



Contrôle qualité de la chaîne nationale de traçabilité métrologique

**Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l’Air**

**CONTROLE QUALITE DE LA CHAINE NATIONALE DE
TRAÇABILITE METROLOGIQUE**

**Fabien Mary, Laurent Saragoza, Christophe Sutour, Thomas Venault,
Tatiana Macé (LCSQA-LNE)**

Décembre 2019



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils 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 au ministère et 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.

TABLE DES MATIERES

RESUME	6
1. OBJECTIF GENERAL	8
2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO	8
2.1 But	8
2.2 Mode opératoire	8
2.3 Critères de traitement des données	9
2.4 Planification des essais	9
2.5 Résultats de l'ensemble des campagnes.....	9
2.5.1 Comparaison SO ₂	9
2.5.2 Comparaison NO/NO _x	14
2.5.3 Comparaison CO	21
2.5.4 Comparaison NO ₂	25
3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE O₃	31
3.1 But	31
3.2 Matériel utilisé	31
3.3 Mode opératoire	31
3.4 Liste des participants.....	32
3.5 Résultats bruts obtenus	32
3.6 Exploitation des résultats obtenus	35
3.7 Conclusion	37

RESUME

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires entre le LCSQA-LNE et les Association Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique en NO/NO_x, NO₂, CO et SO₂ :

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux (NO/NO_x, CO, NO₂ et SO₂) en bouteille de fraction molaire inconnue dans les stations de mesure des AASQA pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique.

Ces mélanges gazeux sont titrés par le LCSQA-LNE puis envoyés aux AASQA.

Ces AASQA déterminent ensuite la fraction molaire de ces mélanges gazeux avant et après réglage de l'analyseur de station avec leur étalon de transfert, puis les renvoient au LCSQA-LNE qui les titre de nouveau.

Des comparaisons interlaboratoires ont été réalisées en 2019 avec les réseaux de mesure Atmo Guyane, APL, Madininair, Ligair, Atmo Réunion, Atmo Hauts de France, Atmo Grand Est, Atmo Occitanie et Gwadaïr.

Certaines AASQA communiquent au LCSQA-LNE les fractions molaires mesurées soit sans les incertitudes élargies associées, soit avec des incertitudes de mesure inexploitable (inférieures à celles du LCSQA-LNE, valeurs très élevées, valeurs non homogènes entre les AASQA et pouvant même être très différentes comme par exemple, d'un facteur 7 pour NO/NO_x dans le cas présent). Dans ces conditions, il n'est pas possible de traiter les résultats par des méthodes statistiques telles que le calcul des écarts normalisés.

De ce fait, dans le présent document, le traitement des données est effectué en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus depuis 2002 lors des campagnes précédentes qui ont conduit à définir des intervalles maximum dans lesquels doivent se trouver les écarts relatifs entre les fractions molaires déterminées par le LCSQA-LNE et celles déterminées par les AASQA après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Globalement, en 2019, lorsque les fractions molaires aberrantes sont éliminées, les écarts relatifs entre le LCSQA-LNE et 9 réseaux de mesure restent dans des intervalles qui sont les suivants :

- ✓ ± 7 % avant et après réglage pour SO₂ ;
- ✓ ± 6 % avant et après réglage pour NO/NO_x et NO₂ ;
- ✓ ± 6 % avant réglage et ± 4 % après réglage pour CO.

Les résultats obtenus en 2019 montrent également que :

- ✓ Globalement la chaîne nationale de traçabilité métrologique mise en place pour assurer la traçabilité des mesures de SO₂, de NO/NO_x, de NO₂ et de CO aux étalons de référence fonctionne correctement ;
- ✓ Le fait de régler l'analyseur avec l'étalon de transfert 2-3 améliore les écarts relatifs, ce qui met en évidence une dérive de la réponse des analyseurs au cours du temps.

Contrôle qualité du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique en O₃ :

Comme pour les composés SO₂, NO/NO_x, CO et NO₂, le but est de faire circuler, dans les stations de mesure des AASQA, un générateur d'ozone portable délivrant un mélange gazeux à une fraction molaire définie pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique.

La présente comparaison interlaboratoires a été effectuée en 2019 avec les réseaux de mesure Atmo Grand Est, Atmo Nouvelle-Aquitaine, AtmoSud, Madinair, Qualit'air Corse, Atmo Occitanie, Atmo Hauts de France, Atmo Normandie et Atmo Guyane.

Les résultats obtenus en 2019 montrent que les écarts relatifs entre les fractions molaires en O₃ déterminées par les 9 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -5% et +6%.

De plus, les écarts relatifs observés entre les valeurs des AASQA et du LCSQA-LNE sont aléatoirement répartis de part et d'autre de zéro.

1. OBJECTIF GENERAL

L'objectif de cette étude est d'effectuer des comparaisons interlaboratoires entre le niveau national (LCSQA-LNE) et les AASQA pour s'assurer du bon fonctionnement de la chaîne nationale de traçabilité métrologique et pouvoir détecter d'éventuelles anomalies auxquelles il conviendra d'apporter des actions correctives.

2. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE NO/NO_x, NO₂, SO₂ ET CO

2.1 But

Le but est de faire circuler des mélanges gazeux en bouteille appelés dans la suite du document « bouteille de comparaison », dans les stations de mesure des AASQA pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique. Les fractions molaires de chaque mélange gazeux étaient inconnues pour l'AASQA.

Des mélanges gazeux de NO/NO_x, de SO₂, de NO₂ et de CO en bouteille ont donc été titrés par le LCSQA-LNE puis envoyés à des AASQA.

Ces AASQA ont ensuite déterminé la fraction molaire de chaque mélange gazeux à l'aide de ses appareils de mesure étalonnés avec ses propres moyens, puis les ont renvoyés au LCSQA-LNE qui les a titrés de nouveau.

2.2 Mode opératoire

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » (étalonnage aller).
- En AASQA (stations de mesure) :
 - Détermination de la fraction molaire du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » par l'AASQA avant réglage de l'analyseur de station :
 - Injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station => Lecture de la fraction molaire (C1),
 - Retour à zéro,
 - Nouvelle injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station => Lecture de la fraction molaire (C'1).
 - Réglage de l'analyseur de station avec un étalon de transfert 2-3 par l'AASQA.
 - Détermination de la fraction molaire du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » par l'AASQA après réglage de l'analyseur de station :
 - Injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station => Lecture de la fraction molaire (C2),

- Retour à zéro,
 - Nouvelle injection du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » dans l'analyseur de station $\Rightarrow$ Lecture de la fraction molaire (C'2).
- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire du mélange gazeux de la « bouteille de comparaison » (étalonnage retour).

2.3 Critères de traitement des données

Certaines AASQA communiquent au LCSQA-LNE les fractions molaires mesurées soit sans les incertitudes élargies associées, soit avec des incertitudes de mesure inexploitable (inférieures à celles du LCSQA-LNE, valeurs très élevées, valeurs non homogènes entre les AASQA et pouvant même être très différentes comme par exemple, d'un facteur 7 pour NO/NO_x dans le cas présent). Dans ces conditions, il n'est pas possible de traiter les résultats par des méthodes statistiques telles que le calcul des écarts normalisés.

De ce fait, dans le présent document, le traitement des données est effectué en s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus depuis 2002 lors des campagnes précédentes qui ont conduit à définir des intervalles maximums dans lesquels doivent se trouver les écarts relatifs entre les fractions molaires déterminées par le LCSQA-LNE et celles déterminées par les AASQA après élimination des valeurs jugées aberrantes.

Les valeurs de ces intervalles sont les suivantes :

- ✓ $\pm 7 \%$ avant et après réglage pour SO₂ ;
- ✓ $\pm 6 \%$ avant et après réglage pour NO/NO_x et NO₂ ;
- ✓ $\pm 6 \%$ avant réglage et $\pm 4 \%$ après réglage pour CO.

2.4 Planification des essais

Des comparaisons interlaboratoires ont été réalisées en 2019 avec les 9 réseaux de mesure Atmo Guyane, APL, Madinair, Ligair, Atmo Réunion, Atmo Hauts de France, Atmo Grand Est, Atmo Occitanie et Gwadaïr.

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

2.5 Résultats de l'ensemble des campagnes

2.5.1 Comparaison SO₂

2.5.1.1 Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Fractions molaires relevées par les AASQA					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident .	Date	Fraction molaire Avant réglage (*)	Fraction molaire Après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
D16095	30/01/19	77,9	1,4	B	11/04/19	76,5±2,1	76,5±2,1	43i (TEI) – 2013	09/09/19	77,8	1,5
					21/08/19	76,5±2,1	76,5±2,1	100E (API) – 2010			
D496427	29/01/19	89,9	1,4	C	26/03/19	87,0±11,0	89,5±5,2	M100E (Télédyne) – 2008	04/06/19	89,6	1,3
					02/04/19	89,0±11,0	89,6±5,3	M100E (Télédyne) – 2008			
					10/04/19	89,0±11,0	89,5±5,2	M100E (Télédyne) – 2008			
					07/05/19	90±11	89,9±5,2	100E (API) – 2008			
7590	31/01/19	87,6	1,5	D	20/03/19	85,4	88,3	AF22e (ENVEA) - 2016	17/04/19	88,0	1,5
					20/03/19	89,15	89,15	T100 (API) - 2013			
D320099	31/01/19	92,4	1,6	E	01/04/19	90,04	91,18	AF22e (ENVEA) - 2018	15/04/19	91,9	1,6
7590	17/04/19	88	1,5	F	08/08/19	89,5±11,4	86,8±11,0	43i (TEI) – 2008	24/09/19	87,6	1,6
					16/08/19	87,7±11,1	88,8±11,3	43i (TEI) – 2013			
D722370	16/04/19	80,3	1,6	H	06/08/19	74,9±3,3	74,7±3,6	43i (TEI) – 2009	06/11/19	80,1	1,7
					09/08/19	70,6±4,1	72,2±4,2	43i (TEI) – 2008			
1743	18/06/19	107,0	1,7	I	06/09/19	89,5	90,5	100E (API)	05/11/19	105,3	1,8

Tableau 1 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2019

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

Le réseau A n'a pas rendu de résultats pour le SO₂, car ils n'effectuent plus de mesures réglementaires pour ce composé sur leur territoire.

Quant au réseau G, il n'a pas rendu de résultats pour le SO₂, car ils n'avaient aucun analyseur opérationnel pour réaliser les essais ; le seul analyseur SO₂ du réseau était en panne sur la période de réalisation de la comparaison.

2.5.1.2 Traitement des résultats bruts obtenus

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA ont été calculés de la façon suivante :

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

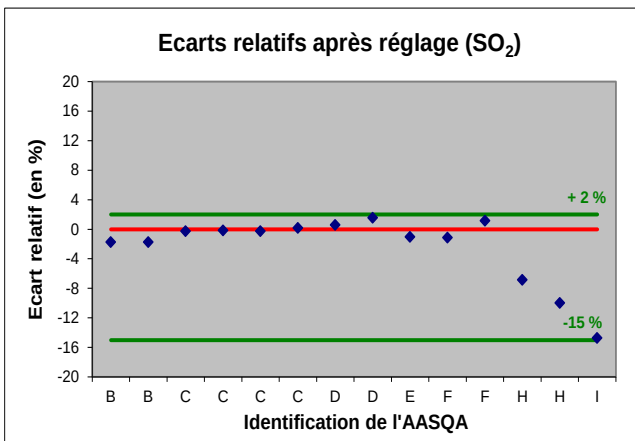
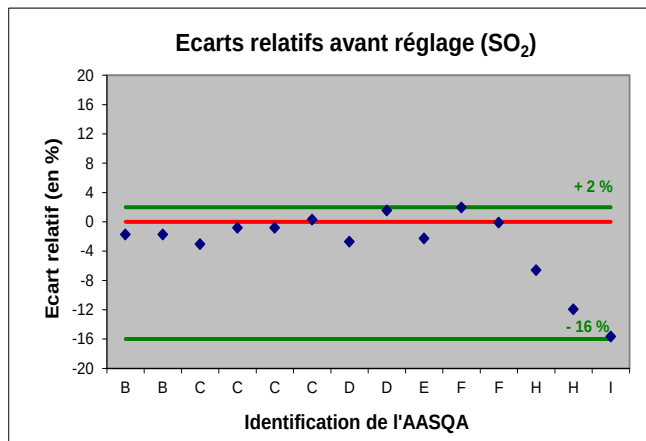
$$Ecart\ relatif\ (en\ \%) = \frac{C_{AASQA} - \overline{C_{LNE}}}{\overline{C_{LNE}}} \times 100$$

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

Identification de l'AASQA	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)	Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)
B	77,85	76,5	-1,7	76,5	-1,7
		76,5	-1,7	76,5	-1,7
C	89,75	87,0	-3,1	89,5	-0,3
		89,0	-0,8	89,6	-0,2
		89,0	-0,8	89,5	-0,3
		90,0	0,3	89,9	0,2
D	87,8	85,4	-2,7	88,3	0,6
		89,2	1,5	89,2	1,5
E	92,15	90,0	-2,3	91,2	-1,1
F	87,8	89,5	1,9	86,8	-1,1
		87,7	-0,1	88,8	1,1
H	80,2	74,9	-6,6	74,7	-6,9
		70,6	-12,0	72,2	-10,0
I	106,15	89,5	-15,7	90,5	-14,7

Tableau 2 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2019

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

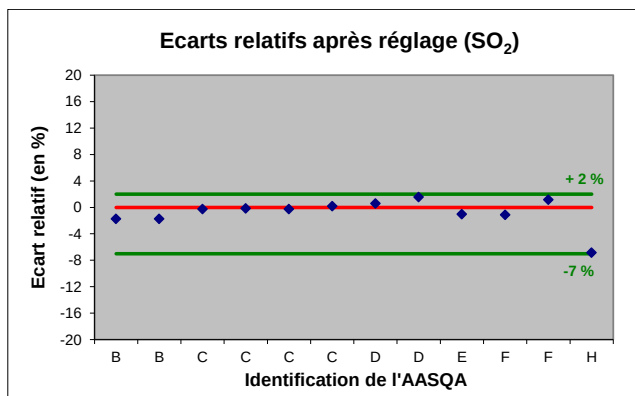
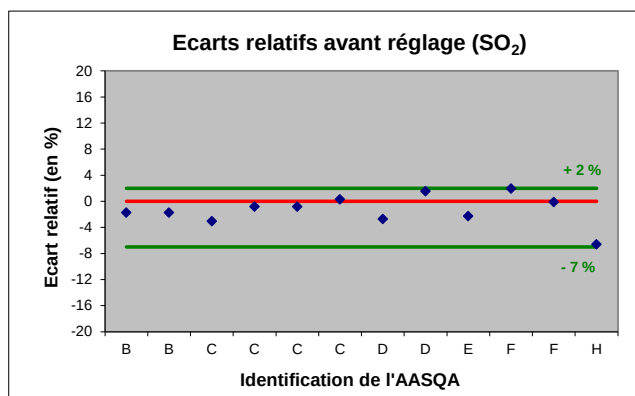


Figures 1 et 2 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2019

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que l'écart relatif calculé pour la 2^{ème} mesure du réseau H et celle du réseau I avant et après réglage soient relativement élevés.

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

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



Figures 3 et 4 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2019 sans prendre en compte la 2^{ème} mesure du réseau H et celle du réseau I avant et après réglage

2.5.1.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA sont résumés dans le tableau 3 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]	
	Ensemble des résultats	Résultats sans tenir compte de certaines mesures
Avant réglage	-16% à +2%	-7% à +2%
Après réglage	-15% à +2%	-7% à +2%

Tableau 3 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison SO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 7 AASQA en 2019

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 2^{ème} mesure du réseau H et celle du réseau I avant et après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires de SO₂ du LCSQA-LNE et celles des AASQA sont compris entre -2% et +7% avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte de la 2^{ème} mesure du réseau H et de celle du réseau I avant et après réglage élargit de 9% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant et après réglage.

2.5.1.4 Conclusion

En conclusion, sachant que les réseaux A et G n'ont pas rendu de mesures, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure B, C, D, E, F et H (1^{ère} mesure) et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -7% et +2%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 7\%$).
Par contre, l'écart relatif entre la mesure du réseau H (2^{ème} mesure) et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-12,0%). Après des investigations menées en interne, le réseau H conclut que la non-conformité est due à un temps trop court de génération/stabilisation dans l'analyseur lors de l'injection du mélange gazeux de la bouteille aveugle SO₂.
De même, l'écart relatif entre la mesure du réseau I et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-15,7%). Après vérification, le réseau I explique que l'analyseur modèle 100E s'est avéré défectueux quelques semaines après les tests menés dans le cadre de la comparaison interlaboratoires, ce qui pourrait expliquer le décalage observé.
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en SO₂ déterminées par les réseaux de mesure B, C, D, E, F et H (1^{ère} mesure) et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -7% et +2%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 7\%$).
Par contre, l'écart relatif entre la mesure du réseau H (2^{ème} mesure) et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-10,0%). Après des investigations menées en interne, le réseau H conclut que la non-conformité est due à un temps trop court de génération/stabilisation dans l'analyseur lors de l'injection du mélange gazeux de la bouteille aveugle SO₂.

De même, l'écart relatif entre la mesure du réseau I et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-14,7%). Après vérification, le réseau I explique que l'analyseur modèle 100E s'est avéré défectueux quelques semaines après les tests menés dans le cadre de la comparaison interlaboratoires, ce qui pourrait expliquer le décalage observé.

2.5.2 Comparaison NO/NO_x

2.5.2.1 Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Fractions molaires relevées par les AASQA					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*) (**)	Fraction molaire après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
7433	31/01/19	289,2/ 290,0	2,4/2,4	A	07/03/19	288,0±29,4/ 286,5±29,3	288,0±29,4/ 288,0±29,4	AC32M (ENVEA) – 2014	04/06/19	289,2/ 289,2	2,5/2,5
					18/03/19	288,5±29,5/ 288,0±29,5	290,5±29,6/ 290,5±29,6	AC32M (ENVEA) – 2011			
					03/04/19	280,0±29,7/ 280,0±30,1	286,5±28,9/ 288,0±29,2	AC32M (ENVEA) – 2008			
					09/04/19	278,0±30,8/ 278,0±29,9	291,0±29,6/ 291,5±29,7	AC32M (ENVEA) – 2013			
D496458	30/01/19	359,8/ 371,7	6,7/8,6	B	11/04/19	371,0±7,9/ 375,5±8,3	371,0±7,9/ 375,5±8,3	200E (API) – 2008	10/09/19	367,3/ 367,7	3,2/3,2
					18/06/19	366,0±7,8/ 370,5±8,1	366,0±7,8/ 370,5±8,1	APNA 370 (HORIBA) – 2009			
					21/08/19	373,5±8,0/ 374,5±8,2	373,5±8,0/ 374,5±8,2	200E (API) – 2008			

Tableau 4 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Fractions molaires relevées par les AASQA					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*) (**)	Fraction molaire après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
D770902	29/01/19	185,1/ 188,3	5,0/5,2	C	26/03/19	179±11/ 183±12	178,9±8,3/ 182,6±8,2	T200 (API) - 2011	05/06/19	186,9/ 189,6	2,0/2,2
					02/04/19	180±20/ 184±21	181,4±8,8/ 185,8±9,0	AC32M (ENVEA) - 2009			
					10/04/19	178±12/ 181±12	182,3±8,4/ 187,0±8,5	T200 (API) - 2013			
					17/04/19	182±12/ 186±12	182,8±8,4/ 185,0±8,4	T200 (API) - 2013			
					03/05/19	186±22/ 186±21	180,2±8,7/ 183,2±9,0	AC32M (ENVEA) - 2011			
D320261	31/01/19	149,0/ 149,0	2,1/2,1	D	18/03/19	147,95/ 147,85	149,5/ 149,55	AC32E (ENVEA) - 2018	18/04/19	146,1/ 146,1	1,7/1,7
					18/03/19	149,3/ 149,4	148,6/148,8	AC32M (ENVEA) - 2008			
D487386	30/01/19	319,7/ 319,7	7,6/8,0	E	29/03/19	315,0±27,1/ 316,0±26,5	315,0±12,8/ 315,0±11,2	APNA 370 (HORIBA) - 2012	17/04/19	318,2/ 319,0	2,8/3,2
					01/04/19	316,5±27,3/ 318,6±26,7	316,0±12,8/ 316,7±11,25	APNA 370 (HORIBA) - 2011			
					01/04/19	318,5±23,6/ 319,5±22,9	316,0±12,8/ 318,5±11,5	42I (TEI) - 2016			
D770902	05/06/19	186,9/ 189,6	2,0/2,2	F	08/08/19	181,7±12,9/ 183,6±13,2	182,9±13,0/ 184,9±13,3	T200 (API) - 2013	23/09/19	183,5/ 187,0	1,9/2,1
					19/08/19	181,0±12,9/ 183,8±13,2	184,3±13,1/ 186,7±13,4	200E (API) - 2011			

Tableau 4 (suite) :

Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Fractions molaires relevées par les AASQA					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*) (**)	Fraction molaire après réglage (*) (**)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*) (**)	U (k=2) (*) (**)
D487386	17/04/19	318,2/ 319,0	2,8/3,2	G	26/11/19	330,5/330,0	326/326	42I (TEI) - 2013	03/01/2020	323,5/ 323,5	2,7/3,0
					27/11/19	329,5/328,5	327,5/327,0	42I (TEI) - 2012			
D320261	18/04/19	146,1/ 146,1	1,7/1,7	H	07/08/19	150,0±4,9/ 147,8±4,9	152,3±6,1/ 150,1±5,8	42I (TEI) - 2015	24/10/19	145,6/ 145,8	1,7/1,7
					08/08/19	151,6±3,9/ 150,7±4,0	150,9±6,5/ 150,6±6,1	42I (TEI) - 2012			
					05-06/08/19	152,8±3,3/ 152,5±3,3	151,1±4,8/ 151,1±5,1	42I (TEI) - 2011			
7430	24/06/19	285,0/ 285,0	3,5/3,7	I	07/19	284,0/284,5	302,5/303,0	42I (TEI) - 2012	24/10/19	285,2/ 285,2	2,5/2,6
					19/09/19	280,5/280,0	282,0/280,0	T200 (API) - 2017			

Tableau 4 (suite) :

Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

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

2.5.2.2 Traitement des résultats bruts obtenus

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

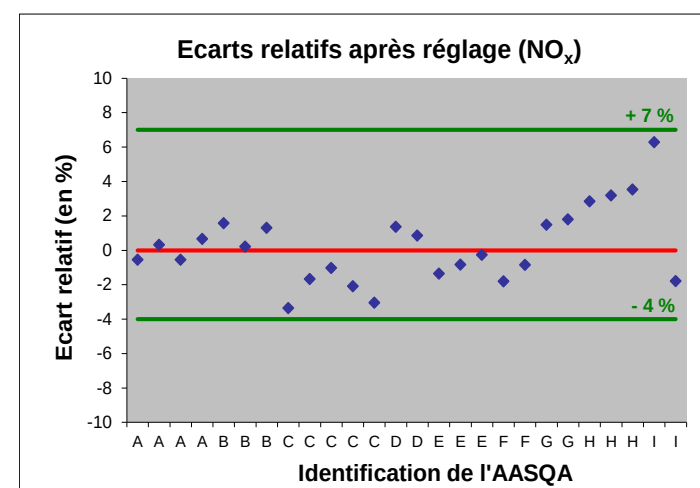
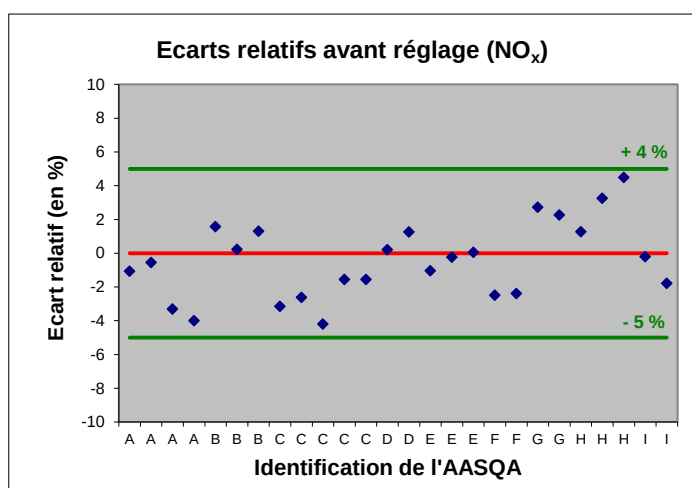
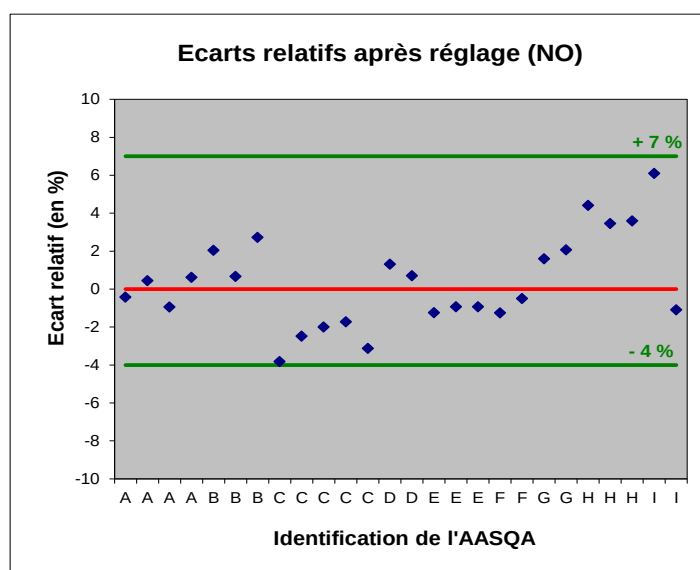
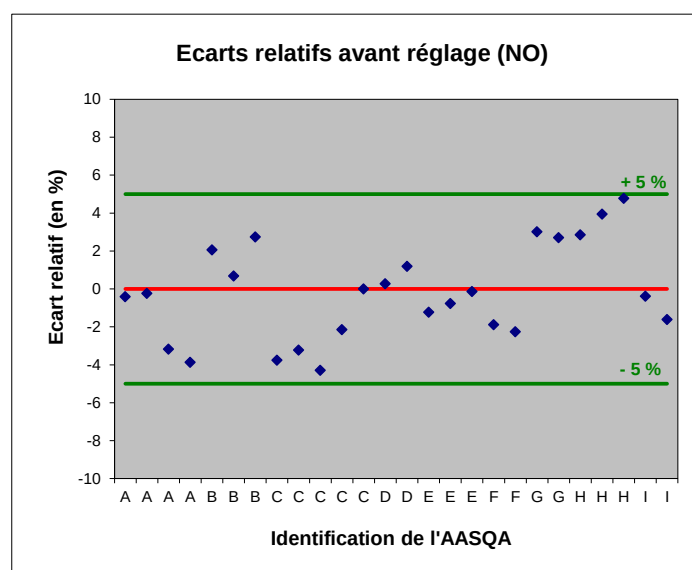
Identification de l'AASQA	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)	Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)
A	289,2	288,0	-0,4	288,0	-0,4
		288,5	-0,2	290,5	0,4
		280,0	-3,2	286,5	-0,9
		278,0	-3,9	291,0	0,6
B	363,6	371,0	2,0	371,0	2,0
		366,0	0,7	366,0	0,7
		373,5	2,7	373,5	2,7
C	186,0	179,0	-3,8	178,9	-3,8
		180,0	-3,2	181,4	-2,5
		178,0	-4,3	182,3	-2,0
		182,0	-2,2	182,8	-1,7
		186,0	0,0	180,2	-3,1
D	147,6	148,0	0,3	149,5	1,3
		149,3	1,2	148,6	0,7
E	319,0	315,0	-1,2	315,0	-1,2
		316,5	-0,8	316,0	-0,9
		318,5	-0,1	316,0	-0,9
F	185,2	181,7	-1,9	182,9	-1,2
		181,0	-2,3	184,3	-0,5
G	320,9	330,5	3,0	326,0	1,6
		329,5	2,7	327,5	2,1
H	145,9	150,0	2,8	152,3	4,4
		151,6	3,9	150,9	3,5
		152,8	4,8	151,1	3,6
I	285,1	284,0	-0,4	302,5	6,1
		280,5	-1,6	282,0	-1,1

Tableau 5 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

Identification de l'AASQA	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)	Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)
A	289,6	286,5	-1,1	288,0	-0,6
		288,0	-0,6	290,5	0,3
		280,0	-3,3	288,0	-0,6
		278,0	-4,0	291,5	0,7
B	369,7	375,5	1,6	375,5	1,6
		370,5	0,2	370,5	0,2
		374,5	1,3	374,5	1,3
C	189,0	183,0	-3,1	182,6	-3,4
		184,0	-2,6	185,8	-1,7
		181,0	-4,2	187,0	-1,0
		186,0	-1,6	185,0	-2,1
		186,0	-1,6	183,2	-3,0
D	147,6	147,9	0,2	149,6	1,4
		149,4	1,3	148,8	0,8
E	319,4	316,0	-1,0	315,0	-1,4
		318,6	-0,2	316,7	-0,8
		319,5	0,0	318,5	-0,3
F	188,3	183,6	-2,5	184,9	-1,8
		183,8	-2,4	186,7	-0,8
G	321,3	330,0	2,7	326,0	1,5
		328,5	2,3	327,0	1,8
H	146,0	147,8	1,3	150,1	2,8
		150,7	3,3	150,6	3,2
		152,5	4,5	151,1	3,5
I	285,1	284,5	-0,2	303,0	6,3
		280,0	-1,8	280,0	-1,8

Tableau 6 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

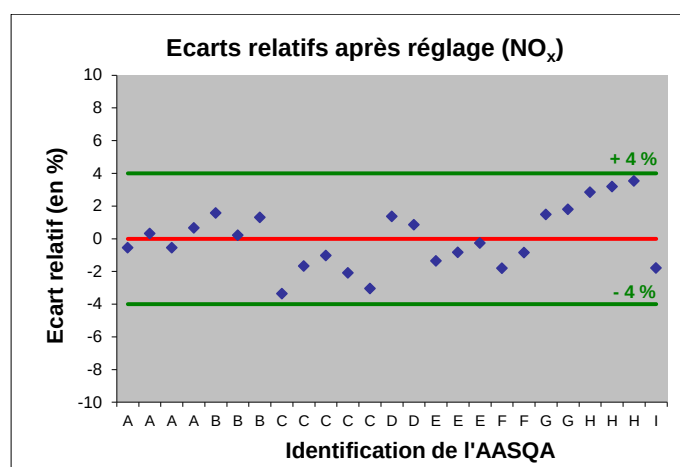
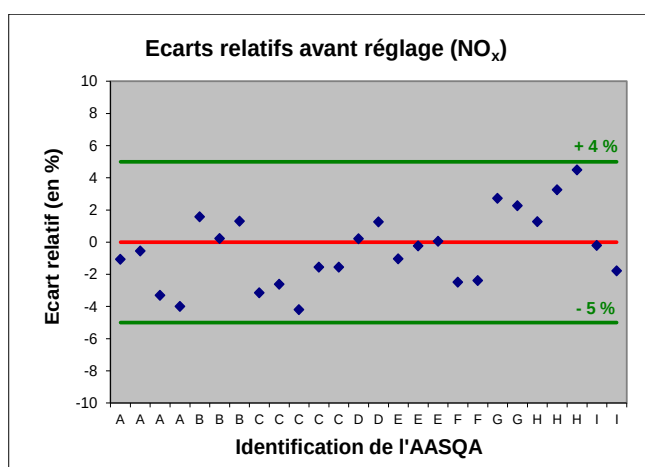
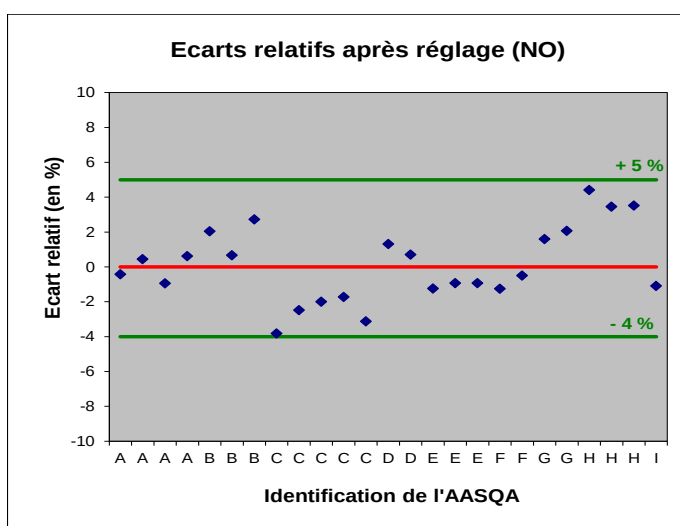
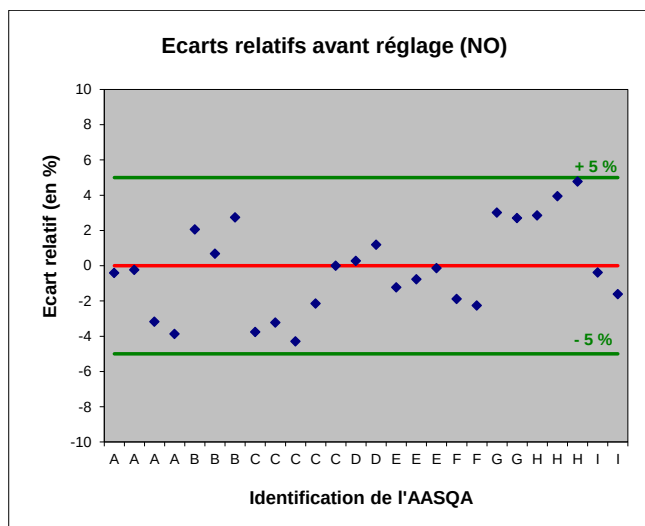


Figures 5, 6, 7 et 8 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que l'écart relatif calculé pour la 1^{ère} mesure du réseau I après réglage soit relativement élevé.

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

Les résultats obtenus 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 LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019 sans prendre en compte la 1^{ère} mesure du réseau I après réglage

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]			
	Ensemble des résultats		Résultats sans tenir compte de certaines mesures	
	NO	NOx	NO	NOx
Avant réglage	-5% à +5%	-5% à +5%	-5% à +5%	-5% à +5%
Après réglage	-4% à +7%	-4% à +7%	-4% à +5%	-4% à +4%

Tableau 7 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO/NO_x effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte la 1^{ère} mesure du réseau I après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires de NO/NO_x du LCSQA-LNE et celles des AASQA sont de $\pm 5\%$ avant et après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

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

2.5.2.3 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO/NO_x déterminées par les 9 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de $\pm 5\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO/NO_x déterminées par les réseaux de mesure A, B, C, D, E, F, G, H, I (2^{ème} mesure) et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont de $\pm 5\%$, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).
Par contre, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure du réseau I et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (+6,1% pour le NO et +6,3% pour le NO_x). Le réseau I explique que lors de l'étalonnage de leur analyseur, le temps de stabilisation de la réponse de l'analyseur à leur mélange gazeux étalon a été insuffisant.

2.5.3 Comparaison CO

2.5.3.1 Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Fractions molaires relevées par les AASQA					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*)	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
4832	30/01/19	8,117	0,061	B	11/04/19	8,14±0,28	8,14±0,28	48i (TEI) - 2006	09/09/19	8,13	0,10
					18/06/19	8,18±0,28	8,18±0,28	48i (TEI) - 2010			
3278	29/01/19	9,327	0,073	C	04/04/19	9,29±0,96	9,27±0,57	CO12e (Envea) - 2019	04/06/19	9,307	0,079
					07/05/19	9,26±0,88	9,22±0,57	CO12M (Envea) - 2006			
					09/05/19	9,2±1,1	9,49±0,59	CO12M (Envea) - 2010			
6492	31/01/19	7,717	0,062	D	20/03/19	7,77	7,69	CO12M (Envea) - 2016	17/04/19	7,717	0,069
					21/03/19	7,60	7,67	CO12M (Envea) - 2015			
12730	30/01/19	8,143	0,062	E	04/03/19	7,97±0,78	8,25±0,59	CO12M (Envea) - 2012	15/04/19	8,137	0,069
6492	17/04/19	7,717	0,069	F	06/08/19	7,708±1,033	7,675±1,028	T300 (API) - 2012	24/09/19	7,677	0,069
					09/08/19	7,772±1,041	7,684±1,030	300E (API) - 2011			
914	24/06/19	8,150	0,072	G	28/11/19	8,36	8,34	48i (TEI) - 2018	02/01/2020	8,18	0,11
12730	15/04/19	8,137	0,069	H	21/08/19	8,20±0,25	8,15±0,32	48i (TEI) - 2008	23/10/19	8,197	0,070
1347	18/06/19	8,030	0,072	I	08/19	7,6	8,19	CO12M (Envea) - 2013	22/10/19	8,017	0,068

Tableau 8 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2019

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en µmol/mol

Le réseau A n'a pas rendu de résultats pour le CO, car ils n'effectuent plus de mesures réglementaires pour ce composé sur leur territoire.

2.5.3.2 Traitement des résultats bruts obtenus

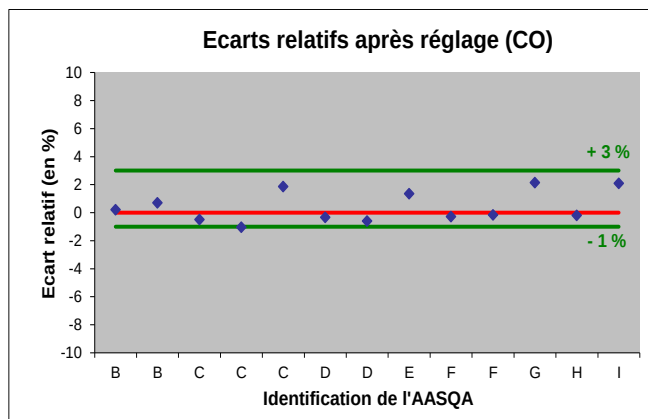
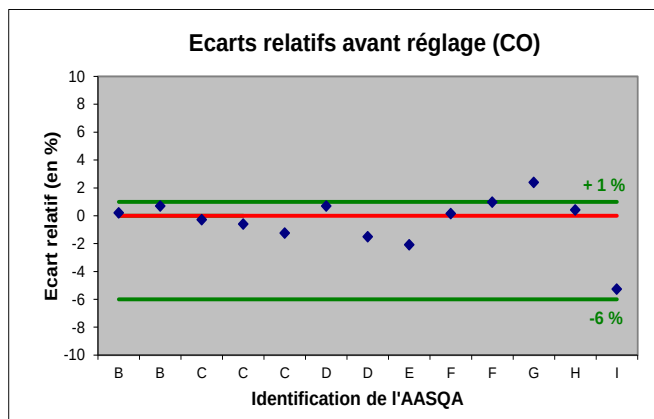
Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification de l'AASQA	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)	Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)
B	8,1235	8,14	0,2	8,14	0,2
		8,18	0,7	8,18	0,7
C	9,317	9,29	-0,3	9,27	-0,5
		9,26	-0,6	9,22	-1,0
		9,2	-1,3	9,49	1,9
D	7,717	7,77	0,7	7,69	-0,3
		7,6	-1,5	7,67	-0,6
E	8,14	7,97	-2,1	8,25	1,4
F	7,697	7,708	0,1	7,675	-0,3
		7,772	1,0	7,684	-0,2
G	8,165	8,36	2,4	8,34	2,1
H	8,167	8,2	0,4	8,15	-0,2
I	8,0235	7,6	-5,3	8,19	2,1

Tableau 9 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2019

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 LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2019

2.5.3.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA sont résumés dans le tableau 10 ci-après.

	Intervalle des écarts relatifs [Valeur min ; Valeur max]
Avant réglage	-6% à +1%
Après réglage	-1% à +3%

Tableau 10 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison CO effectuée entre le LCSQA-LNE et 8 AASQA en 2019

Le tableau montre que les écarts relatifs entre les fractions molaires en CO du LCSQA-LNE et celles des AASQA sont compris entre -6% et +1% avant réglage et entre -1% et +3% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

2.5.3.4 Conclusion

En conclusion, sachant que le réseau A n'a pas rendu de mesures, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en CO déterminées par les 8 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -6% et +1%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).
- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en CO déterminées par les 8 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -1% et +3%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 4\%$).

2.5.4 Comparaison NO₂

2.5.4.1 Résultats bruts obtenus

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

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Fractions molaires relevées par les AASQA					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*)	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
1768	31/01/19	153,6	1,7	A	07/03/19	152,80±14,0	155,9±14,5	AC32M (ENVEA) – 2014	03/06/19	154,5	1,5
					18/03/19	150±14	154,8±14,6	AC32M (ENVEA) – 2011			
					03/04/19	157,5±16,1	153,5±16,0	AC32M (ENVEA) – 2008			
					04/04/19	153	153	AS32M (ENVEA) – 2017			
					09/04/19	145,0±13,8	152,0±13,2	AC32M (ENVEA) – 2013			
3408	30/01/19	151,9	2,6	B	18/06/19	150,0±3,2	150,0±3,2	APNA 370 (HORIBA) - 2009	16/09/19	151,8	1,8
					21/08/19	148,5±3,2	148,5±3,2	200E (API) - 2008			
					21/08/19	145,5±3,2	145,5±3,2	200E (API) - 2008			

Tableau 11 : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Fractions molaires relevées par les AASQA					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*)	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
1766	29/01/19	147,7	1,6	C	26/03/19	139,5±6,4	140,2±4,8	T200 (API) - 2011	04/06/19	149,4	1,5
					02/04/19	147±13	147,4±4,3	AC32M (ENVEA) – 2009			
					10/04/19	141,9±6,8	145,7±5,1	T200 (API) - 2013			
					17/04/19	143,7±7,0	146,0±5,1	T200 (API) - 2013			
					03/05/19	146±13	145,1±4,3	AC32M (ENVEA) – 2011			
1767	31/01/19	152,3	2,4	D	18/03/19	147,7	149,1	AC32E (ENVEA) – 2018	16/04/19	153,2	1,5
					18/03/19	151,75	150,6	AC32M (ENVEA) – 2008			
7191	30/01/19	165,3	1,7	E	29/03/19	165,0±11,4	164,0±11,4	APNA 370 (HORIBA) - 2012	16/04/19	167,3	2,3
					01/04/19	164,0±11,4	164,25±11,40	APNA 370 (HORIBA) - 2011			
					01/04/19	165,4±10,5	164,5±10,4	42I (TEI) - 2016			
1768	03/06/19	154,5	1,5	F	08/08/19	144,8±13,3	145,3±13,4	T200 (API) - 2013	01/10/19	154,6	1,9
					19/08/19	149,9±13,8	150,4±13,8	200E (API) - 2011			
1766	04/06/19	149,4	1,5	G	26/11/19	147,85	147,4	42I (TEI) - 2013	09/01/20	149,6	2,5
					27/11/19	147,75	149,15	42I (TEI) - 2012			

Tableau 11 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

N° de la bouteille	Etalonnage LCSQA-LNE (aller)			Fractions molaires relevées par les AASQA					Etalonnage LCSQA-LNE (retour)		
	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)	Ident.	Date	Fraction molaire avant réglage (*)	Fraction molaire après réglage (*)	Analyseur utilisé	Date	Fraction molaire (*)	U (k=2) (*)
1767	16/04/19	153,2	1,5	H	06/08/19	152,7±3,5	153,1±4,8	42I (TEI) - 2011	06/11/19	152,6	1,6
					07/08/19	150,5±4,5	152,9±6,1	42I (TEI) - 2015			
					29/08/19	150,4±4,1	154,1±6,0	42I (TEI) - 2012			
7191	16/04/19	167,3	2,3	I	08/19	177,75	-	42I (TEI) - 2013	05/11/19	172,7	1,7
					-	177,75	-	T200 (API) - 2017			

Tableau 11 (suite) : Ensemble des résultats bruts obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

(*) Les fractions molaires et les incertitudes élargies (U) sont exprimées en nmol/mol

2.5.4.2 Traitement des résultats bruts obtenus

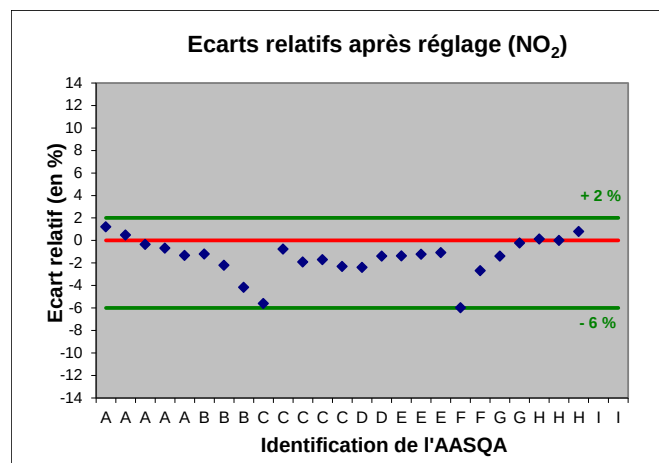
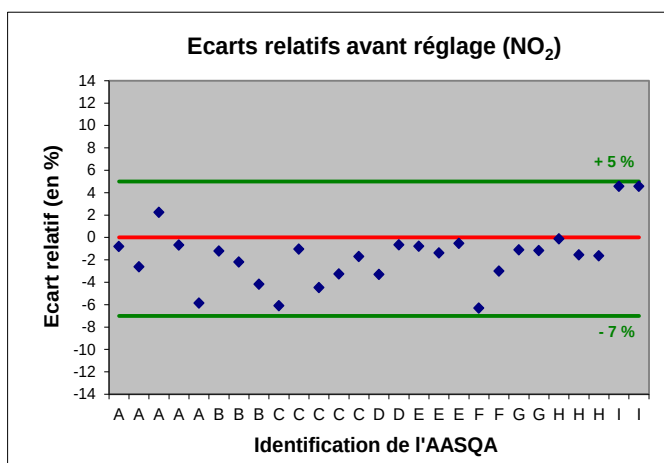
Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA ont été calculés comme indiqué dans le paragraphe 2.5.1.2.

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

Identification de l'AASQA	Fraction molaire LCSQA-LNE (nmol/mol)	Avant réglage		Après réglage	
		Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)	Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)
A	154,05	152,8	-0,8	155,9	1,2
		150,0	-2,6	154,8	0,5
		157,5	2,2	153,5	-0,4
		153,0	-0,7	153,0	-0,7
		145,0	-5,9	152,0	-1,3
B	151,85	150,0	-1,2	150,0	-1,2
		148,5	-2,2	148,5	-2,2
		145,5	-4,2	145,5	-4,2
C	148,55	139,5	-6,1	140,2	-5,6
		147,0	-1,0	147,4	-0,8
		141,9	-4,5	145,7	-1,9
		143,7	-3,3	146,0	-1,7
		146,0	-1,7	145,1	-2,3
D	152,75	147,7	-3,3	149,1	-2,4
		151,75	-0,7	150,6	-1,4
E	166,3	165,0	-0,8	164,0	-1,4
		164,0	-1,4	164,25	-1,2
		165,4	-0,5	164,5	-1,1
F	154,55	144,8	-6,3	145,3	-6,0
		149,9	-3,0	150,4	-2,7
G	149,5	147,85	-1,1	147,4	-1,4
		147,75	-1,2	149,15	-0,2
H	152,9	152,7	-0,1	153,1	0,1
		150,5	-1,6	152,9	0,0
		150,4	-1,6	154,1	0,8
I	170,0	177,75	4,6	-	-
		177,75	4,6	-	-

Tableau 12 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

Ces résultats sont représentés sur les figures ci-après.

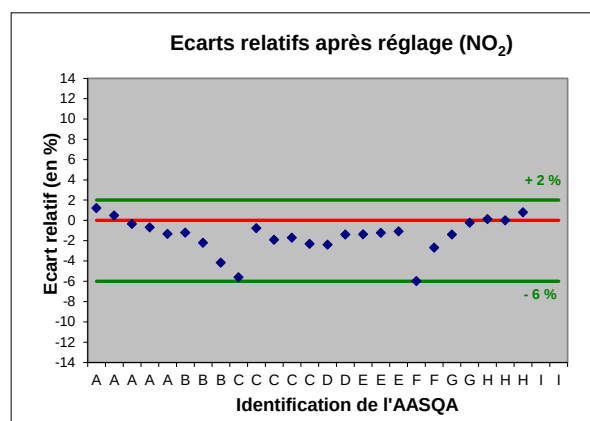
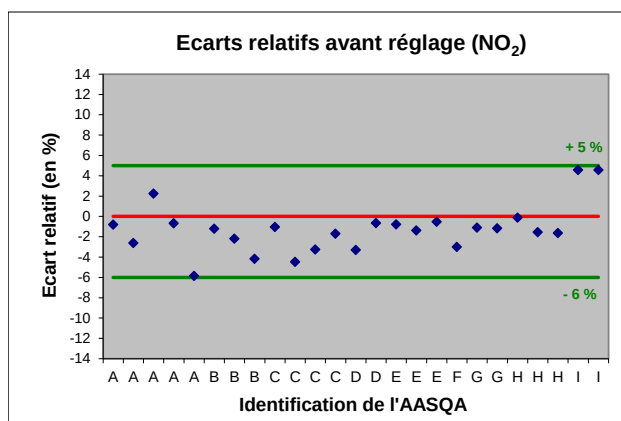


Figures 15 et 16 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_2 effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

Il apparaît d'après l'ensemble des résultats et d'après les règles fixées au paragraphe 2.3. que les écarts relatifs calculés pour les 1^{ères} mesures des réseaux C et F avant réglage soit relativement élevé.

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

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



Figures 17 et 18 : Représentation de l'ensemble des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO_2 effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019 sans tenir compte des 1^{ères} mesures des réseaux C et F avant réglage

2.5.4.3 Exploitation des résultats

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA sont résumés dans le tableau 13 ci-après.

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

Tableau 13 : Valeurs des intervalles dans lesquels se situent les écarts relatifs obtenus lors de la comparaison NO₂ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

Le tableau montre que lorsqu'on ne prend pas en compte les 1^{ères} mesures des réseaux C et F avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires de NO₂ du LCSQA-LNE et celles des AASQA sont compris entre -6% et +5% avant réglage et entre -6% et +2% après réglage de l'analyseur avec un étalon de transfert 2-3.

La prise en compte des 1^{ères} mesures des réseaux C et F élargit de 1% l'intervalle dans lequel se situe l'ensemble des écarts relatifs avant réglage.

2.5.4.4 Conclusion

En conclusion, les résultats montrent :

- Qu'avant réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO₂ déterminées par les réseaux de mesure A, B, C (excepté la 1^{ère} mesure), D, E, F (2^{ème} mesure), G, H et I et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -6% et +5%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par contre, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure du réseau C et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-6,1%). Le réseau C explique que l'écart relatif observé peut s'expliquer d'une part par un manque de passivation des détecteurs NO/NO_x et NO₂ (pression résiduelle à 0) et d'autre part, par le fait que les analyseurs API auraient tendance à sous-estimer les mesures de NO₂ ; le même phénomène a été constaté au cours de la dernière campagne d'intercomparaison des moyens mobiles organisée par le LCSQA-INERIS.

De même, l'écart relatif entre la 1^{ère} mesure du réseau F et celle déterminée par le LCSQA-LNE est plus élevé (-6,3%). Le réseau F explique que tous les rendements de four sont configurés à 100% conformément à la résolution de la CS « Mesures automatiques » (pour des résultats compris entre 95% et 100%), sous-estimant alors les réponses des analyseurs basés sur le principe de la chimiluminescence.

- Qu'après réglage, les écarts relatifs entre les fractions molaires en NO₂ déterminées par les 9 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -6% et +2%, ce qui est acceptable au vu des résultats obtenus lors des précédentes comparaisons interlaboratoires ($\pm 6\%$).

Par ailleurs, il est observé une sous-estimation des valeurs des AASQA par rapport aux fractions molaires du LCSQA-LNE (pas de répartition de part et d'autre du zéro comme pour les autres composés). Ceci pourrait s'expliquer par une difficulté de mise en œuvre pour le

composé NO₂ (temps de stabilisation trop court en station) ou un effet du rendement de four de conversion.

3. CONTROLE QUALITE DU BON FONCTIONNEMENT DE LA CHAINE NATIONALE DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE O₃

3.1 But

Comme pour les composés SO₂, NO/NO_x, NO₂ et CO, le but est de faire circuler, dans les stations de mesure des AASQA, des générateurs d'ozone portables délivrant un mélange gazeux à une fraction molaire voisine de 100 nmol/mol pour valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale de traçabilité métrologique.

3.2 Matériel utilisé

Les générateurs d'ozone portables utilisés sont des générateurs modèle SYCOS KT O3M de la société allemande ANSYCO.

3.3 Mode opératoire

Le mode opératoire suivi est décrit-ci-après :

- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire en ozone délivrée par le générateur réglé à une consigne de 90 nmol/mol, à un débit de 2,5 l/min et une durée de génération de 1h30 (Etalonnage aller),
- En AASQA (stations de mesure) : Détermination de la fraction molaire en ozone générée, selon la procédure suivante :
 - Vérification de la couleur du gel de silice (orange),
 - Enlever les bouchons à chaque extrémité du système de filtration et connecter la sortie de système de filtration sur l'entrée « zéro air externe » du générateur Ansyco,
 - Branchement de l'appareil sur secteur et non sur batterie,
 - Utilisation d'un débit d'air de 3 l/min,
 - Utilisation du mode automatique dans lequel il conviendra de rentrer le débit et la consigne de 90 nmol/mol,
 - Relever la valeur indiquée par l'analyseur après un temps de stabilisation suffisant soit au minimum 1h30,
 - Reboucher le système de filtration externe avant réexpédition de l'ensemble dans la caisse de transport.
- Au LCSQA-LNE : Détermination de la fraction molaire en ozone générée (étalonnage retour).

3.4 Liste des participants

La circulation de 2 générateurs d’ozone SYCOS KT O3M a été planifiée pour l'ensemble de l'année 2019 avec 9 AASQA, à savoir : Atmo Grand Est, Atmo Nouvelle-Aquitaine, AtmoSud, Madinair, Qualit'air Corse, Atmo Occitanie, Atmo Hauts de France, Atmo Normandie et Atmo Guyane.

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

3.5 Résultats bruts obtenus

Les résultats obtenus lors de la comparaison interlaboratoires sont reportés dans le tableau ci-après.

Etalonnage LCSQA-LNE (aller)		Données AASQA								Etalonnage LCSQA-LNE (retour)	
Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Fraction molaire (nmol/mol)
07/01/19	93,8±2,2	Réseau 1	1 ^{er} site	04/02/19	98,0±9,5	4h40	O342e (ENVEA) – 2016	21/01/19	KTO3M n°1291	01/04/19	92,7±2,2
			2 ^{ème} site	06/02/19	96,0±8,2	2h30	49i (TEI) - 2007	-	KTO3M n°1291		
			3 ^{ème} site	12/02/19	97,0±9,2	1h30	O342M (ENVEA) – 2013	09/01/19	KTO3M n°1479		
			4 ^{ème} site	12/02/19	98,0±9,6	1h30	T400 (API) - 2013	16/01/19	KTO3M n°1742		
			5 ^{ème} site	13/02/19	97,0±9,2	1h30	O342e (ENVEA) – 2017	31/01/19	KTO3M n°1001		

Tableau 14 : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019 (Générateurs d’ozone GEG 010 et GEG 012)

Etalonnage LCSQA-LNE (aller)		Données AASQA								Etalonnage LCSQA-LNE (retour)	
Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Fraction molaire (nmol/mol)
07/01/19	86,6±2,1	Réseau 2	1 ^{er} site	14/02/19	88,00±2,28	1h30	O342M (ENVEA) – 2016	14/02/19	Ansyco KT GPT ET 739	28/03/19	87,7±2,1
			2 ^{ème} site	27/02/19	87,00±2,26	1h30	APOA370 (Horiba) - 2012	18/02/19	Ansyco KT GPT ET 816		
			3 ^{ème} site	05/03/19	86,00±2,23	1h30	49i (TEI) - 2008	05/03/19	Ansyco KT GPT ET 1206		
			4 ^{ème} site	12/03/19	88,00±2,28	1h30	49i (TEI) - 2014	01/03/19	Ansyco KT GPT ET 1206		
01/04/19	92,7±2,2	Réseau 3	1 ^{er} site	04/04/19	97,93	1h30	O342M (ENVEA) – 2011	26/02/19	Générateur-O3-008	15/05/19	97,1±2,3
			2 ^{ème} site	16/04/19	93,89	1h30	O342M (ENVEA) – 2012	09/04/19	T703 (Générateur_O3-014)		
			3 ^{ème} site	16/04/19	93,9	1h30	400E (API) - 2011	17/04/19	T703 (Générateur_O3-014)		
			4 ^{ème} site	18/04/19	95,2	1h30	400E (API) - 2009	13/03/19	T703 (Générateur_O3-014)		
			5 ^{ème} site	24/04/19	94,1	1h30	O342e (ENVEA) – 2017	24/04/19	Ansyco-KTO3M (Générateur_O3-010)		
			6 ^{ème} site	25/04/19	96	1h30	O342M (ENVEA) – 2006	21/02/19	T703 (Générateur_O3-011)		

Tableau 14 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

Etalonnage LCSQA-LNE (aller)		Données AASQA								Etalonnage LCSQA-LNE (retour)	
Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Fraction molaire (nmol/mol)
28/03/19	87,7 ±2,1	Réseau 4	1 ^{er} site	24/04/19	87,5±6,5	1h30	49i (TEI) - 2005	09/04/19	Ansyco – 1556	22/05/19	89,6±2,2
			2 ^{ème} site	26/04/19	89,9±8,2	1h30	49i (TEI) - 2005	16/04/19	Ansyco – 1556		
			3 ^{ème} site	06/05/19	86,7±6,4	1h30	49i (TEI) - 2013	15/04/19	Ansyco – 1556		
15/05/19	97,1±2,3	Réseau 5	1 ^{er} site	17/06/2019	93,2	1h36	T400 (API) - 2013	28/02/19	API T700	05/07/19	93,8±2,2
			2 ^{ème} site	18/06/19	97,2	1h40	O342M (ENVEA) – 2006	09/05/19	API T700		
			3 ^{ème} site	19/06/19	96	1h38	O342M (ENVEA) – 2004	12/11/18	API T700		
			4 ^{ème} site	19/06/19	97,1	1h54	O342M (ENVEA) – 2004	04/12/18	-		
			5 ^{ème} site	20/06/19	95,6	2h01	400E (API) - 2006	26/02/19	API T700		
22/05/19	89,6 ±2,2	Réseau 6	1 ^{er} site	28/05/19	87,7	1h30	O342M (ENVEA) – 2012	25/04/19	Ansyco CO830	07/08/19	90,5±2,3
			2 ^{ème} site	14/06/19	87,6	2h	49i (TEI) - 2007	24/05/19	Ansyco CO830		
			3 ^{ème} site	09/07/19	86,7	1h40	T400 (API) - 2011	04/06/19	Ansyco N°155906 14		
			4 ^{ème} site	24/07/19	87,4	2h	O342e (ENV SA) - 2017	05/07/19	Ansyco N°155906 14		

Tableau 14 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

Etalonnage LCSQA-LNE (aller)		Données AASQA								Etalonnage LCSQA-LNE (retour)	
Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Ident.	Localisation	Date	Fraction molaire (nmol/mol)	Tps de génération avant relevé de la mesure	Analyseur utilisé	Date de raccordement	Etalon utilisé pour les raccordements	Date	Fraction molaire (nmol/mol)
07/08/19	90,5 ±2,3	Réseau 7	1 ^{er} site	03/09/19	87,4±6,8	2h	400E (API) - 2011	27/08/19	KTO3M_1 7591118	25/09/19	93,0±2,2
			2 ^{ème} site	09/09/19	88,5±6,8	1h30	Serenius 10 (Ecotech) - 2019	04/09/19	T703 - N°335		
			3 ^{ème} site	11/09/19	87,7±9,2	1h30	O342M (ENV SA) - 2004	29/07/19	KTO3M_1 7591118		
05/07/19	93,8 ±2,2	Réseau 8	1 ^{er} site	02/08/19	92,5±3,4	1h33	42i (TEI) - 2008	22/07/19	49IPS-DIDI	23/10/19	90,2±2,2
			2 ^{ème} site	12/08/19	91,6±3,4	1h37	42i (TEI) - 2013	23/07/19	SN 6326		
			3 ^{ème} site	21/08/19	90,1±3,5	1h31	42i (TEI) - 2012	31/07/19	SN 6326		
			4 ^{ème} site	29/08/19	90,4±3,6	1h43	42i (TEI) - 2014	29/07/19	SN 6326		
23/10/19	90,2±2,2	Réseau 9	1 ^{er} site	12/12/19	93	1h30	49i (TEI) - 2014	11/12/19	Sonimix 3022	09/01/20	91,3±2,2
			2 ^{ème} site	13/12/19	94,2	1h30	49i (TEI) - 2012	27/11/19	Sonimix 3022		

Tableau 14 (suite) : Résultats obtenus lors de la comparaison "Ozone" effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019 (Générateurs d'ozone GEG 010 et GEG 012)

3.6 Exploitation des résultats obtenus

Les écarts relatifs entre les fractions molaires du LCSQA-LNE et celles des AASQA ont été calculés de la façon suivante :

- Calcul de la moyenne des fractions molaires aller et retour du LCSQA-LNE,
- Calcul de l'écart relatif entre les fractions molaires données par les AASQA (C_{AASQA}) et les fractions molaires moyennes du LCSQA-LNE ($\bar{C}_{LNE}$), soit :

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

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

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne LCSQA-LNE (nmol/mol)	Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)
Réseau 1	93,25	98,0	5,1
		96,0	2,9
		97,0	4,0
		98,0	5,1
		97,0	4,0
Réseau 2	87,15	88,0	1,0
		87,0	-0,2
		86,0	-1,3
		88,0	1,0
Réseau 3	94,9	97,93	3,2
		93,89	-1,1
		93,9	-1,1
		95,2	0,3
		94,1	-0,8
		96,0	1,2
Réseau 4	88,65	87,5	-1,3
		89,9	1,4
		86,7	-2,2
Réseau 5	95,45	93,2	-2,4
		97,2	1,8
		96,0	0,6
		97,1	1,7
		95,6	0,2
Réseau 6	90,05	87,7	-2,6
		87,6	-2,7
		86,7	-3,7
		87,4	-2,9

Tableau 15 : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

Identification de l'AASQA	Fraction molaire moyenne LCSQA-LNE (nmol/mol)	Fraction molaire de l'AASQA (nmol/mol)	Ecart relatif LCSQA-LNE/AASQA (%)
Réseau 7	91,75	87,4	-4,7
		88,5	-3,5
		87,7	-4,4
Réseau 8	92,0	92,5	0,5
		91,6	-0,4
		90,1	-2,1
		90,4	-1,7
Réseau 9	90,75	93,0	2,5
		94,2	3,8

Tableau 15 (suite) : Synthèse des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

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

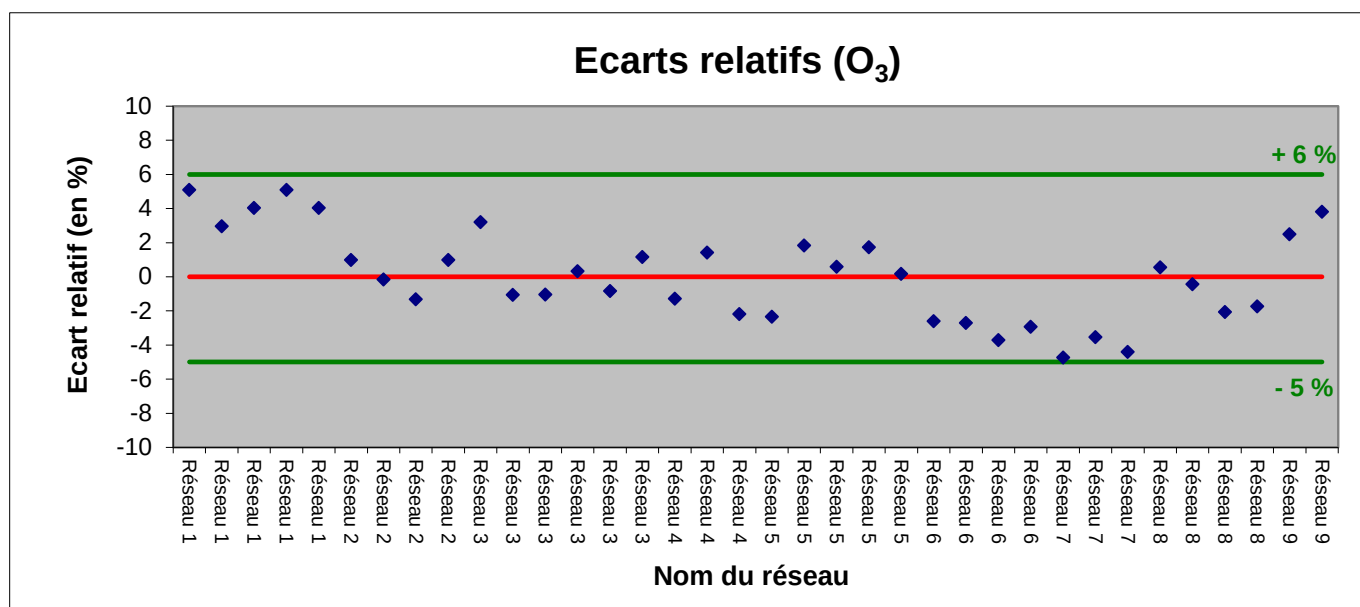


Figure 19 : Représentation des écarts relatifs obtenus lors de la comparaison O₃ effectuée entre le LCSQA-LNE et 9 AASQA en 2019

3.7 Conclusion

Les résultats obtenus en 2019 montrent que les écarts relatifs entre les fractions molaires en O₃ déterminées par les 9 réseaux de mesure et celles déterminées par le LCSQA-LNE sont compris entre -5% et +6%.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org