réseau QUALITAIR 06 avant réglage élargit de 3 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage pour NO et pour NO_x.

4.4.2. Traitement statistique des résultats en émettant une hypothèse sur la valeur de l'incertitude élargie des concentrations données par les niveaux 3

De même que pour la comparaison SO₂, une hypothèse a été posée pour essayer de conclure.

4.4.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 4.1.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

$$E_n = \frac{C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}}}{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$$

Où $u(C_{\text{LNE}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration de référence du LNE (C_{LNE}) et $u(C_{\text{niveau 3}})$ est l'incertitude-type associée à la concentration du niveau 3 considéré ($C_{\text{niveau 3}}$).

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2 vers 3 à 200.10⁻⁹ mol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3.10⁻⁹ mol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x fournies par les niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2 vers 3, soit 3.10⁻⁹ mol/mol à 200.10⁻⁹ mol/mol.

A cette incertitude, il convient tout de même de rajouter au moins les incertitudes dues au réglage et à la reproductibilité des analyseurs de station.

Par conséquent, pour tenir compte de ces sources d'incertitude potentielles, on majorera l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 de 2.10⁻⁹ mol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 5.10⁻⁹ mol/mol à 200.10⁻⁹ mol/mol soit 2,5 % sur les concentrations en NO/NO_x fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200.10⁻⁹ mol/mol est de 2,2.10⁻⁹ mol/mol.

Les résultats des calculs effectués sont résumés dans les 2 tableaux ci-après.

Avant réglage :

Nom du niveau 3	NO		NO _x	
	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASQAB	3,84	Non	0,92	Oui
	3,84	Non	3,84	Non
QUALITAIR 06	1,83	Oui	1,83	Oui
	3,84	Non	3,84	Non
ATMO AUVERGNE	0,97	Oui	0,97	Oui
	1,41	Oui	1,41	Oui
AIR COM	0,31	Oui	0,31	Oui
	0,79	Oui	0,79	Oui

Tableau 28 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003, avant réglage

Après réglage :

Nom du niveau 3	NO		NO _x	
	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASQAB	1,46	Oui	0,00	Oui
	2,01	Non	2,01	Non
QUALITAIR 06	1,10	Oui	1,10	Oui
	1,10	Oui	1,10	Oui
ATMO AUVERGNE	2,07	Non	2,07	Non
	1,15	Oui	1,15	Oui
AIR COM	1,23	Oui	1,04	Oui
	0,13	Oui	0,13	Oui

Tableau 28 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 4 niveaux 3 de mai à août 2003, après réglage

Les résultats montrent que le critère n'est pas respecté dans 4 cas. Toutefois, comme le critère est très légèrement dépassé et au vu des hypothèses posées concernant les incertitudes, on admettra que globalement, les concentrations déterminées par les réseaux et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

4.4.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x donnée par les niveaux 3 est de 5.10^{-9} mol/mol, on peut déterminer si les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par les niveaux 3 sont ou ne sont pas significativement différentes.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- ∅ Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau de mesure ASQAB ainsi que la deuxième concentration déterminée par le réseau QUALITAIR 06 et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
Ceci peut être dû soit à un mauvais réglage des analyseurs de station, soit à un problème lors du raccordement de l'étalon de transfert 2 vers 3.
- ∅ Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE et AREMASSE ainsi que la première concentration déterminée par le réseau QUALITAIR 06 et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- ∅ Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, QUALITAIR 06, ATMO AUVERGNE et AREMASSE et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.