

PREAMBULE

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

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

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

RESUME

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

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

Comparaisons internationales :

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 dans le cadre de la métrologie française : par conséquent, les résultats des comparaisons ne sont rapportés ici qu'à titre d'information.

A titre indicatif, en 2004, le LNE a participé à plusieurs comparaisons internationales dont les résultats n'ont été connus qu'en 2005 :

- Ø Une comparaison internationale sur l'ozone (0-500 nmol/mol) organisée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).
Les résultats montrent que les concentrations mesurées avec le photomètre de référence du LNE (SRP24) et celles mesurées avec le photomètre de référence du BIPM (SRP27) ne sont pas significativement différentes.
- Ø Une comparaison internationale portant sur le polluant NO (710-730 nmol/mol) organisée par le National Physical Laboratory (NPL).
Les résultats montrent que les concentrations obtenues par le LNE et par le NPL ne sont pas significativement différentes et que l'incertitude élargie du LNE est comparable à celles du NIST (USA) et du NMI (Hollande).
- Ø Une comparaison internationale portant sur le polluant SO₂ (260-290 nmol/mol) organisée par le National Physical Laboratory (NPL).
Les résultats montrent une dispersion assez importante des écarts entre le NPL et les participants et une bonne homogénéité des incertitudes élargies calculées par les différents participants. Concernant les résultats du LNE, un écart significatif d'environ 6 nmol/mol entre la concentration obtenue par le LNE et celle obtenue par le NPL a été obtenu.
Une coupure de courant s'étant produite en février 2005, les tubes à perméation classiques ne pouvaient plus être utilisés.
Cependant, disposant d'un mélange gazeux de référence gravimétrique (de l'ordre de 10 µmol/mol) validé avec la méthode classique de perméation, il a été décidé de réaliser une dilution dynamique de ce mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE pour déterminer la concentration du mélange gazeux de cette comparaison internationale. Mais, par la suite, il s'est avéré que la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique n'était pas stable dans le temps, ce qui pouvait expliquer l'écart significatif entre la concentration obtenue par le LNE et celle obtenue par le NPL.

Par contre, en 2005, aucune comparaison internationale n'a été organisée en « Métrologie des gaz » dans le domaine de la qualité de l'air.

Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en NO/NO_x, en CO et en SO₂ :

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

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

Des mélanges gazeux de NO/NO_x de l'ordre de 200 nmol/mol, de CO de l'ordre de 9 µmol/mol et de SO₂ de l'ordre de 100 nmol/mol ont donc été titrés par le LNE puis envoyés à des niveaux 3.

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

Huit campagnes ont été réalisées à ce jour **avec 30 réseaux de mesure entre juin 2002 et janvier 2006** :

- Ø 1^{ère} campagne avec les réseaux de mesure APL, AIR LR, ARPAM, AIR BREIZH, AMPASEL, AIR-APS, AIRLOR, ATMO PC, AIRFOBEP et AIR NORMAND de juin à août 2002,
- Ø 2^{ème} campagne avec les réseaux de mesure ASCOPARG, ASQUADRA, AIR-APS, ESPOL, ATMO CA et AIR COM de février à juin 2003,
- Ø 3^{ème} campagne avec les réseaux de mesure ASQAB, QUALITAIR 06, ATMO AUVERGNE et AREMASSE de mai à août 2003,
- Ø 4^{ème} campagne avec les réseaux de mesure AIRFOBEP, AIR LR, AIRLOR, ARPAM, ATMO PICARDIE et ESPOL de mars à juin 2004,
- Ø 5^{ème} campagne avec les réseaux de mesure ORA, AIR-APS, ATMO AUVERGNE, ATMOSF'AIR Bourgogne, COPARLY et AIR COM de juin à septembre 2004,
- Ø 6^{ème} campagne avec les réseaux de mesure LIMAIR, AERFOM, AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS et ATMOSF'AIR Dijon de mars à avril 2005,
- Ø 7^{ème} campagne avec les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, ORA, AIRAQ et ASQUADRA de mai à août 2005,
- Ø 8^{ème} campagne avec les réseaux de mesure ASQAB, AIRLOR, ATMO Nord Pas de Calais, AMPASEL, MADININAIR et APL de septembre 2005 à janvier 2006.

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.

La 5^{ème} campagne de mesure qui a conduit à des résultats très dispersés par rapport à ceux obtenus lors des autres campagnes (Problèmes liés très certainement à l'épisode de sécheresse de l'été 2004) n'a pas été prise en compte pour les composés SO₂ et NO/NO_x.

Pour SO₂

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
		Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	1 ^{ère} campagne	- 4 à + 7 %	- 3 à + 2 %
	2 ^{ème} campagne	- 7 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	3 ^{ème} campagne	- 5 à + 11 %	- 4 à + 3 %
	4 ^{ème} campagne	- 7 à + 5 %	- 7 à + 5 %
	5 ^{ème} campagne	- 11 à + 16 %	- 11 à + 12 %
	6 ^{ème} campagne	- 15 à + 3 %	- 6 à + 3 %
	7 ^{ème} campagne	- 2 à + 16 %	- 2 à + 6 %
	8 ^{ème} campagne	- 8 à + 20 %	- 8 à + 6 %
Après réglage	1 ^{ère} campagne	- 4 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	2 ^{ème} campagne	- 8 à + 4 %	- 4 à + 4 %
	3 ^{ème} campagne	- 8 à + 10 %	- 5 à + 3 %
	4 ^{ème} campagne	- 9 à + 6 %	- 4 à + 1 %
	5 ^{ème} campagne	- 6 à + 16 %	- 6 à + 7 %
	6 ^{ème} campagne	- 11 à + 3 %	- 7 à + 3 %
	7 ^{ème} campagne	- 3 à + 11 %	- 3 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 5 à + 12 %	- 5 à + 6 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 30 niveaux 3 entre juin 2002 et janvier 2006 pour SO₂

Les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 sont globalement de ± 20 % avant réglage et de ± 12 % après réglage pour SO₂.

On remarque que globalement le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore 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 ± 7 % avant et après réglage pour une concentration en SO₂ voisine de 100 nmol/mol.

Pour NO/NO_x

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
		Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
		NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	1 ^{ère} campagne	- 7 à + 3 %	- 5 à + 4 %	-	-
	2 ^{ème} campagne	- 5 à + 1 %	- 4 à + 2 %	- 3 à + 1 %	- 3 à + 2 %
	3 ^{ème} campagne	- 6 à + 2 %	- 6 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 3 à + 2 %
	4 ^{ème} campagne	- 9 à + 6 %	- 8 à + 6 %	- 4 à + 6 %	- 5 à + 6 %
	5 ^{ème} campagne	- 21 à + 5 %	- 22 à + 6 %	- 21 à + 5 %	- 22 à + 6 %
	6 ^{ème} campagne	- 4 % à + 20 %	- 6 % à + 19 %	- 4 % à + 6 %	- 6 % à + 5 %
	7 ^{ème} campagne	- 6 % à + 20 %	- 7 % à + 20 %	- 3 % à + 3 %	- 7 % à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 6 % à + 5 %	- 9 % à + 5 %	- 6 % à + 5 %	- 6 % à + 5 %
Après réglage	1 ^{ère} campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 3 %	-	-
	2 ^{ème} campagne	- 5 à + 2 %	- 3 à + 2 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %
	3 ^{ème} campagne	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %	- 3 à 0 %
	4 ^{ème} campagne	- 6 à + 3 %	- 6 à + 2 %	- 6 à + 3 %	- 6 à + 2 %
	5 ^{ème} campagne	- 2 à + 7 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %	- 2 à + 2 %
	6 ^{ème} campagne	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 2 %	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 2 %
	7 ^{ème} campagne	- 3 % à + 20 %	- 3 % à + 21 %	- 3 % à + 6 %	- 3 % à + 6 %
	8 ^{ème} campagne	- 4 % à + 3 %	- 4 % à + 7 %	- 4 % à + 3 %	- 4 % à + 4 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 30 niveaux 3 entre juin 2002 et janvier 2006 pour NO/NO_x

Les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 sont globalement compris entre – 9 et + 20 % avant réglage et entre – 6 et + 21 % après réglage pour NO/NO_x.

On remarque que le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs de NO/NO_x 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 ± 6 % avant et après réglage pour des concentrations en NO/NO_x voisines de 200 nmol/mol.

Pour CO₂

		Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
		Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	1 ^{ère} campagne	-	-
	2 ^{ème} campagne	-	-
	3 ^{ème} campagne	-	-
	4 ^{ème} campagne	- 6 à + 9 %	- 6 à + 2 %
	5 ^{ème} campagne	- 5 à + 6 %	- 5 à + 6 %
	6 ^{ème} campagne	- 3 % à + 1 %	- 3 % à + 1 %
	7 ^{ème} campagne	- 7 % à + 18 %	- 3 % à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 12 % à + 4 %	- 1 % à + 4 %
Après réglage	1 ^{ère} campagne	-	-
	2 ^{ème} campagne	-	-
	3 ^{ème} campagne	-	-
	4 ^{ème} campagne	- 3 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	5 ^{ème} campagne	- 3 à + 7 %	- 3 à + 4 %
	6 ^{ème} campagne	- 4 % à + 1 %	- 4 % à + 1 %
	7 ^{ème} campagne	- 3 à + 3 %	- 3 à + 3 %
	8 ^{ème} campagne	- 4 % à + 4 %	- 4 % à + 4 %

Synthèse des écarts relatifs obtenus entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par 30 niveaux 3 entre juin 2002 et janvier 2006 pour CO

Les écarts relatifs entre les concentrations déterminées par le LNE et celles déterminées par les niveaux 3 sont globalement compris entre – 12 et + 18 % avant réglage et entre – 4 et + 7 % après réglage.

On remarque que le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore de façon significative les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs 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 ± 6 % avant réglage et dans un intervalle de ± 4 % après réglage pour des concentrations en CO voisines de 9 $\mu\text{mol/mol}$.

Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne d'étalonnage en O₃ :

L'objectif final est de faire circuler un générateur d'ozone portable dans les niveaux 3 pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale d'étalonnage et détecter d'éventuelles anomalies.

Dans cette première phase, le but était de déterminer les performances métrologiques du générateur d'ozone portable modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO qui circulera ensuite dans les niveaux 2 (phase pilote).

Les premiers résultats montrent que le générateur SYCOS KT O3M semble linéaire et reproductible dans le temps pour des concentrations supérieures à 50 nmol/mol. Toutefois, des essais supplémentaires seront de nouveau réalisés pour confirmer ces premiers résultats, avant de le faire circuler dans les niveaux 2 en 2006.

SOMMAIRE

1. OBJECTIF GENERAL.....	1
2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE NO/NO_x, SO₂ ET CO	1
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
2.4. Résultats de la troisième campagne	18
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE D'ETALONNAGE O₃.....	26
3.1. But	26
3.2. Matériel utilisé	26
3.3. Mode opératoire	27
3.4. Résultats obtenus	27
3.5. Conclusion	30
4. COMPARAISONS INTERNATIONALES.....	30
4.1. But	30
4.2. Résultats des comparaisons internationales organisées en 2004	31
4.3. Participation à des comparaisons internationales en 2005	35
5. ANNEXES.....	35
5.1. Annexe 1 : Programme de travail 2005	36
5.2. Annexe 2 : Première campagne / Comparaison SO ₂	38
5.3. Annexe 3 : Première campagne / Comparaison NO/NO _x	43
5.4. Annexe 4 : Première campagne / Comparaison CO	49
5.5. Annexe 5 : Deuxième campagne / Comparaison SO ₂	53
5.6. Annexe 6 : Deuxième campagne / Comparaison NO/NO _x	58
5.7. Annexe 7 : Deuxième campagne / Comparaison CO	64
5.8. Annexe 8 : Troisième campagne / Comparaison SO ₂	69
5.9. Annexe 9 : Troisième campagne / Comparaison NO/NO _x	75
5.10. Annexe 10 : Troisième campagne / Comparaison CO	81

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.

NOTE 1 : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2005 est fourni en annexe 1.

NOTE 2 : Pour plus de lisibilité, le titre initial « Circulation de mélanges gazeux de concentration inconnue dans les réseaux de mesure » a été remplacé par « Contrôle Qualité de la chaîne nationale d'étalonnage ».

2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAÎNE D'ETALONNAGE NO/NO_x, SO₂ ET CO

2.1. BUT

Le but est de faire circuler des bouteilles de concentration inconnue 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_x de l'ordre de 200 nmol/mol, de SO₂ 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.

3 campagnes ont été réalisées cette année :

- Ø Avec les réseaux de mesure LIMAIR, AERFOM, AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS et ATMOSFAIR DIJON de mars à avril 2005,
- Ø Avec les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, ORA, AIRAQ et ASQUADRA de mai à août 2005,
- Ø Avec les réseaux de mesure ASQAB, AIRLOR, ATMO Nord Pas de Calais, AMPASEL, MADININAIR et APL de septembre 2005 à janvier 2006.

2.2. MODE OPERATOIRE

- Ø Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage aller).

Ø 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)

Ø Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille d'intercomparaison (étalonnage retour)

2.3. RESULTATS DE LA PREMIERE CAMPAGNE

2.3.1. Comparaison SO₂

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 LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
620052	31/03/05	119,7	1,8	LIMAIR	12/04/05	113,0	115,5	20/05/05	119,9	1,6
					14/04/05	116,5	115,0			
637249	30/03/05	98,0	1,5	AERFOM	07/04/05	83,5 ± 1,41	87,5 ± 1,41	12/05/05	97,4	1,4
					13/04/05	87,0 ± 2,83	91,5 ± 1,41			
637253	31/03/05	97,3	1,4	AIRMARAIX	08/04/05	94,0	98,0	18/05/05	97,3	1,4
					13/04/05	96,0	97,5			
637298	25/03/05	92,0	1,4	LIGAIR	//	88,5	85,5	19/05/05	90,5	1,2
					//	92,0	93,0			
637265	24/03/05	102,0	1,7	AIR-APS	//	104,0	105,0	19/05/05	101,8	1,8
					//	101,0	105,0			
637270	24/03/05	100,5	1,8	ATMOSFAIR DIJON	13/04/05	96,0	93,0	18/05/05	99,4	1,4
					13/04/05	98,0	93,0			

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005
(*) 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 5.2.

2.3.1.3. Conclusion

Les résultats ont également été traités sans prendre en compte les résultats du réseau de mesure AERFOM, 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 2 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 15 % à + 3 %	- 6 % à + 3 %
Après réglage	- 11 % à + 3 %	- 7 % à + 3 %

Tableau 2 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau de mesure AERFOM, avant et après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement compris entre – 7 et + 3 % avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des résultats du réseau de mesure AERFOM élargit de 9 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 4 % après réglage.

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

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

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

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

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

Or, les niveaux 3 (hormis le réseau de mesure AERFOM) ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en SO₂. Toutefois, les incertitudes élargies fournies par le réseau de mesure AERFOM n'ont pas été utilisées, car elles semblent sous-estimées.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des étalons de transfert 2-3 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 SO₂ des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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 SO₂ des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en SO₂ donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 1,8 nmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS, ATMOSFAIR DIJON et LIMAIR (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AERFOM et LIMAIR (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRMARAIX, LIMAIR (pour l'une des 2 stations testées), AIR-APS et LIGAIR (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMOSFAIR DIJON, AERFOM, LIMAIR (pour l'une des 2 stations testées) et LIGAIR (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

2.3.2. Comparaison NO/NO_x

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 LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Nom	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
580905	30/03/05	183,6/ 183,8	1,8/1,8	LIMAIR	12/04/05	176,0/178,5	178,5/178,5	12/05/05	183,0/183,3	1,8/1,9
					14/04/05	181,5/183,0	179,0/179,0			
554190	31/03/05	159,7/ 171,5	2,4/2,4	AERFOM	07/04/05	155,5±4,3/ 161,0±5,7	160,5±4,3/ 168,0±5,7	19/05/05	159,5/170,3	2,3/2,3
					13/04/05	191,0±5,7/ 202,5±4,3	162,5±4,3/ 169,0±2,9			
10830	30/03/05	185,4/ 185,6	2,3/2,5	AIRMARAIX	08/04/05	180,5/180,5	184,5/185,5	12/05/05	185,9/186,1	2,1/2,1
					13/04/05	186,0/186,0	185,0/185,0			
597758	25/03/05	200,7/ 200,7	2,2/2,2	LIGAIR	//	199,0/199,0	204,0/204,0	19/05/05	199,7 /200,3	2,1/2,2
					//	204,5/202,5	200,5/200,5			
554166	24/03/05	193,6/ 193,7	1,9/1,9	AIR-APS	22/04/05	191,0/191,5	191,5/191,5	20/05/05	194,5 /194,8	1,9/1,9
					22/04/05	191,0/191,0	188,5/189,0			
554377	24/03/05	194,4/ 194,8	1,8/1,8	ATMOSFAIR DIJON	13/04/05	205,0/204,0	199,0/199,0	20/05/05	194,9 /195,6	1,8/2,0
					13/04/05	191,5/190,0	196,5/196,5			

Tableau 3 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005.

(*) 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_x.

2.3.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 5.3.

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 AERFOM 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 d'une mesure	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 4 % à + 20 %	- 6 % à + 19 %	- 4 % à + 6 %	- 6 % à + 5 %
Après réglage	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 2 %	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 2 %

Tableau 4 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005

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

La prise en compte de la deuxième mesure du réseau AERFOM avant réglage de l'analyseur élargit globalement de 14 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage pour NO et pour NO_x.

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

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

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

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

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

Or, les niveaux 3 (hormis le réseau de mesure AERFOM) ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en NO et en NO_x. Il est à noter que les incertitudes élargies fournies par le réseau de mesure AERFOM ont été arrondies à 5 nmol/mol pour être homogène avec le paragraphe ci-après.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2-3 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_x des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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_x des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2,5 nmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure AERFOM et ATMOSFAIR DIJON (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
Par contre, pour les réseaux de mesure AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS et LIMAIR, les résultats ne sont pas significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure AERFOM, AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS, ATMOSFAIR DIJON et LIMAIR 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 LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
614950	30/03/05	9,387	0,073	LIMAIR	14/04/05	9,105	9,400	17/05/05	9,377	0,073
614938	30/03/05	9,393	0,073	AIRMARAIX	08/04/05	9,195	9,275	18/05/05	9,390	0,073
					13/04/05	9,29	9,36			
614965	25/03/05	9,347	0,073	ATMOSFAIR DIJON	13/04/05	9,300	9,200	12/05/05	9,343	0,073
					13/04/05	9,300	9,000			
614932	24/03/05	9,373	0,073	AIR-APS	13/04/05	9,240	9,300	18/05/05	9,360	0,073
					13/04/05	9,250	9,250			
614957	24/03/05	9,373	0,073	LIGAIR	//	9,450	9,365	13/05/05	9,353	0,073
					//	9,450	9,350			

Tableau 5 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à avril 2005

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

2.3.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 5.4.

2.3.3.3. Conclusion

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	
Avant réglage	- 3 % à + 1 %
Après réglage	- 4 % à + 1 %

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 avril 2005

Le tableau montre que, pour l'ensemble des résultats, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre – 4 et + 1 % avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

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

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

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

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

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

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

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en CO des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2-3 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 des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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 des 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 0,073 $\mu\text{mol/mol}$.

Dans ces conditions, les résultats montrent qu'avant et après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AERFOM, AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS, ATMOSFAIR DIJON et LIMAIR et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

2.4. RESULTATS DE LA DEUXIEME CAMPAGNE

2.4.1. Comparaison SO_2

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 LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
637270	18/05/05	99,4	1,4	AIRFOBEP	31/05/05	98,0	99,0	23/06/05	100,0	1,3
637253	18/05/05	97,3	1,4	ORAMIP	07/07/05	100,0	98,0	26/07/05	98,0	1,3
					07/07/05	98,5	95,5			
637249	12/05/05	97,4	1,4	ESPOL	25/05/05	97,0	96,0	21/06/05	97,4	1,3
					25/05/05	99,5	97,0			
637298	19/05/05	90,5	1,2	ORA	08/07/05	104,5	99,5	24/08/05	90,1	1,3
					05/07/05	99,0	97,0			
620052	20/05/05	119,9	1,6	AIRAQ	31/05/05	119,0	120,5	13/07/05	120,1	1,6
					31/05/05	119,0	119,0			
70151	20/05/05	102,4	1,3	ASQUADRA	16/06/05	106,5	105,5	07/07/05	102,4	1,5
					17/06/05	108,0	105,5			

Tableau 7 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

(*) 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 5.5.

2.4.1.3. Conclusion

Les résultats ont également été traités sans prendre en compte les résultats du réseau de mesure ORA, 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	- 2 % à + 16 %	- 2 % à + 6 %
Après réglage	- 3 % à + 11 %	- 3 % à + 3 %

Tableau 8 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

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

La prise en compte des résultats du réseau de mesure ORA élargit globalement de 10 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

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

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

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en SO_2 .

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en SO_2 des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO_2 des étalons de transfert 2-3 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_2 des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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_2 des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en SO_2 donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 1,4 nmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en SO_2 déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, AIRAQ et ASQUADRA (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

Par contre, les concentrations en SO_2 déterminées par les réseaux de mesure ORA et ASQUADRA (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

- Ø Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, AIRAQ et ASQUADRA et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ORA et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

2.4.2. Comparaison NO/NO_x

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 LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Nom	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
597758	19/05/05	199,7/200,3	2,1/2,3	AIRFOBEP	31/05/05	198,0/203,5	202,0/204,0	23/06/05	201,0/201,0	2,2/2,2
10830	12/05/05	185,9/186,1	2,1/2,1	ORAMIP	30/06/05	177,0/177,0	183,0/183,0	26/07/05	188,2/188,2	2,0/2,0
					11/07/05	188,5/188,5	188,0/188,5			
580905	12/05/05	183,0/183,3	1,8/1,9	ESPOL	25/05/05	184,0/184,0	182,0/182,5	21/06/05	183,4/183,6	1,8/1,8
					06/06/05	185,0/186,5	179,5/181,0			
554190	19/05/05	159,5/170,3	2,3/2,3	ORA	05/07/05	184,5/185,5	190,5/203,5	24/08/05	160,4/168,3	2,2/2,2
					07/07/05	191,35/200,35	186,0/197,7			
554166	20/05/05	194,5/194,8	1,9/1,9	AIRAQ	31/05/05	189,0/188,5	192,5/193,5	12/07/05	194,1/194,3	1,8/2,0
					31/05/05	190,5/182,5	194,5/193,5			
554377	20/05/05	194,9/195,6	1,8/2,0	ASQUADRA	30/06/05	197,0/201,0	206,0/206,0	08/07/05	195,0/195,3	1,8/1,8
					30/06/05	199,0/200,0	206,0/205,5			

Tableau 9 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

(*) 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_x.

2.4.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 5.6.

2.3.2.3. Conclusion

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour la première mesure déterminée par le réseau ORAMIP avant réglage de l'analyseur et pour les mesures du réseau ORA avant et après réglage de l'analyseur soient relativement élevés.

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

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

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 6 % à + 20 %	- 7 % à + 19 %	- 3 % à + 3 %	- 7 % à + 3 %
Après réglage	- 3 % à + 20 %	- 3 % à + 21 %	- 3 % à + 6 %	- 3 % à + 6 %

Tableau 10 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte le premier résultat du réseau de mesure ORAMIP avant réglage de l'analyseur et les deux résultats du réseau de mesure ORA avant et après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre – 7 et + 3 % avant réglage et entre – 3 et + 6 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte du premier résultat du réseau de mesure ORAMIP avant réglage de l'analyseur et des deux résultats du réseau de mesure ORA avant et après réglage de l'analyseur élargit globalement l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs de 20 % avant réglage et de 15 % après réglage pour NO et pour NO_x.

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

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

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

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

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 et en NO_x.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2-3 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_x des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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_x des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2 nmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ESPOL, AIRFOBEP, ASQUADRA et ORAMIP (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, pour les réseaux de mesure ORA, AIRAQ et ORAMIP (pour l'une des 2 stations testées), les résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL et AIRAQ et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, pour les réseaux de mesure ORA et ASQUADRA, les résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.

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 LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
614950	17/05/05	9,377	0,073	AIRFOBEP	31/05/05	9,3	9,1	23/06/05	9,343	0,068
614928	12/05/05	9,380	0,073	ORAMIP	30/06/05	9,425	9,395	26/07/05	9,327	0,068
					11/07/05	9,3	9,5			
614965	12/05/05	9,343	0,073	ESPOL	26/05/05	9,1	9,2	21/06/05	9,300	0,068
					06/06/05	9,2	9,3			
614957	13/05/05	9,353	0,073	ORA	05/07/05	8,75	9,2	24/08/05	9,303	0,068
					07/07/05	10,98	9,275			
614932	18/05/05	9,360	0,076	AIRAQ	31/05/05	9,56	9,535	12/07/05	9,313	0,075
					31/05/05	9,375	9,365			
7880	19/05/05	8,467	0,066	ASQUADRA	17/06/05	8,385	8,445	07/07/05	8,407	0,062
					30/06/05	8,55	8,30			

Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mai à août 2005

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

2.4.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 5.7.

2.4.3.3. Conclusion

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour les mesures déterminées par le réseau ORA avant réglage de l'analyseur soient relativement élevés.

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

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

Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]		
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 7 % à + 18 %	- 3 % à + 3 %
Après réglage	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 3 %

Tableau 12 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau de mesure ORA, avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont de ± 3 % avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des résultats des réseaux de mesure ORA élargit de 20 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

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

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

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

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

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

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

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en CO des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2-3 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 des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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 des 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 0,073 $\mu\text{mol/mol}$.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, AIRAQ et ASQUADRA et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, pour le réseau de mesure ORA, les résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, ORA, AIRAQ et ASQUADRA et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

3.4. RESULTATS DE LA TROISIEME CAMPAGNE

3.4.1. Comparaison SO₂

3.4.1.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 13 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
637249	07/10/05	97,4	1,7	ASQAB	17/10/05	95,5 $\pm$ 16,6	97,0 $\pm$ 16,6	16/11/05	97,0	1,7
					21/10/05	116,5 $\pm$ 16,6	97,0 $\pm$ 16,6			
583422	10/10/05	102,4	1,9	AIRLOR	20/10/05	107,5	101,5	15/11/05	102,3	1,6
					25/10/05	97,5	97,5			
					25/10/05	97,5	103,5			
					26/10/05	102,5	98,5			
637298	04/10/05	89,1	1,3	ATMO Nord Pas de Calais	14/10/05	102,0	92,0	17/11/05	88,7	1,3
					14/10/05	92,15	91,1			
					19/10/05	82,0	86,0			
					19/10/05	88,5	89,0			
					18/10/05	91,0	87,65			
					18/10/05	89,75	89,0			
					27/10/05	88,5	99,5			
					27/10/05	93,65	96,9			
70151	05/10/05	102,1	2,1	AMPASEL	26/10/05	102,5	103,0	10/11/05	102,6	1,6
					26/10/05	102,0	102,5			
637270	05/10/05	99,8	1,4	MADININAI	21/11/05	94,0 $\pm$ 4,29	99,0 $\pm$ 2,98	05/01/06	99,1	1,4
					18/11/05	114,0 $\pm$ 3,17	98,0 $\pm$ 3,11			
583413	07/10/05	99,0	1,7	APL	21/10/05	110,0	104,5	15/11/05	99,9	1,5
					03/11/05	109,0	99,5			

Tableau 13 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

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

3.4.1.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 5.8.

3.4.1.3. Conclusion

Les résultats ont également été traités sans prendre en compte :

- ü une mesure des réseaux ASQAB, ATMO Nord Pas de Calais, MADININAIR et les deux mesures du réseau APL avant réglage,
- ü deux des mesures du réseau ATMO Nord Pas de Calais après réglage de l'analyseur.

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 14 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	- 8 % à + 20 %	- 8 % à + 6 %
Après réglage	- 5 % à + 12 %	- 5 % à + 6 %

Tableau 14 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte certains résultats (d'une part, une mesure des réseaux ASQAB, ATMO Nord Pas de Calais, MADININAIR et les deux mesures du réseau APL avant réglage, et d'autre part, deux des mesures du réseau ATMO Nord Pas de Calais après réglage de l'analyseur), les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement compris entre – 8 et + 6 % avant réglage et entre – 5 et + 6 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des autres résultats élargit globalement de 14 % avant réglage et de 6 % après réglage, l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs.

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

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

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

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré. Certains réseaux de mesure (ASQAB et MADININAIR) ont communiqué leurs incertitudes élargies sur les concentrations en SO₂.

Cependant, comme ces valeurs sont hétérogènes entre elles et comme les autres réseaux de mesure n'ont pas fourni leur incertitudes de mesure, les incertitudes élargies des réseaux de mesure ASQAB et MADININAIR n'ont pas été prises en compte.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des étalons de transfert 2-3 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 SO₂ des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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 SO₂ des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en SO₂ donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 2 nmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure AMPASEL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ASQAB (pour l'une des 2 stations testées), AIRLOR (pour 3 des 4 stations testées), ATMO Nord Pas de Calais (pour 3 des 8 stations testées), MADININAIR et APL, et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, AMPASEL, AIRLOR (pour 3 des 4 stations testées), ATMO Nord Pas de Calais (pour 6 des 8 stations testées), APL (pour l'une des 2 stations testées) et MADININAIR et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

3.4.2. Comparaison NO/NO_x

3.4.2.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 15 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Nom	Date	Conc. avant réglage (*) (**)	Conc. après réglage (*) (**)	Date	Conc. (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
588811	10/10/05	148,5/149,1	1,7/1,8	ASQAB	17/10/05	147,5 ± 17,5/ 155,5 ± 21,5	146,5 ± 17,5/ 153,5 ± 21,5	08/11/05	147,7/148,0	1,6/ 1,6
					21/10/05	144,5 ± 17,5/ 154,0 ± 21,5	147,0 ± 17,5/ 151,0 ± 21,5			
580837	12/10/05	182,6/182,8	1,9/2,0	AIRLOR	20/10/05	192,5/189,0	184,0/183,0	04/11/05	184,0/184,0	1,8/1,8
					26/10/05	180,0/180,5	186,0/184,0			
					25/10/05	182,0/179,5	179,5/178,5			
					25/10/05	174,0/172,5	178,0/178,0			
597679	04/10/05	199,0/199,0	1,9/1,9	ATMO Nord Pas de Calais	14/10/05	198,0/199,0	203,0/203,0	16/11/05	198,3/198,3	1,9/1,9
					14/10/05	191,5/182,0	204,0/204,5			
					19/10/05	190,0/190,0	192,0/202,5			
					19/10/05	198,25/197,85	199,4/199,9			
					18/10/05	190,0/190,5	196,5/191,5			
					18/10/05	195,7/195,4	196,15/196,05			
10830	05/10/05	188,1/188,1	1,8/1,9	AMPASEL	25/10/05	187,5/187,0	187,5/188,0	15/11/05	189,4/189,5	1,9/1,9
					25/10/05	186,0/185,5	187,5/187,0			
597763	05/10/05	190,8/190,9	1,9/1,9	MADININAIR	15/11/05	200,0 ± 3,72/ 200,0 ± 5,74	193,0 ± 5,16/ 203,0 ± 5,62	05/01/06	190,6/190,8	1,8/1,8
					17/11/05	193,0 ± 3,71/ 193,0 ± 4,67	194,0 ± 4,07/ 194,0 ± 3,89			
597762	07/10/05	219,3/219,3	2,3/2,3	APL	24/10/05	213,5/215,0	220,0/220,5	10/11/05	219,3/219,3	2,3/2,3
					28/10/05	215,5/229,0	219,5/220,0			

Tableau 15 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

(*) 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_x.

3.4.2.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 5.9.

3.3.2.3. Conclusion

Pour NO_x, il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur et pour une des 2 mesures du réseau MADININAIR après réglage de l'analyseur soient relativement élevés.

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

Les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont résumés dans le tableau 16 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte d'une mesure	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 6 % à + 5 %	- 9 % à + 5 %	- 6 % à + 5 %	- 6 % à + 5 %
Après réglage	- 4 % à + 3 %	- 4 % à + 7 %	- 4 % à + 3 %	- 4 % à + 4 %

Tableau 16 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur et une des 2 mesures du réseau MADININAIIR après réglage de l'analyseur pour le NO_x, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont de $\pm 6\%$ avant réglage et de $\pm 4\%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour le NO et le NO_x.

La prise en compte d'une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur et d'une des 2 mesures du réseau MADININAIIR après réglage de l'analyseur pour le NO_x élargit globalement l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs de 3 % avant et après réglage pour NO_x.

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

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

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

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré. Certains réseaux de mesure (ASQAB et MADININAIIR) ont communiqué leurs incertitudes élargies sur les concentrations en NO et en NO_x. Cependant, comme ces valeurs sont hétérogènes entre elles et comme les autres réseaux de mesure n'ont pas fourni leurs incertitudes de mesure, les incertitudes élargies des réseaux de mesure ASQAB et MADININAIIR n'ont pas été prises en compte.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2-3 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_x des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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_x des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2 nmol/mol.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau de mesure AMPASEL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, pour les réseaux de mesure ASQAB (pour l'une des 2 stations testées), AIRLOR (pour 2 des 4 stations testées), ATMO Nord Pas de Calais (pour 3 des 7 stations testées), MADININAIR (pour l'une des 2 stations testées) et APL (pour l'une des 2 stations testées), les résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, AIRLOR, AMPASEL, APL, ATMO Nord Pas de Calais (pour 2 des 7 stations testées) et MADININAIR (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

3.4.3. Comparaison CO

3.4.3.1. Résultats bruts obtenus

L'ensemble des résultats obtenus est reporté dans le tableau 17 ci-après.

N° de la bouteille	Etalonnage LNE (aller)			Etalonnage du niveau 3				Etalonnage LNE (retour)		
	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)	Nom	Date	Conc. avant réglage(*)	Conc. après réglage(*)	Date	Conc. (*)	U (k=2) (*)
6030	07/10/05	8,403	0,062	ASQAB	17/10/05	8,600 ± 1,1	8,500 ± 1,1	09/11/05	8,370	0,061
14296	07/10/05	8,410	0,062	AIRLOR	20/10/05	8,500	8,500	08/11/05	8,423	0,070
					25/10/05	8,350	8,400			
7880	04/10/05	8,420	0,062	ATMO Nord Pas de Calais	14/10/05	8,335	8,355	14/11/05	8,407	0,062
					14/10/05	8,600	8,500			
					19/10/05	8,515	8,445			
					19/10/05	8,370	8,125			
					18/10/05	8,575	8,420			
					18/10/05	8,400	8,400			
					27/10/05	7,440	8,460			
2615	05/10/05	8,400	0,065	AMPASEL	25/10/05	8,600	8,500	09/11/05	8,370	0,061
					25/10/05	8,500	8,450			
975767	05/10/05	8,407	0,062	MADININAIR	22/11/05	8,700 ± 2,07	8,400 ± 2,07	05/01/06	8,400	0,061
1248	10/10/05	8,430	0,062	APL	24/10/05	8,380	8,640	10/11/05	8,460	0,065
					28/10/05	8,660	8,760			

Tableau 17 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

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

3.3.3.2. Traitement des résultats bruts obtenus

Le traitement des résultats est résumé en annexe au paragraphe 5.10.

3.3.3.3. Conclusion

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que l'écart relatif calculé pour une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur soit relativement élevé.

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

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

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

Tableau 18 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte un des résultats du réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont de $\pm 4 \%$ avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte d'un des résultats du réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur élargit de 10 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

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

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

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

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré. Certains réseaux de mesure (ASQAB et MADININAIR) ont communiqué leurs incertitudes élargies sur les concentrations en CO.

Cependant, comme ces valeurs sont hétérogènes entre elles et comme les autres réseaux de mesure n'ont pas fourni leurs incertitudes de mesure, les incertitudes élargies des réseaux de mesure ASQAB et MADININAIR n'ont pas été prises en compte.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en CO des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2-3 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 des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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 des 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 0,070 $\mu\text{mol/mol}$.

Dans ces conditions, les résultats montrent :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, AIRLOR, ATMO Nord Pas de Calais (pour 7 des 8 stations testées), AMPASEL, MADININAIR et APL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, AIRLOR, ATMO Nord Pas de Calais, AMPASEL, MADININAIR et APL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAÎNE D'ETALONNAGE O₃

3.1. BUT

L'objectif final est de faire circuler un générateur d'ozone portable 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.

Dans cette première phase, le but était de déterminer les performances métrologiques du générateur d'ozone portable qui circulera ensuite dans les niveaux 2 (phase pilote).

3.2. MATERIEL UTILISE

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

3.3. MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire consistait à :

- ü Déterminer la linéarité du générateur SYCOS KT O3M pour différentes consignes comprises entre 0 et 5000 nmol/mol avec le photomètre de référence NIST du LNE,
- ü Déterminer la reproductibilité dans le temps en mesurant les concentrations générées par le générateur SYCOS KT O3M à des jours différents avec le photomètre de référence NIST du LNE.

3.4. RESULTATS OBTENUS

3.4.1. Linéarité du générateur SYCOS KT O3M

Le générateur SYCOS KT O3M a été étalonné le 20 septembre 2005.

Les résultats bruts obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Consigne Intensité (mA)	8,7	6	4	2,75	1,81	1	0,35	0
Lecture Intensité (mA)	8,73	6,02	4,02	2,77	1,8	1,01	0,36	0
Lecture débit (l/min)	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54	2,54
Pression (mbars)	1016	1015	1015	1015	1015	1015	1014	1014
Température (°C)	25,2	24,9	24,6	24,2	23,9	23,8	23,9	23,9
Mesure 1 (nmol/mol)	460,41	326,57	227,28	161,59	109,75	66,35	26,99	5,17
Mesure 2 (nmol/mol)	459,12	325,74	227,03	161,17	109,70	66,27	26,72	3,42
Mesure 3 (nmol/mol)	458,72	325,91	227,20	160,85	109,49	65,61	27,26	3,69
Mesure 4 (nmol/mol)	458,68	325,79	226,95	161,63	109,70	65,81	27,53	3,36
Mesure 5 (nmol/mol)	458,81	325,22	227,46	161,23	109,89	65,95	27,86	3,62
Mesure 6 (nmol/mol)	458,41	326,00	227,15	160,20	110,17	65,80	28,07	4,16
Mesure 7 (nmol/mol)	458,85	326,38	227,67	161,22	109,42	65,88	27,19	4,16
Mesure 8 (nmol/mol)	459,41	325,38	226,69	161,19	109,70	66,14	27,53	4,23
Mesure 9 (nmol/mol)	458,84	326,02	226,54	160,80	110,16	65,34	26,99	4,36
Mesure 10 (nmol/mol)	459,13	326,60	226,23	161,05	110,51	66,01	26,79	4,30
Moyenne (nmol/mol)	459,04	325,96	227,02	161,09	109,85	65,92	27,29	4,05
Ecart-type (nmol/mol)	0,56	0,46	0,43	0,41	0,34	0,30	0,45	0,54

Tableau 19 : Détermination de la linéarité du générateur SYCOS KT O3M

L'équation de la droite de la droite d'étalonnage $C_{\text{NIST}} = f(\text{Consigne})$ a été déterminée à partir des résultats bruts, ce qui conduit à :

$$C_{\text{NIST}} = 51,491 \times \text{Consigne} + 15,643 \quad \text{avec } r = 0,9996$$

Ces résultats montrent que la réponse du générateur SYCOS KT O3M est linéaire.

Puis, les résidus entre la concentration mesurée C_{NIST} et la concentration recalculée $C_{\text{Recalculée}}$ à partir de l'équation de la droite d'étalonnage ont été déterminés.

Consigne	C _{NIST} (nmol/mol)	C _{Recalculée} (nmol/mol)	Résidu(nmol/mol)
0	4,05	15,64	-11,60
0,35	27,29	33,66	-6,37
1	65,92	67,13	-1,22
1,8	109,85	108,33	1,52
2,75	161,09	157,24	3,85
4	227,02	221,61	5,41
6	325,96	324,59	1,37
8,7	459,04	463,61	-4,57

Tableau 20 : Détermination des résidus pour le générateur SYCOS KT O3M

Les résultats montrent des défauts de linéarité plus importants pour les faibles concentrations (inférieures à 50 nmol/mol).

3.4.2. Reproductibilité dans le temps du générateur SYCOS KT O3M

Les concentrations générées par le générateur SYCOS KT O3M à différents niveaux de concentrations ont été mesurées à des jours différents pour déterminer la reproductibilité dans le temps du système.

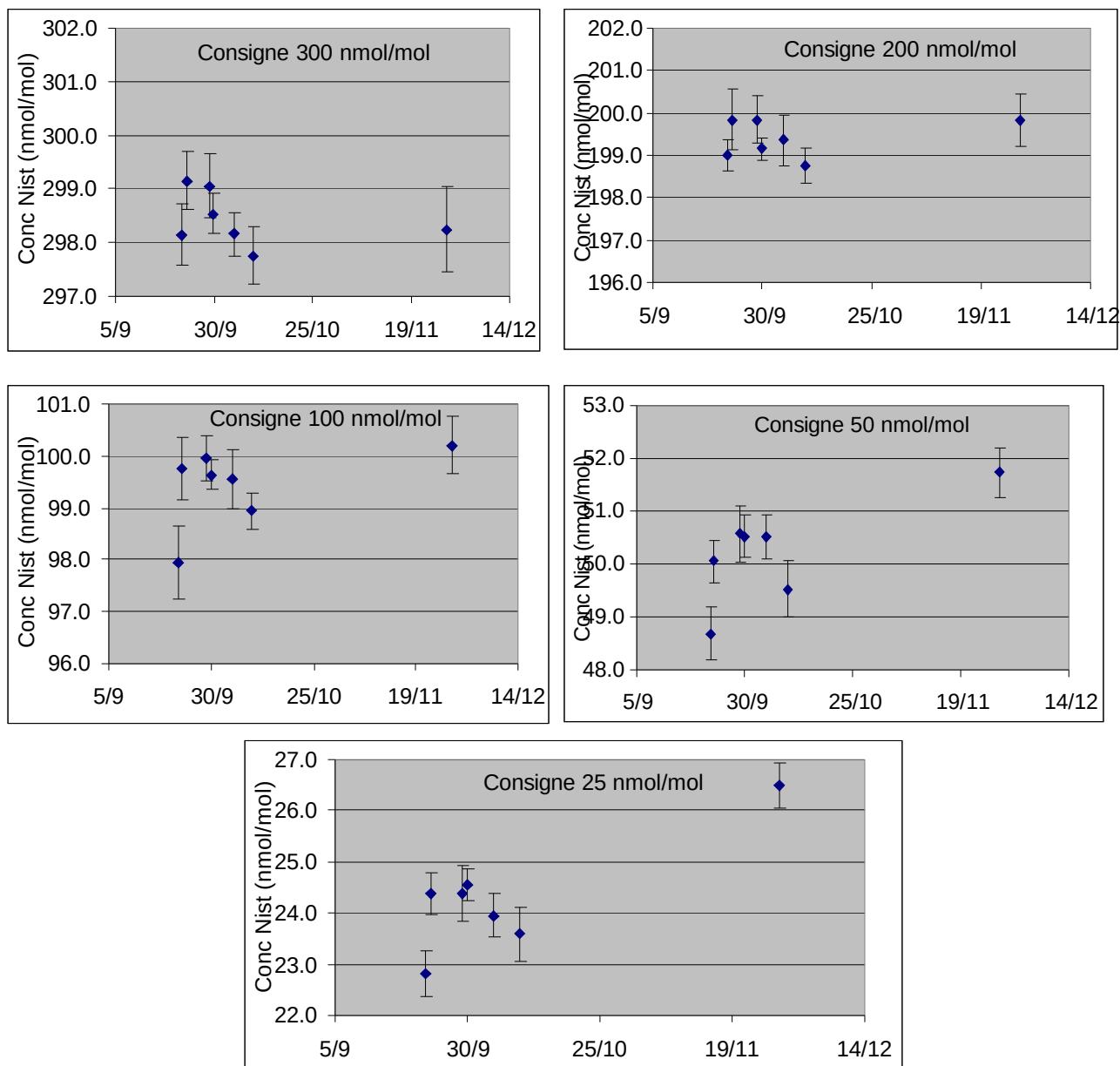
Les résultats bruts obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Date	Consigne 300 nmol/mol		Consigne 200 nmol/mol		Consigne 100 nmol/mol	
	C _{NIST} (nmol/mol)	Ecart-type (nmol/mol)	C _{NIST} (nmol/mol)	Ecart-type (nmol/mol)	C _{NIST} (nmol/mol)	Ecart-type (nmol/mol)
22/09/05	298,15	0,56	199,01	0,37	97,94	0,70
23/09/05	299,15	0,54	199,83	0,72	99,76	0,60
29/09/05	299,06	0,6	199,84	0,54	99,97	0,44
30/09/05	298,54	0,37	199,16	0,27	99,63	0,28
05/10/05	298,16	0,4	199,35	0,58	99,55	0,58
10/10/05	297,76	0,53	198,76	0,42	98,94	0,36
28/11/05	298,25	0,81	199,82	0,63	100,21	0,56
Moyenne	298,44		199,39		99,43	
Ecart-type	0,51		0,44		0,77	
Ecart-type réel %	0,17		0,22		0,77	

Date	Consigne 50 nmol/mol		Consigne 25 nmol/mol	
	C _{NIST} (nmol/mol)	Ecart-type (nmol/mol)	C _{NIST} (nmol/mol)	Ecart-type (nmol/mol)
22/09/05	48,69	0,51	22,83	0,44
23/09/05	50,06	0,40	24,38	0,40
29/09/05	50,57	0,53	24,37	0,54
30/09/05	50,53	0,39	24,56	0,3
05/10/05	50,53	0,42	23,95	0,42
10/10/05	49,52	0,53	23,59	0,52
28/11/05	51,73	0,47	26,49	0,43
Moyenne	50,23		24,31	
Ecart-type	0,95		1,13	
Ecart-type réel %	1,90		4,65	

Tableau 21 : Détermination de la reproductibilité dans le temps du générateur SYCOS KT O3M

Ces résultats ont été reportés sur les graphes suivants.



Graphe 1 : Représentation graphique de l'évolution dans le temps de la concentration du générateur SYCOS KT O3M

Les résultats montrent une reproductibilité dans le temps du générateur SYCOS KT O3M inférieure à 2 % pour des concentrations supérieures à 50 nmol/mol.

3.5. CONCLUSION

Les premiers résultats montrent que le générateur SYCOS KT O3M semble linéaire et reproductible dans le temps pour des concentrations supérieures à 50 nmol/mol.

Des essais supplémentaires seront réalisés de nouveau pour confirmer ces premiers résultats, avant de le faire circuler dans les niveaux 2 en 2006.

En effet, la circulation de ce générateur SYCOS KT O3M a été planifiée pour 2006 de la façon suivante :

- Semaine 9 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 10 : Envoi du générateur à l'**ASPA**
- Semaine 13 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 14 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 15 : Envoi du générateur à **AIRPARIF**
- Semaine 18 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 19 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 20 : Envoi du générateur à **AIRFOBEP**
- Semaine 23 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 24 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 25 : Envoi du générateur à **COPARLY**
- Semaine 28 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 29 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 30 : Envoi du générateur à **ORAMIP**
- Semaine 35 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 36 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 37 : Envoi du générateur à **APL**
- Semaine 40 : Renvoi du générateur au LNE
- Semaine 41 : Etalonnage du générateur d'ozone au LNE
- Semaine 42 : Envoi du générateur à l'**EMD**
- Semaine 45 : Renvoi du générateur au LNE

4. COMPARAISONS INTERNATIONALES

4.1. BUT

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

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

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

4.2. RESULTATS DES COMPARAISONS INTERNATIONALES ORGANISEES EN 2004

La participation du LNE aux comparaisons internationales est financée dans le cadre de la métrologie française : par conséquent, les résultats des comparaisons ne sont rapportés ici qu'à titre d'information.

En 2004, le LNE a participé à 3 comparaisons internationales : la comparaison CCQM-P28 portant sur l'ozone, la comparaison CCQM-K26a portant sur le NO et la comparaison CCQM-K26b portant sur le SO₂.

4.2.1. Comparaison internationale CCQM-P28 portant sur l'ozone

Cette comparaison internationale était pilotée par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) et faisait intervenir une vingtaine de pays répartis dans le monde.

Dans notre cas, les instruments intercomparés étaient le photomètre du BIPM (NIST SRP27) et le photomètre du LNE (NIST SRP24).

L'intercomparaison a été réalisée en utilisant le générateur d'ozone 49CPS (TEI) du LNE comme étalon de transfert et s'est déroulée de la façon suivante :

1. Le générateur d'ozone 49CPS (TEI) a été étalonné avec le photomètre SRP24 du LNE en 12 points entre 0 et 500 nmol/mol (0, 220, 80, 420, 120, 320, 30, 370, 170, 500, 270, 0 nmol/mol). L'équation de la droite d'étalonnage était de la forme :

$$\text{SRP-24} = f(\text{Consigne}) \quad [\text{équation 1}]$$

2. Le générateur d'ozone 49CPS (TEI) a été ensuite étalonné avec le photomètre SRP27 du BIPM en 12 points entre 0 et 500 nmol/mol. L'équation de la droite d'étalonnage était de la forme :

$$\text{SRP27} = f(\text{Consigne}) \quad [\text{équation 2}]$$

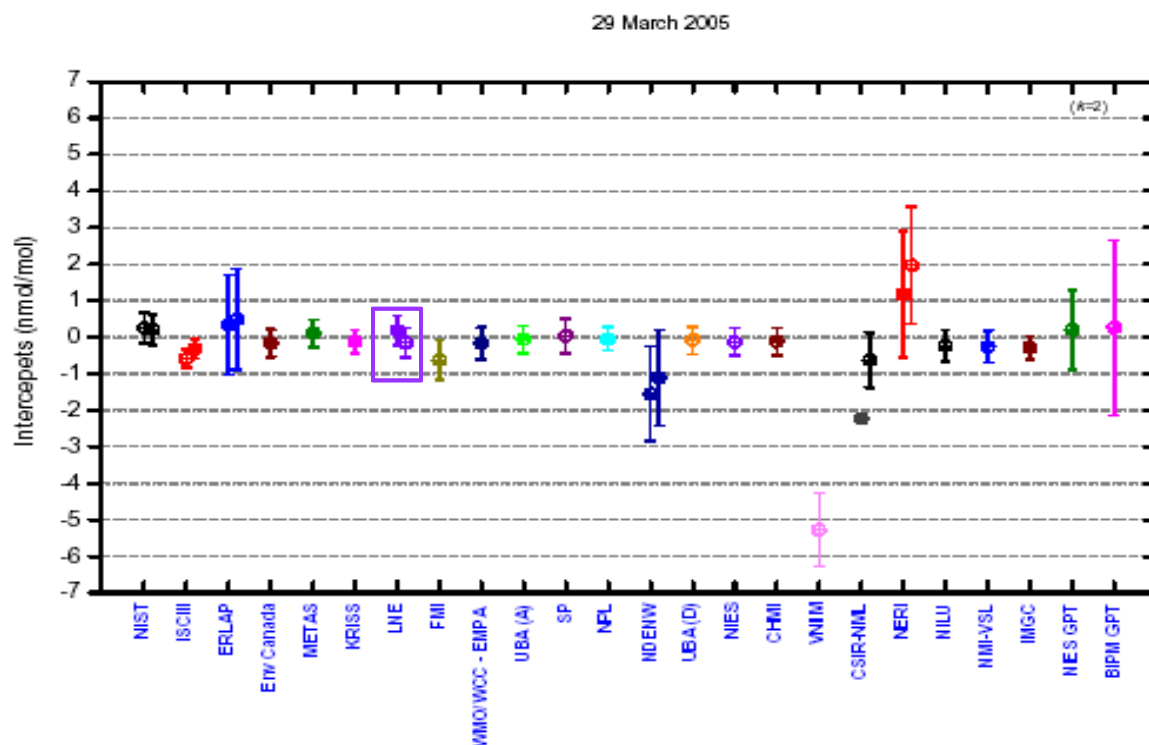
3. Le générateur d'ozone 49CPS (TEI) a été de nouveau étalonné avec le photomètre SRP-24 du LNE en 12 points entre 0 et 500 nmol/mol. L'équation de la droite d'étalonnage était de la forme :

$$\text{SRP24}' = f(\text{Consigne}) \quad [\text{équation 3}]$$

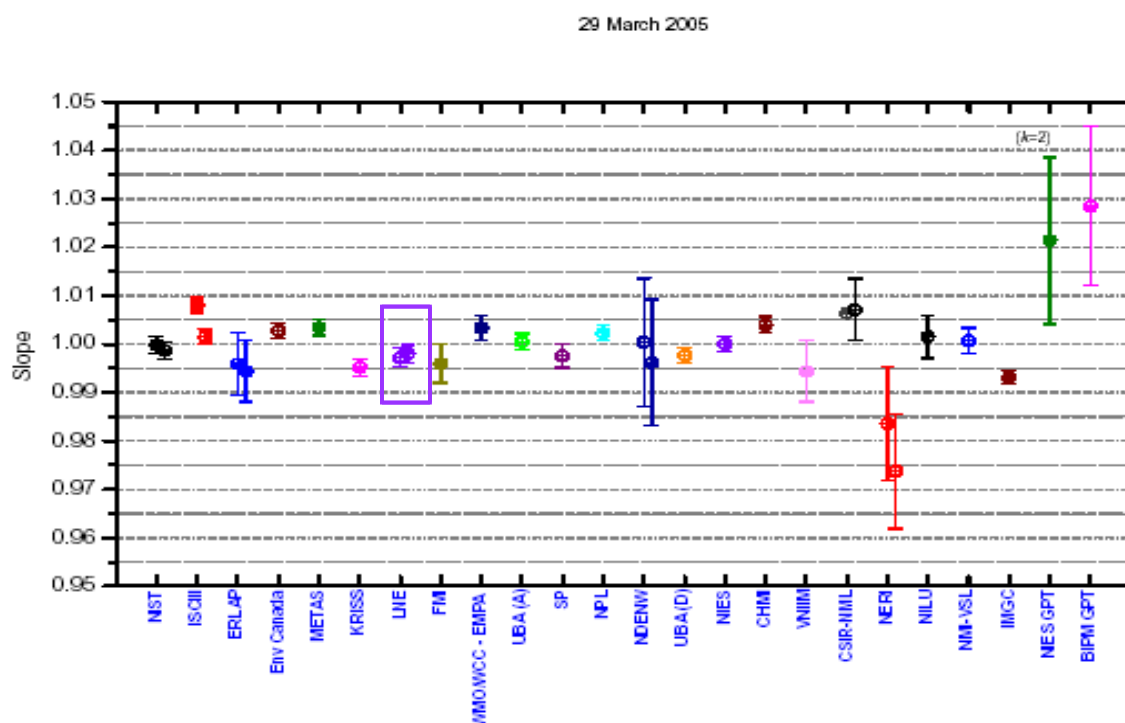
Les résultats ont été ensuite combinés pour déterminer l'équation de la droite d'étalonnage permettant de relier les réponses des photomètres du BIPM et du LNE :

$$\text{SRP27} = f(\text{SRP24}) \quad [\text{équation 4}]$$

Les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de tous les participants dont le LNE sont reportées sur les 2 graphes ci-après.



Grappe 2 : Valeurs des ordonnées à l'origine obtenues entre le photomètre de référence du BIPM (SRP27) et l'étalon de référence du laboratoire participant lors de la comparaison internationale CCQM-P28



Grappe 3 : Valeurs des pentes obtenues entre le photomètre de référence du BIPM (SRP27) et l'étalon de référence du laboratoire participant lors de la comparaison internationale CCQM-P28

Les résultats montrent que la pente entre le photomètre de référence du BIPM (SRP27) et celui du LNE (SRP24) est très voisine de 1 et que l'ordonnée à l'origine est très proche de zéro.

Par conséquent, les concentrations mesurées avec le photomètre de référence du LNE (SRP24) et celles mesurées avec le photomètre de référence du BIPM (SRP27) ne sont pas significativement différentes.

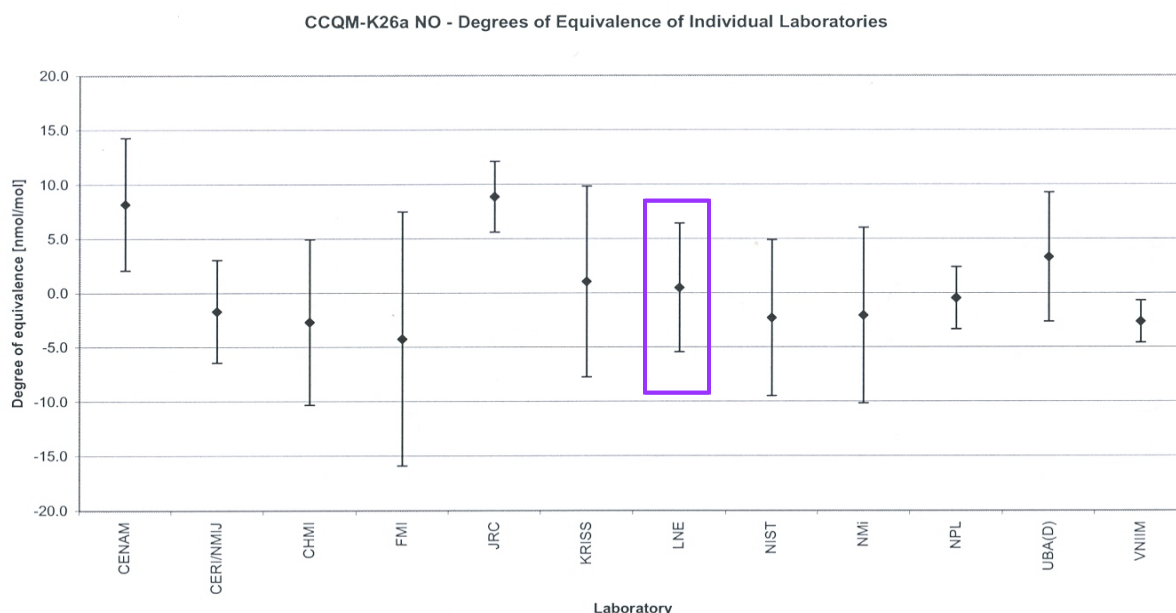
4.2.2. Comparaison internationale CCQM-K26a portant sur le NO

Cette comparaison internationale était pilotée par le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre et faisait intervenir une dizaine de pays répartis dans le monde.

Les essais consistaient en :

- ü un étalonnage « aller » d'un mélange gazeux de NO en bouteille de l'ordre de 710-730 nmol/mol par le NPL,
- ü un étalonnage du mélange gazeux de NO par le LNE,
- ü un étalonnage « retour » du mélange gazeux de NO par le NPL.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des participants sont reportés sur le graphe ci-après.



Grappe 4 : Ecart exprimé en nmol/mol entre les concentrations du NPL et celles des laboratoires participants pour des mélanges gazeux de NO en bouteille de l'ordre de 710-730 nmol/mol (Comparaison CCQM-K26a)

Les résultats montrent que :

- ü la concentration obtenue par le LNE et celle obtenue par le NPL ne sont pas significativement différentes,
- ü l'incertitude élargie du LNE est comparable à celles du NIST (USA) et du NMI (Hollande).

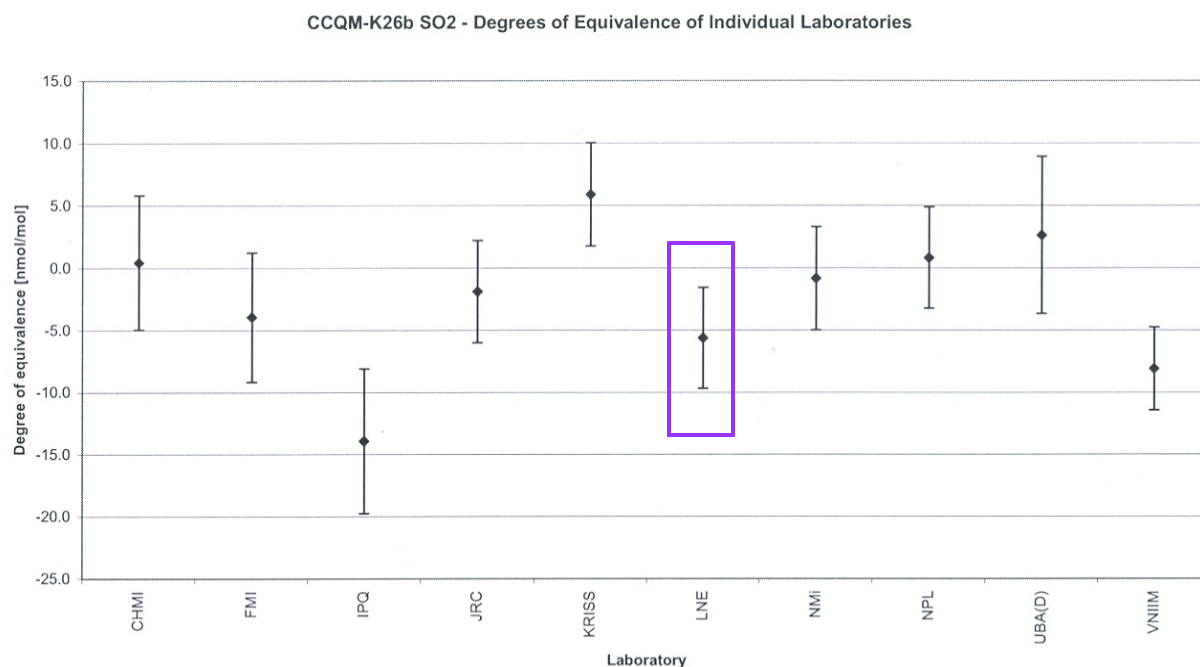
4.2.3. Comparaison internationale CCQM-K26b portant sur le SO₂

Cette comparaison internationale était pilotée par le National Physical Laboratory (NPL) en Angleterre et faisait intervenir une dizaine de pays répartis dans le monde.

Les essais consistaient en :

- ü un étalonnage « aller » d'un mélange gazeux de SO₂ en bouteille de l'ordre de 260-290 nmol/mol par le NPL,
- ü un étalonnage du mélange gazeux de SO₂ par le LNE,
- ü un étalonnage « retour » du mélange gazeux de SO₂ par le NPL.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des participants sont reportés sur le graphe ci-après.



Graphe 5 : Ecart exprimé en nmol/mol entre les concentrations du NPL et celles des laboratoires participants pour des mélanges gazeux de SO₂ en bouteille de l'ordre de 260-290 nmol/mol (Comparaison CCQM-K26b)

Les résultats montrent :

- ü une dispersion beaucoup plus importante des écarts que pour le composé NO vu précédemment,
- ü une bonne homogénéité des incertitudes élargies calculées par les différents participants,
- ü un écart d'environ 6 nmol/mol entre la concentration obtenue par le LNE et celle obtenue par le NPL.

En janvier 2004, des onduleurs ont été installés pour pallier les micro-coupures sur les bains de perméation dans lesquels sont conservés les tubes à perméation.

Toutefois, en février 2004, une coupure de courant s'est produite, mais l'onduleur n'a pas pu prendre le relais, car il était défectueux : la température du bain est alors passée de 30°C à 20°C. Par conséquent, les tubes à perméation classiques ne pouvaient plus être utilisés et ceci pendant 3 mois puisqu'il était nécessaire de disposer de 3 nouvelles pesées mensuelles pour pouvoir redéterminer leurs débits de perméation, après l'incident.

Cependant, disposant d'un mélange gazeux de référence gravimétrique (de l'ordre de 10 $\mu\text{mol/mol}$) validé avec la méthode classique de perméation, il a été décidé de réaliser une dilution dynamique de ce mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE pour déterminer la concentration du mélange gazeux de la comparaison internationale CCQM-K26b.

Mais, par la suite, il s'est avéré que la concentration du mélange gazeux de référence gravimétrique n'était pas stable dans le temps, ce qui pouvait expliquer l'écart entre la concentration obtenue par le LNE et celle obtenue par le NPL.

Par ailleurs, une comparaison bilatérale avait été ensuite organisée entre le LNE et le NPL avec un mélange gazeux à 100 nmol/mol : les résultats obtenus avaient alors confirmé les résultats de la comparaison internationale, puisqu'à 100 nmol/mol, un écart de 2 nmol/mol avait été constaté entre la concentration du LNE et celle du NPL, lorsque le LNE utilisait comme étalon de référence, le même mélange gazeux de référence gravimétrique que dans la comparaison internationale CCQM-K26b.

4.3. PARTICIPATION A DES COMPARAISONS INTERNATIONALES EN 2005

En 2005, aucune comparaison internationale n'a été organisée en « Métrologie des gaz » dans le domaine de la qualité de l'air.

5. ANNEXES

5.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2005

Thème I : Assurance qualité Programme permanent

CIRCULATION DE MELANGES GAZEUX DE CONCENTRATION INCONNUE DANS LES RESEAUX DE MESURE

1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est de faire circuler des mélanges gazeux de concentration inconnue dans les réseaux de mesure pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage.

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

2. TRAVAUX ANTERIEURS

Depuis l'année 2000, le LNE fait circuler des mélanges gazeux de SO₂ (100 nmol/mol), de NO (200 nmol/mol) et de CO (9 µmol/mol) de concentration inconnue dans les réseaux de mesure.

Le mode opératoire est le suivant :

- Ø Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille par le LNE (étalonnage aller)
- Ø Dans les réseaux de mesure : Détermination de la concentration de la bouteille par le réseau de mesure
- Ø Au LNE : Détermination de la concentration de la bouteille par le LNE (étalonnage retour)

Les concentrations déterminées par les réseaux de mesure sont ensuite comparées aux concentrations déterminées par le LNE.

3. TRAVAUX EN COURS

Le LNE réalise des campagnes de mesure avec des réseaux de mesure en faisant circuler des bouteilles de concentration inconnue de SO₂, de NO et de CO.

4. TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

Pour 2005, le LNE propose de :

- Ø réaliser 3 campagnes d'intercomparaison comprenant chacune 6 réseaux de mesure pour les polluants NO, CO et SO₂, commencer à faire circuler un générateur d'ozone réglé sur une consigne unique dans des niveaux 2.

5. COLLABORATION

- Ø Réseaux de mesure
- Ø EMD
- Ø MEDD, ADEME

6. DUREE DES TRAVAUX

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

7. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Ø Tatiana Macé (coordinateur)
- Ø Christophe Sutour, Ana Surget, Jean-Pierre Kosinski, Jérôme Couette

5.2. ANNEXE 2 : PREMIERE CAMPAGNE / COMPARAISON SO₂

5.2.1. 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 de la façon suivante :

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

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

5.2.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

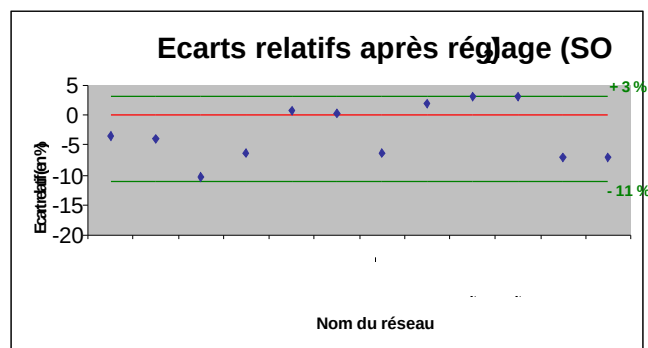
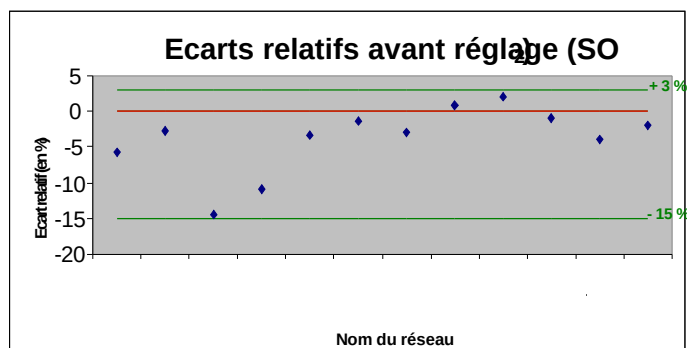
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
LIMAIR	119,8	113,0	115,5	-5,7	-3,6
		116,5	115,0	-2,8	-4,0
AERFOM	97,7	83,5	87,5	-14,5	-10,4
		87,0	91,5	-11,0	-6,3
AIRMARAIX	97,3	94,0	98,0	-3,4	0,7
		96,0	97,5	-1,3	0,2
LIGAIR	91,25	88,5	85,5	-3,0	-6,3
		92,0	93,0	0,8	1,9
AIR-APS	101,9	104,0	105,0	2,1	3,0
		101,0	105,0	-0,9	3,0
ATMOSFAIR DIJON	99,95	96,0	93,0	-4,0	-7,0
		98,0	93,0	-2,0	-7,0

Tableau 22 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005

(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

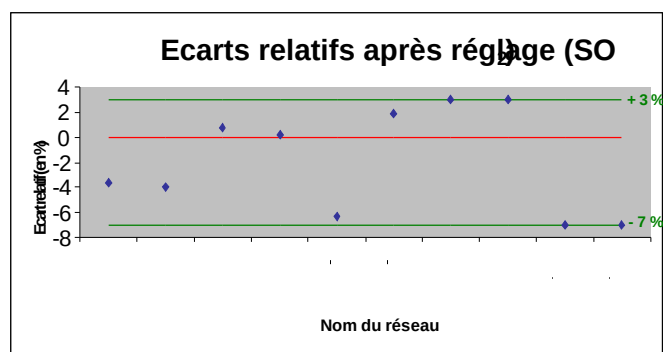
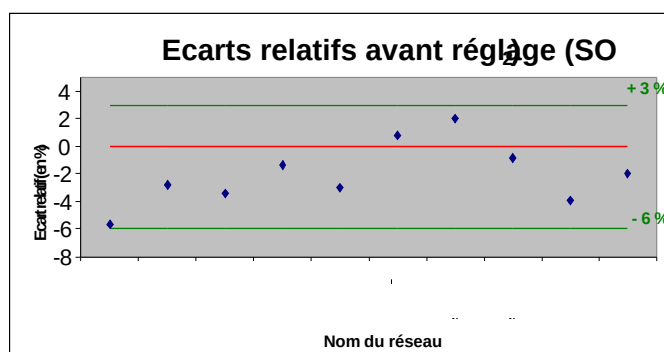


Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005

On observe des écarts relatifs plus élevés pour le réseau de mesure AERFOM, avant et 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.

5.2.1.2. Traitement des résultats sans tenir compte des résultats du réseau de mesure AERFOM, avant et après réglage de l'analyseur

Les résultats sans tenir compte de ceux du réseau de mesure AERFOM, avant et 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_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005, sans tenir compte des résultats du réseau de mesure AERFOM, avant et après réglage de l'analyseur.

5.2.1.3. 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 de certaines mesures
Avant réglage	- 15 % à + 3 %	- 6 % à + 3 %
Après réglage	- 11 % à + 3 %	- 7 % à + 3 %

Tableau 23 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les résultats du réseau de mesure AERFOM, avant et après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement compris entre – 7 et + 3 % avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des résultats du réseau de mesure AERFOM élargit de 9 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage et de 4 % après réglage.

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

5.2.2.1. Résultats

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

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

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

Appliquée au cas présent, cette formule devient :

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

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

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

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

Or, les niveaux 3 (hormis le réseau de mesure AERFOM) ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en SO₂. Toutefois, les incertitudes élargies fournies par le réseau de mesure AERFOM n'ont pas été utilisées, car elles semblent sous-estimées.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des étalons de transfert 2-3 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 SO₂ des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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 SO₂ des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en SO₂ donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 1,8 nmol/mol.

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

Avant réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}} }{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$	Critère respecté ?
LIMAIR	3,10	Non
	1,50	Oui
AERFOM	6,47	Non
	4,88	Non
AIRMARAIX	1,50	Oui
	0,59	Oui
LIGAIR	1,25	Oui
	0,34	Oui
AIR-APS	0,96	Oui
	0,41	Oui
ATMOSFAIR DIJON	1,80	Oui
	0,89	Oui

Tableau 24 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005, 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 ?
LIMAIR	1,96	Oui
	2,19	Non
AERFOM	4,65	Non
	2,83	Non
AIRMARAIX	0,32	Oui
	0,09	Oui
LIGAIR	2,62	Non
	0,80	Oui
AIR-APS	1,41	Oui
	1,41	Oui
ATMOSFAIR DIJON	3,17	Non
	3,17	Non

Tableau 25 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005, après réglage

5.2.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ donnée par les niveaux 3 est de 4 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 :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS, ATMOSFAIR DIJON et LIMAIR (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AERFOM et LIMAIR (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRMARAIX, LIMAIR (pour l'une des 2 stations testées), AIR-APS et LIGAIR (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ATMOSFAIR DIJON, AERFOM, LIMAIR (pour l'une des 2 stations testées) et LIGAIR (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

5.3. ANNEXE 3 : PREMIERE CAMPAGNE / COMPARAISON NO/NO_x**5.3.1. 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 5.2.1.

5.3.1.1. 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
LIMAIR	183,3	176,0	178,5	-4,0	-2,6
		181,5	179,0	-1,0	-2,3
AERFOM	159,6	155,5	160,5	-2,6	0,6
		191,0	162,5	19,7	1,8
AIRMARAIX	185,65	180,5	184,5	-2,8	-0,6
		186,0	185,0	0,2	-0,4
LIGAIR	200,2	199,0	204,0	-0,6	1,9
		204,5	200,5	2,1	0,1
AIR-APS	194,05	191,0	191,5	-1,6	-1,3
		191,0	188,5	-1,6	-2,9
ATMOSFAIR DIJON	194,65	205,0	199,0	5,3	2,2
		191,5	196,5	-1,6	1,0

Tableau 26 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005

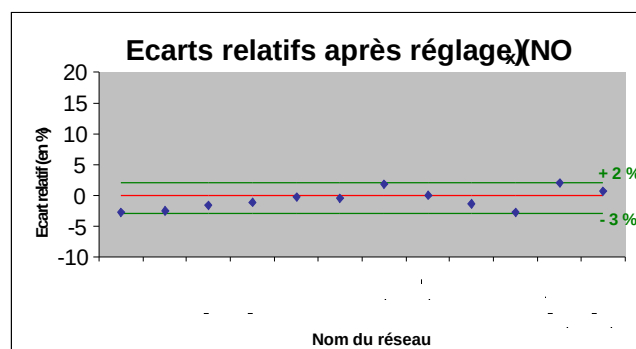
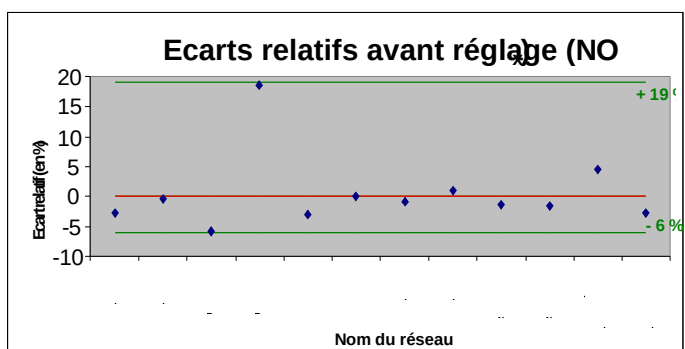
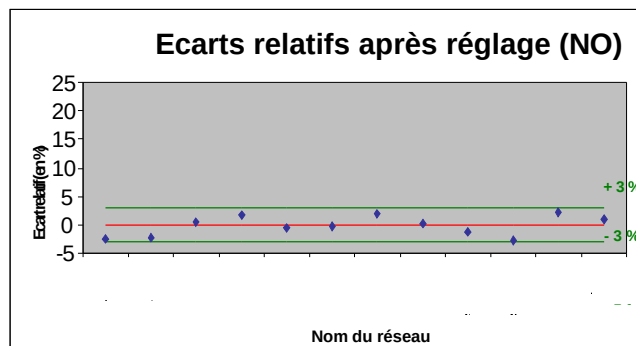
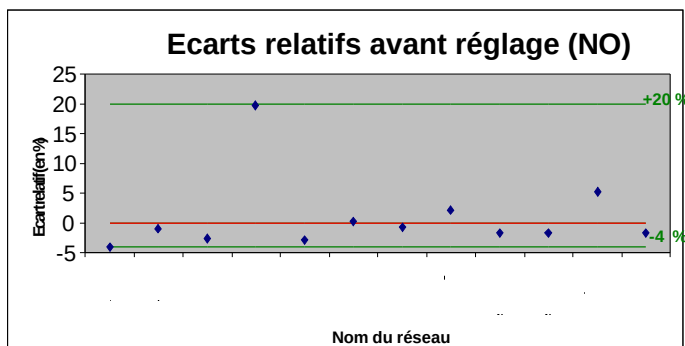
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
LIMAIR	183,55	178,5	178,5	-2,8	-2,8
		183,0	179,0	-0,3	-2,5
AERFOM	170,9	161,0	168,0	-5,8	-1,7
		202,5	169,0	18,5	-1,1
AIRMARAIX	185,85	180,5	185,5	-2,9	-0,2
		186,0	185,0	0,1	-0,5
LIGAIR	200,5	199,0	204,0	-0,7	1,7
		202,5	200,5	1,0	0,0
AIR-APS	194,25	191,5	191,5	-1,4	-1,4
		191,0	189,0	-1,7	-2,7
ATMOSFAIR DIJON	195,2	204,0	199,0	4,5	1,9
		190,0	196,5	-2,7	0,7

Tableau 27 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005

(*) 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_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005

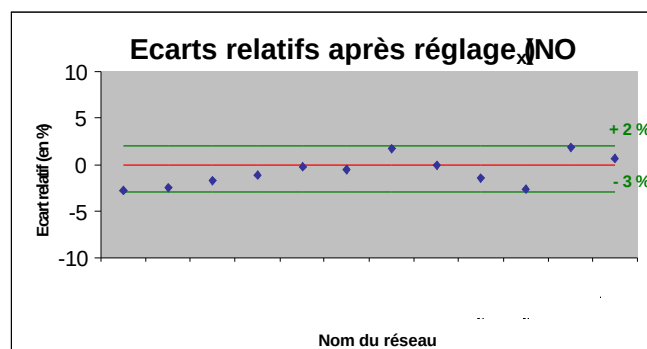
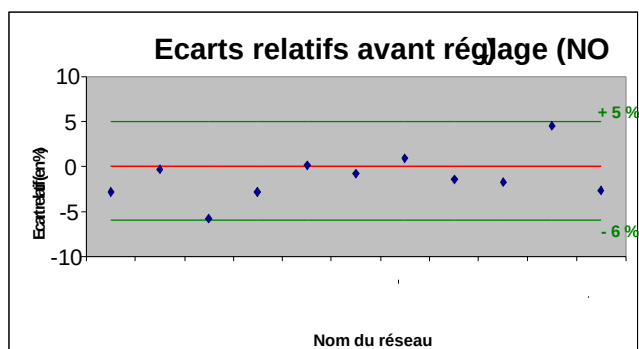
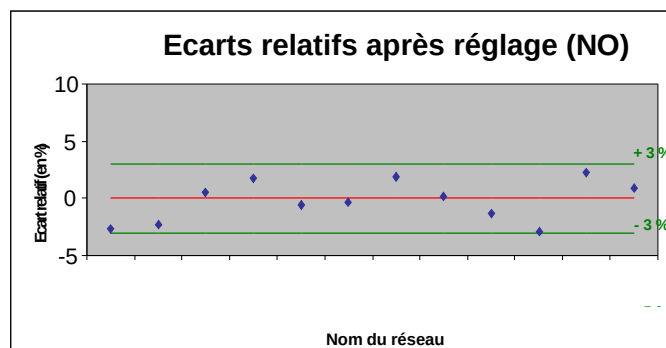
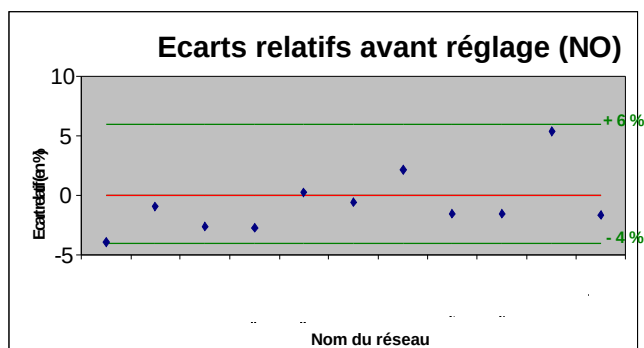
Commentaires :

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que l'écart relatif calculé pour la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure AERFOM 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.

5.3.1.2. Traitement des résultats en éliminant une mesure

Les résultats sans tenir compte de la deuxième mesure déterminée par le réseau de mesure AERFOM 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_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005, sans tenir compte d'une mesure

5.3.1.3. 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 d'une mesure	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 4 % à + 20 %	- 6 % à + 19 %	- 4 % à + 6 %	- 6 % à + 5 %
Après réglage	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 2 %	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 2 %

Tableau 28 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005

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

La prise en compte de la deuxième mesure du réseau AERFOM avant réglage de l'analyseur élargit globalement de 14 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage pour NO et pour NO_x.

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

5.3.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 5.2.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

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

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

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

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

Or, les niveaux 3 (hormis le réseau de mesure AERFOM) ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en NO et en NO_x. Il est à noter que les incertitudes élargies fournies par le réseau de mesure AERFOM ont été arrondies à 5 nmol/mol pour être homogène avec le paragraphe ci-après.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2-3 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_x des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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_x des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2,5 nmol/mol.

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

Avant réglage :

	NO		NO _x	
Nom du niveau 3	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
LIMAIR	2,61	Non	1,81	Oui
	0,64	Oui	0,20	Oui
AERFOM	1,47	Oui	3,54	Non
	11,23	Non	11,31	Non
AIRMARAIX	1,84	Oui	1,91	Oui
	0,13	Oui	0,05	Oui
LIGAIR	0,43	Oui	0,54	Oui
	1,54	Oui	0,72	Oui
AIR-APS	1,09	Oui	0,98	Oui
	1,09	Oui	1,16	Oui
ATMOSFAIR DIJON	3,70	Non	3,15	Non
	1,13	Oui	1,86	Non

Tableau 29 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005, avant réglage

Après réglage :

	NO		NO _x	
Nom du niveau 3	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
LIMAIR	1,72	Oui	1,81	Oui
	1,54	Oui	1,63	Oui
AERFOM	0,32	Oui	1,04	Oui
	1,04	Oui	0,68	Oui
AIRMARAIX	0,41	Oui	0,13	Oui
	0,23	Oui	0,30	Oui
LIGAIR	1,36	Oui	1,25	Oui
	0,11	Oui	0,00	Oui
AIR-APS	0,91	Oui	0,98	Oui
	1,99	Oui	1,88	Oui
ATMOSFAIR DIJON	1,56	Oui	1,36	Oui
	0,66	Oui	0,47	Oui

Tableau 30 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mars à avril 2005, après réglage

5.3.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x donnée par les niveaux 3 est de 5 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 :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure AERFOM et ATMOSFAIR DIJON (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
Par contre, pour les réseaux de mesure AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS et LIMAIR, les résultats ne sont pas significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure AERFOM, AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS, ATMOSFAIR DIJON et LIMAIR et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

5.4. ANNEXE 4 : PREMIERE CAMPAGNE / COMPARAISON CO

5.4.1. 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 5.2.1.

5.4.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

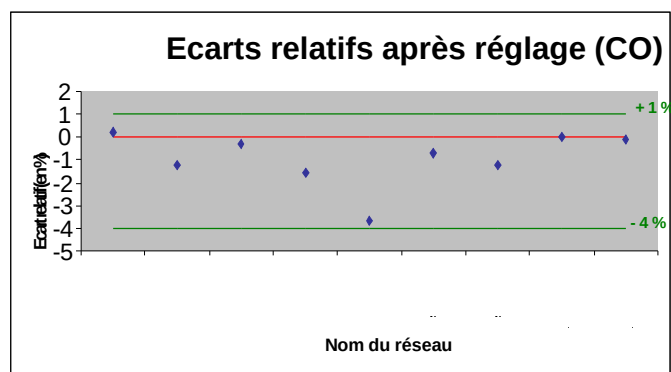
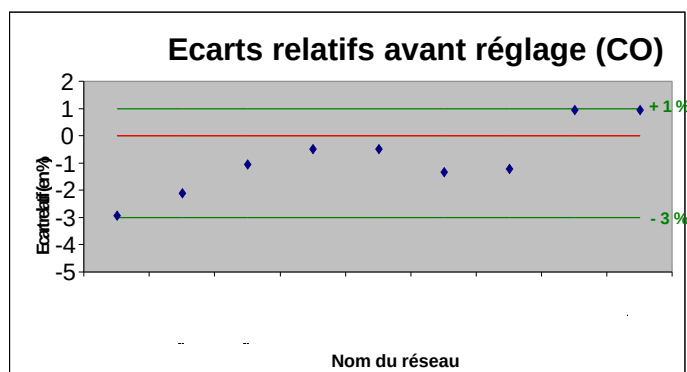
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
LIMAIR	9,382	9,105	9,400	-3,0	0,2
AIRMARAIX	9,392	9,195	9,275	-2,1	-1,2
		9,290	9,360	-1,1	-0,3
ATMOSFAIR DIJON	9,345	9,300	9,200	-0,5	-1,6
		9,300	9,000	-0,5	-3,7
AIR-APS	9,367	9,240	9,300	-1,4	-0,7
		9,250	9,250	-1,2	-1,2
LIGAIR	9,363	9,450	9,365	0,9	0,0
		9,450	9,350	0,9	-0,1

Tableau 31 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à avril 2005

(*) 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 avril 2005

5.4.1.2. 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	
Avant réglage	- 3 % à + 1 %
Après réglage	- 4 % à + 1 %

Tableau 32 : 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 avril 2005

Le tableau montre que, pour l'ensemble des résultats, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris entre – 4 et + 1 % avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

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

5.4.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 5.2.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

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

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

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

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

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

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en CO des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2-3 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 des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, soit 0,2 µmol/mol à 9 µmol/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 µmol/mol, ce qui conduit à une incertitude élargie de 0,4 µmol/mol à 9 µmol/mol soit 4,5 % sur les concentrations en CO des 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 0,073 µmol/mol.

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

Avant réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}} }{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$	Critère respecté ?
LIMAIR	1,36	Oui
AIRMARAIX	0,97	Oui
	0,50	Oui
ATMOSFAIR DIJON	0,22	Oui
	0,22	Oui
AIR-APS	0,62	Oui
	0,57	Oui
LIGAIR	0,43	Oui
	0,43	Oui

Tableau 33 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à avril 2005, avant réglage

Après réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}} }{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$	Critère respecté ?
LIMAIR	0,09	Oui
AIRMARAIX	0,57	Oui
	0,15	Oui
ATMOSFAIR DIJON	0,71	Oui
	1,70	Oui
AIR-APS	0,33	Oui
	0,57	Oui
LIGAIR	0,01	Oui
	0,06	Oui

Tableau 34 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mars à avril 2005, après réglage

5.4.2.2. 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 et après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AERFOM, AIRMARAIX, LIGAIR, AIR-APS, ATMOSFAIR DIJON et LIMAIR et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

5.5. ANNEXE 5 : DEUXIEME CAMPAGNE / COMPARAISON SO₂

5.5.1. 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 5.2.1.

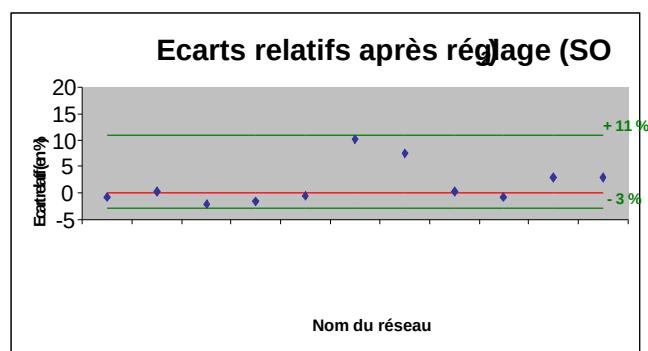
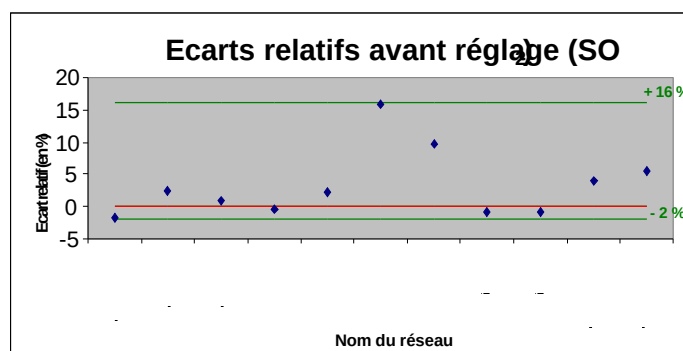
5.5.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

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
AIRFOBEP	99,7	98,0	99,0	-1,7	-0,7
ORAMIP	97,65	100,0	98,0	2,4	0,4
		98,5	95,5	0,9	-2,2
ESPOL	97,4	97,0	96,0	-0,4	-1,4
		99,5	97,0	2,2	-0,4
ORA	90,3	104,5	99,5	15,7	10,2
		99,0	97,0	9,6	7,4
AIRAQ	120	119,0	120,5	-0,8	0,4
		119,0	119,0	-0,8	-0,8
ASQUADRA	102,4	106,5	105,5	4,0	3,0
		108,0	105,5	5,5	3,0

Tableau 35 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

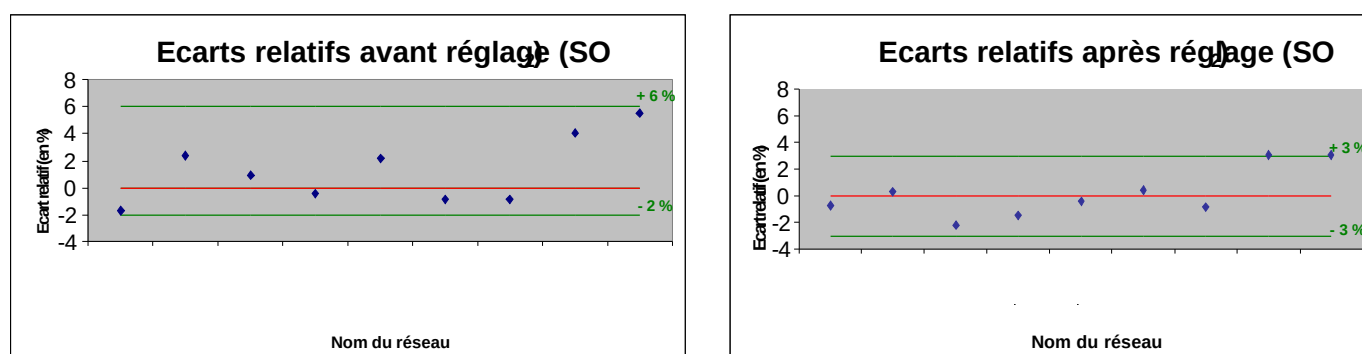


Figures 15 et 16 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

On observe des écarts relatifs plus élevés pour le réseau de mesure ORA, avant et 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.

5.5.1.2. Traitement des résultats sans tenir compte des résultats du réseau de mesure ORA, avant et après réglage de l'analyseur

Les résultats sans tenir compte de ceux du réseau de mesure ORA, avant et après réglage de l'analyseur sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 17 et 18 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005, sans tenir compte des résultats du réseau de mesure ORA, avant et après réglage de l'analyseur

5.5.1.3. 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 de certaines mesures
Avant réglage	- 2 % à + 16 %	- 2 % à + 6 %
Après réglage	- 3 % à + 11 %	- 3 % à + 3 %

Tableau 36 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

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

La prise en compte des résultats du réseau de mesure ORA élargit globalement de 10 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

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

5.5.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 5.2.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

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

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en SO_2 .

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en SO_2 des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO_2 des étalons de transfert 2-3 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_2 des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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_2 des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en SO_2 donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 1,4 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	0,80	Oui
ORAMIP	1,11	Oui
	0,40	Oui
ESPOL	0,19	Oui
	0,99	Oui
ORA	6,70	Non
	4,11	Non
AIRAQ	0,47	Oui
	0,47	Oui
ASQUADRA	1,93	Oui
	2,64	Non

Tableau 37 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005, 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	0,33	Oui
ORAMIP	0,17	Oui
	1,01	Oui
ESPOL	0,66	Oui
	0,19	Oui
ORA	4,34	Non
	3,16	Non
AIRAQ	0,24	Oui
	0,47	Oui
ASQUADRA	1,46	Oui
	1,46	Oui

Tableau 38 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005, après réglage

5.5.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ donnée par les niveaux 3 est de 4 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 :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, AIRAQ et ASQUADRA (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ORA et ASQUADRA (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, AIRAQ et ASQUADRA et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure ORA et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.

5.6. ANNEXE 6 : DEUXIEME CAMPAGNE / COMPARAISON NO/NO_x**5.6.1. 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 5.2.1.

5.6.1.1. 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
AIRFOBEP	200,35	198,0	202,0	-1,2	0,8
ORAMIP	187,05	177,0	183,0	-5,4	-2,2
		188,5	188,0	0,8	0,5
ESPOL	183,2	184,0	182,0	0,4	-0,7
		185,0	179,5	1,0	-2,0
ORA	159,95	184,5	190,5	15,3	19,1
		191,35	186,0	19,6	16,3
AIRAQ	194,3	189,0	192,5	-2,7	-0,9
		190,5	194,5	-2,0	0,1
ASQUADRA	194,95	197,0	206,0	1,1	5,7
		199,0	206,0	2,1	5,7

Tableau 39 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

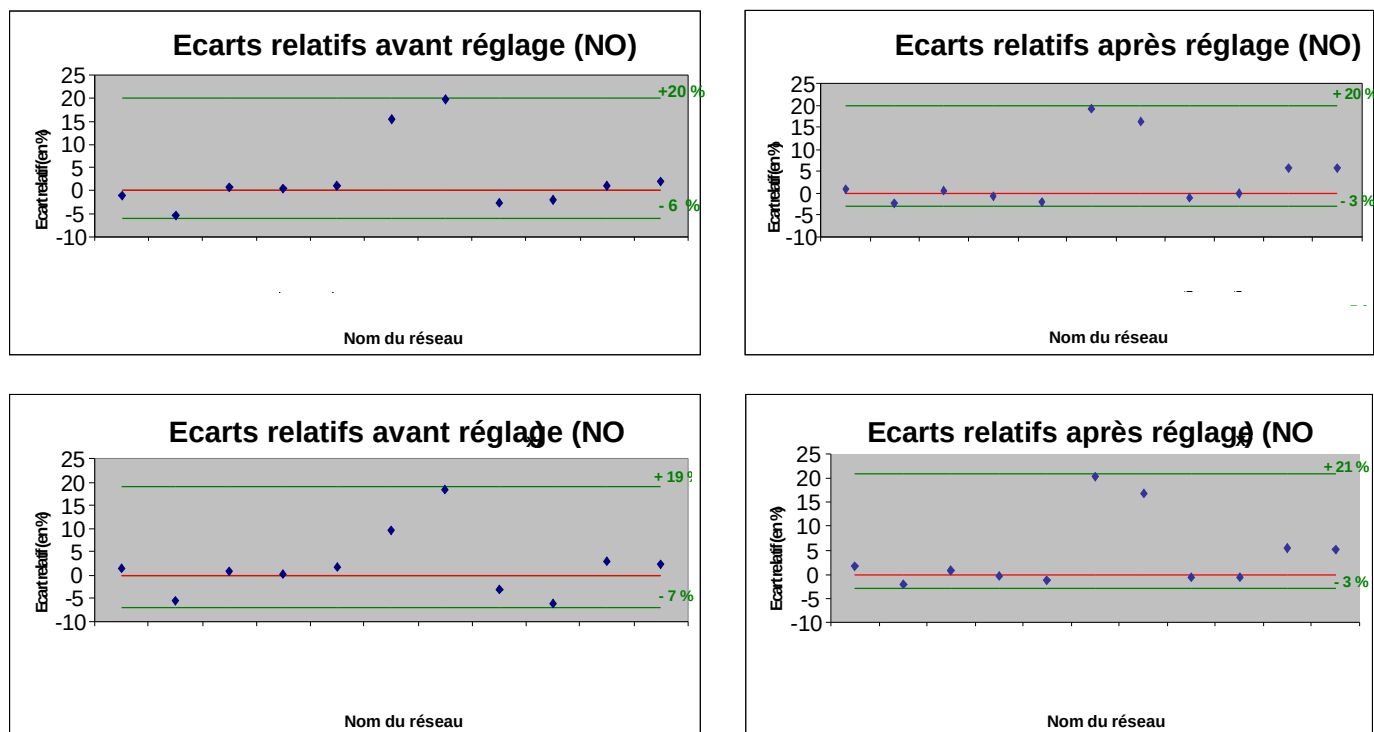
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
AIRFOBEP	200,65	203,5	204,0	1,4	1,7
ORAMIP	187,15	177,0	183,0	-5,4	-2,2
		188,5	188,5	0,7	0,7
ESPOL	183,45	184,0	182,5	0,3	-0,5
		186,5	181,0	1,7	-1,3
ORA	169,3	185,5	203,5	9,6	20,2
		200,35	197,7	18,3	16,8
AIRAQ	194,55	188,5	193,5	-3,1	-0,5
		182,5	193,5	-6,2	-0,5
ASQUADRA	195,45	201,0	206,0	2,8	5,4
		200,0	205,5	2,3	5,1

Tableau 40 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 19, 20, 21 et 22 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

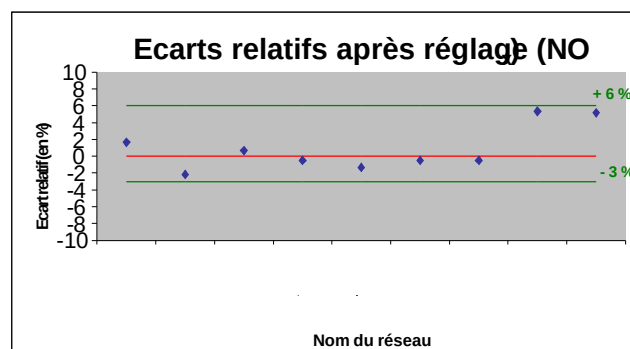
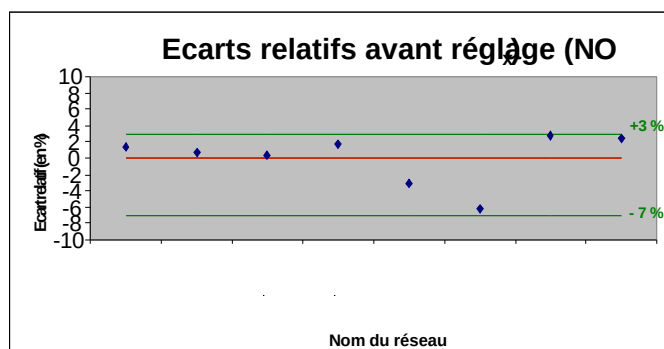
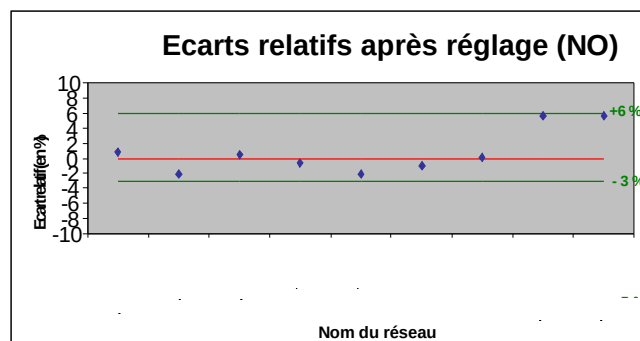
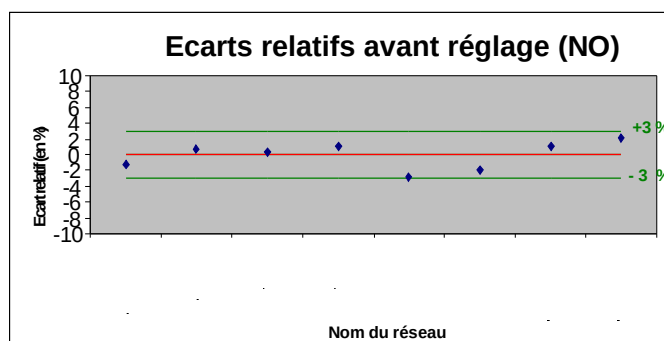
Commentaires :

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour la première mesure déterminée par le réseau ORAMIP avant réglage de l'analyseur et pour les mesures du réseau ORA avant et après réglage de l'analyseur soient relativement élevés.

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

5.6.1.2. Traitement des résultats en éliminant le premier résultat du réseau de mesure ORAMIP avant réglage de l'analyseur et les deux résultats du réseau de mesure ORA avant et après réglage de l'analyseur

Les résultats sans tenir compte du premier résultat du réseau de mesure ORAMIP avant réglage de l'analyseur et des deux résultats du réseau de mesure ORA avant et après réglage de l'analyseur sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 23, 24, 25 et 26 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005, sans tenir compte du premier résultat du réseau de mesure ORAMIP avant réglage de l'analyseur et des deux résultats du réseau de mesure ORA avant et après réglage de l'analyseur

5.6.1.3. 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 d'une mesure	
	NO	NO _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 6 % à + 20 %	- 7 % à + 19 %	- 3 % à + 3 %	- 7 % à + 3 %
Après réglage	- 3 % à + 20 %	- 3 % à + 21 %	- 3 % à + 6 %	- 3 % à + 6 %

Tableau 41 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte le premier résultat du réseau de mesure ORAMIP avant réglage de l'analyseur et les deux résultats du réseau de mesure ORA avant et après réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont compris globalement entre – 7 et + 3 % avant réglage et entre – 3 et + 6 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte du premier résultat du réseau de mesure ORAMIP avant réglage de l'analyseur et des deux résultats du réseau de mesure ORA avant et après réglage de l'analyseur élargit globalement l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs de 20 % avant réglage et de 15 % après réglage pour NO et pour NO_x.

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

5.6.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 5.2.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

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

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

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

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

Or, les niveaux 3 ne nous ont pas fourni les incertitudes élargies sur les concentrations en NO et en NO_x.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2-3 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_x des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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_x des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2 nmol/mol.

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

Avant réglage :

	NO		NO _x	
Nom du niveau 3	$\frac{ C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}} }{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}} }{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$	Critère respecté ?
AIRFOBEP	0,87	Oui	1,06	Oui
ORAMIP	3,73	Non	3,77	Non
	0,54	Oui	0,50	Oui
ESPOL	0,30	Oui	0,20	Oui
	0,67	Oui	1,13	Oui
ORA	9,12	Non	6,02	Non
	11,66	Non	11,53	Non
AIRAQ	1,97	Oui	2,25	Non
	1,41	Oui	4,48	Non
ASQUADRA	0,76	Oui	2,06	Oui
	1,50	Oui	1,69	Oui

Tableau 42 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005, avant réglage

Après réglage :

	NO		NO _x	
Nom du niveau 3	$\frac{ C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}} }{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$	Critère respecté ?	$\frac{ C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}} }{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$	Critère respecté ?
AIRFOBEP	0,61	Oui	1,24	Oui
ORAMIP	1,50	Oui	1,54	Oui
	0,35	Oui	0,50	Oui
ESPOL	0,45	Oui	0,35	Oui
	1,37	Oui	0,91	Oui
ORA	11,35	Non	12,70	Non
	9,67	Non	10,55	Non
AIRAQ	0,67	Oui	0,39	Oui
	0,07	Oui	0,39	Oui
ASQUADRA	4,10	Non	3,92	Non
	4,10	Non	3,73	Non

Tableau 43 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005, après réglage

5.6.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x donnée par les niveaux 3 est de 5 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 :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ESPOL, AIRFOBEP, ASQUADRA et ORAMIP (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, pour les réseaux de mesure ORA, AIRAQ et ORAMIP (pour l'une des 2 stations testées), les résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL et AIRAQ et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, pour les réseaux de mesure ORA et ASQUADRA, les résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.

5.7. ANNEXE 7 : DEUXIEME CAMPAGNE / COMPARAISON CO

5.7.1. 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 5.2.1.

5.7.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

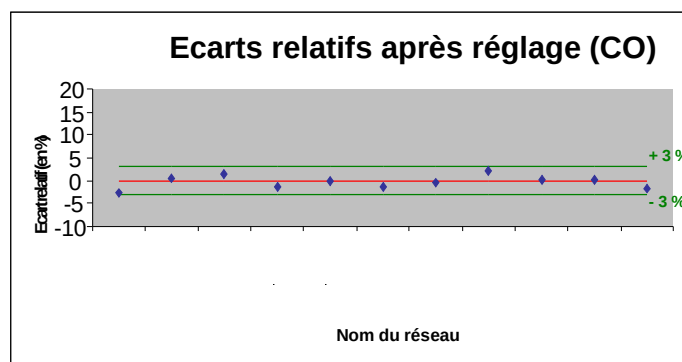
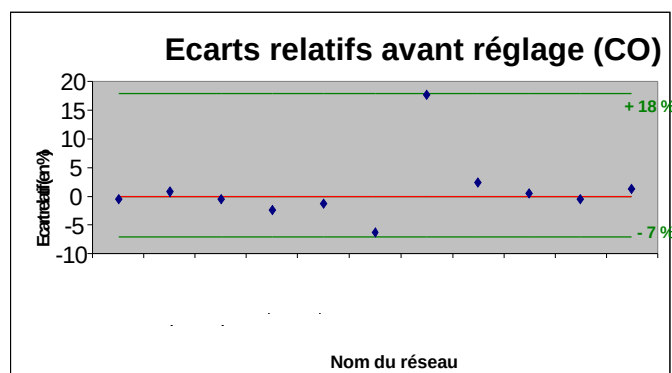
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
AIRFOBEP	9,36	9,3	9,1	-0,6	-2,8
ORAMIP	9,3535	9,425	9,395	0,8	0,4
		9,3	9,5	-0,6	1,6
ESPOL	9,3215	9,1	9,2	-2,4	-1,3
		9,2	9,3	-1,3	-0,2
ORA	9,328	8,75	9,2	-6,2	-1,4
		10,98	9,275	17,7	-0,6
AIRAQ	9,3365	9,56	9,535	2,4	2,1
		9,375	9,365	0,4	0,3
ASQUADRA	8,437	8,385	8,445	-0,6	0,1
		8,55	8,3	1,3	-1,6

Tableau 44 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mai à août 2005

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

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 27 et 28 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mai à août 2005

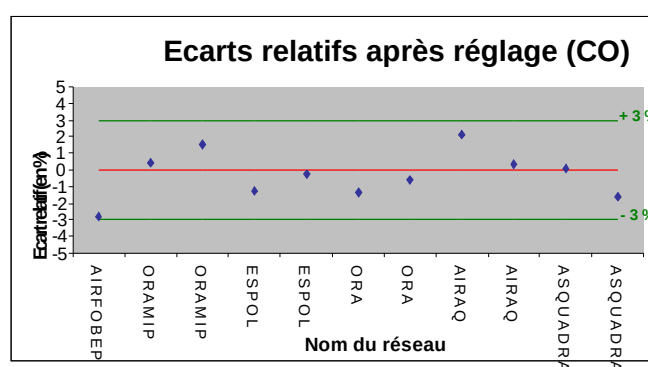
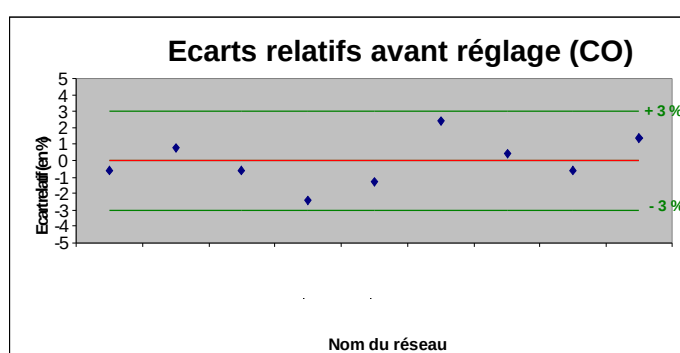
Commentaires :

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour les mesures déterminées par le réseau ORA avant réglage de l'analyseur soient relativement élevés.

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

5.7.1.2. Traitement des résultats en éliminant les résultats du réseau de mesure ORA avant réglage de l'analyseur

Les résultats sans tenir compte des deux résultats du réseau de mesure ORA avant réglage de l'analyseur sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 29 et 30 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005, sans tenir compte des deux résultats du réseau de mesure ORA avant réglage de l'analyseur

5.7.1.3. 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 + 18 %	- 3 % à + 3 %
Après réglage	- 3 % à + 3 %	- 3 % à + 3 %

Tableau 45 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 de mai à août 2005

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

La prise en compte des résultats des réseaux de mesure ORA élargit de 20 % l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

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

5.7.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 5.2.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

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

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

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

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

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

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en CO des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2-3 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 des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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 des 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 0,073 $\mu\text{mol/mol}$.

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	0,30	Oui
ORAMIP	0,35	Oui
	0,26	Oui
ESPOL	1,09	Oui
	0,60	Oui
ORA	2,84	Non
	8,13	Non
AIRAQ	1,10	Oui
	0,19	Oui
ASQUADRA	0,26	Oui
	0,56	Oui

Tableau 46 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mai à août 2005, 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	1,28	Oui
ORAMIP	0,20	Oui
	0,72	Oui
ESPOL	0,60	Oui
	0,11	Oui
ORA	0,63	Oui
	0,26	Oui
AIRAQ	0,98	Oui
	0,14	Oui
ASQUADRA	0,04	Oui
	0,67	Oui

Tableau 47 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 de mai à août 2005, après réglage

5.7.2.2. 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 :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, AIRAQ et ASQUADRA et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, pour le réseau de mesure ORA, les résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure AIRFOBEP, ORAMIP, ESPOL, ORA, AIRAQ et ASQUADRA et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

5.8. ANNEXE 8 : TROISIEME CAMPAGNE / COMPARAISON SO₂**5.8.1. 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 5.2.1.

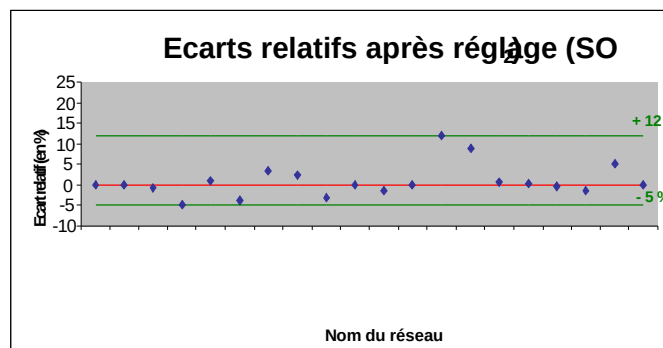
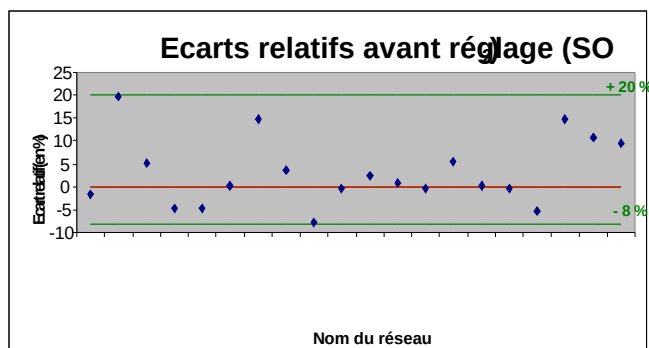
5.8.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASQAB	97,2	95,5	97,0	-1,7	-0,2
		116,5	97,0	19,9	-0,2
AIRLOR	102,35	107,5	101,5	5,0	-0,8
		97,5	97,5	-4,7	-4,7
		97,5	103,5	-4,7	1,1
		102,5	98,5	0,1	-3,8
ATMO Nord Pas de Calais	88,9	102,0	92,0	14,7	3,5
		92,15	91,1	3,7	2,5
		82,0	86,0	-7,8	-3,3
		88,5	89,0	-0,4	0,1
		91,0	87,65	2,4	-1,4
		89,75	89,0	1,0	0,1
		88,5	99,5	-0,4	11,9
AMPASEL	102,35	102,5	103,0	0,1	0,6
		102,0	102,5	-0,3	0,1
MADININAIR	99,45	94,0	99,0	-5,5	-0,5
		114,0	98,0	14,6	-1,5
APL	99,45	110,0	104,5	10,6	5,1
		109,0	99,5	9,6	0,1

Tableau 48 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 31 et 32 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

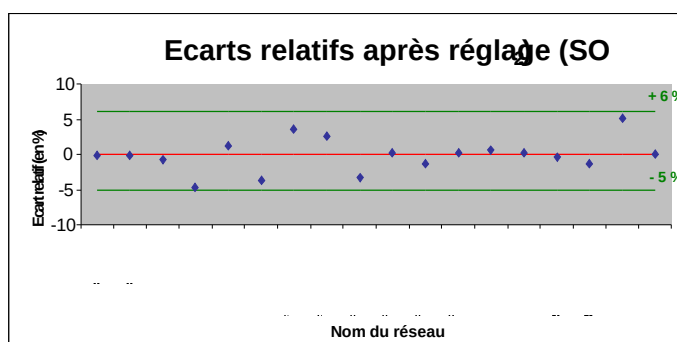
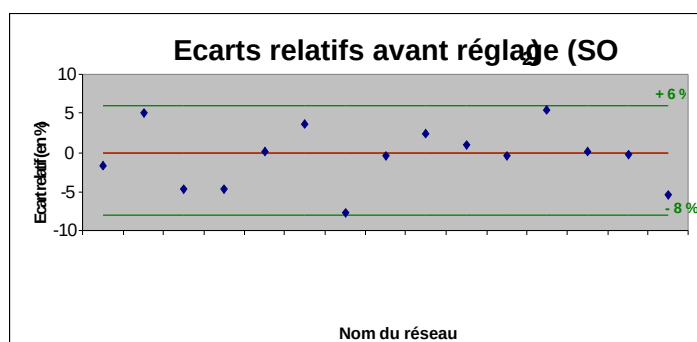
On observe des écarts relatifs plus élevés :

- ü Avant réglage, pour une mesure des réseaux ASQAB, ATMO Nord Pas de Calais, MADININAIR et pour les deux mesures du réseau APL,
- ü Après réglage de l'analyseur, pour deux des mesures du réseau ATMO Nord Pas de Calais.

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

5.8.1.2. Traitement des résultats sans tenir compte de certains résultats de mesure, avant et après réglage de l'analyseur

Les résultats sans tenir compte d'une part, d'une mesure des réseaux ASQAB, ATMO Nord Pas de Calais, MADININAIR et des deux mesures du réseau APL avant réglage, et d'autre part, de deux des mesures du réseau ATMO Nord Pas de Calais après réglage de l'analyseur, sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 33 et 34 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO_2 effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006, sans tenir compte de certains résultats, avant et après réglage de l'analyseur

5.8.1.3. 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	- 8 % à + 20 %	- 8 % à + 6 %
Après réglage	- 5 % à + 12 %	- 5 % à + 6 %

Tableau 49 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte certains résultats (d'une part, une mesure des réseaux ASQAB, ATMO Nord Pas de Calais, MADININAIR et les deux mesures du réseau APL avant réglage, et d'autre part, deux des mesures du réseau ATMO Nord Pas de Calais après réglage de l'analyseur), les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont globalement compris entre – 8 et + 6 % avant réglage et entre – 5 et + 6 % après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des autres résultats élargit globalement de 14 % avant réglage et de 6 % après réglage, l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs.

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

5.8.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 5.2.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

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

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

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré. Certains réseaux de mesure (ASQAB et MADININAIR) ont communiqué leurs incertitudes élargies sur les concentrations en SO₂.

Cependant, comme ces valeurs sont hétérogènes entre elles et comme les autres réseaux de mesure n'ont pas fourni leurs incertitudes de mesure, les incertitudes élargies des réseaux de mesure ASQAB et MADININAIR n'ont pas été prises en compte.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ des étalons de transfert 2-3 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 SO₂ des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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 SO₂ des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en SO₂ donnée par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 100 nmol/mol est de 2 nmol/mol.

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

Avant réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{\text{LNE}} - C_{\text{niveau 3}} }{\sqrt{u^2(C_{\text{LNE}}) + u^2(C_{\text{niveau 3}})}}$	Critère respecté ?
ASQAB	0,76	Oui
	8,63	Non
AIRLOR	2,30	Non
	2,17	Non
	2,17	Non
	0,07	Oui
ATMO Nord Pas de Calais	5,86	Non
	1,45	Oui
	3,09	Non
	0,18	Oui
	0,94	Oui
	0,38	Oui
	0,18	Oui
	2,12	Non
AMPASEL	0,07	Oui
	0,16	Oui
MADININAIR	2,44	Non
	6,51	Non
APL	4,72	Non
	4,27	Non

Tableau 50 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006, avant réglage

Après réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASQAB	0,09	Oui
	0,09	Oui
AIRLOR	0,38	Oui
	2,17	Non
	0,51	Oui
	1,72	Oui
ATMO Nord Pas de Calais	1,39	Oui
	0,98	Oui
	1,30	Oui
	0,04	Oui
	0,56	Oui
	0,04	Oui
	4,74	Non
	3,58	Non
AMPASEL	0,29	Oui
	0,07	Oui
MADININAIR	0,20	Oui
	0,65	Oui
APL	2,26	Non
	0,02	Oui

Tableau 51 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006, après réglage

5.8.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en SO₂ donnée par les niveaux 3 est de 4 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 :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par le réseau de mesure AMPASEL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ASQAB (pour l'une des 2 stations testées), AIRLOR (pour 3 des 4 stations testées), ATMO Nord Pas de Calais (pour 3 des 8 stations testées), MADININAIR et APL, et celles déterminées par le LNE sont significativement différentes.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, AMPASEL, AIRLOR (pour 3 des 4 stations testées), ATMO Nord Pas de Calais (pour 6 des 8 stations testées), APL (pour l'une des 2 stations testées) et MADININAIR et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

5.9. ANNEXE 9 : TROISIEME CAMPAGNE / COMPARAISON NO/NO_x**5.9.1. 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 5.2.1.

5.9.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

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

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASQAB	148,10	147,5	146,5	-0,4	-1,1
		144,5	147,0	-2,4	-0,7
AIRLOR	183,30	192,5	184,0	5,0	0,4
		180,0	186,0	-1,8	1,5
		182,0	179,5	-0,7	-2,1
		174,0	178,0	-5,1	-2,9
ATMO Nord Pas de Calais	198,65	198,0	203,0	-0,3	2,2
		191,5	204,0	-3,6	2,7
		190,0	192,0	-4,4	-3,3
		198,25	199,4	-0,2	0,4
		190,0	196,5	-4,4	-1,1
		195,7	196,15	-1,5	-1,3
		197,5	199,5	-0,6	0,4
AMPASEL	188,75	187,5	187,5	-0,7	-0,7
		186,0	187,5	-1,5	-0,7
MADININAIR	190,70	200,0	193,0	4,9	1,2
		193,0	194,0	1,2	1,7
APL	219,30	213,5	220,0	-2,6	0,3
		215,5	219,5	-1,7	0,1

Tableau 52 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

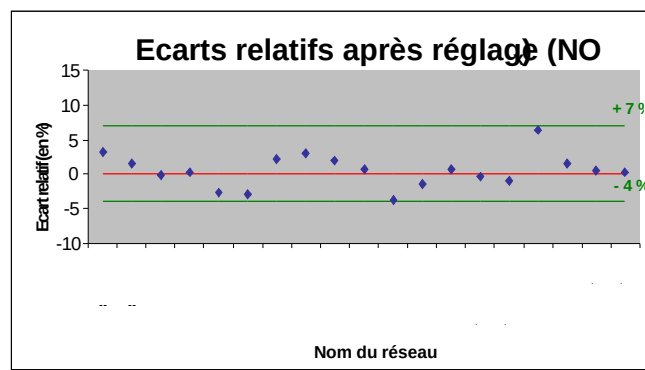
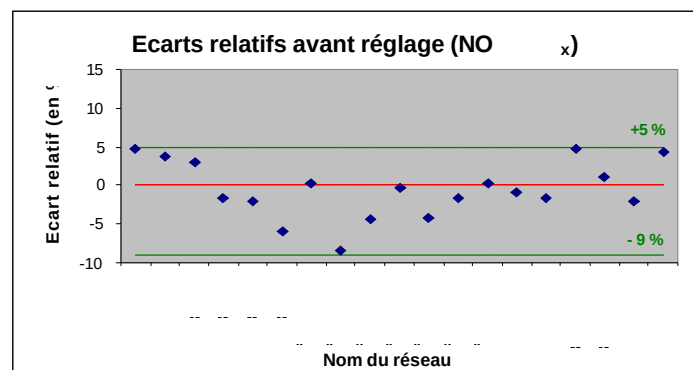
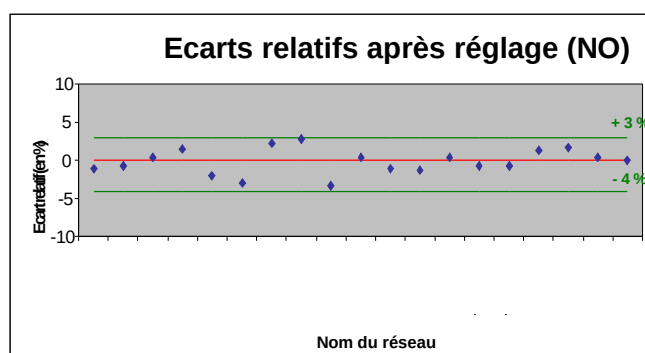
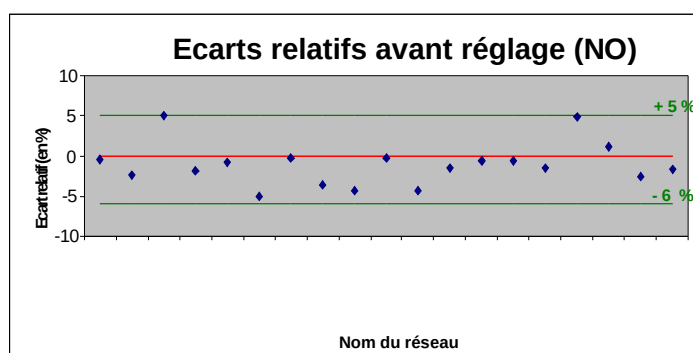
(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASQAB	148,55	155,5	153,5	4,7	3,3
		154,0	151,0	3,7	1,6
AIRLOR	183,40	189,0	183,0	3,1	-0,2
		180,5	184,0	-1,6	0,3
		179,5	178,5	-2,1	-2,7
		172,5	178,0	-5,9	-2,9
ATMO Nord Pas de Calais	198,65	199,0	203,0	0,2	2,2
		182,0	204,5	-8,4	2,9
		190,0	202,5	-4,4	1,9
		197,85	199,9	-0,4	0,6
		190,5	191,5	-4,1	-3,6
		195,4	196,05	-1,6	-1,3
AMPASEL	188,80	199,0	200,0	0,2	0,7
		187,0	188,0	-1,0	-0,4
MADININAIR	190,85	185,5	187,0	-1,7	-1,0
		200,0	203,0	4,8	6,4
APL	219,30	193,0	194,0	1,1	1,7
		215,0	220,5	-2,0	0,5
		229,0	220,0	4,4	0,3

Tableau 53 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

(*) Les concentrations sont exprimées en nmol/mol

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 35, 36, 37 et 38 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

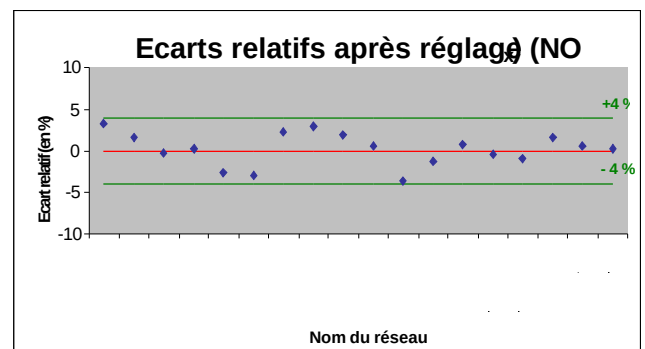
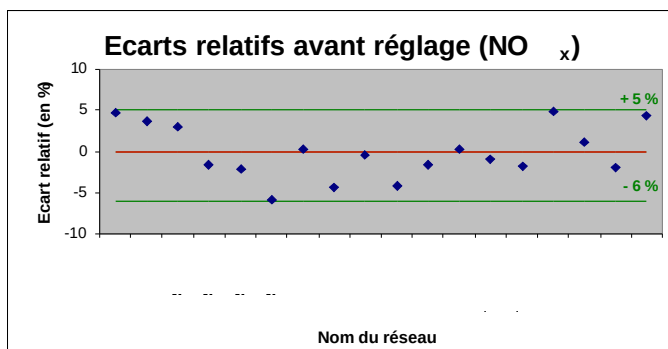
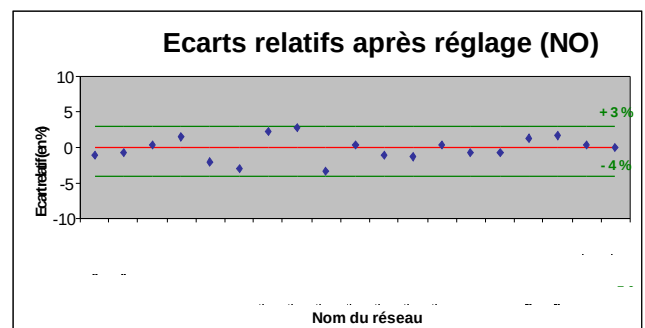
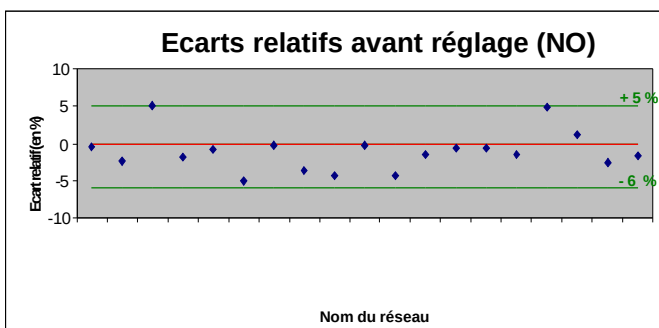
Commentaires :

Pour NO_x , il apparaît d'après l'ensemble des résultats que les écarts relatifs calculés pour une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur et pour une des 2 mesures du réseau MADININAIIR après réglage de l'analyseur soient relativement élevés.

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

5.9.1.2. Traitement des résultats en éliminant une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur et une des 2 mesures du réseau MADININAIIR après réglage de l'analyseur pour le NO_x

Les résultats sans tenir compte d'une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur et d'une des 2 mesures du réseau MADININAIIR après réglage de l'analyseur pour le NO_x sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 39, 40, 41 et 42 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006, sans tenir compte d'une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur et d'une des 2 mesures du réseau MADININAIIR après réglage de l'analyseur pour le NO_x

5.9.1.3. 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 _x	NO	NO _x
Avant réglage	- 6 % à + 5 %	- 9 % à + 5 %	- 6 % à + 5 %	- 6 % à + 5 %
Après réglage	- 4 % à + 3 %	- 4 % à + 7 %	- 4 % à + 3 %	- 4 % à + 4 %

Tableau 54 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur et une des 2 mesures du réseau MADININAIIR après réglage de l'analyseur pour le NO_x, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont de $\pm 6 \%$ avant réglage et de $\pm 4 \%$ après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3 pour le NO et le NO_x.

La prise en compte d'une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur et d'une des 2 mesures du réseau MADININAIIR après réglage de l'analyseur pour le NO_x élargit globalement l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs de 3 % avant et après réglage pour NO_x.

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

5.9.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 5.2.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

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

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

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré. Certains réseaux de mesure (ASQAB et MADININAIIR) ont communiqué leurs incertitudes élargies sur les concentrations en NO et en NO_x. Cependant, comme ces valeurs sont hétérogènes entre elles et comme les autres réseaux de mesure n'ont pas fourni leur incertitudes de mesure, les incertitudes

élargies des réseaux de mesure ASQAB et MADININAIR n'ont pas été prises en compte.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en NO et en NO_x des étalons de transfert 2-3 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_x des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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_x des niveaux 3.

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

L'incertitude élargie maximale sur les concentrations en NO/NO_x données par le LNE pour les bouteilles d'intercomparaison à 200 nmol/mol est de 2 nmol/mol.

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

Avant réglage :

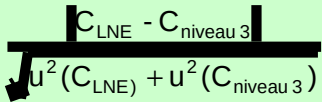
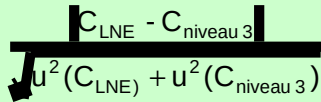
	NO		NO _x	
Nom du niveau 3		Critère respecté ?		Critère respecté ?
ASQAB	0,22	Oui	2,58	Non
	1,34	Oui	2,02	Oui
AIRLOR	3,42	Non	2,08	Non
	1,23	Oui	1,08	Oui
	0,48	Oui	1,45	Oui
	3,45	Non	4,05	Non
ATMO Nord Pas de Calais	0,24	Oui	0,13	Oui
	2,66	Non	6,18	Non
	3,21	Non	3,21	Non
	0,15	Oui	0,30	Oui
	3,21	Non	3,03	Non
	1,10	Oui	1,21	Oui
AMPASEL	0,43	Oui	0,13	Oui
	0,46	Oui	0,67	Oui
MADININAIR	1,02	Oui	1,23	Oui
	3,45	Non	3,40	Non
APL	0,85	Oui	0,80	Oui
	2,15	Non	1,60	Oui
	1,41	Oui	3,60	Non

Tableau 55 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006, avant réglage

Après réglage :

Nom du niveau 3	NO		NO _x	
	$\frac{C_{LNE} - C_{niveau\ 3}}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?	$\frac{C_{LNE} - C_{niveau\ 3}}{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASQAB	0,59	Oui	1,84	Oui
	0,41	Oui	0,91	Oui
AIRLOR	0,26	Oui	0,15	Oui
	1,00	Oui	0,22	Oui
	1,41	Oui	1,82	Oui
	1,97	Oui	2,01	Oui
ATMO Nord Pas de Calais	1,62	Oui	1,62	Oui
	1,99	Oui	2,17	Non
	2,47	Non	1,43	Oui
	0,28	Oui	0,46	Oui
	0,80	Oui	2,66	Non
	0,93	Oui	0,97	Oui
	0,32	Oui	0,50	Oui
AMPASEL	0,46	Oui	0,30	Oui
	0,46	Oui	0,67	Oui
MADININAI	0,85	Oui	4,51	Non
	1,23	Oui	1,17	Oui
APL	0,26	Oui	0,45	Oui
	0,07	Oui	0,26	Oui

Tableau 56 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006, après réglage

5.9.2.2. Conclusion

Si on pose comme hypothèse que l'incertitude élargie sur les concentrations en NO/NO_x donnée par les niveaux 3 est de 5 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 :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par le réseau de mesure AMPASEL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
Par contre, pour les réseaux de mesure ASQAB (pour l'une des 2 stations testées), AIRLOR (pour 2 des 4 stations testées), ATMO Nord Pas de Calais (pour 3 des 7 stations testées), MADININAI (pour l'une des 2 stations testées) et APL (pour l'une des 2 stations testées), les résultats sont significativement différents de ceux déterminés par le LNE.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, AIRLOR, AMPASEL, APL, ATMO Nord Pas de Calais (pour 2 des 7 stations testées) et MADININAI (pour l'une des 2 stations testées) et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.

5.10. ANNEXE 10 : TROISIEME CAMPAGNE / COMPARAISON CO

5.10.1. 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 5.2.1.

5.10.1.1. Traitement de l'ensemble des résultats

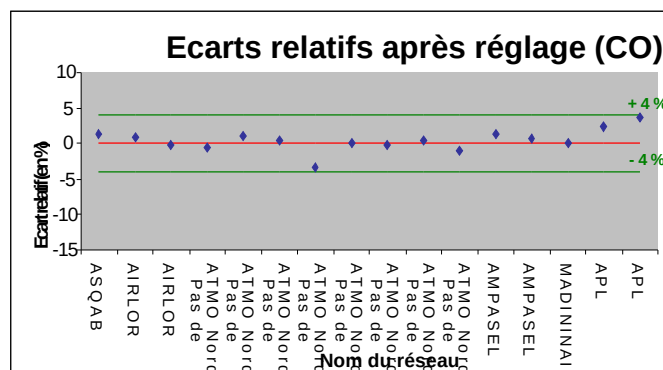
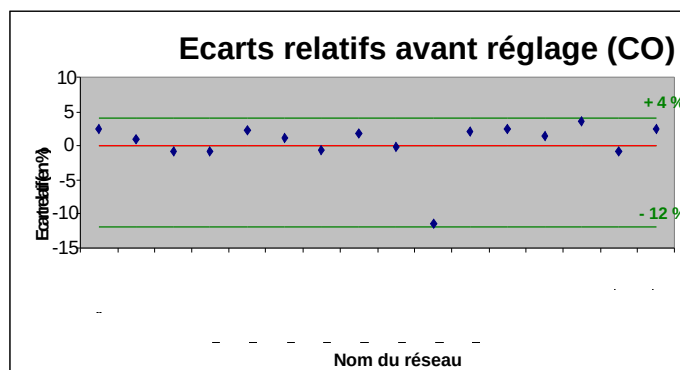
Les écarts relatifs obtenus sont reportés dans le tableau ci-après.

Nom du niveau 3	Concentration moyenne LNE (*)	Concentration du niveau 3 (*)		Ecart relatif LNE/Niveau 3 (*)	
		Avant réglage	Après réglage	Avant réglage	Après réglage
ASQAB	8,3865	8,600	8,500	2,5	1,4
AIRLOR	8,4165	8,500	8,500	1,0	1,0
		8,350	8,400	-0,8	-0,2
ATMO Nord Pas de Calais	8,4135	8,335	8,355	-0,9	-0,7
		8,600	8,500	2,2	1,0
		8,515	8,445	1,2	0,4
		8,370	8,125	-0,5	-3,4
		8,575	8,420	1,9	0,1
		8,400	8,400	-0,2	-0,2
		7,440	8,460	-11,6	0,6
AMPASEL	8,385	8,580	8,335	2,0	-0,9
		8,600	8,500	2,6	1,4
MADININAIR	8,4035	8,500	8,450	1,4	0,8
		8,700	8,400	3,5	0,0
APL	8,4450	8,380	8,640	-0,8	2,3
		8,660	8,760	2,5	3,7

Tableau 57 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

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

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 43 et 44 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

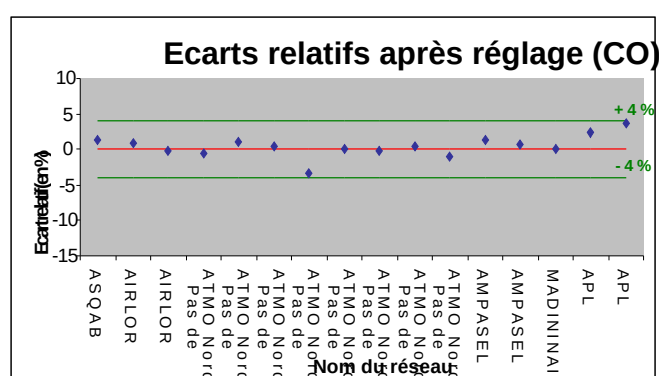
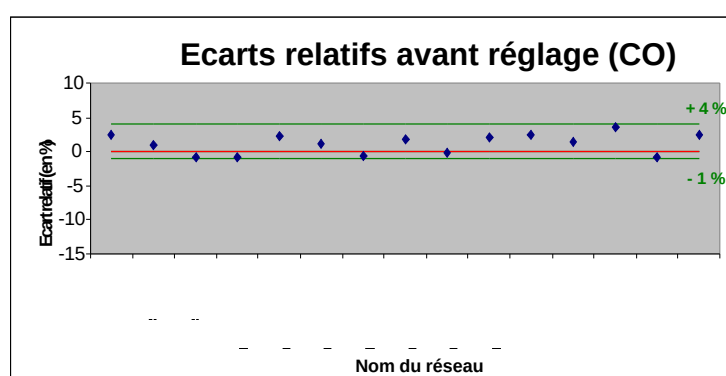
Commentaires :

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats que l'écart relatif calculé pour une des mesures déterminées par le réseau ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur soit relativement élevé.

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

5.10.1.2. Traitement des résultats en éliminant un des résultats du réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais avant réglage

Les résultats sans tenir compte d'un des résultats du réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais avant réglage sont représentés sur les figures ci-après.



Figures 45 et 46 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006, sans tenir compte d'un des résultats du réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur

5.10.1.3. 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	- 12 % à + 4 %	- 1 % à + 4 %
Après réglage	- 4 % à + 4 %	- 4 % à + 4 %

Tableau 58 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 6 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte un des résultats du réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur, les écarts relatifs entre les concentrations du LNE et celles des niveaux 3 sont de $\pm 4 \%$ avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte d'un des résultats du réseau de mesure ATMO Nord Pas de Calais avant réglage de l'analyseur élargit de 10% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

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

5.10.2.1. Résultats

Comme au paragraphe 5.2.2.1., pour tester si les écarts sont significatifs, on calcule un écart normalisé :

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

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

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

Cependant, pour appliquer cette formule, il est nécessaire d'avoir l'incertitude du niveau 3 considéré. Certains réseaux de mesure (ASQAB et MADININAIR) ont communiqué leurs incertitudes élargies sur les concentrations en CO.

Cependant, comme ces valeurs sont hétérogènes entre elles et comme les autres réseaux de mesure n'ont pas fourni leurs incertitudes de mesure, les incertitudes élargies des réseaux de mesure ASQAB et MADININAIR n'ont pas été prises en compte.

Dans ces conditions, l'incertitude élargie sur les concentrations en CO des niveaux 3 a été estimée par le LNE en se basant sur l'hypothèse suivante.

L'incertitude élargie sur les concentrations en CO des étalons de transfert 2-3 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 des niveaux 3 est donc au moins égale à l'incertitude élargie estimée par les niveaux 2 sur les étalons de transfert 2-3, 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 des 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 $0,070 \mu\text{mol/mol}$.

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 ?
ASQAB	1,05	Oui
AIRLOR	0,41	Oui
	0,33	Oui
	0,39	Oui
ATMO Nord Pas de Calais	0,92	Oui
	0,50	Oui
	0,21	Oui
	0,80	Oui
	0,07	Oui
	4,79	Non
	0,82	Oui
AMPASEL	1,06	Oui
	0,57	Oui
MADININAIIR	1,46	Oui
APL	0,32	Oui
	1,06	Oui

Tableau 59 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006, avant réglage

Après réglage :

Nom du niveau 3	$\frac{ C_{LNE} - C_{niveau\ 3} }{\sqrt{u^2(C_{LNE}) + u^2(C_{niveau\ 3})}}$	Critère respecté ?
ASQAB	0,56	Oui
AIRLOR	0,41	Oui
	0,08	Oui
ATMO Nord Pas de Calais	0,29	Oui
	0,43	Oui
	0,16	Oui
	1,42	Oui
	0,03	Oui
	0,07	Oui
	0,23	Oui
	0,39	Oui
AMPASEL	0,57	Oui
	0,32	Oui
MADININAIIR	0,02	Oui
APL	0,96	Oui
	1,55	Oui

Tableau 60 : Traitement statistique des résultats obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LNE et 5 niveaux 3 d'octobre 2005 à janvier 2006, après réglage

5.10.2.2. 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 :

- Ø Qu'avant réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, AIRLOR, ATMO Nord Pas de Calais (pour 7 des 8 stations testées), AMPASEL, MADININAIR et APL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.
- Ø Qu'après réglage, les concentrations en CO déterminées par les réseaux de mesure ASQAB, AIRLOR, ATMO Nord Pas de Calais, AMPASEL, MADININAIR et APL et celles déterminées par le LNE ne sont pas significativement différentes.