

LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Comparaison Inter Laboratoires 2018

(Niveaux 2 de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux inorganiques)

(Niveaux 2 de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux inorganiques)

COMPARAISON INTER LABORATOIRES 2018 - NIVEAUX 2 DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE DES ANALYSEURS DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES GAZEUX INORGANIQUES

Emmanuel TISON, François MATHE (IMT Lille Douai)

Novembre 2018



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ 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 et la Direction Générale de la Prévision des Risques du Ministère de la Transition écologique et solidaire (MTES). 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 MTES 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

COMPARAISON INTER LABORATOIRES 2018 - NIVEAUX 2 DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE DES ANALYSEURS DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES GAZEUX INORGANIQUES	2
LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR	3
TABLE DES MATIERES	5
RESUME	6
1. INTRODUCTION	7
2. LES COMPARAISONS INTER LABORATOIRES (CIL).....	8
2.1 Contexte général	8
2.2 La CIL de Douai	8
3. LES PARTICIPANTS	9
4. CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE.....	9
5. CONFIDENTIALITE DES RESULTATS	10
6. MATERIELS MIS EN ŒUVRE	10
6.1 Matériels des participants.....	10
6.2 Matériels mis en œuvre pour la CIL	13
6.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement	14
7. CONDITIONS AMBIANTES	17
8. ANALYSE DES DONNEES ET EVALUATION DES RESULTATS.....	18
8.1 Tests statistiques	18
8.2 Test de performance	18
9. RESULTATS	19
9.1 Mesures de NO sur matrice air	19
9.2 Mesures de NO sur matrice diazote	23
9.3 Mesures de NO ₂	26
9.4 Mesure en O ₃	28
9.5 Mesure de SO ₂	30
9.6 Mesures de CO	32
10. ANNEXE.....	35

RESUME

Le LCSQA-IMT Lille Douai a organisé un Exercice de Comparaison Inter Laboratoires (ECIL) du 8 au 10 octobre 2018. Six laboratoires français dits « de Niveau 2 » de la chaîne nationale d'étalonnage d'analyseurs de polluants atmosphériques réglementés (gaz inorganiques), un laboratoire privé national, un Laboratoire National de Référence étranger et le LCSQA ont participé à l'exercice de comparaison :

- Le Laboratoire Métrologie d'ATMO SUD – Etablissement de Martigues ;
- Le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de Loire (APL) ;
- Le Laboratoire Interrégional de Métrologie (LIM) d'ATMO Grand Est ;
- Le Laboratoire de Métrologie Auvergne - Rhône- Alpes – ATMO AuRA ;
- Le Laboratoire Grand Sud-Ouest (LGSO) d'ATMO OCCITANIE ;
- Le Laboratoire d'AIRPARIF ;
- La Cellule Interrégionale de l'Environnement (CELINE) – Bruxelles, Belgique ;
- Un laboratoire privé national ;
- Le LCSQA-IMT Lille Douai : organisateur et participant, en charge de la mise en œuvre du système de génération.

Les résultats ont été anonymisés.

L'objectif pour les participants est de mesurer avec ses propres moyens analytiques différentes concentrations de gaz (air de zéro, NO/NO_x/NO₂, O₃, SO₂ et CO) générées par le LCSQA-IMT Lille Douai à l'aide d'une source spécifique (dispositif de dilution sur gaz sec).

Pour chaque gaz, le point zéro a consisté en une mesure sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type N57 (air de zéro de référence choisi comme référence conformément au consensus national fait dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage). Hormis pour les oxydes d'azote, chaque gaz a fait l'objet d'une génération individuelle. Pour les oxydes d'azote, l'effet « matrice » (air ou diazote) a été étudié à un niveau de concentration de l'ordre de 200 et 800 ppb en NO_x.

Les résultats analysés par des calculs statistiques (test de Grubbs, écart normalisé) sur l'ensemble des participants **n'ont pas révélé de valeurs aberrantes pour l'ensemble des polluants testés et pour l'ensemble des participants à l'exception :**

- **du participant D** qui s'est retrouvé **en dehors des tolérances acceptés pour l'écart normalisé sur le niveau « zéro en NO₂ » ;**
- **du participant G** qui s'est retrouvé **en dehors des tolérances acceptés pour les écarts normalisés sur les niveaux « zéro en NO », « 800 ppb en NO_x », « 260 ppb en NO₂ », « zéro en O₃ » et « 200 ppb en O₃ », ces écarts normalisés ayant été calculés avec une incertitude de mesure du laboratoire nulle car non fournie.**

1. INTRODUCTION

La chaîne d'étalonnage nationale concernant les analyseurs des polluants atmosphériques gazeux réglementés SO₂, NO/NO_x/NO₂, O₃ et CO a pour principaux objectifs:

- d'assurer la traçabilité des mesures effectuées dans l'air ambiant
- de permettre aux utilisateurs des analyseurs de maîtriser leurs moyens de mesure et de connaître l'incertitude liée à l'étalonnage de leurs appareils.

Le principe général de l'organisation de la chaîne d'étalonnage est décrit par la Figure 1. Elle s'articule autour de 3 maillons (pour SO₂, NO/NO_x/NO₂ et CO):

- le niveau 1 (le Laboratoire National d'Essais) ;
- le niveau 2 (un laboratoire d'étalonnage ex : le LMPA de l'IMT Lille Douai (IMT LD)) ;
- le niveau 3 (l'analyseur de polluant atmosphérique gazeux utilisé par une Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air).

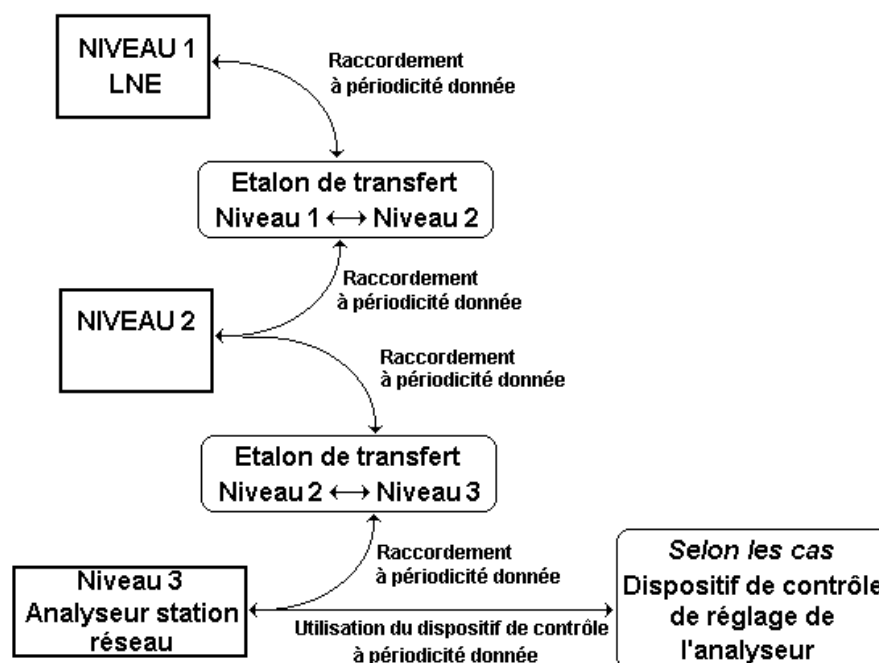


Figure 1: Principe de la chaîne d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux

Pour O₃, l'étalon de référence du niveau 2 est directement et périodiquement raccordé au niveau 1.

Ces différents laboratoires, dits « *de niveau 2* », doivent participer à des exercices de comparaison de façon périodique afin d'évaluer leur performance analytique mais aussi pour répondre à leur démarche qualité. Le paragraphe 5.9.1 b) de la norme NF EN ISO/CEI 17025¹ stipule d'ailleurs la participation à des programmes planifiés de comparaisons entre laboratoires ou d'essais d'aptitude en tant qu'outil permettant d'assurer la qualité des résultats.

¹ NF EN ISO/CEA 17025 Septembre 2005 - Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais

2. LES COMPARAISONS INTER LABORATOIRES (CIL)

2.1 Contexte général

Une Comparaison Inter Laboratoires est un exercice d'aptitude mettant en comparaison plusieurs laboratoires et s'inscrivant dans la démarche qualité des laboratoires.

Les comparaisons inter laboratoires correspondent aussi à un besoin en terme:

- d'évaluation des performances analytiques des laboratoires sur un même échantillon homogène
- d'identification des problèmes au sein d'un laboratoire et éventuellement le lancement d'actions d'amélioration
- de comparaison de méthodes
- d'amélioration de la confiance (en interne pour le laboratoire mais aussi en externe vis à vis de ses clients)
- de détection des différences entre laboratoire
- de validation des incertitudes de mesure

La nécessité d'une confiance permanente dans la performance des laboratoires est non seulement essentielle pour les laboratoires et leurs clients, mais également pour les autres parties prenantes, comme les organismes d'accréditation des laboratoires.

2.2 La CIL de Douai

L'organisateur de cette CIL est le Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques (LMPA) de l'IMT Lille Douai.

Elle a eu lieu du 8 au 10 octobre 2018, dans les locaux du Département « *Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement – SAGE* » de l'IMT Lille Douai, site de Douai.

Le but pour le participant a consisté à mesurer avec ses propres moyens analytiques différentes concentrations de gaz (air de zéro, NO/NO_x/NO₂, O₃, SO₂ et CO) générées par le LMPA à l'aide d'une source spécifique (dispositif de dilution sur gaz sec).

Pour un polluant donné, après un temps de stabilisation au minimum de 10 minutes, chaque participant a relevé la valeur de concentration qu'il mesure.

Chaque participant a préalablement étalonné ses moyens de mesure avec ses propres étalons.

Pour chaque gaz, le point zéro a consisté en une mesure sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type N57 (air de zéro de référence choisi comme référence conformément au consensus national fait dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage).

Hormis pour les oxydes d'azote, chaque gaz a fait l'objet d'une génération individuelle.

Pour les oxydes d'azote, l'effet « *matrice* » (air ou diazote) a été étudié à un niveau de concentration de l'ordre de 200 et 800 ppb en NO_x.

Le tableau 1 ci-après reprend les gammes de concentrations et les conditions de génération par polluant de l'ECIL.

Tableau 1 : Gammes de concentrations gaz et conditions de génération

Gaz	Gaz de dilution	Gamme couverte (ppb) (ppm pour CO)
NO - NO _x *	Air	0 - 800
	N ₂	0 - 800
NO ₂ - NO _x *	Air	0 - 260
O ₃	Air	0 - 300
SO ₂	Air	0 - 350
CO	Air	0 - 20

* : La teneur en NO_x est de l'ordre de quelques ppb par rapport à la teneur en NO et NO₂

3. LES PARTICIPANTS

Six laboratoires français dits « *de Niveau 2* » de la chaîne nationale d'étalonnage d'analyseurs de polluants atmosphériques réglementés (gaz inorganiques), un laboratoire privé national, un Laboratoire National de Référence étranger et le LCSQA ont participé à l'exercice de comparaison:

- Le Laboratoire Métrologie d'ATMO SUD – Etablissement de Martigues – (*F. Marty*)
- Le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de Loire (APL) – (*M. Charuel*)
- Le Laboratoire Interrégional de Métrologie (LIM) d'ATMO Grand Est – (*S. Dubost / K. Darigny*)
- Le Laboratoire de Métrologie Auvergne - Rhône- Alpes – ATMO AURA – (*T. Saulnier*)
- Le Laboratoire Grand Sud-Ouest (LGSO) d'ATMO OCCITANIE– (*J. Cugno*)
- Le Laboratoire d'AIRPARIF – (*L. Gauvin / G. Lacondemine*)
- La Cellule Interrégionale de l'Environnement (CELINE) – Bruxelles, Belgique – (*P. Maetz*)
- Le laboratoire privé national
- L'IMT LD (LCSQA) : organisateur et participant, en charge de la mise en œuvre du système de génération – (*E. Tison*)

4. CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE

L'exercice s'est déroulé du 8 au 10 octobre 2018 comme suit :

Le 8 octobre 2018 avant 16h00 :	Installation et mise en chauffe des matériels
16h00 :	Présentation et validation des conditions de l'exercice

Le 9 octobre 2018 8h00 à 17h00 :	Etalonnage des analyseurs de NO/NO_x et O₃ Génération des concentrations de NO/NO_x, effet matrice (air/N₂), NO₂ Génération des concentrations de O₃
Le 10 octobre 2016 9h00 à 13h00 :	Etalonnage des analyseurs CO et SO₂ Génération des concentrations CO et SO₂ Bilan

5. CONFIDENTIALITE DES RESULTATS

Lors de la validation des conditions de l'exercice, il a été décidé à l'unanimité la confidentialité des résultats pour chacun des participants impliqués.

Pour la suite une lettre a été attribuée aléatoirement par laboratoire.

Celle-ci a été transmise par courriel avec accusé de réception aux personnes impliquées dans l'exécution du programme. Dans le cas du laboratoire privé national, un rapport spécifique lui a été remis.

6. MATERIELS MIS EN ŒUVRE

6.1 Matériels des participants

Chaque participant a mesuré par ses propres moyens les gaz générés. Le tableau 2 ci-dessous donne les informations sur les matériels de mesure et le tableau 3 sur les matériels d'étalonnage utilisés par les participants.

Tableau 2 : Liste de l'appareillage des différents participants

participants	Polluants	ANALYSEURS		
		fabricant	type	n° série
A	NO_NOx	HORIBA	APNA370	TT0G0YLP
	O3	HORIBA	APOA370	VTM1YKMB
	SO2	HORIBA	APSA370	P9PW229G
	CO	HORIBA	APMA 370	W2R2J0A4
B	NO_NOx	ENV SA	AC32M	3191
	O3	ENV SA	O342e	118
	SO2	Teledyne	M100E	2128
	CO	HORIBA	APMA370	UXJWRD3U
	NO2	ENV SA	AS32M	71
C	NO_NOx	TEI	42i	1181560004
	O3	ENV SA	O342M	132
	SO2	HORIBA	APSA-370	XAT0JPYT
	CO	HORIBA	APMA-370	VXUG5KJJ
D	NO_NOx	HORIBA	APNA-370	W58U7JM7
	O3	ENV SA	O342M	90
	SO2	TEI	43C	43C-66102-351
	CO	TEI	48C	48C-72823-372
E	NO_NOx	Thermo	42i	1153620108
	O3	Thermo	49i	1153620104
	CO	Thermo	48i-TLE	1153620100
H	NO_NOx	Thermo	42i	1162110020
	O3	Thermo	49C	49C-67642-357
	SO2	API	100E	1826
	CO	HORIBA	APMA370	582BDSOS
	NO2	Thermo	42i	1162110020
I	NO_NOx	Thermo	42i	1182080011
	O3	Thermo	49i	CM08320004
	SO2	Thermo	43i	1182080008
	CO	Thermo	48i	521012046
F	NO_NOx	ESA	AC32M	44
	NO2	ESA	AS32M	52
	O3	ESA	O342e	39
	SO2	THERMO	43C	69612-364
	CO	THERMO	48C	68839-361
G	NO_NOx	HORIBA	APNA-370	VL1GRAKK
	O3	HORIBA	APOA	FSOUAK89H

Tableau 3 : Liste des matériels d'étalonnage des différents participants

participants	Polluants	GAZ ZERO						GAZ ETALON					
		fabricant	type	n° série	niveau de concentration (ppb)	certitude élargie (pp)	pression (bar)	fabricant	type	n° série	concentration (ppb) CO ppm	incertitude élargie (ppb)	pression (bar)
A	NO_NOx	AirLiquide	Alphagaz 2	H29CMRM	0	1	200	Air Liquide	B11	H3UYM2A	175 / 175,1	2,8 / 3,1	50
	O3	AirLiquide	Alphagaz 2	H29CMRM	0	1	200	API TELEDYNE	T703	336			
	SO2	AirLiquide	Alphagaz 2	H29CMRM	0	1	200	Air Liquide	B11	H3UYM2A	105,4	2,7	60
	CO	AirLiquide	Alphagaz 2	H29CMRM	0	0,1	200	Air Liquide	B11	H33MYL5	9,4	0,18	140
	NO2	AirLiquide	Alphagaz 2	H29CMRM	0	1,00	200						
B	NO_NOx	AirLiquide	Alphagaz 2	H3U3R4A	0	1	180	Air Liquide	B11	H320K55	818/821	21/21	150
	O3	AirLiquide	Alphagaz 2	H3U3R4A	0	1	175	TEI	49IPS	1163020020	99,4	2,2	sans objet
	SO2	AirLiquide	Alphagaz 2	H3U3R4A	0	1	175	Air Liquide	B11	H33K4RP	347	11	40
	CO	AirLiquide	Alphagaz 2	H3U3R4A	0	0,1	175	Air Liquide	B11	H4TUCNN	9,12	0,15	135
	NO2	AirLiquide	Alphagaz 2	H3U3R4A	0	1	177	Air Liquide	B11	H33M3EH	204,2	6,50	50
C	NO_NOx	AirLiquide	M20/Air	H48RY4M	0	1,2 / 1,2	176	AirLiquide	S11	480	196,5 / 198,5	4,9 / 5,0	114
	O3	AirLiquide	M20/Air	H48RY4M	0	1,2	176	Ansyco	KTGP	10380306	97	2,9	ND
	SO2	AirLiquide	M20/Air	H48RY4M	0	1,2	176	AirLiquide	S11	H44F7R6	106	3,9	40
	CO	AirLiquide	M20/Air	H48RY4M	0	0,12	176	AirLiquide	S11	H15ML90	9,00	0,26	125
	NO2	AirLiquide	M20/Air	H48RY4M	0	1,2	176	AirLiquide	S11	H3W0160	199,5	7,4	80
D	NO_NOx	Air Liquide	S11 / Air	H2MWF10	0	1,5 / 1,5	145	Air Liquide	S11	H151GU3	202,7 / 202,7	3,5 / 3,5	145
	O3	Air Liquide	S11 / Air	H2MWF10	0	1,5	145	Teledyne	T700	369	96,0	2,9	
	SO2	Air Liquide	S11 / Air	H2MWF10	0	1,5	145	AirLiquide	S11	H3UYGLF	186,0	4,8	120
	CO	Air Liquide	S11 / Air	H2MWF10	0	0,15	145	AirLiquide	S11	H11HKYA	9,25	0,17	105
	NO2	Air Liquide	S11 / Air	H2MWF10	0	1,5	145	AirLiquide	S11	H151GU3	202,7 / 202,7	3,5 / 3,5	145
E	NO_NOx	NPL	Btite B20	2018	<1 ppn	1	70	Praxair	B10	BI21659F	400	12	60
	O3	Thermo	49IPS	1024754106	0,08	0,68		Thermo	49IPS	1024754106	192,2	4,3	
	CO	NPL	Btite B20	2018	<20 ppb	0,02	70	Praxair	B10	BI24267F	10	0,3	50
	NO2	NPL	Btite B20	2018	<1 ppb	1,00	70						
H	NO_NOx	MESSER	B20	52772666	0	1,6	100	AirLiquide	B11	H325ECL	815/815	6/6	70
	O3	MESSER	B20	52772666	0	1,6	100	Thermo	49CPS	49CPS-68922-361	101,8	2,4	80
	SO2	MESSER	B20	52772666	0	1,6	100	AirLiquide	B11	H3W18WG	184,8	2,7	60
	CO	MESSER	B20	52772666	0	0,16	100	AirLiquide	B11	71895	8,353	0,063	100
	NO2	MESSER	B20	52772666	0	1,60	100						
I	NO_NOx	AirLiquide	S11	H43PEH2	0	2	200	AirLiquide	S11	H31YUGP	202	4,1	115
	NO2	AirLiquide	S11	H43PEH2	0	2	200	AirLiquide	S11	H3283EG	170,0	3,8	140
	O3	AirLiquide	S11	H43PEH2	0	2	200	Ansyco	KTO3M	1291	91,0	2,5	
	SO2	AirLiquide	S11	H43PEH2	0	2	200	AirLiquide	S11	H32867K	107,5	2,4	75
	CO	AirLiquide	S11	H43PEH2	0	2	200	AirLiquide	S11	H438LP5	9,10	0,18	95
F	NO_NOx	AirLiquide	B20/Air	H29CN2M	0	2	40	AirLiquide	B20	6968/	168	2,2	40
	NO2	AirLiquide	B20/Air	H29CN2M	0	2	40	AirLiquide	B20	4469	175,6	1,9	50
	O3	AirLiquide	B20/Air	H29CN2M	0	2	40	Thermo	49i-CPS	7366226695	196,4	4,4	ND
	SO2	AirLiquide	B20/Air	H29CN2M	0	2	40	AirLiquide	B20	H33HRCL	94,3	1,6	25
	CO	AirLiquide	B20/Air	H29CN2M	0	0,2	40	AirLiquide	B20	H3XYKW6	9,03	0,068	12 ¹⁵
G	NO_NOx	AirLiquide	B11/air	H11GK5D	0	2	150	AirLiquide	B11	H324N31	639,4/640,2	4,8/4,8	130
	O3	AirLiquide	B11/air	H11GK5D	0	2	100						

6.2 Matériels mis en œuvre pour la CIL

La génération des polluants couverts par la CIL est basée sur le principe de dilution d'un mélange gazeux à haute concentration (HC) en polluant par un gaz épuré (air ou diazote).

Comme le montre la figure 2 ci-dessous, le LMPA est divisé en deux parties. La première est appelée « zone de génération » et la seconde « zone de mesures ».

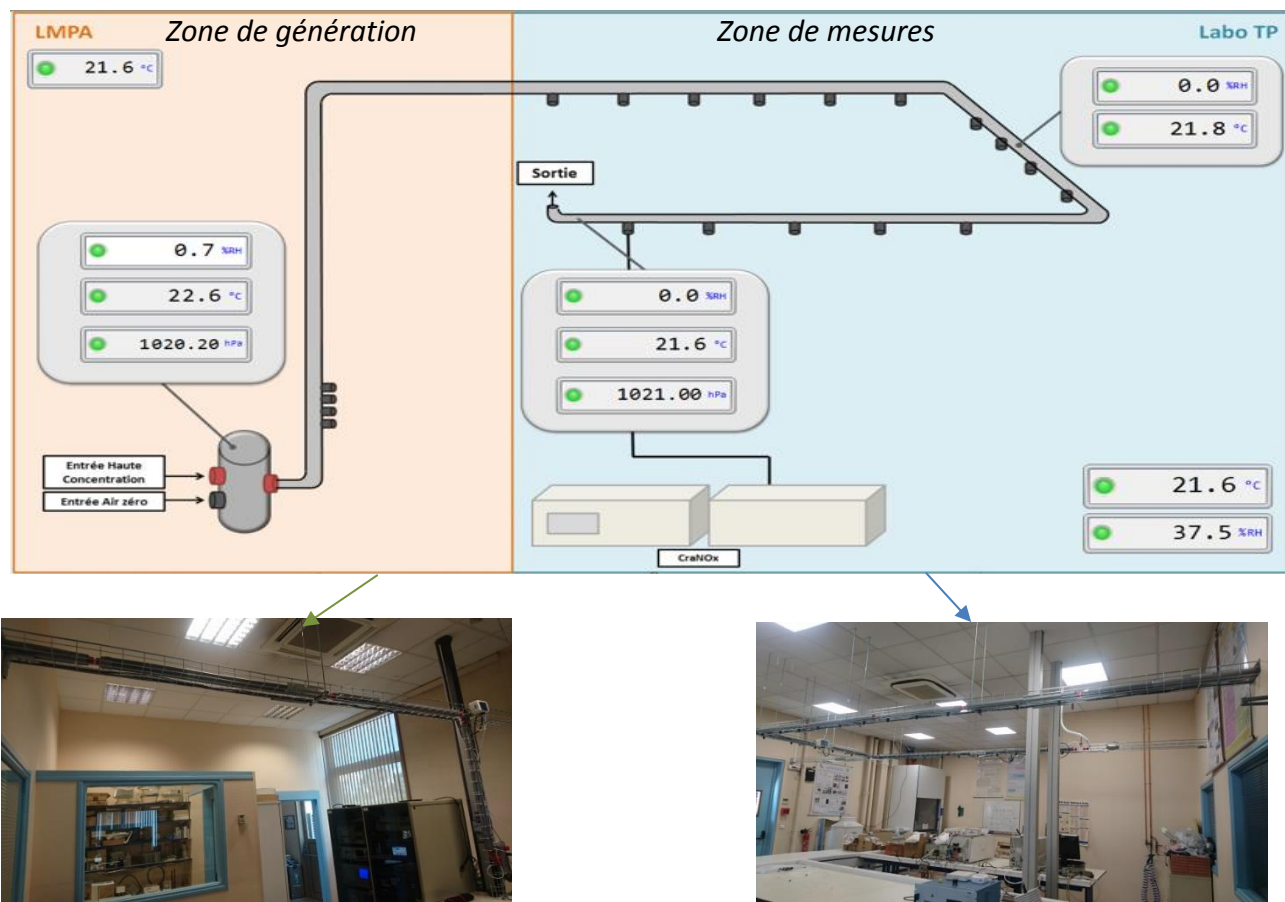


Figure 2 : Zones de génération et de mesures du LMPA

Dans cet exercice les gaz à haute concentration soumis à dilution sont NO/NO_x, NO₂, SO₂ et CO. L'ozone est produit par passage d'un air épuré dans un générateur photolytique d'ozone.

Le gaz de dilution est un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055² « Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Prélèvement d'air ambiant et mise en œuvre des gaz d'étalonnage (2017) ». Dans le cas des oxydes d'azote, le diazote servira également de gaz de dilution en vue de l'étude de l'effet « matrice ».

L'ordre de grandeur des concentrations a été convenu en concertation avec les participants avant l'essai. La figure 3 donne le principe général de mise en œuvre des gaz générés :

² NF X43-056 Février 2017 - Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Raccordement des résultats de mesurage aux étalons

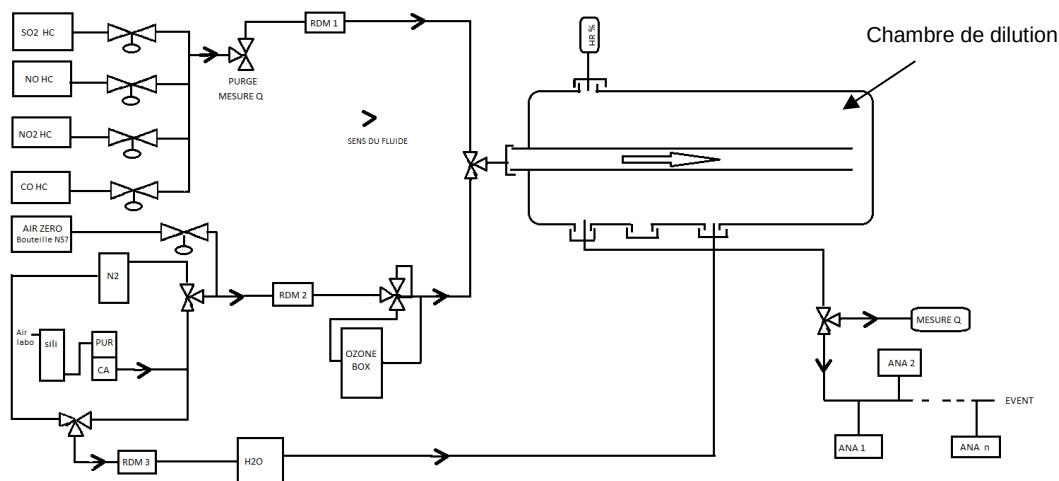


Figure 3 : Principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz d'essais au LMPA

Le débit de gaz haute concentration (HC) est contrôlé par régulateur de débit massique (RDM1). Le RDM2 dédié au gaz de dilution (air ou diazote) sert également à la génération d'ozone.

L'air en sortie de chambre de dilution est diffusé dans une ligne de prélèvement spécifique de 15 m de long (cf. figure 4) sur lequel chaque participant est connecté à un emplacement dédié pour l'ensemble de l'exercice, à raison d'une connexion par gaz à l'aide d'un tube 4/6 mm en matériau PFA passivé et fourni par l'organisateur.



Figure 4 : Ligne de prélèvement

Chaque participant mesure par ses propres moyens la concentration générée pour un polluant donné et s'assure de sa propre stabilité de signal lors du relevé de mesure.

Les paramètres physiques tels que la température, l'humidité et la pression sont contrôlés, mesurés, et enregistrés. Différents points de mesure ont été disposés dans la ligne mais aussi en ambiant.

6.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement

L'homogénéité et la stabilité de la génération dans la ligne de prélèvement sont contrôlées par le LMPA.

Un changement a été opéré entre deux participants pour vérifier et valider ces caractéristiques. Cet échange a été effectué lors de la mesure de NO au niveau de 800 ppb.

Le tableau 4 ci-dessous reprend les différents emplacements des connexions sur la ligne de prélèvement des participants.

Tableau 4 : emplacement des participants sur la ligne de prélèvement

N° sortie du manifold :	participant NO	participant NO 800	participant NO2	participant O3	participant O3 100	participant SO2	participant CO
injection	injection	injection	injection	injection	injection	injection	injection
1	H	H	H	H	H	H	H
2	C	B	C	C	C	C	C
3	E	E	E	E	E	E	E
4	A	A	A	A	A	A	A
5	G	G	G	G	G		
6	I	I	I	I	I	I	I
7	F	F	F	F	F	F	F
8	D	D	D	D	D	D	D
9	B	C	B	B	B	B	B

Le graphique présenté sur la Figure 5 reprend les mesures avant (points bleus) et après (triangles verts) changement de position sur la ligne de prélèvement de certains participants, dans des conditions inchangées de génération de NO à 800 ppb.

L'incertitude affichée est celle calculée avant changement.

Ce test permet de montrer l'homogénéité de la ligne de prélèvement puisqu'aucun écart significatif n'apparaît lors des changements de position des participants.

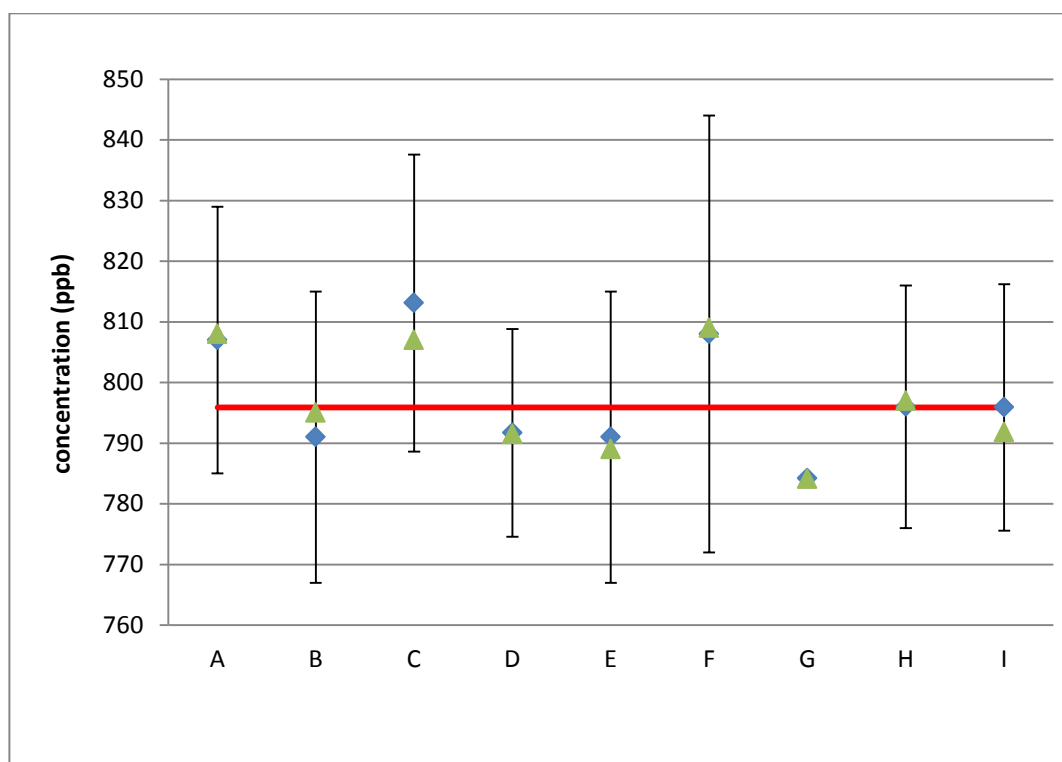


Figure 5 : Vérification de l'homogénéité de la ligne de prélèvement (NO à 800 ppb)

7. CONDITIONS AMBIANTES

L'exercice a lieu dans un local sous air conditionné du département SAGE de l'IMT Lille Douai.

La Figure 2 reprend le suivi des conditions ambiantes au LMPA durant la CIL.

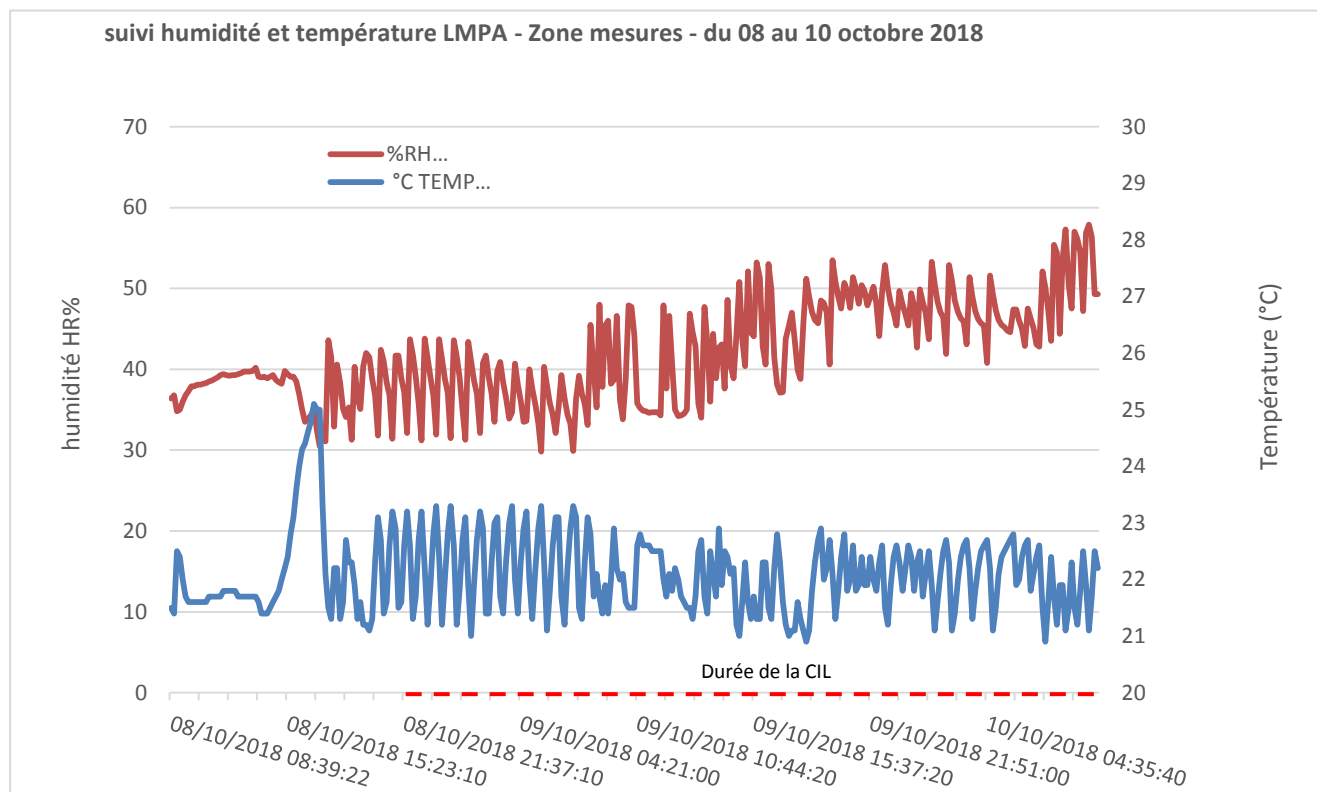


Figure 6 : Suivi des conditions ambiantes du LMPA du 08 au 10 octobre

Pendant l'ECIL, la température ambiante est restée dans une plage de variation inférieure à 3°C. On remarque un pic de température à 25°C le 8 octobre dû à la mise en place des instruments dans la zone de mesures.

L'humidité ambiante est restée dans une plage de variation inférieure à 15%.

8. ANALYSE DES DONNEES ET EVALUATION DES RESULTATS

8.1 Tests statistiques

Pour chaque concentration et pour chaque polluant, le laboratoire donne la valeur lue sur son analyseur, complétée par l'incertitude élargie associée à ce résultat. La lecture est effectuée après un temps d'injection donné et l'obtention d'un pallier de stabilité (± 1 ppb pour SO₂, NO, NO_x, NO₂, O₃ et $\pm 0,1$ ppm pour CO, sur a minima 10 minutes)

Le test de Grubbs, appliqué aux valeurs issues du programme d'essais, a pour objet de déterminer des valeurs dites « aberrantes ».

Une valeur est déclarée comme étant aberrante lorsque la statistique du test de Grubbs est supérieure à sa valeur critique à 1%.

Les valeurs critiques pour le test de Grubbs pour l'ensemble des essais sont présentées en annexe.

Dans le cas où le test de Grubbs ne détecte aucune valeur individuelle aberrante, toutes les valeurs sont prises en compte dans le traitement des résultats. Dans le cas contraire, les valeurs aberrantes sont écartées du processus.

Comme donnée dans la norme NF ISO 5725-2 « *Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée (1994)* », la statistique de Grubbs G_p est donc en appliquant la formule ci-après :

Soient les résultats des participants x_i avec $i = 1, 2, 3, \dots, p$,

$$G_p = \frac{(x_p - \bar{x})}{s}$$

Où :

$$\bar{x} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p x_i$$

Et

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (x_i - \bar{x})^2}$$

La médiane est ensuite calculée (après application du test de Grubbs) et **est prise comme référence** pour les différentes concentrations mesurées pour chaque polluant.

8.2 Test de performance

Pour le test de performance, la médiane étant définie comme valeur de référence l'Ecart Normalisé E_n est utilisé conformément à la norme NF ISO 13528 « *Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires (2015)* » paragraphe 7.5, avec:

$$E_n = \frac{(x - X)}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

Où :

x représente le résultat du participant

X est la valeur de la médiane prise pour référence

U_{lab}^2 est l'incertitude du participant

U_{ref}^2 est l'incertitude de la valeur de référence X

L'incertitude sur la valeur de référence X est obtenue à partir de l'écart-type sur les résultats fournis par les participants.

Le résultat est considéré comme satisfaisant quand la valeur absolue de E_n est inférieure ou égale à 1.

9. RESULTATS

9.1 Mesures de NO sur matrice air

Pour le NO en dilution dans l'air, plusieurs niveaux de concentrations ont été mesurés (0, 200 et 800 ppb).

Les relevés des mesures sont placés en annexe dans le Tableau 1-1.

Les Figures 7 à 9 qui suivent indiquent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif.

Les calculs statistiques n'ont pas révélé de valeurs aberrantes, hormis pour l'écart normalisé sur le niveau « zéro en NO » du participant G, cet écart ayant été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie.

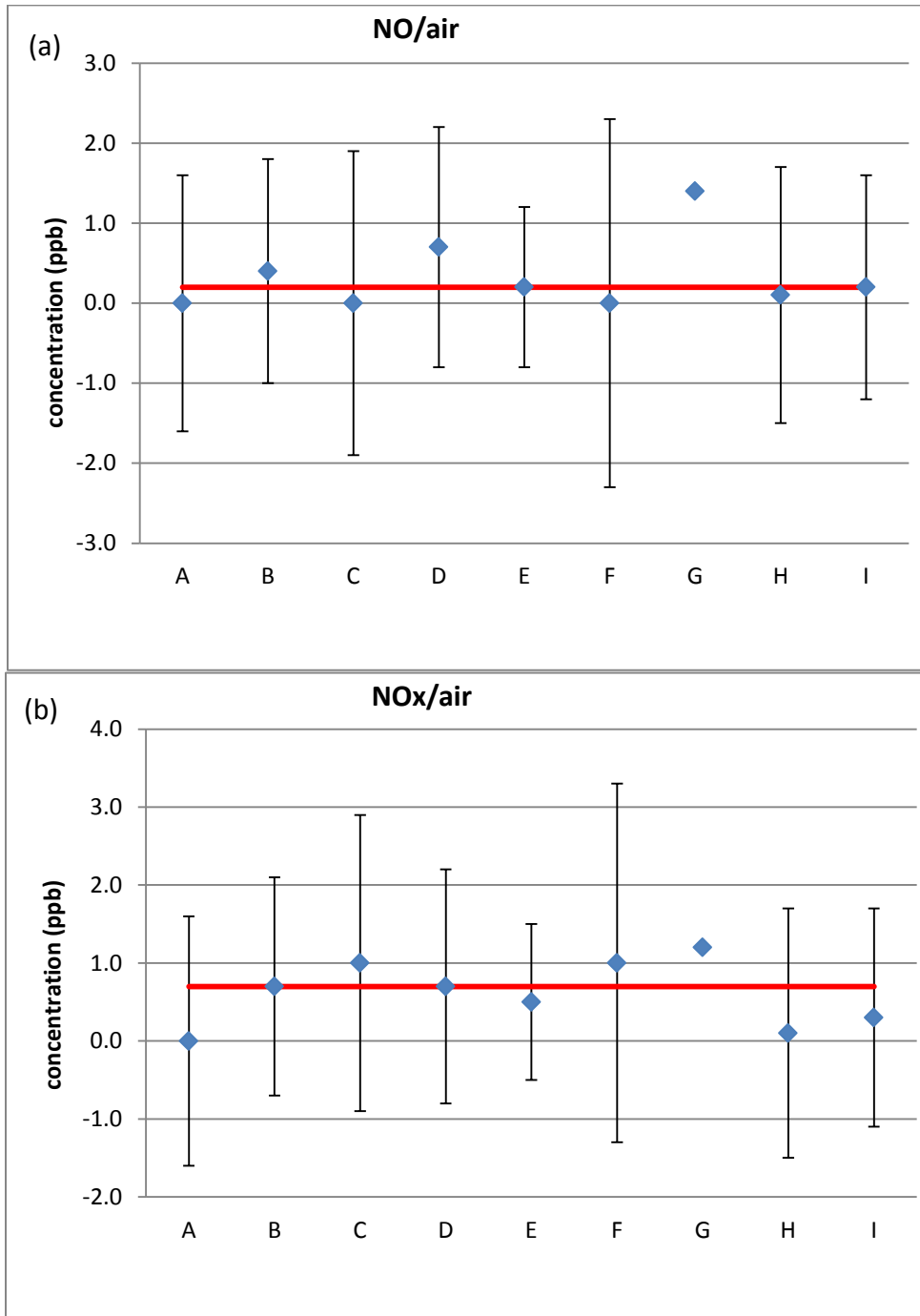


Figure 7 : Mesures au niveau « zéro en NO (a) et en NO_x (b) »

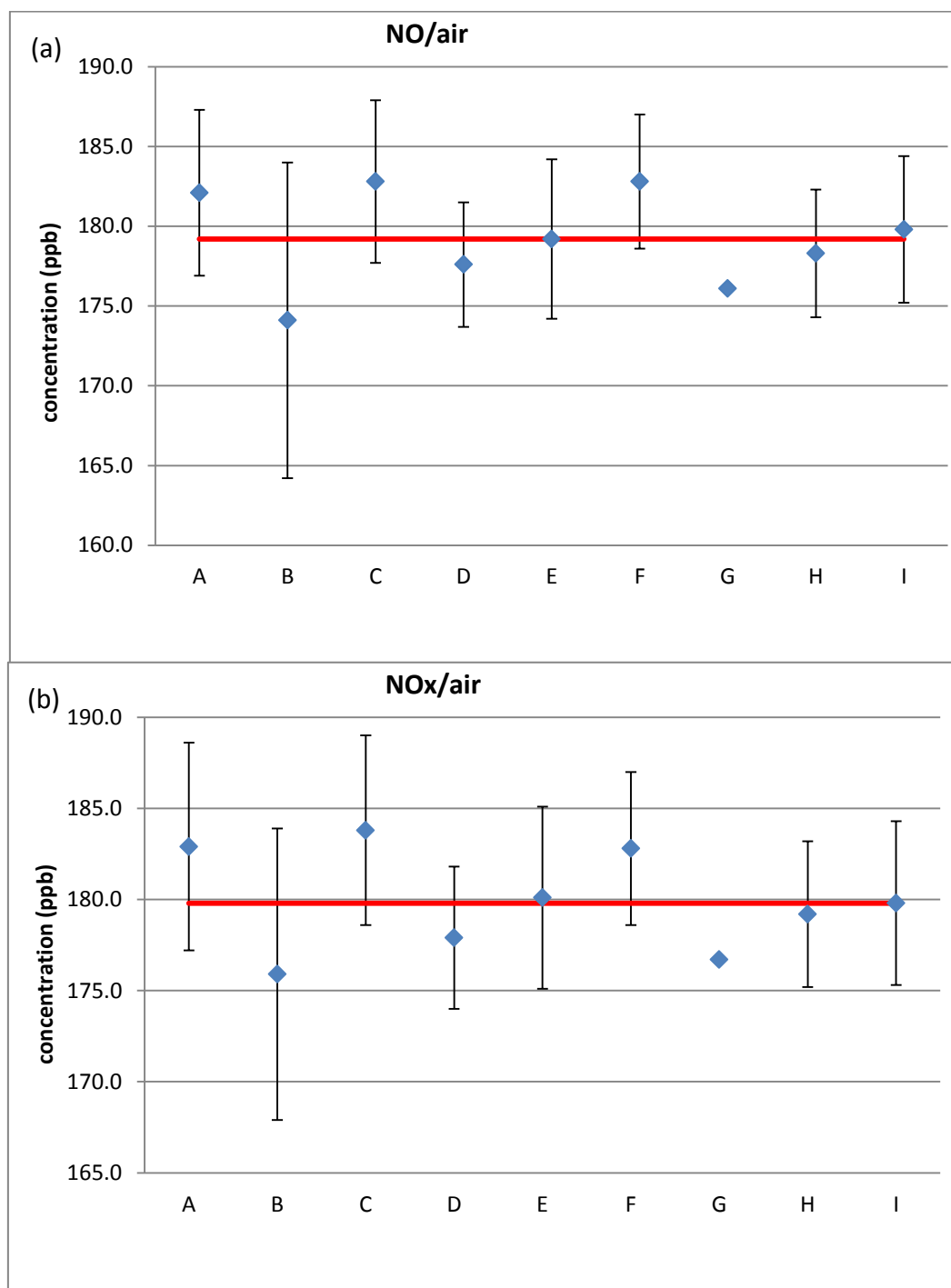


Figure 8 : Mesures au niveau « 200 ppb en NO (a) et en NO_x (b) »

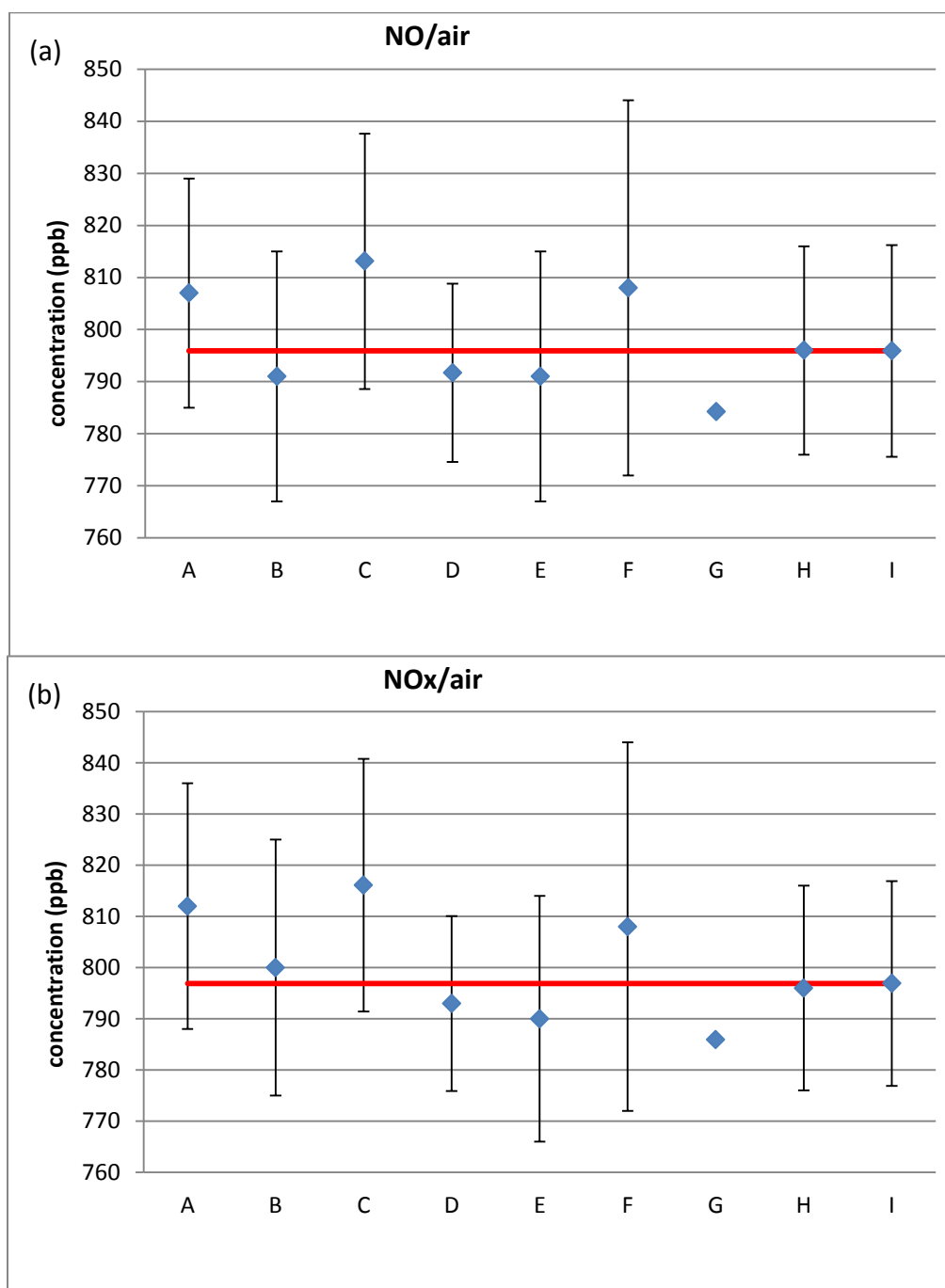


Figure 9 : Mesures au niveau « 800 ppb en NO (a) et en NO_x (b) »

9.2 Mesures de NO sur matrice diazote

Pour le NO en dilution dans le diazote, les niveaux de concentration à 0, 200 et 800 ppb ont été mesurés.

Les Figures 10 à 12 qui suivent, reprennent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif.

Les calculs statistiques n'ont pas révélé de valeurs aberrantes, hormis pour l'écart normalisé sur le niveau « 800 ppb en NO_x » du participant G, cet écart ayant été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie.

Le Tableau 1-2 présenté en annexe récapitule l'ensemble des résultats.

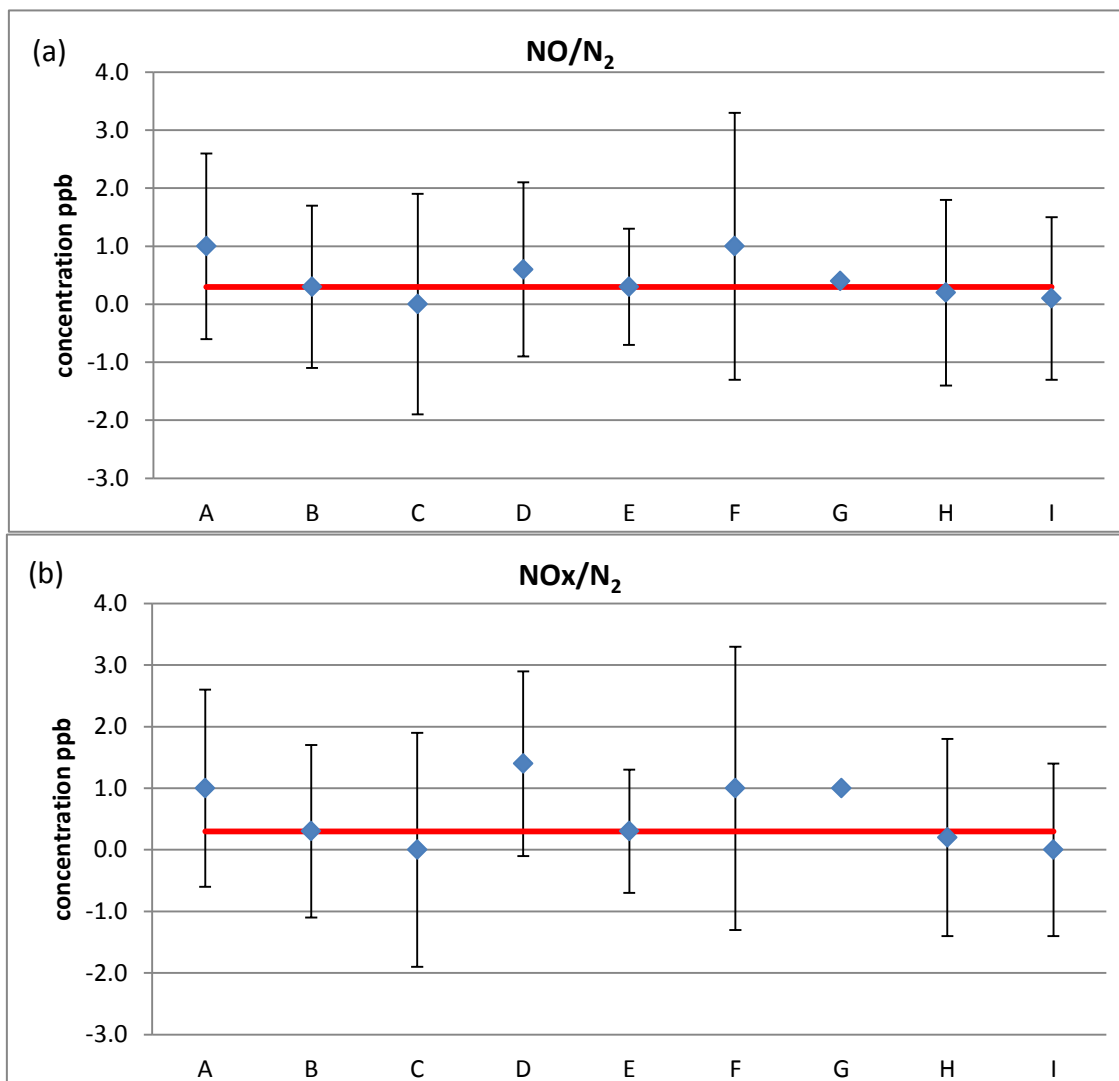


Figure 10 : Mesures au niveau « zéro ppb en NO (a) et en NO_x (b) dans le N_2 »

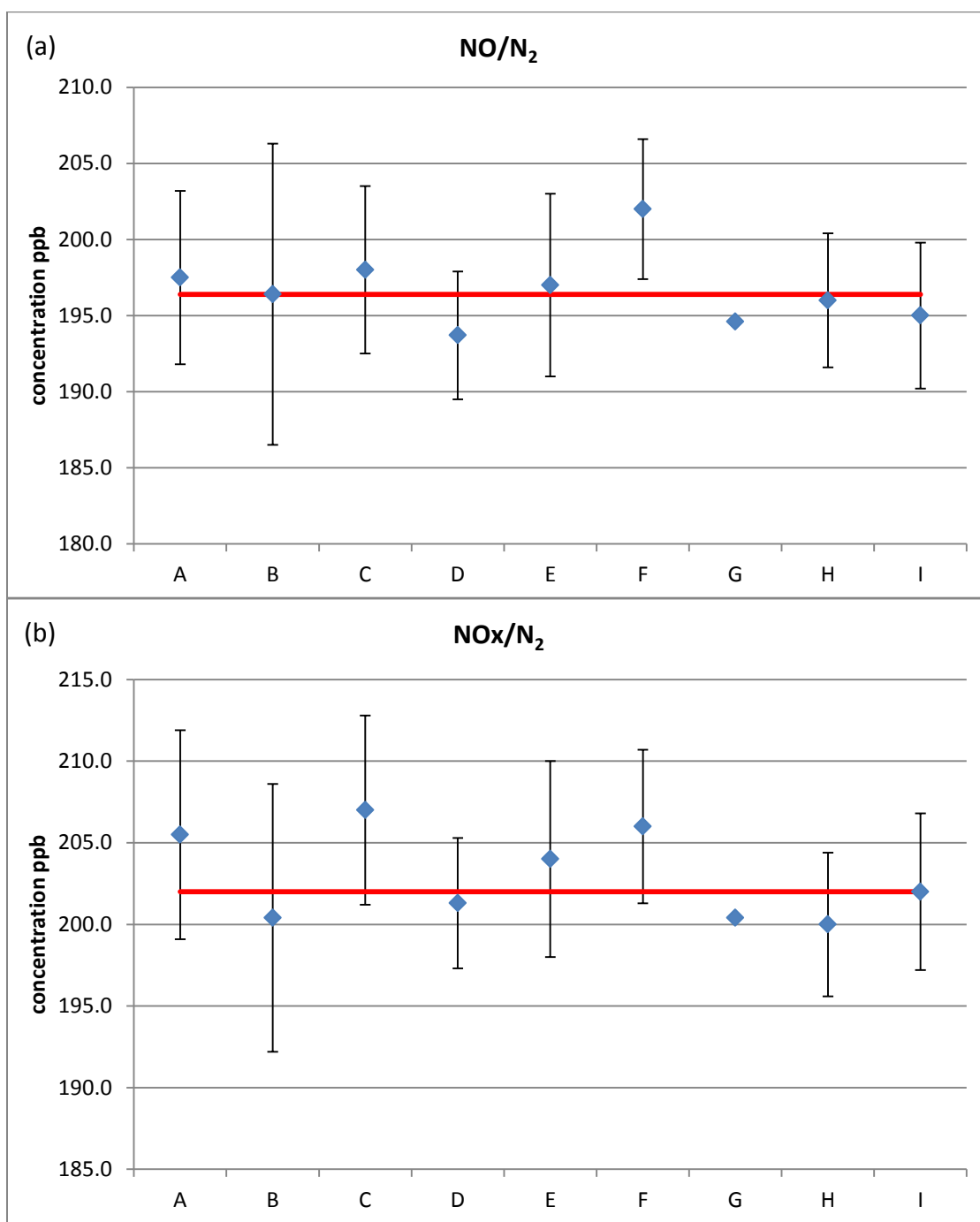


Figure 11 : Mesures au niveau 200 ppb en NO (a) et en NO_x (b) dans N₂

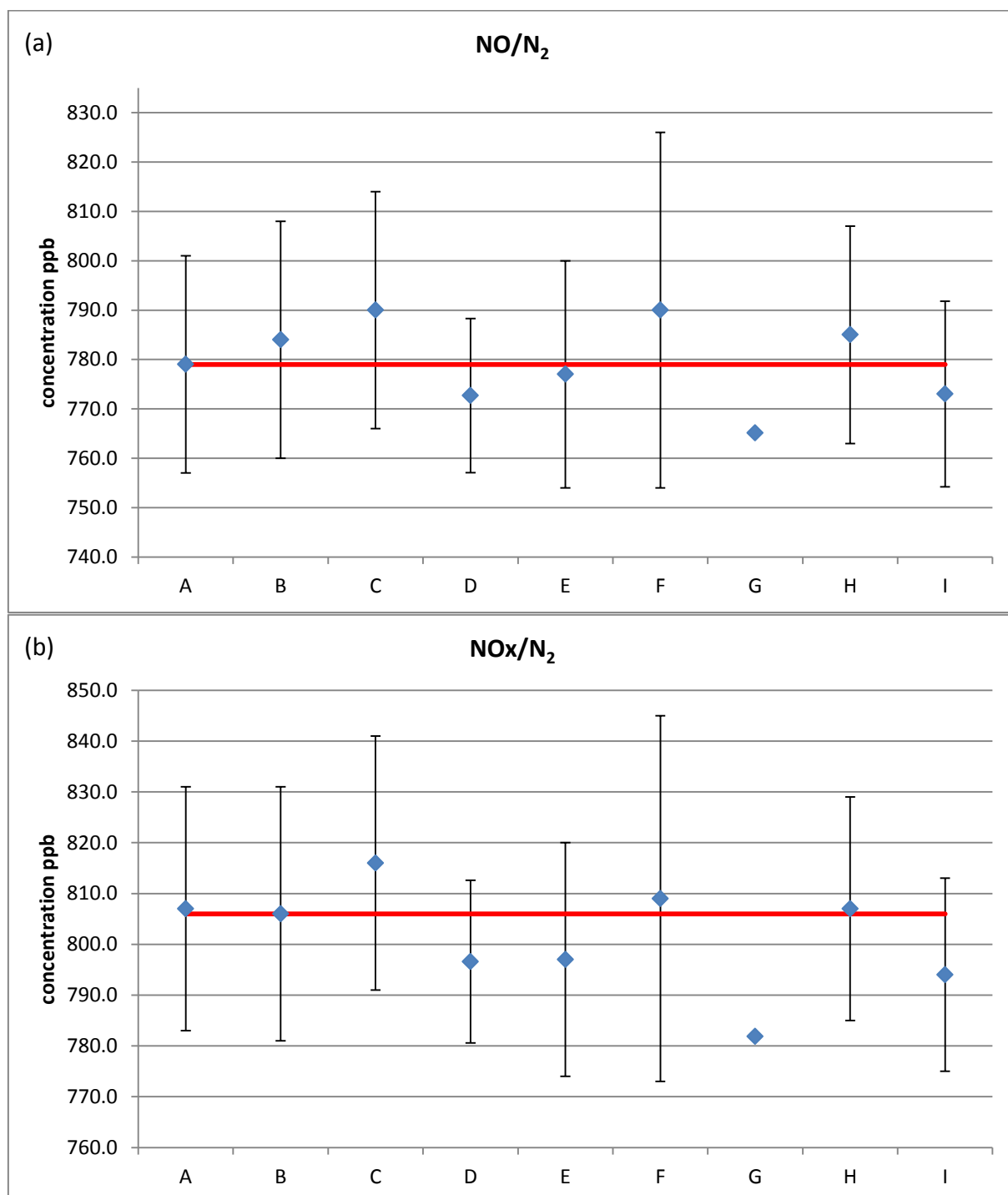


Figure 12 : Mesures au niveau 800 ppb en NO (a) et en NO_x (b) dans N₂

9.3 Mesures de NO₂

Pour le NO₂, trois niveaux de concentrations ont été mesurés (0, 200 et 260 ppb).

Les Figures 13 à 15 ci-dessous reprennent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif

Le Tableau 1-3 récapitulant l'ensemble des résultats est en annexe.

Les calculs statistiques n'ont pas révélés de valeurs aberrantes, hormis pour l'écart normalisé sur le niveau « zéro » du participant D et niveau « 260 ppb » du participant G, cet écart ayant été calculé, pour ce dernier, avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie.

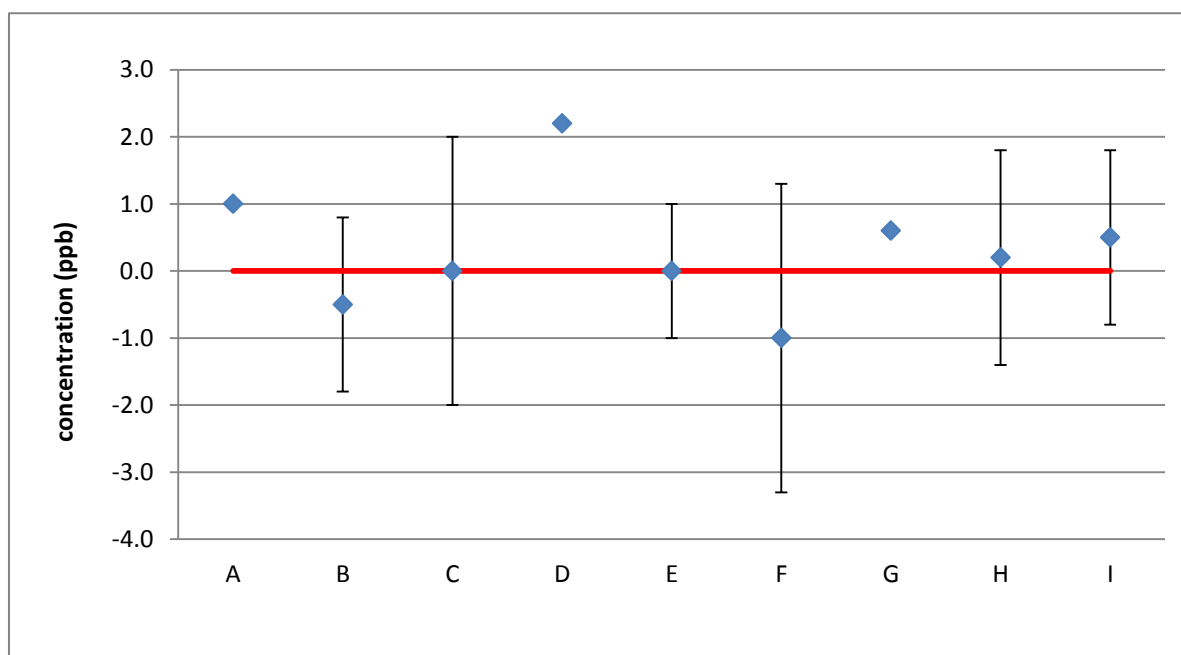


Figure 13 : Mesures au niveau « 0 ppb en NO₂ »

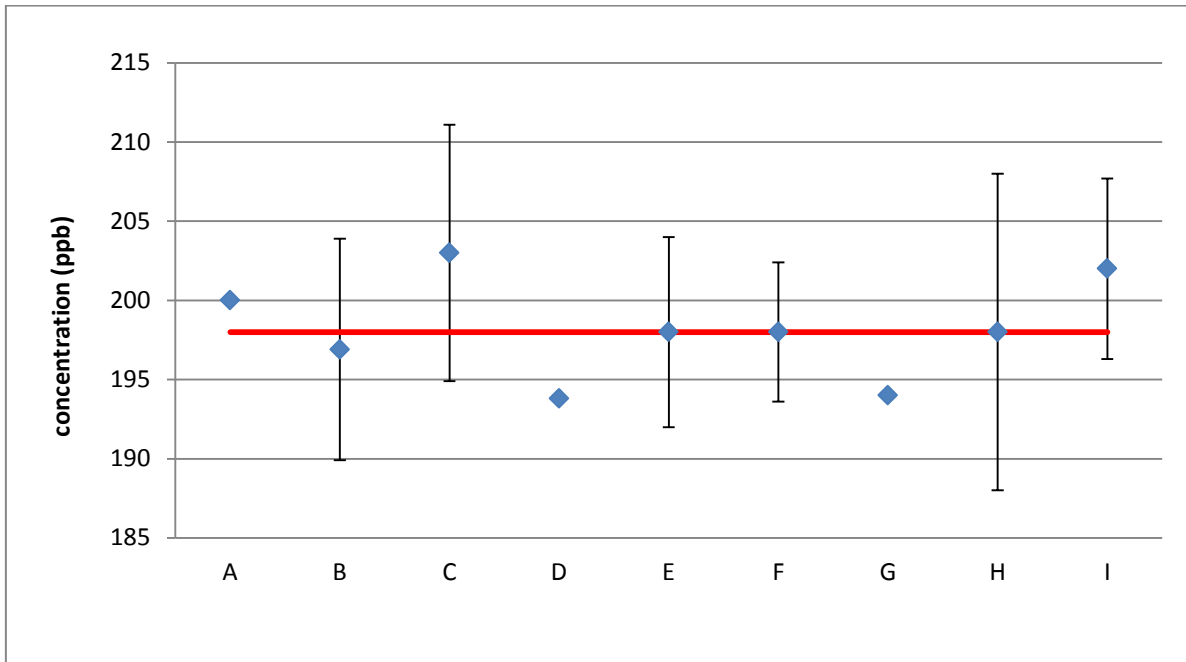


Figure 14: Mesures au niveau « 200 ppb en NO₂ »

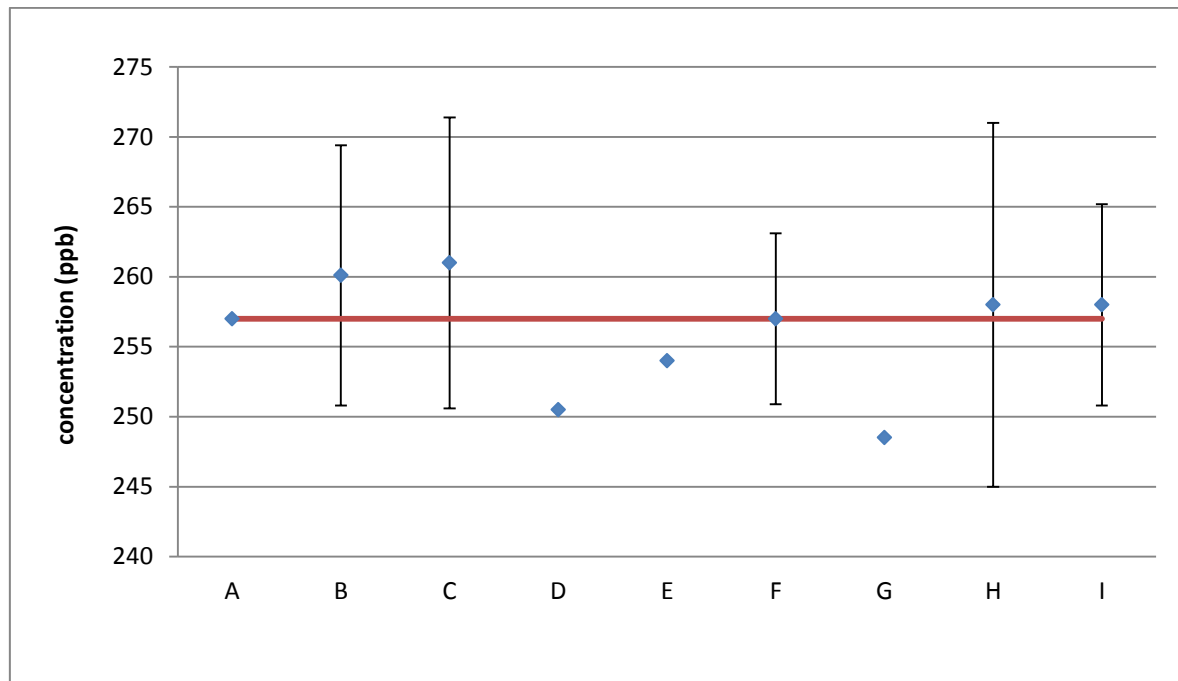


Figure 15 : Mesures au niveau « 260 ppb en NO₂ »

9.4 Mesure en O₃

Pour l'ozone, 3 niveaux de concentration ont été testés (0, 100 et 200 ppb).

Les Figures 16 à 18 ci-après montrent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif

Le Tableau 1-4 récapitulant les résultats est en annexe.

Les calculs statistiques n'ont pas révélés de valeurs aberrantes, hormis pour l'écart normalisé sur les niveaux « zéro » et « 200 ppb » du participant G, cet écart ayant été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie.

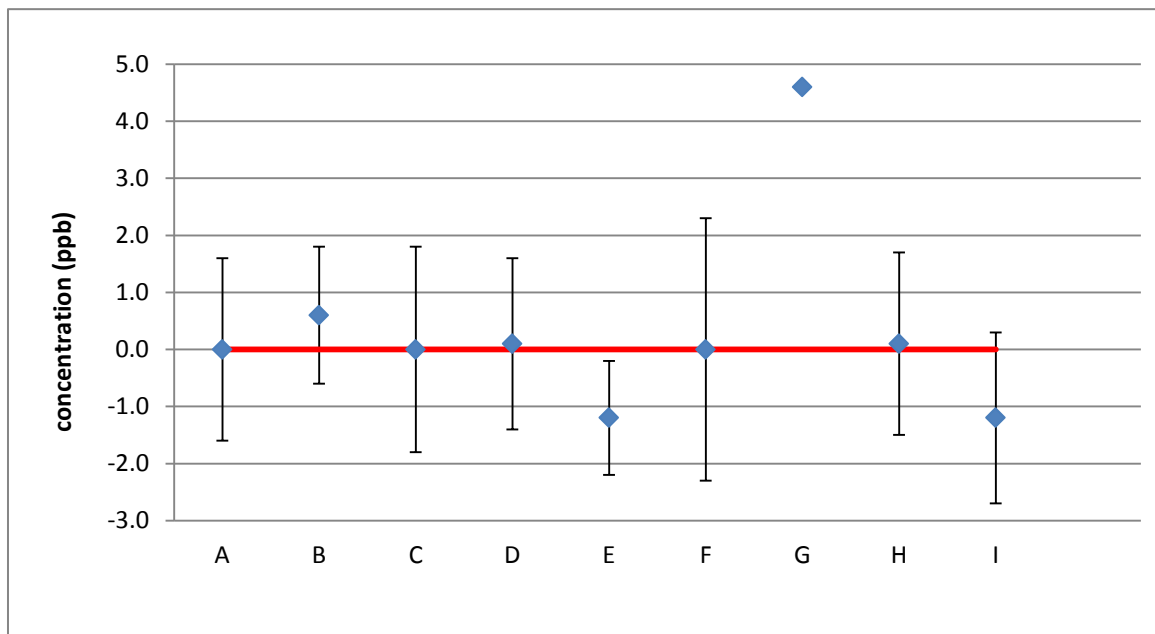


Figure 16 : Mesures au niveau « 0 ppb en ozone »

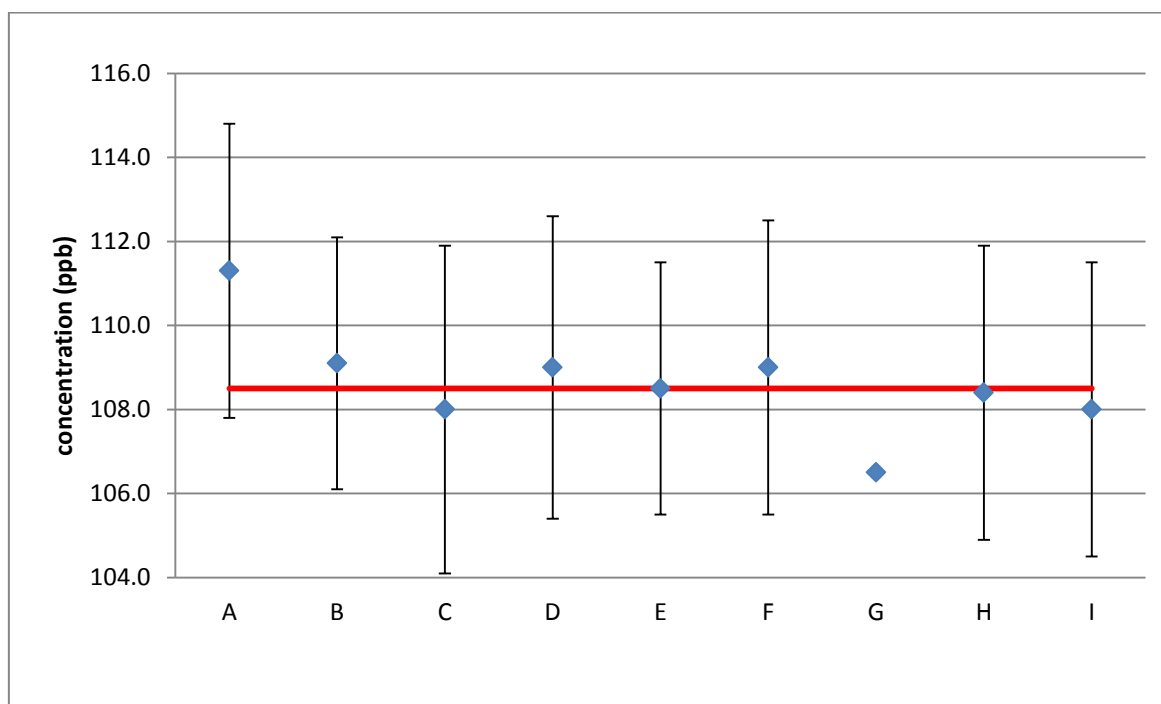


Figure 17 : Mesures au niveau « 100 ppb en ozone »

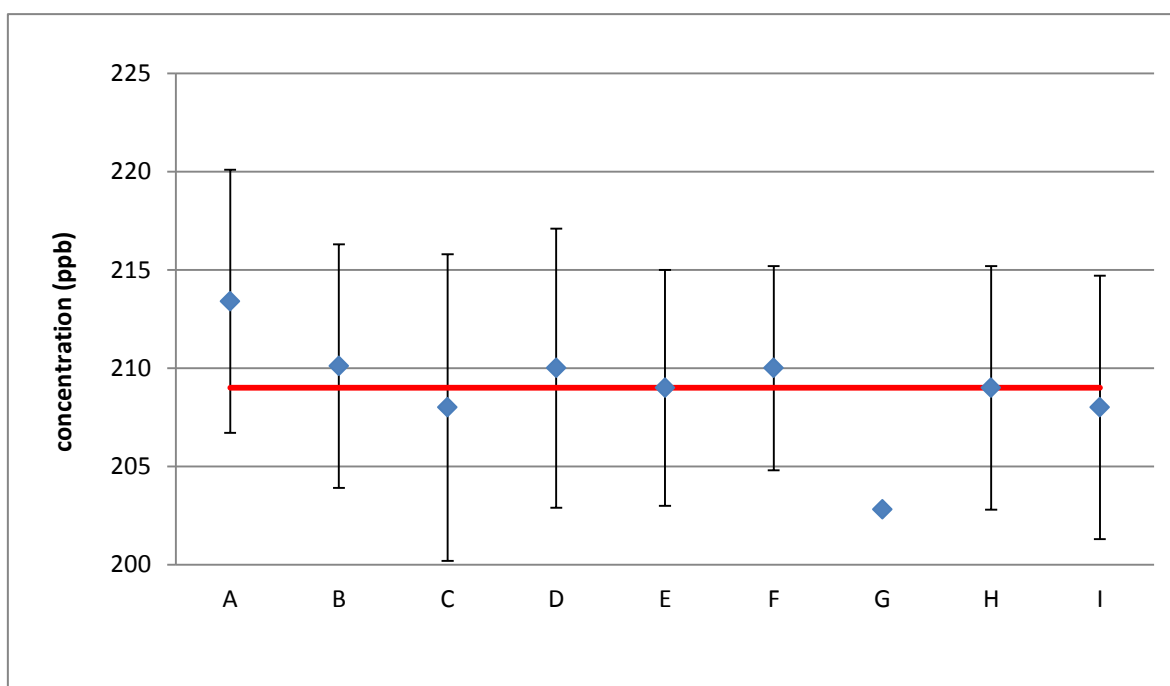


Figure 18 : Mesures au niveau « 200 ppb en ozone »

9.5 Mesure de SO₂

3 niveaux de concentration ont été testés pour SO₂ (0, 100 et 350 ppb).

Les Figures 19 à 21 ci-après montrent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif

Les résultats des participants sont donnés dans le Tableau 1-5 en annexe.

Les calculs statistiques n'ont pas révélé de valeurs aberrantes.

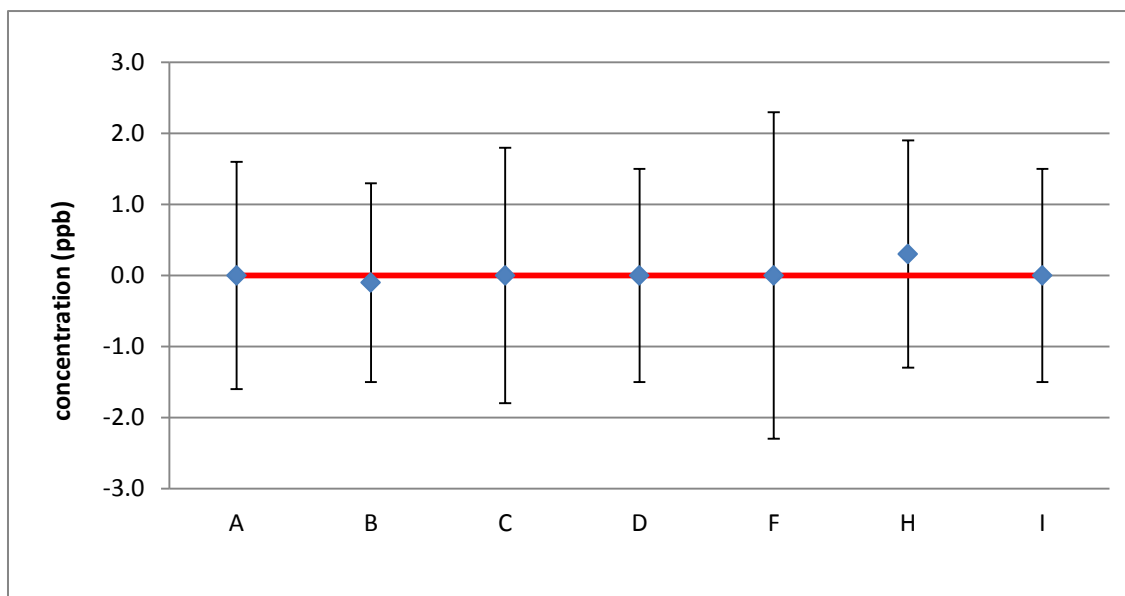


Figure 19 : Mesures au niveau « 0 ppb en SO₂ »

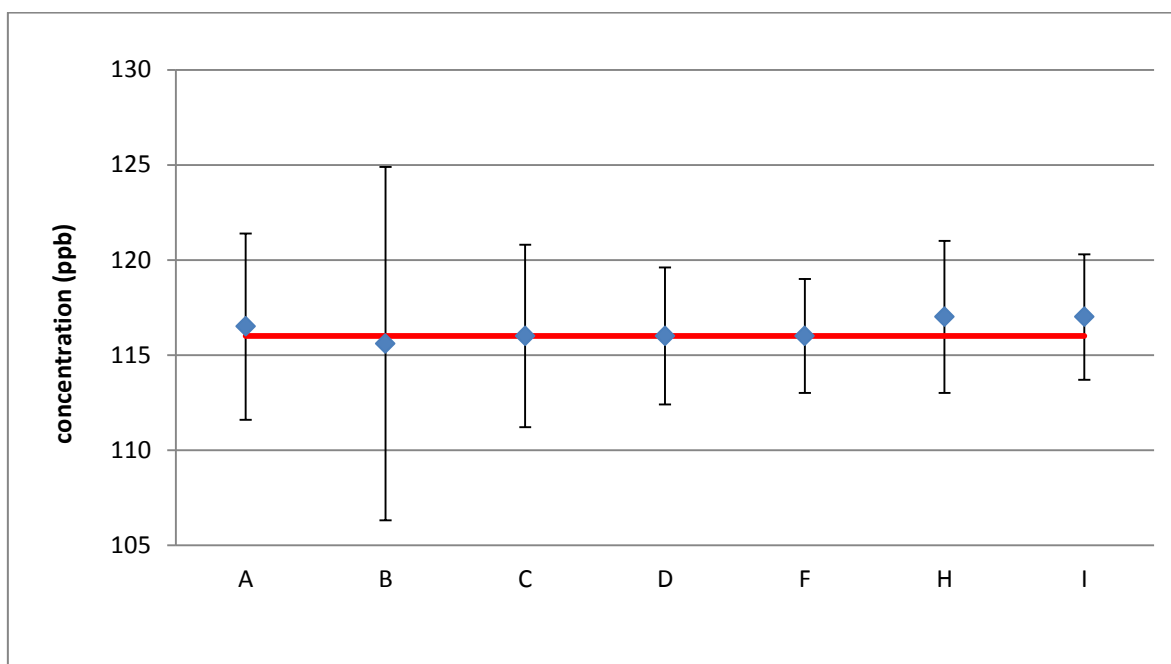


Figure 20 : Mesures au niveau « 100 ppb en SO_2 »

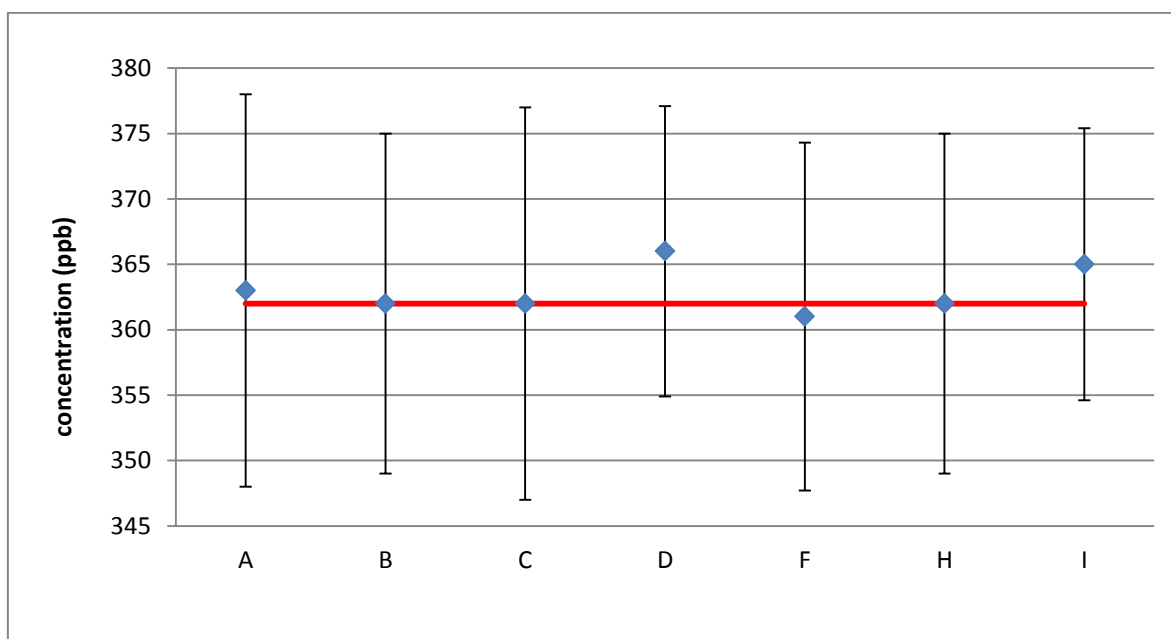


Figure 21 : Mesures au niveau « 350 ppb en SO_2 »

9.6 Mesures de CO

Pour CO, 3 niveaux de concentration ont été testés (0, 9 et 20 ppm).

Suite à un problème technique le participant F n'a pas mesuré le niveau 20 ppm.

Les Figures 22 à 24 ci-après montrent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif

Le Tableau 1-6 récapitulant les résultats des participants est en annexe.

Les calculs statistiques n'ont pas révélés de valeurs aberrantes.

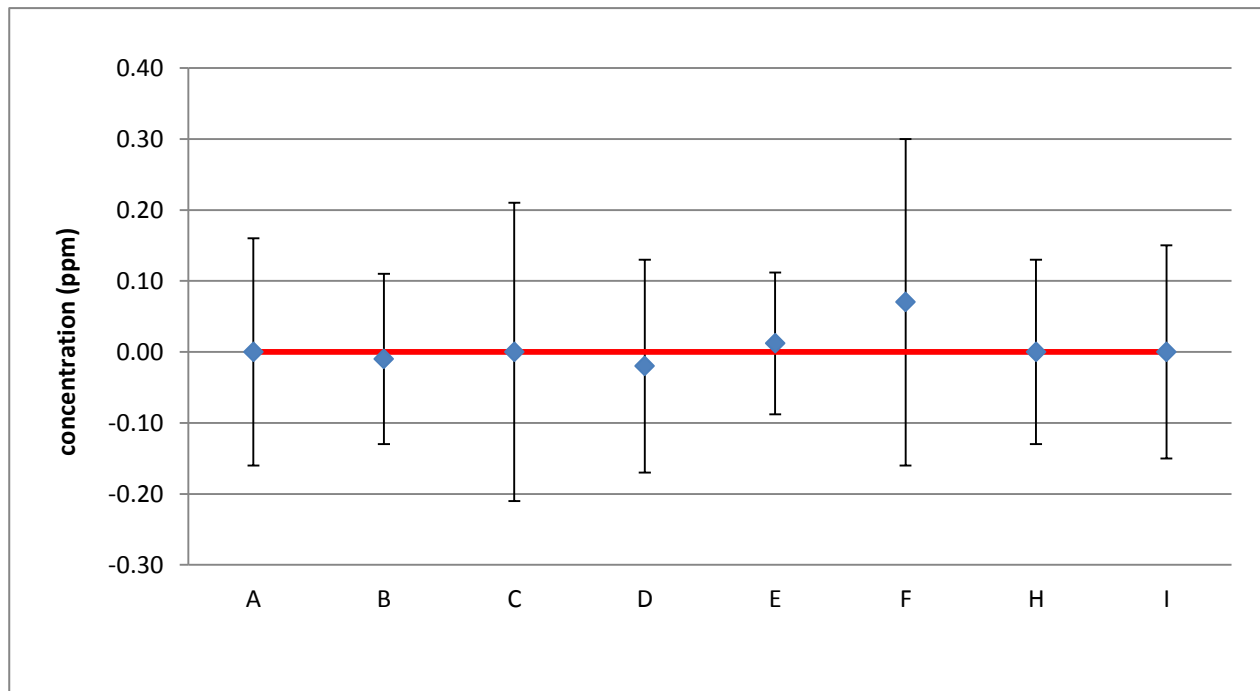


Figure 22 : Mesures au niveau « 0 ppm en CO »

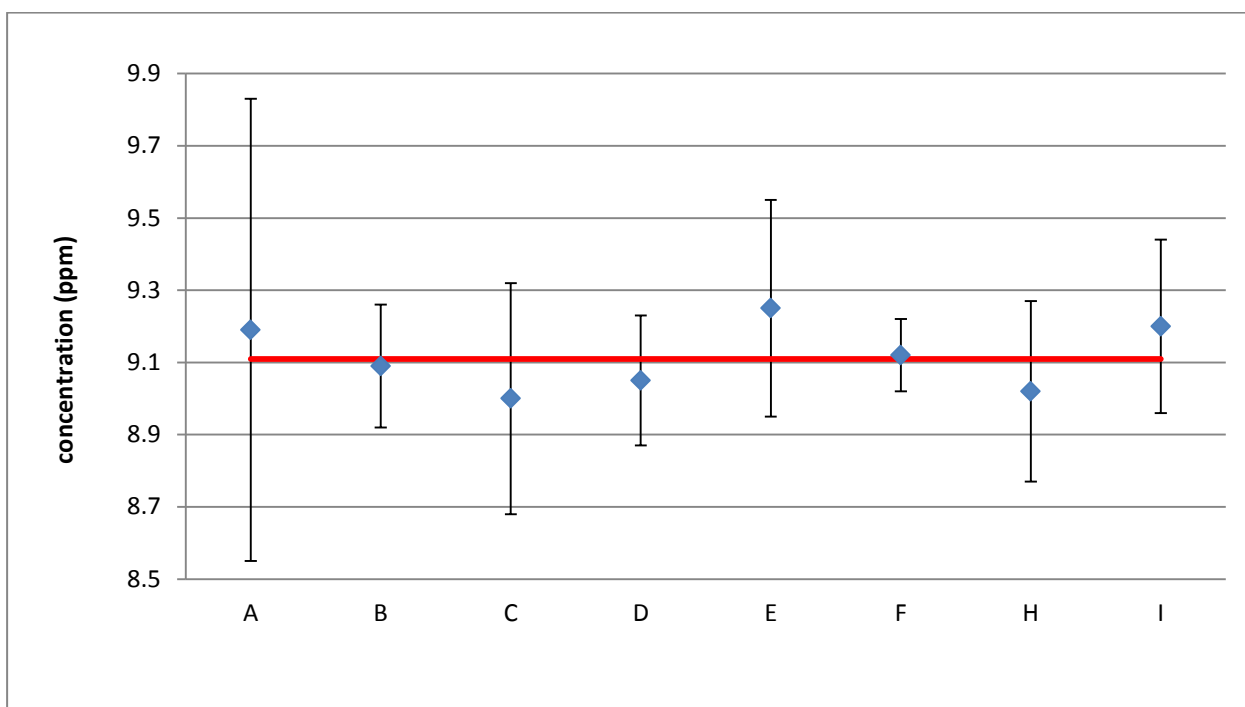


Figure 23 : Mesures au niveau « 9 ppm en CO »

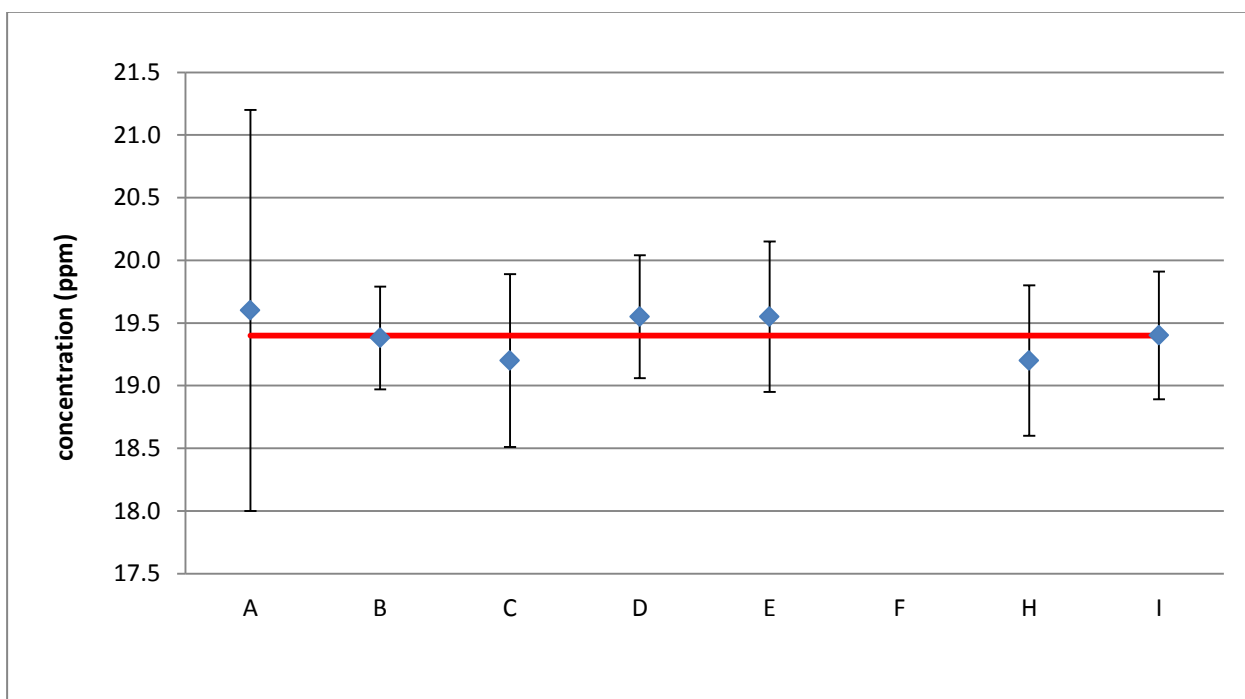


Figure 24 : Mesures au niveau « 20 ppm en CO »

10. ANNEXE

Référence	TITRES
Tableau 1-1	Résultats en NO-NO _x sur matrice air
Tableau 1-2	Résultats en NO-NO _x sur matrice N ₂
Tableau 1-3	Résultats en NO ₂ sur matrice air
Tableau 1-4	Résultats en O ₃ sur matrice air
Tableau 1-5	Résultats en SO ₂ sur matrice air
Tableau 1-6	Résultats en CO sur matrice air

Tableau 1-1 : Résultats en NO-NO_x sur matrice air

	participants	C1 zéro				C2 - 200 ppb				C4 - 800				C4 - 800 changement emplacement manifold			
		R NO (ppb)	U NO (ppb)	R NOx (ppb)	U NOx (ppb)	R NO (ppb)	U NO (ppb)	R NOx (ppb)	U NOx (ppb)	R NO (ppb)	U NO (ppb)	R NOx (ppb)	U NOx (ppb)	R NO (ppb)	U NO (ppb)	R NOx (ppb)	U NOx (ppb)
	A	0,0	1,6	0,0	1,6	182,1	5,2	182,9	5,7	807	22	812	24	808	22	813	24
	B	0,4	1,4	0,7	1,4	174,1	9,9	175,9	8	791	24	800	25	795	24	804	25
	C	0,0	1,9	1,0	1,9	182,8	5,1	183,8	5,2	813,1	24,5	816,1	24,7	807,0	24,3	813,1	24,6
	D	0,7	1,5	0,7	1,5	177,6	3,9	177,9	3,9	791,7	17,1	793,0	17,1	791,5	17,1	793,4	17,1
	E	0,2	1,0	0,5	1,0	179,2	5,0	180,1	5,0	791,0	24,0	790,0	24,0	789,0	24,0	789,0	24,0
	F	0,0	2,3	1,0	2,3	182,8	4,2	182,8	4,2	808,0	36	808,0	36	809,0	36	809,0	36
	G	1,4		1,2		176,1		176,7		784,2		785,9		784,1		786,3	
	H	0,1	1,6	0,1	1,6	178,3	4,0	179,2	4,0	796	20	796	20	797	20	797	20
	I	0,2	1,4	0,3	1,4	179,8	4,6	179,8	4,5	795,9	20,3	796,9	20,0	791,8	20,2	791,8	19,9
	moyenne	0,3		0,6		179,2		179,9		797,5		799,8		796,9		799,6	
	ecart type	0,5		0,4		3,0		2,8		9,6		10,2		9,1		10,4	
	mediane	0,2		0,7		179,2		179,8		795,9		796,9		795,0		797,0	
grubbs test	MAX Xi	1,4		1,2		182,8		183,8		813,1		816,1		809,0		813,1	
	MNI Xi	0,0		0,0		174,1		175,9		784,2		785,9		784,1		786,3	
	GP max	na		1,4		1,2		1,4		1,6		1,6		1,3		1,3	
	GP min	na		1,5		1,7		1,4		1,4		1,4		1,4		1,3	
	valeur critique sup à 5%	2,210		2,210		2,210		2,210		2,210		2,210		2,210		2,210	
	test sur GP max	pas ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok	
En	test sur GP min	pas ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok	
	A	0,108		0,387		0,363		0,387		0,379		0,478		0,456		0,504	
	B	0,119		0,000		0,439		0,399		0,159		0,096		0,000		0,215	
	C	0,095		0,144		0,454		0,522		0,552		0,598		0,396		0,500	
	D	0,284		0,000		0,222		0,277		0,163		0,146		0,140		0,134	
	E	0,000		0,153		0,000		0,040		0,159		0,219		0,200		0,252	
	F	0,081		0,123		0,488		0,427		0,296		0,268		0,347		0,289	
	G	1,302		0,596		0,511		0,551		0,607		0,537		0,602		0,515	
	H	0,054		0,332		0,124		0,087		0,004		0,031		0,074		0,000	
	I	0,000		0,245		0,079		0,000		0,000		0,000		0,118		0,181	

L'écart normalisé E_n du participant G a été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie

Tableau 1-2 : Résultats en NO-NO_x sur matrice N₂

	participants	C1 - 0				C1 - 200				C1 - 800			
		R NO (ppb)	U NO (ppb)	R NOx (ppb)	U NOx (ppb)	R NO (ppb)	U NO (ppb)	R NOx (ppb)	U NOx (ppb)	R NO (ppb)	U NO (ppb)	R NOx (ppb)	U NOx (ppb)
	A	1,0	1,6	1,0	1,6	197,5	5,7	205,5	6,4	779,0	22	807,0	24
	B	0,3	1,4	0,3	1,4	196,4	9,9	200,4	8,2	784	24	806	25
	C	0,0	1,9	0,0	1,9	198,0	5,5	207,0	5,8	790,0	24	816,0	25
	D	0,6	1,5	1,4	1,5	193,7	4,2	201,3	4	772,7	15,6	796,6	16
	E	0,3	1,0	0,3	1,0	197,0	6,0	204,0	6,0	777,0	23,0	797,0	23,0
	F	1,0	2,3	1,0	2,3	202,0	4,6	206,0	4,7	790,0	36	809,0	36
	G	0,4		1,0		194,6		200,4		765,1		781,9	
	H	0,2	1,6	0,2	1,6	196,0	4,4	200,0	4,4	785,0	22,0	807,0	22,0
	I	0,1	1,4	0,0	1,4	195,0	4,8	202,0	4,8	773,0	18,8	794,0	19,0
	moyenne	0,4		0,6		196,7		203,0		779,5		801,6	
	ecart type	0,4		0,5		2,4		2,7		8,5		10,2	
	mediane	0,3		0,3		196,4		202,0		779,0		806,0	
grubbs test	MAX $\bar{X}_i$	1,0		1,4		202,0		207,0		790,0		816,0	
	MNI $\bar{X}_i$	0,0		0,0		193,7		200,0		765,1		781,9	
	GP max	1,6		1,6		2,2		1,5		1,2		1,4	
	GP min	1,2		1,1		1,2		1,1		1,7		1,9	
	valeur critique sup à 5%	2,210		2,210		2,210		2,210		2,210		2,210	
	test sur GP max	ok		ok		ok		ok		ok		ok	
	test sur GP min	ok		ok		ok		ok		ok		ok	
En	A	0,398		0,367		0,147		0,417		0,000		0,032	
	B	0,000		0,000		0,000		0,163		0,170		0,000	
	C	0,147		0,138		0,218		0,630		0,375		0,310	
	D	0,180		0,602		0,420		0,104		0,274		0,363	
	E	0,000		0,000		0,078		0,247		0,070		0,293	
	F	0,290		0,277		0,836		0,558		0,277		0,073	
	G	0,137		0,671		0,370		0,295		0,821		1,182	
	H	0,057		0,052		0,061		0,287		0,216		0,033	
	I	0,127		0,172		0,205		0,000		0,237		0,431	

L'écart normalisé E_n du participant G a été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie

Tableau 1-3 : Résultats en NO₂ sur matrice air

		C1 - zéro		C2 - 200		C3 - 260	
	participants	R_NO2 (ppb)	U_NO2 (ppb)	R_NO2 (ppb)	U_NO2 (ppb)	R_NO2 (ppb)	U_NO2 (ppb)
	A	1,0		200		257	
	B	-0,5	1,3	196,9	7,0	260,1	9,3
	C	0,0	2,0	203,0	8,1	261,0	10,4
	D	2,2		193,8		250,5	
	E	0,0	1,0	198	6	254	
	F	-1,0	2,3	198,0	4,4	257	6,1
	G	0,6		194		248,5	
	H	0,2	1,6	198	10	258	13
	I	0,5	1,3	202,0	5,7	258,0	7,2
	moyenne	0,3		198,2		256,0	
	ecart type	0,9		3,2		4,2	
	mediane	0,2		198,0		257,0	
grubbs test	MAX Xi	2,2		203,0		261,0	
	MNI Xi	-1,0		193,8		248,5	
	GP max	2,0		1,5		1,2	
	GP min	1,5		1,4		1,8	
	valeur critique sup à 5%	2,210		2,210		2,210	
	test sur GP max	ok		ok		ok	
	test sur GP min	ok		ok		ok	
En	A	0,436		0,317		0,000	
	B	0,311		0,117		0,247	
	C	0,074		0,487		0,299	
	D	1,089		0,666		0,771	
	E	0,096		0,000		0,356	
	F	0,408		0,000		0,000	
	G	0,218		0,634		1,008	
	H	0,000		0,000		0,065	
	I	0,133		0,471		0,090	

L'écart normalisé E_n des participants A, D, G a été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie

Tableau 1-4 : Résultats en O₃ sur matrice air

		C1 - zéro		C2 - 100		C3 - 200	
	participants	R O3 (ppb)	U O3 (ppb)	R O3 (ppb)	U O3 (ppb)	R O3 (ppb)	U O3 (ppb)
	A	0,0	1,6	111,3	3,5	213,4	6,7
	B	0,6	1,2	109,1	3,0	210,1	6,2
	C	0,0	1,8	108,0	3,9	208,0	7,8
	D	0,1	1,5	109,0	3,6	210,0	7,1
	E	-1,2	1,0	108,5	3,0	209	6
	F	0,0	2,3	109,0	3,5	210	5,2
	G	4,6		106,5		202,8	
	H	0,1	1,6	108,4	3,5	209,0	6,2
	I	-1,2	1,5	108,0	3,5	208,0	6,7
	moyenne	0,3		108,6		208,9	
	ecart type	1,7		1,3		2,8	
	mediane	0,0		108,5		209,0	
grubbs test	MAX Xi	4,6		111,3		213,4	
	MNI Xi	-1,2		106,5		202,8	
	GP max	2,5		2,1		1,6	
	GP min	-0,9		-1,7		-2,2	
	valeur critique sup à 5%	2,210		2,210		2,210	
	test sur GP max	pas ok		ok		ok	
	test sur GP min	pas ok		ok		ok	
En	A	0,000		0,646		0,503	
	B	0,165		0,152		0,132	
	C	0,000		0,107		0,104	
	D	0,027		0,113		0,111	
	E	0,337		0,000		0,000	
	F	0,000		0,115		0,131	
	G	1,344		0,784		1,105	
	H	0,026		0,023		0,000	
	I	0,321		0,115		0,114	

L'écart normalisé E_n du participant G a été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie

Tableau 1-5 : Résultats en SO₂ sur matrice air

		C1 - zéro		C2 - 100		C3 - 350	
	participants	R SO2 (ppb)	U SO2 (ppb)	R SO2 (ppb)	U SO2 (ppb)	R SO2 (ppb)	U SO2 (ppb)
	A	0,0	1,6	116,5	4,9	363	15
	B	-0,1	1,4	115,6	9,3	362	13
	C	0,0	1,8	116,0	4,8	362	15
	D	0,0	1,5	116	3,6	366	11
	F	0,0	2,3	116	3	361,0	13,3
	H	0,3	1,6	117,0	4,0	362	13
	I	0,0	1,5	117,0	3,3	365,0	10,4
	moyenne	0,0		116,3		363,0	
	ecart type	0,1		0,5		1,8	
	mediane	0,0		116,0		362,0	
grubbs test	MAX Xi	0,3		117,0		366,0	
	MNI Xi	-0,1		115,6		361,0	
	GP max	na		1,3		1,6	
	GP min	na		-1,3		-1,1	
	valeur critique sup à 5%	2,020		2,020		2,020	
	test sur GP max	-		ok		ok	
	test sur GP min	-		ok		ok	
En	A	0,000		0,100		0,065	
	B	0,070		0,043		0,000	
	C	0,000		0,000		0,000	
	D	0,000		0,000		0,342	
	F	0,000		0,000		0,073	
	H	0,185		0,241		0,000	
	I	0,000		0,288		0,272	

Tableau 1-6 : Résultats en CO sur matrice air

		C1 - zéro		C2 - 9 ppm		C3 - 20 ppm	
	participants	R_CO (ppm)	U_CO (ppm)	R_CO (ppm)	U_CO (ppm)	R_CO (ppm)	U_CO (ppm)
	A	0,00	0,16	9,19	0,64	19,6	1,6
	B	-0,01	0,12	9,09	0,17	19,38	0,41
	C	0,00	0,21	9,00	0,32	19,20	0,69
	D	-0,02	0,15	9,05	0,18	19,55	0,49
	E	0,012	0,100	9,25	0,30	19,55	0,60
	F	0,07	0,23	9,12	0,10	NR	
	H	0,00	0,13	9,02	0,25	19,2	0,6
	I	0,00	0,15	9,20	0,24	19,40	0,51
	moyenne	0,0		9,1		19,4	
	ecart type	0,0		0,1		0,2	
	mediane	0,0		9,11		19,4	
grubbs test	MAX Xi	0,1		9,3		19,6	
	MNI Xi	0,0		9,0		19,2	
	GP max	2,3		1,5		1,1	
	GP min	-1,0		-1,3		-1,3	
	valeur critique sup à 5%	2,130		2,130		2,130	
	test sur GP max	pas ok		ok		ok	
	test sur GP min	pas ok		ok		ok	
En	A	0,000		0,128		0,122	
	B	0,076		0,060		0,038	
	C	0,000		0,285		0,261	
	D	0,125		0,215		0,254	
	E	0,105		0,413		0,219	
	F	0,296		0,072		#VALEUR!	
	H	0,000		0,275		0,292	
	I	0,000		0,315		0,000	



direction et secrétariat du LCSQA

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