



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



## Etude n°2 Organisation de comparaisons interlaboratoires

NOVEMBRE 2004 – VERSION 2  
Convention : CV04000090

*Ana Surget, Christophe Sutour,  
Jean-Claude Texte, Tatiana Macé*



## **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.

La participation à ces comparaisons est financée par le Bureau National de Métrologie (BNM).

A titre indicatif, en 2004, le LNE a participé à :

- Une comparaison internationale sur l'ozone (0-500 nmol/mol) organisée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM),
- Une comparaison internationale portant sur le polluant SO<sub>2</sub> (280 nmol/mol) organisée par le National Physical Laboratory (NPL),
- Une comparaison internationale portant sur le polluant NO (730 nmol/mol) organisée par le National Physical Laboratory (NPL).

Les résultats n'ont pas encore été communiqués au LNE : ils devraient être diffusés au début de l'année 2005.

### **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<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 vers 3, puis les ont renvoyés au LNE qui les a titrés de nouveau.

Cinq campagnes ont été réalisées à ce jour **avec 23 réseaux de mesure entre juin 2002 et septembre 2004** :

- 1<sup>ère</sup> 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,
- 2<sup>ème</sup> campagne avec les réseaux de mesure ASCOPARG, ASQUADRA, AAPS, ESPOL, ATMO CA et AIR COM de février à juin 2003,
- 3<sup>ème</sup> campagne avec les réseaux de mesure ASQAB, QUALITAIR 06, ATMO AUVERGNE et AREMASSE de mai à août 2003,
- 4<sup>ème</sup> campagne avec les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIR LR, AIRLOR, ARPAM, ATMO PICARDIE et ESPOL de mars à juin 2004,
- 5<sup>ème</sup> campagne avec les réseaux de mesure ORA, AAPS, ATMO AUVERGNE, ATMOSF'AIR Bourgogne, COPARLY et AIR COM de juin à septembre 2004.

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

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

Les résultats obtenus ont été reportés dans les tableaux suivants.

Pour SO<sub>2</sub>,

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
		Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
<b>Avant réglage</b>	1 <sup>ère</sup> campagne	- 4 à + 7 %	- 3 à + 2 %
	2 <sup>ème</sup> campagne	- 7 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	3 <sup>ème</sup> campagne	- 5 à + 11 %	- 4 à + 3 %
	4 <sup>ème</sup> campagne	- 7 à + 5 %	- 7 à + 5 %
	5 <sup>ème</sup> campagne	- 11 à + 16 %	- 11 à + 12 %
<b>Après réglage</b>	1 <sup>ère</sup> campagne	- 4 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	2 <sup>ème</sup> campagne	- 8 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	3 <sup>ème</sup> campagne	- 8 à + 10 %	- 5 à + 3 %
	4 <sup>ème</sup> campagne	- 9 à + 6 %	- 4 à + 1 %
	5 <sup>ème</sup> campagne	- 6 à + 16 %	- 6 à + 7 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 23 niveaux 3 entre juin 2002 et septembre 2004 pour SO<sub>2</sub>

***En ne tenant pas compte de la 5<sup>ème</sup> campagne de mesure qui a conduit à des résultats très dispersés par rapport à ceux obtenus lors des précédentes campagnes, on peut arriver à des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 de  $\pm 10$  % avant et après réglage pour SO<sub>2</sub>.***

***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  $\pm 5$  % avant et après réglage pour une concentration en SO<sub>2</sub> voisine de 100 nmol/mol.***

Pour NO/NO<sub>x</sub>

		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>
<b>Avant réglage</b>	1 <sup>ère</sup> campagne	- 7 à + 3 %	- 5 à + 4 %	-	-
	2 <sup>ème</sup> campagne	- 5 à + 1 %	- 4 à + 2 %	- 3 à + 1 %	- 3 à + 2 %
	3 <sup>ème</sup> campagne	- 6 à + 2 %	- 6 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 3 à + 2 %
	4 <sup>ème</sup> campagne	- 9 à + 6 %	- 8 à + 6 %	- 4 à + 6 %	- 5 à + 6 %
	5 <sup>ème</sup> campagne	- 21 à + 5 %	- 22 à + 6 %	- 21 à + 5 %	- 22 à + 6 %
<b>Après réglage</b>	1 <sup>ère</sup> campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 3 %	-	-
	2 <sup>ème</sup> campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %
	3 <sup>ème</sup> campagne	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %
	4 <sup>ème</sup> campagne	- 6 à + 3 %	- 6 à + 2 %	- 6 à + 3 %	- 6 à + 2 %
	5 <sup>ème</sup> campagne	- 2 à + 7 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 23 niveaux 3 entre juin 2002 et septembre 2004 pour NO/NO<sub>x</sub>

***En ne tenant pas compte de la 5<sup>ème</sup> campagne de mesure qui a conduit à des résultats très dispersés par rapport à ceux obtenus lors des précédentes campagnes, on peut arriver globalement à des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 compris entre - 9 et + 6 % avant réglage et entre - 6 et + 3 % après réglage pour NO/NO<sub>x</sub>.***

***On remarque que le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs de NO/NO<sub>x</sub> au cours du temps.***

***En éliminant certaines mesures, l'expérience montre que globalement les écarts relatifs entre le LNE et les niveaux 3 sont dans un intervalle de  $\pm 6$  % avant réglage et entre - 6 et + 3 % après réglage pour des concentrations en NO/NO<sub>x</sub> voisines de 200 nmol/mol.***

Pour CO,

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
		Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	1 <sup>ère</sup> campagne	-	-
	2 <sup>ème</sup> campagne	-	-
	3 <sup>ème</sup> campagne	-	-
	4 <sup>ème</sup> campagne	- 6 à + 9 %	- 6 à + 2 %
	5 <sup>ème</sup> campagne	- 5 à + 6 %	- 5 à + 6 %
Après réglage	1 <sup>ère</sup> campagne	-	-
	2 <sup>ème</sup> campagne	-	-
	3 <sup>ème</sup> campagne	-	-
	4 <sup>ème</sup> campagne	- 3 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	5 <sup>ème</sup> campagne	- 3 à + 7 %	- 3 à + 4 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 10 niveaux 3 entre mars et septembre 2004 pour CO

***Pour CO, on peut arriver globalement à des écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 compris entre – 6 et + 9 % avant réglage et entre – 3 et + 7 % après réglage.***

***On remarque que le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2 vers 3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs de CO au cours du temps.***

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

**SOMMAIRE**

<b>1. OBJECTIF GENERAL.....</b>	<b>1</b>
<b>2. AU NIVEAU NATIONAL.....</b>	<b>1</b>
2.1. But .....	1
2.2. Mode opératoire .....	1
2.3. Résultats de la première campagne .....	2
2.4. Résultats de la deuxième campagne .....	10
<b>3. AU NIVEAU INTERNATIONAL.....</b>	<b>18</b>
3.1. But .....	18
3.2. Comparaisons organisées en 2004.....	18
<b>4. ANNEXES.....</b>	<b>19</b>
4.1. Annexe 1 : Première campagne / Comparaison SO <sub>2</sub> .....	20
4.2. Annexe 2 : Première campagne / Comparaison NO/NO <sub>x</sub> .....	26
4.3. Annexe 3 : Première campagne / Comparaison CO .....	32
4.4. Annexe 4 : Deuxième campagne / Comparaison SO <sub>2</sub> .....	37
4.5. Annexe 5 : Deuxième campagne / Comparaison NO/NO <sub>x</sub> .....	42
4.6. Annexe 6 : Deuxième campagne / Comparaison CO .....	48

## 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 NATIONAL

### 2.1. BUT

Le but est de faire circuler des bouteilles aveugles dans les niveaux 3 pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage. De cette façon, on pourra s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

Des mélanges gazeux de NO/NO<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 campagnes ont été réalisées cette année :

- Avec les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIR LR, AIRLOR, ARPAM, ATMO PICARDIE et ESPOL de mars à juin 2004,
- Avec les réseaux de mesure ORA, AAPS, ATMO AUVERGNE, ATMOSF'AIR Bourgogne, COPARLY et AIR COM de juin à septembre 2004.

#### Remarque :

Pour 2004, le LNE proposait de commencer à faire circuler un générateur d'ozone réglé sur une consigne unique dans des réseaux de mesure. Cette étude sera menée dans le cadre du programme 2005 (sous réserve de l'obtention de la tranche 2) compte-tenu du fait que le générateur d'ozone portable n'était pas disponible.

### 2.2. MODE OPERATOIRE

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

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

## 2.3. RESULTATS DE LA PREMIERE CAMPAGNE

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

#### 2.3.1.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
620052	AIRFOBEP	14/04/04	123,5	118,0	17/06/04	120,3	1,9
		14/04/04	118,5	119,0			
620048	AIR LR	07/04/04	121,0	121,5	18/05/04	115,3	1,9
		08/04/04	119,5	122,0			
637290	AIRLOR	09/04/04	98,0	99,5	29/04/04	101,0	1,8
		08/04/04	103,0	100,0			
637298	ARPAM	05/04/04	89,0 (± 7,9)	92,0 (± 8,2)	13/05/04	95,0	1,8
		13/04/04	94,0 (± 8,3)	91,5 (± 8,1)			
637265	ATMO PICARDIE	07/04/04	102,5	99,0	30/04/04	101,7	1,8
		07/04/04	105,0	102,0			
637270	ESPOL	20/04/04	102,0	91,5	18/06/04	99,7	1,8
		06/04/04	100,5	92,0			

*Tableau 1* : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004

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

#### 2.3.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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



### 2.3.1.3. Conclusion

Les résultats ont également été traités sans prendre en compte les résultats des réseaux de mesure Air LR et ESPOL après réglage de l'analyseur.

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 2 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 7 % à + 5 %	- 7 % à + 5 %
Après réglage	- 9 % à + 6 %	- 4 % à + 1 %

Tableau 2 : 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 mars à juin 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats des réseaux de mesure Air LR et ESPOL après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 7 et + 5 % avant réglage et entre - 4 % à + 1 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux de mesure Air LR et ESPOL après réglage de l'analyseur élargit 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 :

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

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

Or, les niveaux 3 (hormis le réseau de mesure ARPAM) ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en SO<sub>2</sub>.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE (hormis pour le réseau de mesure ARPAM) en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> des étalons de transfert 2 vers 3 à 100 nmol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3 nmol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> 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 nmol/mol à 100 nmol/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 nmol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 4 nmol/mol à 100 nmol/mol soit 4 % sur les concentrations en SO<sub>2</sub> fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3 (hormis pour le réseau de mesure ARPAM).

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 1,9 nmol/mol.

Dans ces conditions (sauf pour le réseau de mesure ARPAM qui nous a transmis ses incertitudes de mesure), les résultats montrent :

➤ Qu'avant réglage, les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIR LR, AIRLOR, ARPAM (pour l'une des 2 stations testées), ATMO PICARDIE et ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

➤ Qu'après réglage, les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIRLOR, ARPAM et ATMO PICARDIE et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

Par contre, les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure AIR LR et ESPOL et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

Concernant le réseau de mesure ESPOL, les écarts constatés peuvent s'expliquer par un dysfonctionnement de l'étalon de transfert 2 vers 3, en l'occurrence d'une valise VE3M.

La maintenance préventive sur la valise VE3M à savoir le remplacement des pompes de balayage et du tube à perméation a été réalisée le 11/02/04.

Après cette maintenance, des écarts ont été ensuite constatés lors des raccordements des analyseurs du réseau de mesure ESPOL le 05/05/04, ce qui a entraîné un renvoi de la valise VE3M au Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA pour qu'il procède à un nouvel étalonnage. Or, lors des essais réalisés par le Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA le 09/06/04, il s'est avéré que la valise VE3M était trop instable pour être étalonnée.

De nouvelles investigations ont montré que la pompe de balayage remplacée le 11/02/04 était défectueuse.

Par conséquent, comme la concentration générée par la valise VE3M a augmenté de 9% entre les deux raccordements ce qui correspond à la période durant laquelle ont été réalisés les essais d'intercomparaison, cela explique les écarts constatés après réglage des analyseurs.

En effet, les coefficients de réglage des analyseurs ont été diminués d'environ 9% ce qui a donc provoqué une sous-estimation de la concentration de la bouteille d'intercomparaison d'environ 9 %.

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

### 2.3.2.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Nom	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
580905	AIRFOBEP	14/04/04	187,0/187,0	184,5/185,5	28/04/04	185,6/185,6	1,9/2,2
		14/04/04	170,5/172,0	186,5/186,5			
554190	AIR LR	07/04/04	188,0/188,5	185,0/185,5	23/04/04	182,2/183,9	2,1/2,1
		08/04/04	191,5/194,5	186,5/187,0			
10830	AIRLOR	09/04/04	189,5/188,5	190,5/189,0	19/04/04	189,2/189,2	1,9/2,0
		08/04/04	196,5/194,0	190,5/188,0			
597758	ARPAM	05/04/04	201,0 (± 20,7) / 199,0 (± 20,9)	191,0 (± 19,7) / 191,0 (± 20,1)	22/04/04	202,0/202,0	2,3/2,3
		13/04/04	206,5 (± 21,3) / 203,5 (± 21,4)	196,0 (± 20,2) / 196,0 (± 20,6)			
554166	ATMO PICARDIE	07/04/04	195,0/196,0	197,5/197,5	21/04/04	196,8/196,8	2,1/2,2
		07/04/04	190,0/188,5	198,5/198,0			
554377	ESPOL	20/04/04	196,5/196,5	194,5/194,5	04/05/04	196,3/196,6	2,0/2,2
		06/04/04	195,5/195,5	195,0/195,0			

**Tableau 3 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004

(\*) 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>.

### 2.3.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

### 2.3.2.3. Conclusion

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

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

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 4 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 %	- 8 % à + 6 %	- 4 % à + 6 %	- 5 % à + 6 %
Après réglage	- 6 % à + 3 %	- 6 % à + 2 %	- 6 % à + 3 %	- 6 % à + 2 %

**Tableau 4 :** 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 mars à juin 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure AIRFOBEP avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre - 5 et + 6 % avant réglage et entre - 6 et + 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte du résultat du réseau de mesure AIRFOBEP avant réglage de l'analyseur élargit globalement de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage pour NO et pour NO<sub>x</sub>.

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

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

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

Or, les niveaux 3 (hormis le réseau de mesure ARPAM) ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub>.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE (hormis dans le cas du réseau de mesure ARPAM qui nous a fourni ses incertitudes de mesure) en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO<sub>x</sub> des étalons de transfert 2 vers 3 à 200 nmol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3 nmol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO<sub>x</sub> 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 nmol/mol à 200 nmol/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 nmol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 5 nmol/mol à 200 nmol/mol soit 2,5 % sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3 (hormis pour le réseau de mesure ARPAM).

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2,2 nmol/mol.

Dans ces conditions (sauf pour le réseau de mesure ARPAM qui nous a transmis ses incertitudes de mesure), les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux de mesure ARPAM et ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.  
Par contre, pour les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIRLOR, ATMO PICARDIE et AIR LR, certains résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIRLOR, ATMO PICARDIE, AIR LR, ARPAM et ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

### 2.3.3. Comparaison CO

#### 2.3.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 5 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
614950	AIRFOBEP	14/04/04	9,30	9,55	14/05/04	9,283	0,068
614928	AIR LR	07/04/04	9,27	9,37	13/05/04	9,297	0,068
		08/04/04	9,42	9,39			
614938	AIRLOR	09/04/04	9,30	9,35	11/05/04	9,287	0,068
		08/04/04	9,40	9,25			
614932	ATMO PICARDIE	07/04/04	8,75	9,20	12/05/04	9,283	0,068
614957	ESPOL	13/04/04	8,95	9,05	17/05/04	9,290	0,068
		06/04/04	10,10	9,10			

**Tableau 5 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juin 2004

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

**Note :** Le réseau de mesure ARPAM n'a pas pu participer à l'intercomparaison CO, car leur analyseur de CO était en panne.

#### 2.3.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

#### 2.3.3.3. Conclusion

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

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

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 6 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 6 % à + 9 %	- 6 % à + 2 %
Après réglage	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 3 %

*Tableau 6 :* Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juin 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième valeur du réseau de mesure ESPOL avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 6 et + 2 % avant réglage et entre - 3 % à + 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ESPOL avant réglage de l'analyseur élargit de 7 % 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 :

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en CO.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2 vers 3 à 9  $\mu\text{mol/mol}$  a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 0,2  $\mu\text{mol/mol}$ . L'incertitude élargie sur les concentrations en CO 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 0,2  $\mu\text{mol/mol}$  à 9  $\mu\text{mol/mol}$ .

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 0,2  $\mu\text{mol/mol}$ , ce qui conduit à une incertitude élargie de 0,4  $\mu\text{mol/mol}$  à 9  $\mu\text{mol/mol}$  soit 4,5 % sur les concentrations en CO fournies par les niveaux 3.

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

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 9 µmol/mol est de 0,4 µmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIR LR et AIRLOR et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.  
Par contre, avant réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ATMO PICARDIE et ESPOL (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.  
Concernant le réseau de mesure ESPOL, les écarts constatés peuvent s'expliquer par un dysfonctionnement de l'analyseur qui était « dérégulé ».
- Qu'après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIR LR, AIRLOR, ATMO PICARDIE et ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

## 2.4. RESULTATS DE LA DEUXIEME CAMPAGNE

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

#### 2.4.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 7 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
620052	ORA	29/07/04	136,0	134,5	08/09/04	122,4	1,4
		29/07/04	130,5	134,0			
637290	ATMO AUVERGNE	07/04	103,5	103,0	04/08/04	101,4	1,4
		07/04	108,5	103,0			
637298	ATMOSF'AIR BOURGOGNE	08/07/04	94,0	100,5	05/08/04	94,4	1,4
		08/07/04	109,5	109,4			
		07/07/04	105,0	97,0			
		09/07/04	97,5	90,0			
		13/07/04	84,5	89,0			
637265	COPARLY	20/07/04	96,0	106,0	09/08/04	102,6	1,5
		21/07/04	100,5	108,5			
637270	AIR COM	06/07/04	104,0	106,5	10/08/04	101,3	1,4
		13/07/04	106,0	107,0			
620048	AAPS	07/07/04	119,0	119,0	11/08/04	117,5	1,9
		15/07/04	119,0	119,5			
		16/07/04	114,0	120,0			

**Tableau 7 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004

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



### 2.4.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

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

### 2.4.1.3. Conclusion

Les résultats ont également été traités sans prendre en compte les résultats du réseau de mesure ORA et la deuxième valeur du réseau de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE avant et après réglage de l'analyseur.

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 8 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 11 % à + 16 %	- 11 % à + 12 %
Après réglage	- 6 % à + 16 %	- 6 % à + 7 %

**Tableau 8 :** 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 juin à septembre 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau de mesure ORA et la deuxième valeur du réseau de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE avant et après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 11 et + 12 % avant réglage et entre - 6 % et + 7 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux de mesure ORA et ATMOSF'AIR BOURGOGNE élargit :

- de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage,
- de 9 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en SO<sub>2</sub>.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> des étalons de transfert 2 vers 3 à 100 nmol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3 nmol/mol. L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> 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 nmol/mol à 100 nmol/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 nmol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 4 nmol/mol à 100 nmol/mol soit 4 % sur les concentrations en SO<sub>2</sub> fournies par les niveaux 3.

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

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 1,9 nmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Qu'avant et après réglage, les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure AAPS et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- Qu'avant et après réglage, au moins une des concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les autres réseaux de mesure (AIR COM, ORA, COPARLY, ATMO AUVERGNE et ATMOSF'AIR BOURGOGNE) est significativement différente de celle déterminée par le LNE.

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

### 2.4.2.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 9 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Nom	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
580905	ORA	29/07/04	181,0	192,5	07/09/04	184,6/184,8	1,9/2,0
		29/07/04	191,0	196,0			
10830	ATMO AUVERGNE	07/04	196,5/196,5	189,5/190,0	10/08/04	187,6/187,8	2,0/2,0
		07/04	192,5/192,5	191,0/191,5			
597758	ATMOSF'AIR BOURGOGNE	08/07/04	159,5/176,0	200,0/201,0	11/08/04	201,3/201,7	2,2/2,2
		08/07/04	192,8/197,7	200,7/203,0			
		07/07/04	196,5/209,5	203,0/203,0			
		09/07/04	162,5/162,5	204,5/203,0			
554166	COPARLY	20/07/04	183,5/178,0	196,0/195,0	12/08/04	196,5/196,5	1,9/2,1
		20/07/04	193,5/193,5	193,0/193,5			
554377	AIR COM	06/07/04	197,5/198,5	195,5/196,0	16/08/04	196,6/196,6	1,8/2,2
		13/07/04	176,0/184,5	196,0/195,0			
554190	AAPS	07/07/04	179,5/180,0	180,0/179,5	08/08/04	177,6/180,0	1,8/2,8
		08/07/04	183,5/184,0	180,5/181,5			
		08/07/04	183,5/183,5	181,0/181,5			

**Tableau 9 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004

(\*) 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>.

### 2.4.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 4.5.

### 2.4.2.3. Conclusion

Les résultats ont également été traités sans prendre en compte les mesures déterminées par le réseau de mesure ORA après réglage de l'analyseur.

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 d'une mesure	
	NO	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>x</sub>
Avant réglage	- 21 % à + 5 %	- 22 % à + 6 %	- 21 % à + 5 %	- 22 % à + 6 %
Après réglage	- 2 % à + 7 %	- 2 % à + 2 %	- 2 % à + 2 %	- 2 % à + 2 %

*Tableau 10 :* 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 juin à septembre 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les mesures déterminées par le réseau de mesure ORA après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre – 22 et + 6 % avant réglage et entre – 2 et + 2 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3 pour NO et pour NO<sub>x</sub> : ceci met en évidence une forte dérive de la réponse des analyseurs de NO/NO<sub>x</sub> au cours du temps.

La prise en compte des résultats du réseau de mesure ORA après réglage de l'analyseur élargit globalement de 5 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage de l'analyseur pour NO et pour NO<sub>x</sub>.

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub>.

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<sub>x</sub> des étalons de transfert 2 vers 3 à 200 nmol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3 nmol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO<sub>x</sub> 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 nmol/mol à 200 nmol/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 nmol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 5 nmol/mol à 200 nmol/mol soit 2,5 % sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2,2 nmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées globalement par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE, ATMOSF'AIR BOURGOGNE, COPARLY, AIR COM, AAPS et ORA et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
- Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE, ATMOSF'AIR BOURGOGNE, COPARLY, AIR COM et AAPS et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes ; seules les mesures du réseau ORA sont significativement différentes de celles du LNE.

Ces résultats mettent en évidence une forte dérive de la réponse des analyseurs de NO/NO<sub>x</sub> au cours du temps, lors de cette intercomparaison.

### 2.4.3. Comparaison CO

#### 2.4.3.1. Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
614950	ORA	29/07/04	8,90	9,10	07/09/04	9,333	0,083
		29/07/04	9,30	9,50			
614938	ATMO AUVERGNE	07/04	9,50	9,45	05/08/04	9,350	0,069
		07/04	9,80	10,0			
614965	ATMOSF'AIR BOURGOGNE	08/07/04	9,30	9,20	09/08/04	9,340	0,076
		08/07/04	9,20	9,20			
		07/07/04	9,30	9,25			
		09/07/04	9,85	9,20			
614932	COPARLY	20/07/04	9,20	9,40	10/08/04	9,317	0,067
		20/07/04	8,90	9,40			
614957	AIR COM	19/07/04	9,65	9,65	16/08/04	9,303	0,068
		19/07/04	9,20	9,50			

**Tableau 11 :** Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de juin à septembre 2004

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

**Note :** Le réseau de mesure AAPS n'a pas pu participer à l'intercomparaison CO, car leurs analyseurs de CO n'étaient pas en service à cette période.

#### 2.4.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 4.6.

#### 2.4.3.3. Conclusion

Les résultats ont également été traités sans prendre en compte la deuxième valeur du réseau de mesure ATMO AUVERGNE après réglage de l'analyseur.

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 12 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 5 % à + 6 %	- 5 % à + 6 %
Après réglage	- 3 % à + 7 %	- 3 % à + 4 %

Tableau 12 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de juin à septembre 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième valeur du réseau de mesure ATMO AUVERGNE après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 5 et + 6 % avant réglage et entre - 3 % et + 4 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ATMO AUVERGNE après réglage de l'analyseur élargit de 3 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en CO.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2 vers 3 à 9  $\mu\text{mol/mol}$  a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 0,2  $\mu\text{mol/mol}$ . L'incertitude élargie sur les concentrations en CO 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 0,2  $\mu\text{mol/mol}$  à 9  $\mu\text{mol/mol}$ .

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 0,2  $\mu\text{mol/mol}$ , ce qui conduit à une incertitude élargie de 0,4  $\mu\text{mol/mol}$  à 9  $\mu\text{mol/mol}$  soit 4,5 % sur les concentrations en CO fournies par les niveaux 3.

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

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 9 µmol/mol est de 0,4 µmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les concentrations en CO déterminées par le réseau de mesure AIR COM et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.  
Par contre, avant réglage, une des concentrations en CO déterminées par les autres réseaux de mesure (ORA, COPARLY, ATMO AUVERGNE et ATMOSF'AIR BOURGOGNE) est significativement différente de celle déterminée par le LNE.
- Qu'après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ORA, COPARLY, AIR COM, ATMO AUVERGNE (pour seulement l'une des 2 mesures) et ATMOSF'AIR BOURGOGNE et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

### **3. AU NIVEAU INTERNATIONAL**

#### **3.1. 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](http://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.

#### **3.2. COMPARAISONS ORGANISEES EN 2004**

La participation à ces intercomparaisons est financée par le Bureau National de Métrologie (BNM).



Toutefois, à titre indicatif, la liste des comparaisons auxquelles a participé le LNE en 2004 est donnée ci-après :

- Participation à la comparaison internationale sur l'ozone (0-500 nmol/mol) organisée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) (les essais ont consisté à faire étalonner un générateur d'ozone 49CPS d'une part par le LNE et d'autre part par le BIPM : les essais ont été réalisés en février 2004),
- Participation à la comparaison internationale portant sur le polluant SO<sub>2</sub> (280 nmol/mol) organisée par le National Physical Laboratory (NPL) (les essais ont consisté à faire étalonner un mélange gazeux de SO<sub>2</sub> du commerce d'une part par le LNE et d'autre part par le NPL : les essais ont été réalisés en juin 2004),
- Participation à la comparaison internationale portant sur le polluant NO (730 nmol/mol) organisée par le NPL (les essais ont consisté à faire étalonner un mélange gazeux de NO du commerce d'une part par le LNE et d'autre part par le NPL : les essais ont été réalisés en juin 2004).

Les résultats n'ont pas encore été communiqués au LNE : ils devraient être diffusés au début de l'année 2005.

#### **4. ANNEXES**

#### 4.1. ANNEXE 1 : PREMIERE CAMPAGNE / COMPARAISON SO<sub>2</sub>

##### 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 :

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

##### 4.1.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

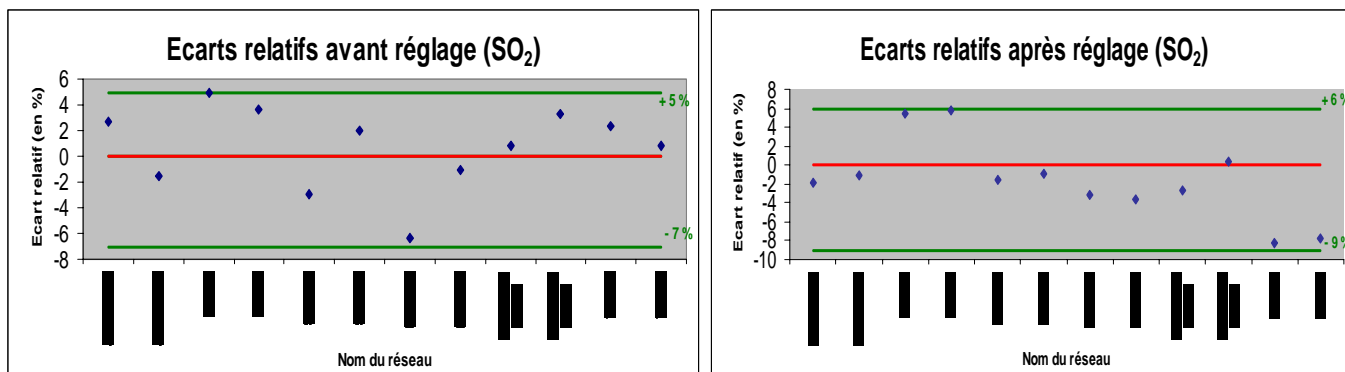
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Concentration LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
AIRFOBEP	120,3	123,5	118,0	2,7	-1,9
		118,5	119,0	-1,5	-1,1
AIR LR	115,3	121,0	121,5	4,9	5,4
		119,5	122,0	3,6	5,8
AIRLOR	101,0	98,0	99,5	-3,0	-1,5
		103,0	100,0	2,0	-1,0
ARPAM	95,0	89,0	92,0	-6,3	-3,2
		94,0	91,5	-1,1	-3,7
ATMO PICARDIE	101,7	102,5	99,0	0,8	-2,7
		105,0	102,0	3,2	0,3
ESPOL	99,7	102,0	91,5	2,3	-8,2
		100,5	92,0	0,8	-7,7

*Tableau 13 :* Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004

(\*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

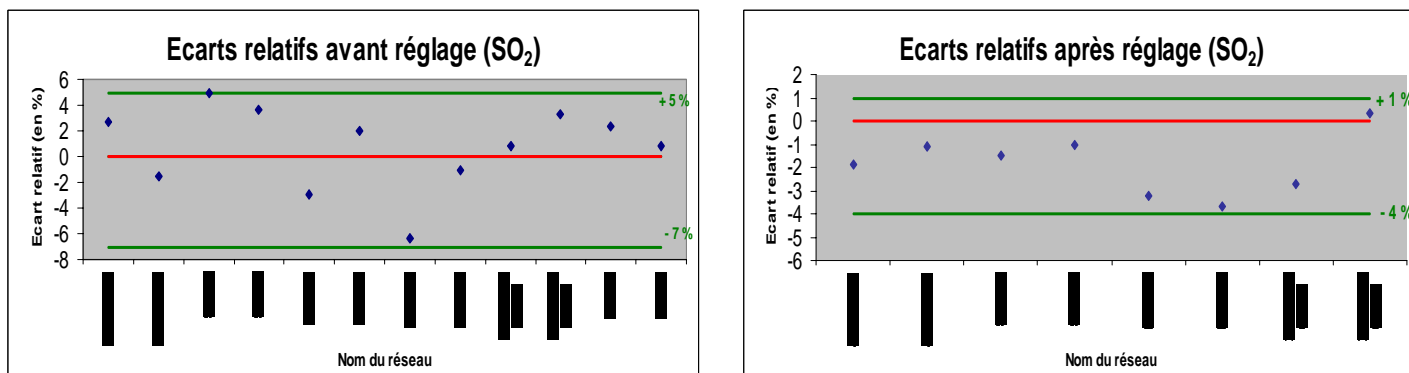


Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004

On observe des écarts relatifs plus élevés pour les réseaux de mesure Air LR et ESPOL après réglage de l'analyseur. 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 des réseaux de mesure Air LR et ESPOL après réglage de l'analyseur

Les résultats sans tenir compte de ceux des réseaux de mesure Air LR et ESPOL après réglage de l'analyseur sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 3 et 4 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004, sans tenir compte des résultats des réseaux de mesure Air LR et ESPOL après réglage de l'analyseur

#### 4.1.1.3. Conclusion

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
Avant réglage	- 7 % à + 5 %	- 7 % à + 5 %
Après réglage	- 9 % à + 6 %	- 4 % à + 1 %

Tableau 14 : 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 mars à juin 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats des réseaux de mesure Air LR et ESPOL après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 7 et + 5 % avant réglage et entre - 4 % et + 1 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux de mesure Air LR et ESPOL après réglage de l'analyseur élargit de 10 % 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 :

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

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 :

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

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.

Or, les niveaux 3 (hormis le réseau de mesure ARPAM) ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en SO<sub>2</sub>.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE (hormis pour le réseau de mesure ARPAM) en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> des étalons de transfert 2 vers 3 à 100 nmol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3 nmol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> 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 nmol/mol à 100 nmol/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 nmol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 4 nmol/mol à 100 nmol/mol soit 4 % sur les concentrations en SO<sub>2</sub> fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3 (hormis pour le réseau de mesure ARPAM).

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 1,9 nmol/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 ?
AIRFOBEP	1,45	Oui
	0,81	Oui
AIR LR	2,57	<b>Non</b>
	1,90	Oui
AIRLOR	1,35	Oui
	0,90	Oui
ARPAM	1,48	Oui
	0,23	Oui
ATMO PICARDIE	0,36	Oui
	1,49	Oui
ESPOL	1,04	Oui
	0,36	Oui

Tableau 15 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004, 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 ?
AIRFOBEP	1,04	Oui
	0,59	Oui
AIR LR	2,80	<b>Non</b>
	3,03	<b>Non</b>
AIRLOR	0,68	Oui
	0,45	Oui
ARPAM	0,71	Oui
	0,84	Oui
ATMO PICARDIE	1,22	Oui
	0,14	Oui
ESPOL	3,70	<b>Non</b>
	3,48	<b>Non</b>

*Tableau 16 :* Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004, après réglage

#### 4.1.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> donnée par les niveaux 3 est de 4 nmol/mol (sauf pour le réseau de mesure ARPAM), 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 SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIR LR, AIRLOR, ARPAM (pour l'une des 2 stations testées), ATMO PICARDIE et ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- Qu'après réglage, les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIRLOR, ARPAM et ATMO PICARDIE et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

Par contre, les concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les réseaux de mesure AIR LR et ESPOL et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

Concernant le réseau de mesure ESPOL, les écarts constatés peuvent s'expliquer par un dysfonctionnement de l'étalon de transfert 2 vers 3, en l'occurrence d'une valise VE3M.

La maintenance préventive sur la valise VE3M à savoir le remplacement des pompes de balayage et du tube à perméation a été réalisée le 11/02/04.

Après cette maintenance, des écarts ont été ensuite constatés lors des raccordements des analyseurs du réseau de mesure ESPOL le 05/05/04, ce qui a entraîné un renvoi de la valise VE3M au Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA pour qu'il procède à un nouvel étalonnage. Or, lors des essais réalisés par le Laboratoire d'étalonnage de l'ASPA le 09/06/04, il s'est avéré que la valise VE3M était trop instable pour être étalonnée.

De nouvelles investigations ont montré que la pompe de balayage remplacée le 11/02/04 était défectueuse.

Par conséquent, comme la concentration générée par la valise VE3M a augmenté de 9% entre les deux raccordements ce qui correspond à la période durant laquelle ont été réalisés les essais d'intercomparaison, cela explique les écarts constatés après réglage des analyseurs.

En effet, les coefficients de réglage des analyseurs ont été diminué d'environ 9% ce qui a donc provoqué une sous-estimation de la concentration de la bouteille d'intercomparaison d'environ 9 %.

## 4.2. ANNEXE 2 : PREMIERE CAMPAGNE / COMPARAISON NO/NO<sub>x</sub>

### 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 LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
AIRFOBEP	185,6	187,0	184,5	0,8	-0,6
		170,5	186,5	-8,1	0,5
AIR LR	182,2	188,0	185,0	3,2	1,5
		191,5	186,5	5,1	2,4
AIRLOR	189,2	189,5	190,5	0,2	0,7
		196,5	190,5	3,9	0,7
ARPAM	202,0	201,0	191,0	-0,5	-5,4
		206,5	196,0	2,2	-3,0
ATMO PICARDIE	196,8	195,0	197,5	-0,9	0,4
		190,0	198,5	-3,5	0,9
ESPOL	196,3	196,5	194,5	0,1	-0,9
		195,5	195,0	-0,4	-0,7

*Tableau 17:* Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004

(\*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

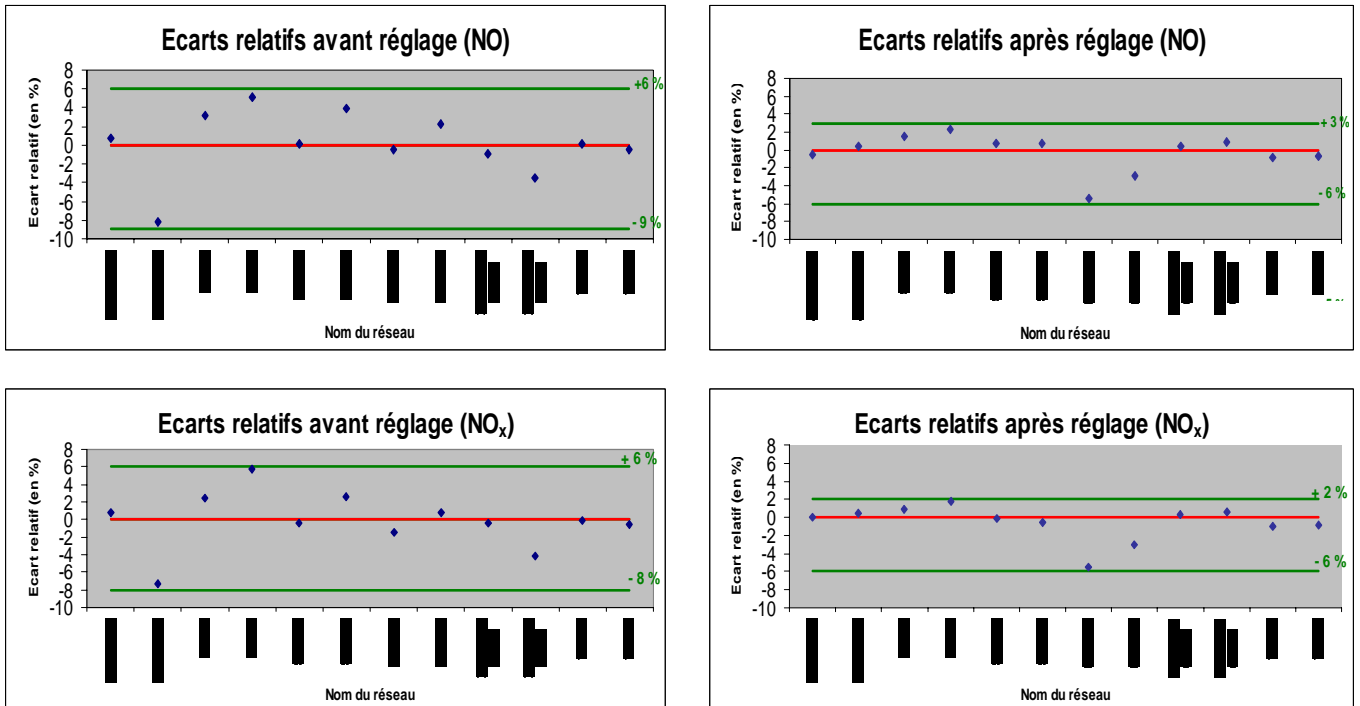
Nom du niveau 3	Concentration LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
AIRFOBEP	185,6	187,0	185,5	0,8	-0,1
		172,0	186,5	-7,3	0,5
AIR LR	183,9	188,5	185,5	2,5	0,9
		194,5	187,0	5,8	1,7
AIRLOR	189,2	188,5	189,0	-0,4	-0,1
		194,0	188,0	2,5	-0,6
ARPAM	202,0	199,0	191,0	-1,5	-5,4
		203,5	196,0	0,7	-3,0
ATMO PICARDIE	196,8	196,0	197,5	-0,4	0,4
		188,5	198,0	-4,2	0,6
ESPOL	196,6	196,5	194,5	-0,1	-1,1
		195,5	195,0	-0,6	-0,8

*Tableau 18:* Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004

(\*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol



Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 5, 6, 7 et 8 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004

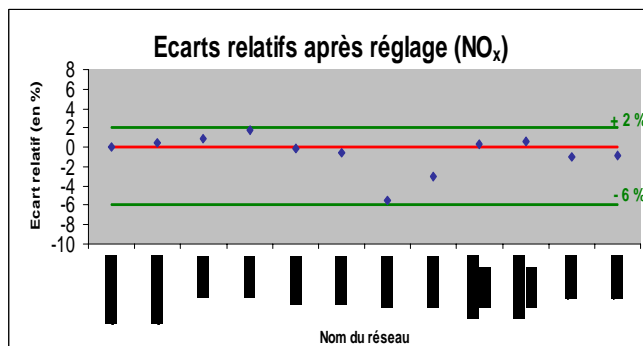
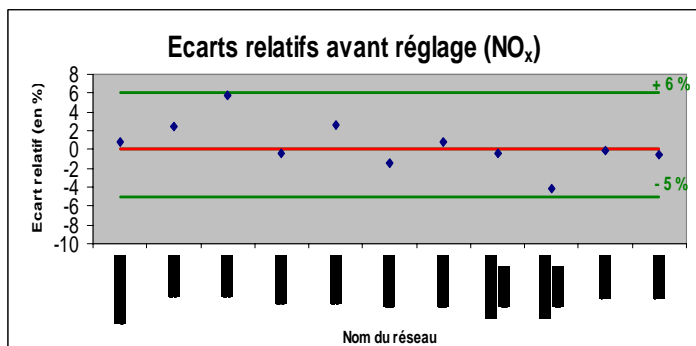
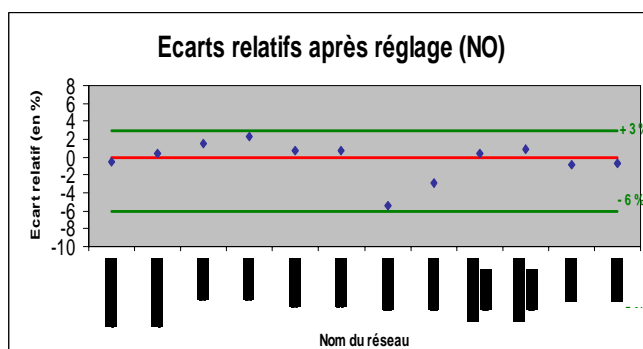
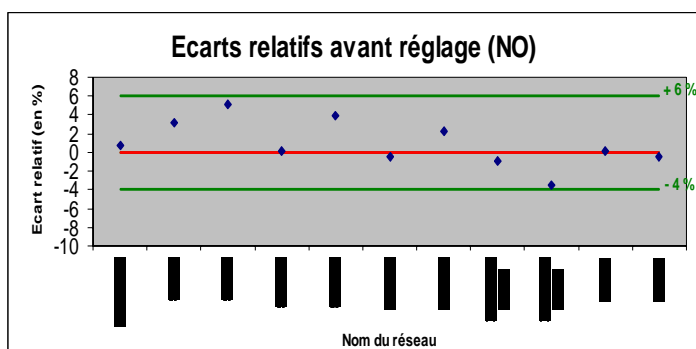
### Commentaires :

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

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

#### 4.2.1.2. Traitement des résultats en éliminant une mesure

Les résultats sans tenir compte de la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure AIRFOBEP avant réglage de l'analyseur 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 6 niveaux 3 de mars à juin 2004, sans tenir compte d'une mesure

#### 4.2.1.3. Conclusion

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 d'une mesure	
	NO	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>x</sub>
Avant réglage	- 9 % à + 6 %	- 8 % à + 6 %	- 4 % à + 6 %	- 5 % à + 6 %
Après réglage	- 6 % à + 3 %	- 6 % à + 2 %	- 6 % à + 3 %	- 6 % à + 2 %

Tableau 19 : 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 mars à juin 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure AIRFOBEP avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre - 5 et + 6 % avant réglage et entre - 6 et + 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte du résultat du réseau de mesure AIRFOBEP avant réglage de l'analyseur élargit globalement de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage pour NO et pour NO<sub>x</sub>.

#### 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

##### 4.2.2.1. Résultats

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

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

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

Or, les niveaux 3 (hormis le réseau de mesure ARPAM) ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub>.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE (hormis dans le cas du réseau de mesure ARPAM qui nous a fourni ses incertitudes de mesure) en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO<sub>x</sub> des étalons de transfert 2 vers 3 à 200 nmol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3 nmol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO<sub>x</sub> 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 nmol/mol à 200 nmol/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 nmol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 5 nmol/mol à 200 nmol/mol soit 2,5 % sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> fournies par les niveaux 3.

Cette hypothèse a été appliquée à l'ensemble des niveaux 3 (hormis pour le réseau de mesures ARPAM).

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2,2 nmol/mol.

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

**Avant réglage :**

Nom du niveau 3	NO		NO <sub>x</sub>	
	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
AIRFOBEP	0,51	Oui	0,51	Oui
	5,53	Non	4,98	Non
AIR LR	2,12	Non	1,68	Oui
	3,40	Non	3,88	Non
AIRLOR	0,11	Oui	0,26	Oui
	2,67	Non	1,76	Oui
ARPAM	0,10	Oui	0,29	Oui
	0,42	Oui	0,14	Oui
ATMO PICARDIE	0,66	Oui	0,29	Oui
	2,49	Non	3,04	Non
ESPOL	0,07	Oui	0,04	Oui
	0,29	Oui	0,40	Non

**Tableau 20 :** Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004, avant réglage

**Après réglage :**

Nom du niveau 3	NO		NO <sub>x</sub>	
	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
AIRFOBEP	0,40	Oui	0,04	Oui
	0,33	Oui	0,33	Oui
AIR LR	1,03	Oui	0,59	Oui
	1,57	Oui	1,13	Oui
AIRLOR	0,48	Oui	0,07	Oui
	0,48	Oui	0,44	Oui
ARPAM	1,11	Oui	1,11	Oui
	0,59	Oui	0,58	Oui
ATMO PICARDIE	0,26	Oui	0,26	Oui
	0,62	Oui	0,44	Oui
ESPOL	0,66	Oui	0,77	Oui
	0,48	Oui	0,59	Oui

**Tableau 21 :** Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à juin 2004, après réglage

#### 4.2.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> donnée par les niveaux 3 est de 5 nmol/mol (sauf pour le réseau de mesure ARPAM), 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 (sauf pour le réseau de mesure ARPAM qui nous a transmis ses incertitudes de mesure), les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux de mesure ARPAM et ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.  
Par contre, pour les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIRLOR, ATMO PICARDIE et AIR LR, certains résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIRLOR, ATMO PICARDIE, AIR LR, ARPAM et ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

### 4.3. ANNEXE 3 : PREMIERE CAMPAGNE / COMPARAISON CO

#### 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 comme indiqué dans le paragraphe 4.1.1.

##### 4.3.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

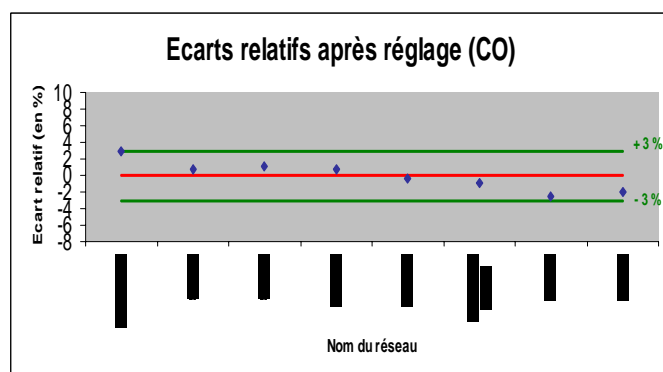
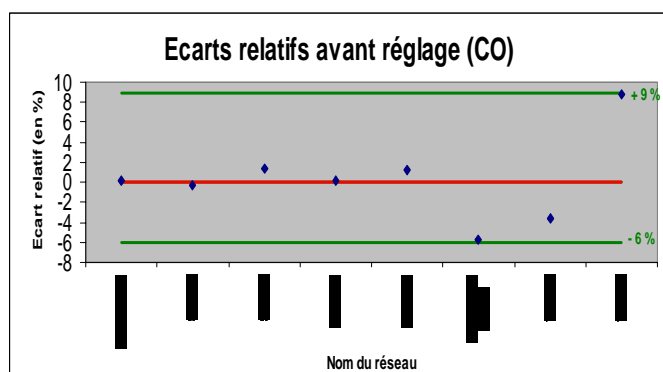
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Concentration LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
AIRFOBEP	9,283	9,30	9,55	0,2	2,9
AIR LR	9,297	9,27	9,37	-0,3	0,8
		9,42	9,39	1,3	1,0
AIRLOR	9,287	9,30	9,35	0,1	0,7
		9,40	9,25	1,2	-0,4
ATMO PICARDIE	9,283	8,75	9,20	-5,7	-0,9
ESPOL	9,290	8,95	9,05	-3,7	-2,6
		10,10	9,10	8,7	-2,0

*Tableau 22 :* Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juin 2004

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

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



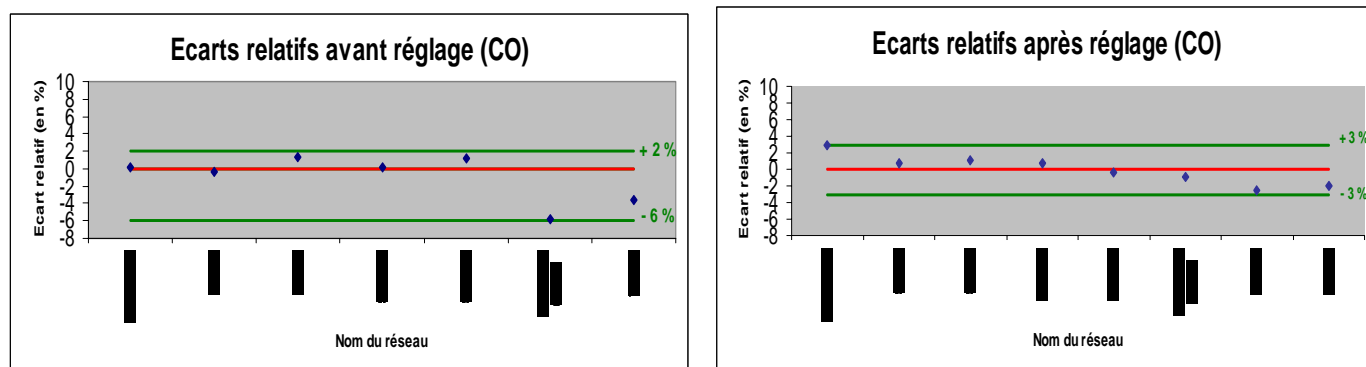
*Figures 13 et 14 :* Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juin 2004

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

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

#### 4.3.1.2. Traitement des résultats sans tenir compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ESPOL avant réglage de l'analyseur

Les résultats sans tenir compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ESPOL avant réglage de l'analyseur sont représentés sur les figures ci-après.



*Figures 15 et 16 :* Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juin 2004, sans tenir compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ESPOL avant réglage de l'analyseur

#### 4.3.1.3. Conclusion

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
Avant réglage	- 6 % à + 9 %	- 6 % à + 2 %
Après réglage	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 3 %

*Tableau 23 :* Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juin 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième valeur du réseau de mesure ESPOL avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 6 et + 2 % avant réglage et entre - 3 % et + 3 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ESPOL avant réglage de l'analyseur élargit de 7 % 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

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en CO.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2 vers 3 à 9  $\mu\text{mol/mol}$  a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 0,2  $\mu\text{mol/mol}$ . L'incertitude élargie sur les concentrations en CO 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 0,2  $\mu\text{mol/mol}$  à 9  $\mu\text{mol/mol}$ .

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 0,2  $\mu\text{mol/mol}$ , ce qui conduit à une incertitude élargie de 0,4  $\mu\text{mol/mol}$  à 9  $\mu\text{mol/mol}$  soit 4,5 % sur les concentrations en CO fournies par les niveaux 3.

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

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 9  $\mu\text{mol/mol}$  est de 0,4  $\mu\text{mol/mol}$ .

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 ?
AIRFOBEP	0,08	Oui
AIR LR	0,13	Oui
	0,61	Oui
AIRLOR	0,06	Oui
	0,56	Oui
ATMO PICARDIE	2,63	<b>Non</b>
ESPOL	1,68	Oui
	3,99	<b>Non</b>

*Tableau 24 :* Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juin 2004, 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 ?
AIRFOBEP	1,32	Oui
AIR LR	0,36	Oui
	0,46	Oui
AIRLOR	0,31	Oui
	0,18	Oui
ATMO PICARDIE	0,41	Oui
ESPOL	1,18	Oui
	0,94	Oui

*Tableau 25 :* Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à juin 2004, après réglage

**4.3.2.2. Conclusion**

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en CO donnée par les niveaux 3 est de 0,4 µmol/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 CO déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIR LR et AIRLOR et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.  
Par contre, avant réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ATMO PICARDIE et ESPOL (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.  
Concernant le réseau de mesure ESPOL, les écarts constatés peuvent s'expliquer par un dysfonctionnement de l'analyseur qui était « dérégulé ».
- Qu'après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIR LR, AIRLOR, ATMO PICARDIE et ESPOL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

#### 4.4. ANNEXE 4 : DEUXIEME CAMPAGNE / COMPARAISON SO<sub>2</sub>

##### 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

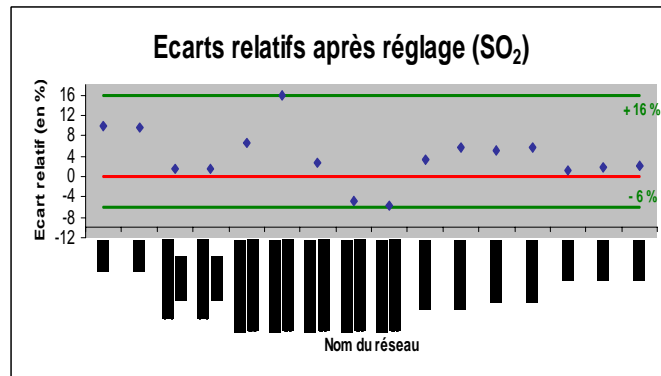
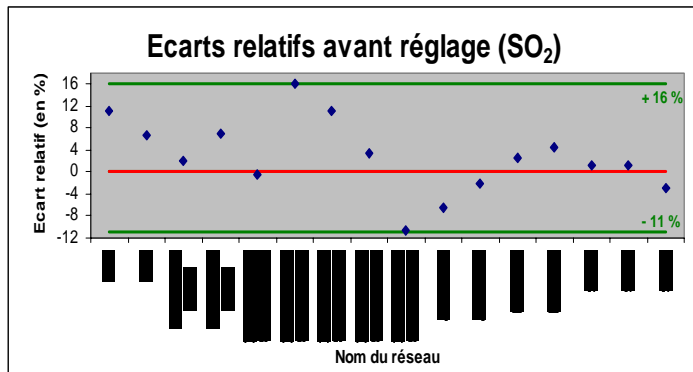
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Concentration LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ORA	122,4	136,0	134,5	11,1	9,9
		130,5	134,0	6,6	9,5
ATMO AUVERGNE	101,4	103,5	103,0	2,1	1,6
		108,5	103,0	7,0	1,6
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	94,4	94,0	100,5	-0,4	6,5
		109,5	109,4	16,0	15,9
		105,0	97,0	11,2	2,8
		97,5	90,0	3,3	-4,7
		84,5	89,0	-10,5	-5,7
COPARLY	102,6	96,0	106,0	-6,4	3,3
		100,5	108,5	-2,0	5,8
AIR COM	101,3	104,0	106,5	2,7	5,1
		106,0	107,0	4,6	5,6
AAPS	117,5	119,0	119,0	1,3	1,3
		119,0	119,5	1,3	1,7
		114,0	120,0	-3,0	2,1

**Tableau 26 :** Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004

(\*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

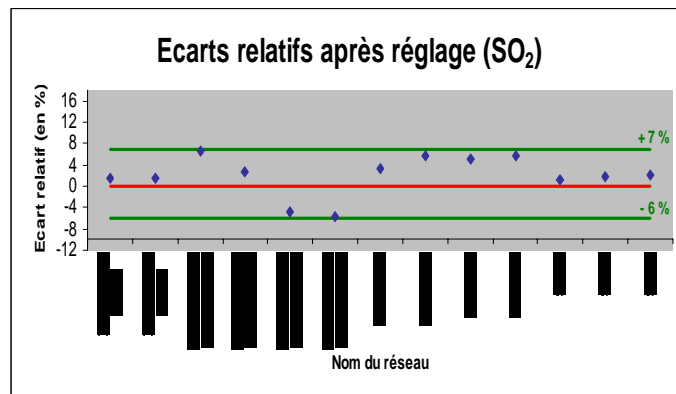
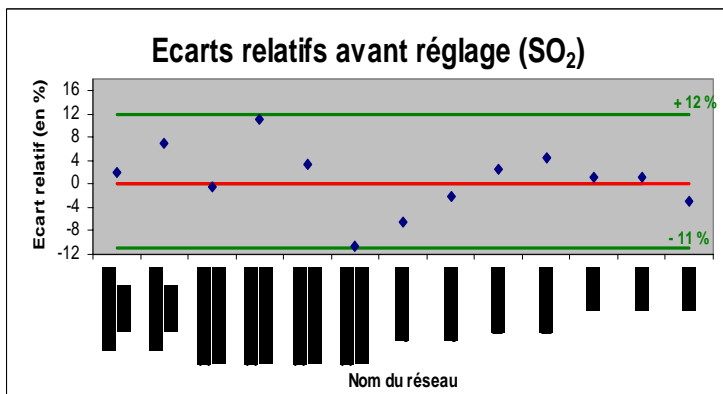


Figures 17 et 18 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison  $\text{SO}_2$  effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004

On observe des écarts relatifs plus élevés pour le réseau de mesure ORA et pour la deuxième valeur du réseau de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE. 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 de mesure ORA et du deuxième résultat du réseau de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE avant et après réglage de l'analyseur

Les résultats sans tenir compte de ceux du réseau de mesure ORA et de la deuxième valeur du réseau de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE avant et après réglage de l'analyseur sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 19 et 20 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison  $\text{SO}_2$  effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 juin à septembre 2004, sans tenir compte des résultats du réseau de mesure ORA et de la deuxième valeur du réseau de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE avant et après réglage de l'analyseur

#### 4.4.1.3. Conclusion

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
Avant réglage	- 11 % à + 16 %	- 11 % à + 12 %
Après réglage	- 6 % à + 16 %	- 6 % à + 7 %

Tableau 27 : 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 juin à septembre 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau de mesure ORA et la deuxième valeur du réseau de mesure ATMOSF'AIR BOURGOGNE avant et après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 11 et + 12 % avant réglage et entre - 6 % et + 7 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte des autres résultats des réseaux de mesure ORA et ATMOSF'AIR BOURGOGNE élargit :

- de 4 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage,
- de 9 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

#### 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

##### 4.4.2.1. Résultats

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en SO<sub>2</sub>.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> des étalons de transfert 2 vers 3 à 100 nmol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3 nmol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> 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 nmol/mol à 100 nmol/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 nmol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 4 nmol/mol à 100 nmol/mol soit 4 % sur les concentrations en SO<sub>2</sub> fournies par les niveaux 3.

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

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 1,9 nmol/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 ?
ORA	6,1	Non
	3,7	Non
ATMO AUVERGNE	0,9	Oui
	3,2	Non
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	0,2	Oui
	6,8	Non
	2,6	Non
	0,7	Oui
	4,5	Non
COPARLY	3,0	Non
	0,9	Oui
AIR COM	1,2	Oui
	2,1	Non
AAPS	0,7	Oui
	0,7	Oui
	1,6	Oui

Tableau 28 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004, 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 ?
ORA	5,5	<b>Non</b>
	5,2	<b>Non</b>
ATMO AUVERGNE	0,7	Oui
	0,7	Oui
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	2,8	<b>Non</b>
	6,8	<b>Non</b>
	0,6	Oui
	1,1	Oui
	2,4	<b>Non</b>
COPARLY	1,5	Oui
	2,7	<b>Non</b>
AIR COM	2,3	<b>Non</b>
	2,6	<b>Non</b>
AAPS	0,7	Oui
	0,9	Oui
	1,1	Oui

**Tableau 29 :** Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO<sub>2</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004, après réglage

#### 4.4.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en SO<sub>2</sub> donnée par les niveaux 3 est de 4 nmol/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 SO<sub>2</sub> déterminées par le réseau de mesure AAPS et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- Qu'avant et après réglage, au moins une des concentrations en SO<sub>2</sub> déterminées par les autres réseaux de mesure (AIR COM, ORA, COPARLY, ATMO AUVERGNE et ATMOSF'AIR BOURGOGNE) est significativement différente de celle déterminée par le LNE.

#### 4.5. ANNEXE 5 : DEUXIEME CAMPAGNE / COMPARAISON NO/NO<sub>x</sub>

##### 4.5.1. 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.

##### 4.5.1.1. 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
ORA	184,6	181,0	192,5	-2,0	4,3
		191,0	196,0	3,5	6,2
ATMO AUVERGNE	187,6	196,5	189,5	4,7	1,0
		192,5	191,0	2,6	1,8
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	201,3	159,5	200,0	-20,8	-0,6
		192,8	200,7	-4,2	-0,3
		196,5	203,0	-2,4	0,8
		162,5	204,5	-19,3	1,6
COPARLY	196,5	183,5	196,0	-6,6	-0,3
		193,5	193,0	-1,5	-1,8
AIR COM	196,6	197,5	195,5	0,5	-0,6
		176,0	196,0	-10,5	-0,3
AAPS	177,6	179,5	180,0	1,1	1,4
		183,5	180,5	3,3	1,6
		183,5	181,0	3,3	1,9

Tableau 30 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004

(\*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

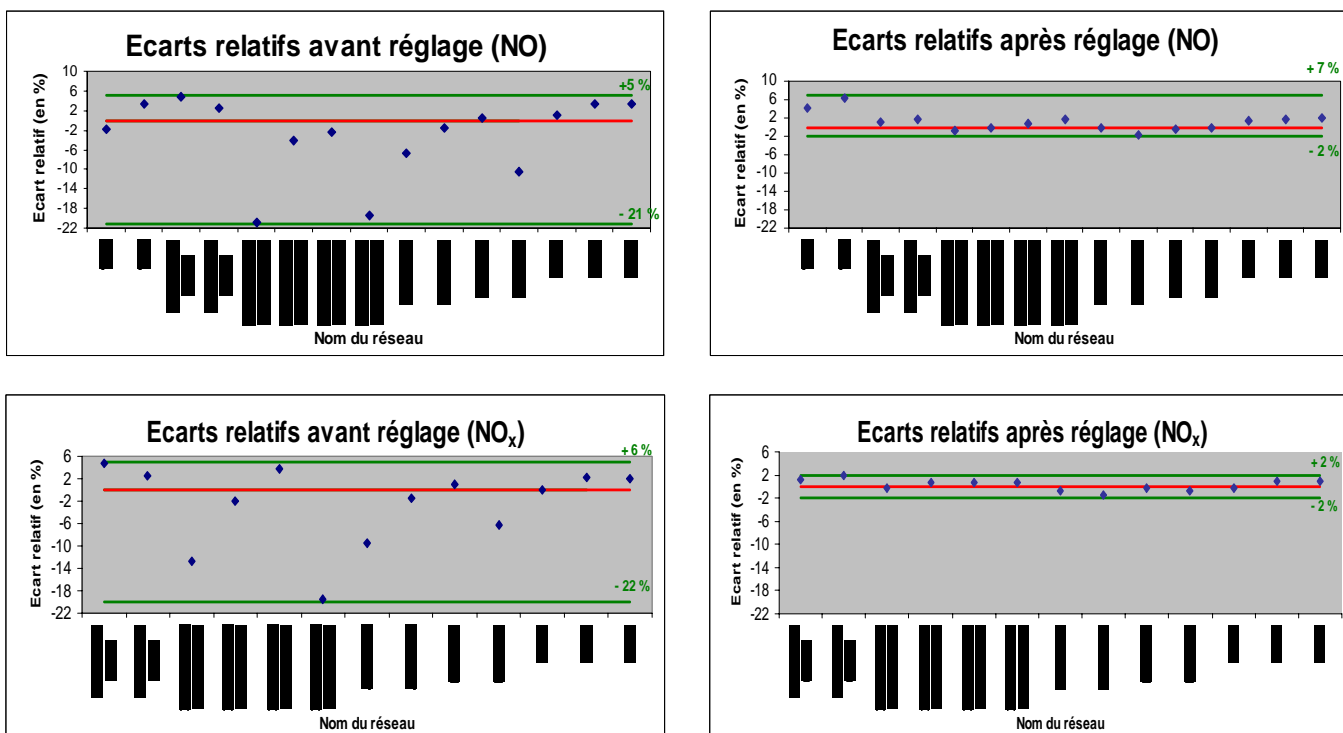
Nom du niveau 3	Concentration moyenne (LNE) (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ATMO AUVERGNE	187,8	196,5	190,0	4,6	1,2
		192,5	191,5	2,5	2,0
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	201,7	176,0	201,0	-12,7	-0,3
		197,7	203,0	-2,0	0,6
		209,5	203,0	3,9	0,6
		162,5	203,0	-19,4	0,6
COPARLY	196,5	178,0	195,0	-9,4	-0,8
		193,5	193,5	-1,5	-1,5
AIR COM	196,6	198,5	196,0	1,0	-0,3
		184,5	195,0	-6,2	-0,8
AAPS	180,0	180,0	179,5	0,0	-0,3
		184,0	181,5	2,2	0,8
		183,5	181,5	1,9	0,8

Tableau 31 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004

(\*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol



Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 21, 22, 23 et 24 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004

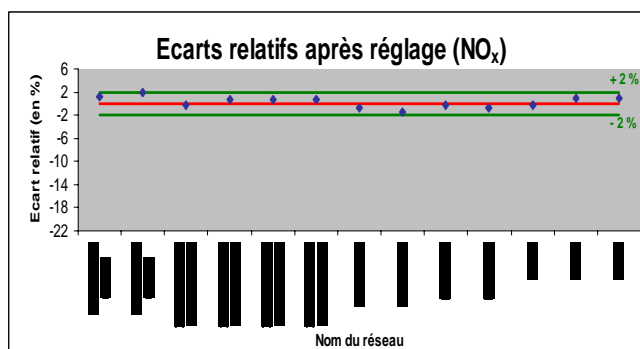
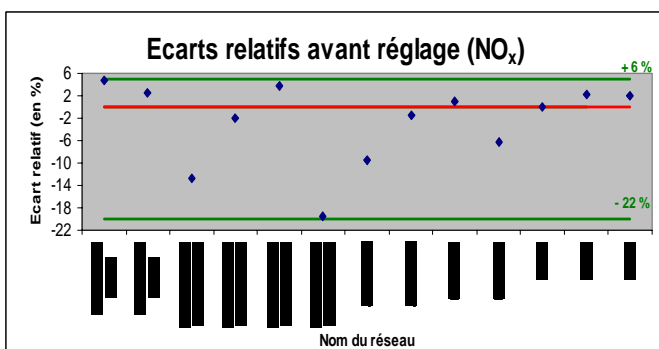
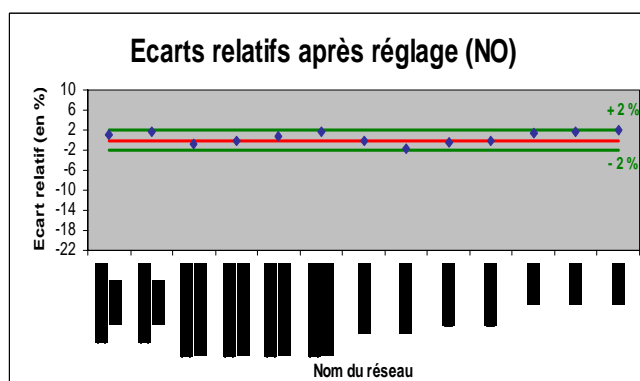
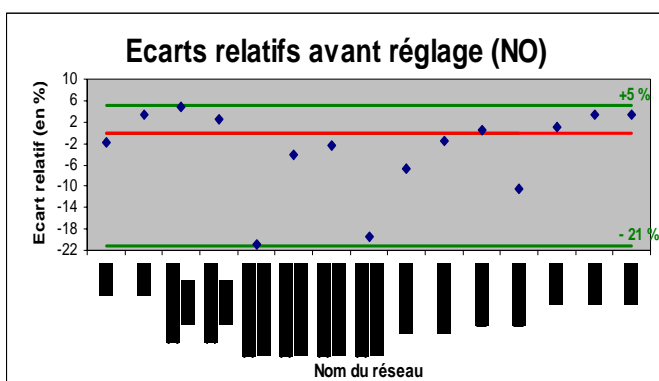
### Commentaires :

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour le réseau de mesure ORA après réglage de l'analyseur soit relativement élevé.

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

#### 4.5.1.2. Traitement des résultats en éliminant deux mesures

Les résultats sans tenir compte des mesures déterminées par le réseau de mesure ORA après réglage de l'analyseur sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 25, 26, 27 et 28 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004, sans tenir compte des mesures déterminées par le réseau de mesure ORA après réglage de l'analyseur

#### 4.5.1.3. Conclusion

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 d'une mesure	
	NO	NO <sub>x</sub>	NO	NO <sub>x</sub>
Avant réglage	- 21 % à + 5 %	- 22 % à + 6 %	- 21 % à + 5 %	- 22 % à + 6 %
Après réglage	- 2 % à + 7 %	- 2 % à + 2 %	- 2 % à + 2 %	- 2 % à + 2 %

Tableau 32 : 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 juin à septembre 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les mesures déterminées par le réseau de mesure ORA après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre - 22 et + 6 % avant réglage et entre - 2 et + 2 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3 pour NO et pour NO<sub>x</sub> : ceci met en évidence une forte dérive de la réponse des analyseurs de NO/NO<sub>x</sub> au cours du temps.

La prise en compte des résultats du réseau de mesure ORA après réglage de l'analyseur élargit globalement de 5 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage de l'analyseur pour NO et pour NO<sub>x</sub>.

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

##### 4.5.2.1. Résultats

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub>.

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<sub>x</sub> des étalons de transfert 2 vers 3 à 200 nmol/mol a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 3 nmol/mol.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO<sub>x</sub> 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 nmol/mol à 200 nmol/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 nmol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 5 nmol/mol à 200 nmol/mol soit 2,5 % sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2,2 nmol/mol.

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

**Avant réglage :**

Nom du niveau 3	NO		NO <sub>x</sub>	
	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ORA	1,3	Oui	-	-
	2,3	Non	-	-
ATMO AUVERGNE	3,3	Non	3,2	Non
	1,8	Oui	1,7	Oui
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	15,3	Non	9,4	Non
	3,1	Non	1,5	Oui
	0,5	Oui	2,9	Non
	3,6	Non	14,4	Non
COPARLY	4,8	Non	6,8	Non
	1,1	Oui	1,1	Oui
AIR COM	0,3	Oui	0,7	Oui
	7,5	Non	4,4	Non
AAPS	0,7	Oui	0,0	Oui
	2,2	Non	1,5	Oui
	2,2	Non	1,3	Oui

*Tableau 33 :* Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004, avant réglage

**Après réglage :**

Nom du niveau 3	NO		NO <sub>x</sub>	
	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ORA	2,9	Non	-	-
	4,2	Non	-	-
ATMO AUVERGNE	0,7	Oui	0,8	Oui
	1,2	Oui	1,4	Oui
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	0,5	Oui	0,3	Oui
	0,2	Oui	0,5	Oui
	0,2	Oui	0,5	Oui
	0,3	Oui	0,5	Oui
COPARLY	0,2	Oui	0,5	Oui
	1,3	Oui	1,1	Oui
AIR COM	0,4	Oui	0,2	Oui
	0,2	Oui	0,6	Oui
AAPS	0,9	Oui	0,2	Oui
	1,1	Oui	0,5	Oui
	1,2	Oui	0,5	Non

*Tableau 34 :* Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO<sub>x</sub> effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de juin à septembre 2004, après réglage

#### 4.5.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> donnée par les niveaux 3 est de 5 nmol/mol, on peut déterminer si les concentrations mesurées par le LNE et celles mesurées par les réseaux 3 sont ou ne sont pas significativement différentes.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées globalement par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE, ATMOSF'AIR BOURGOGNE, COPARLY, AIR COM, AAPS et ORA et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
- Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO<sub>x</sub> déterminées par les réseaux de mesure ATMO AUVERGNE, ATMOSF'AIR BOURGOGNE, COPARLY, AIR COM et AAPS et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes ; seules les mesures du réseau ORA sont significativement différentes de celles du LNE.

Ces résultats mettent en évidence une forte dérive de la réponse des analyseurs de NO/NO<sub>x</sub> au cours du temps, lors de cette intercomparaison.

#### 4.6. ANNEXE 6 : DEUXIEME CAMPAGNE / COMPARAISON CO

##### 4.6.1. 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.

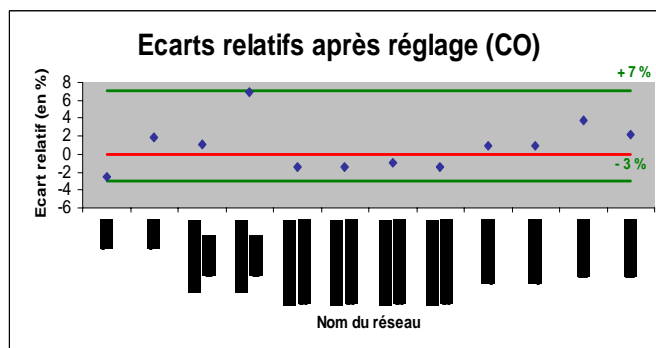
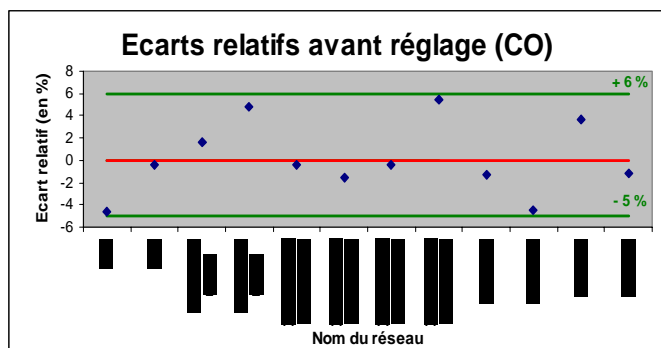
##### 4.6.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

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
ORA	9,333	8,90	9,10	-4,6	-2,5
		9,30	9,50	-0,4	1,8
ATMO AUVERGNE	9,350	9,50	9,45	1,6	1,1
		9,80	10,00	4,8	7,0
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	9,340	9,30	9,20	-0,4	-1,5
		9,20	9,20	-1,5	-1,5
		9,30	9,25	-0,4	-1,0
		9,85	9,20	5,5	-1,5
COPARLY	9,317	9,20	9,40	-1,3	0,9
		8,90	9,40	-4,5	0,9
AIR COM	9,303	9,65	9,65	3,7	3,7
		9,20	9,50	-1,1	2,1

*Tableau 35 :* Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de juin à septembre 2004  
(\*) Les concentrations sont exprimées en  $\mu\text{mol/mol}$

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

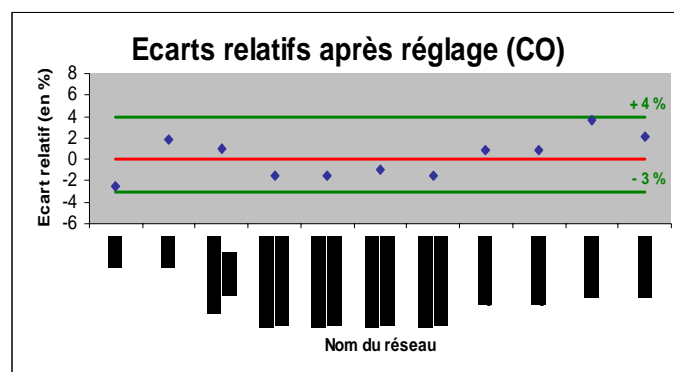
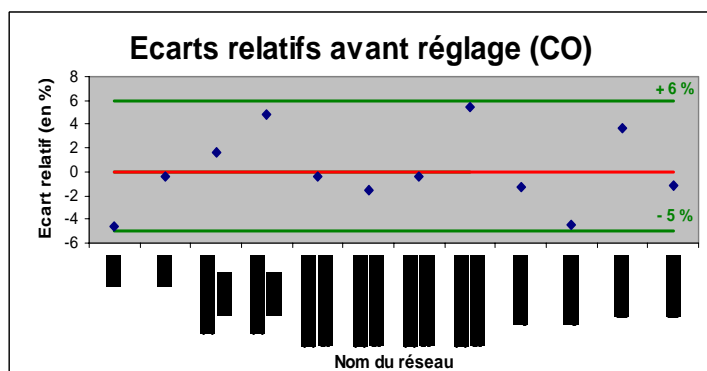


*Figures 29 et 30 :* Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de juin à septembre 2004

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

#### 4.6.1.2. Traitement des résultats sans tenir compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ATMO AUVERGNE après réglage de l'analyseur

Les résultats sans tenir compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ATMO AUVERGNE après réglage de l'analyseur sont représentés sur les figures ci-après.



*Figures 31 et 32 :* Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de juin à septembre 2004, sans tenir compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ATMO AUVERGNE après réglage de l'analyseur

#### 4.6.1.3. Conclusion

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
Avant réglage	- 5 % à + 6 %	- 5 % à + 6 %
Après réglage	- 3 % à + 7 %	- 3 % à + 4 %

*Tableau 36 :* Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de juin à septembre 2004

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la deuxième valeur du réseau de mesure ATMO AUVERGNE après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre - 5 et + 6 % avant réglage et entre - 3 % et + 4 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2 vers 3.

La prise en compte de la deuxième valeur du réseau de mesure ATMO AUVERGNE après réglage de l'analyseur élargit de 3 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs après réglage.

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

##### 4.6.2.1. Résultats

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en CO.

Cette incertitude a donc été estimée au LNE en se basant sur l'hypothèse suivante. L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2 vers 3 à 9  $\mu\text{mol/mol}$  a été estimée par les niveaux 2 et est égale en moyenne à 0,2  $\mu\text{mol/mol}$ . L'incertitude élargie sur les concentrations en CO 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 0,2  $\mu\text{mol/mol}$  à 9  $\mu\text{mol/mol}$ .

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 0,2  $\mu\text{mol/mol}$ , ce qui conduit à une incertitude élargie de 0,4  $\mu\text{mol/mol}$  à 9  $\mu\text{mol/mol}$  soit 4,5 % sur les concentrations en CO fournies par les niveaux 3.

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

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 9  $\mu\text{mol/mol}$  est de 0,4  $\mu\text{mol/mol}$ .

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 ?
ORA	2,1	<b>Non</b>
	0,2	Oui
ATMO AUVERGNE	0,7	Oui
	2,2	<b>Non</b>
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	0,2	Oui
	0,7	Oui
	0,2	Oui
	2,5	<b>Non</b>
COPARLY	0,6	Oui
	2,1	<b>Non</b>
AIR COM	1,7	Oui
	0,5	Oui

*Tableau 37 :* Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de juin à septembre 2004, 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 ?
ORA	1,1	Oui
	0,8	Oui
ATMO AUVERGNE	0,5	Oui
	<b>3,2</b>	<b>Non</b>
ATMOSF'AIR BOURGOGNE	0,7	Oui
	0,7	Oui
	0,4	Oui
	0,7	Oui
COPARLY	0,4	Oui
	0,4	Oui
AIR COM	1,7	Oui
	1,0	Oui

*Tableau 38 :* Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de juin à septembre 2004, après réglage

#### 4.6.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en CO donnée par les niveaux 3 est de 0,4  $\mu\text{mol/mol}$ , 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 CO déterminées par le réseau de mesure AIR COM et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.  
Par contre, avant réglage, une des concentrations en CO déterminées par les autres réseaux de mesure (ORA, COPARLY, ATMO AUVERGNE et ATMOSF'AIR BOURGOGNE) est significativement différente de celle déterminée par le LNE.
- Qu'après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ORA, COPARLY, AIR COM, ATMO AUVERGNE (pour seulement l'une des 2 mesures) et ATMOSF'AIR BOURGOGNE et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.