

# LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Comparaison Inter-Laboratoires 2020 - Niveaux 2 de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux inorganiques

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

**COMPARAISON INTER LABORATOIRES 2020 - NIVEAUX 2 DE LA  
CHAINE NATIONALE D’ETALONNAGE DES ANALYSEURS DE  
POLLUANTS ATMOSPHERIQUES GAZEUX INORGANQUES**

---

**Emmanuel TISON, François MATHE**

**IMT Lille Douai**

**Novembre 2020**

*Vérification : François Mathé, Sabine Crunaire*

*Approbation : Nadine Locoge*

## 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 (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

---

|                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>RESUME .....</b>                                            | <b>7</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                          | <b>9</b>  |
| <b>1. INTRODUCTION .....</b>                                   | <b>10</b> |
| <b>2. LES COMPARAISONS INTER LABORATOIRES (CIL) .....</b>      | <b>11</b> |
| 2.1 Contexte général .....                                     | 11        |
| 2.2 La CIL de Douai .....                                      | 11        |
| <b>3. LES PARTICIPANTS .....</b>                               | <b>13</b> |
| <b>4. CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE .....</b>                      | <b>13</b> |
| <b>5. CONFIDENTIALITE DES RESULTATS .....</b>                  | <b>14</b> |
| <b>6. MATERIELS MIS EN ŒUVRE .....</b>                         | <b>14</b> |
| 6.1 Matériels des participants.....                            | 14        |
| 6.2 Matériels mis en œuvre pour la CIL .....                   | 17        |
| 6.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement .....        | 19        |
| <b>7. CONDITIONS AMBIANTES .....</b>                           | <b>21</b> |
| <b>8. ANALYSE DES DONNEES ET EVALUATION DES RESULTATS.....</b> | <b>21</b> |
| 8.1 Tests statistiques .....                                   | 21        |
| 8.2 Test de performance .....                                  | 22        |
| <b>9. RESULTATS .....</b>                                      | <b>23</b> |
| 9.1 Mesures de NO sur matrice air .....                        | 23        |
| 9.2 Mesures de NO sur matrice diazote .....                    | 27        |
| 9.3 Mesures de NO <sub>2</sub> .....                           | 30        |
| 9.4 Mesure en O <sub>3</sub> .....                             | 31        |
| 9.5 Mesure de SO <sub>2</sub> .....                            | 34        |
| 9.6 Mesures de CO .....                                        | 36        |
| <b>10. LISTE DES ANNEXES.....</b>                              | <b>38</b> |



## RESUME

---

Le LCSQA-IMT Lille Douai a organisé un Exercice de Comparaison Inter Laboratoires (ECIL) du 5 au 7 octobre 2020. 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, l'Ineris et le LCSQA (représenté par IMT Lille Douai) ont participé à l'exercice de comparaison :

- Le Laboratoire Métrologie d'AtmoSud – Etablissement de Martigues ;
- Le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de la Loire (APL) ;
- Le Laboratoire Interrégional de Métrologie (LIM) d'ATMO Grand Est ;
- Le Laboratoire de Métrologie Auvergne - Rhône-Alpes d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes (AuRA) ;
- Le Laboratoire Grand Sud-Ouest (LGSO) d'ATMO Occitanie ;
- Le Laboratoire d'Airparif ;
- l'Ineris ;
- 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 chaque participant est de mesurer avec ses propres moyens analytiques différentes concentrations de gaz (air de zéro, NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) générées par le LCSQA-IMT Lille Douai à l'aide d'une source spécifique (dispositif de dilution sur gaz sec) et distribuées à l'aide d'une ligne d'échantillonnage adaptée aux CIL et élaborée par le LCSQA-IMT Lille Douai.

Pour chaque gaz, le point zéro a consisté en une mesure sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type alpha2 ou équivalent (air de zéro 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<sub>x</sub>.

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 :

- D'un participant qui s'est retrouvé en dehors des tolérances acceptées pour l'écart normalisé sur le niveau « 200 ppb en NO/air » et « 9 ppm en CO/air » ;
- D'un participant qui s'est retrouvé en dehors des tolérances acceptées pour les écarts normalisés sur les niveaux « 200 ppb en NO<sub>x</sub> » et « 100 et 200 ppb en O<sub>3</sub> » ;

Il convient de noter qu'en dépit de tests statistiques satisfaisants, les résultats obtenus sur le niveau « 20 ppm en CO/air » par 2 participants se différencient nettement de ceux des autres.



## ABSTRACT

---

LCSQA-IMT Lille Douai organized an Inter-Laboratory Comparison (ILC) from October 5 to 7, 2020. The objective for each participant was to measure with his own analytical means different concentrations of gases in zero air, NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> et CO generated using a specific source (dry gas dilution device) and distributed using a sampling line suitable for ILC and designed specifically.

A private national laboratory, Ineris, LCSQA (represented by IMT Lille Douai, host and participant, in charge of the implementation of the generation system) and six French laboratories so-called "Level 2" of the national calibration chain for atmospheric pollutants (inorganic gases), took part in the ILC:

- Laboratoire Métrologie - AtmoSud – Martigues (France) ;
- Laboratoire étalonnage - Air Pays de la Loire – Nantes (France) ;
- Laboratoire Interrégional de Métrologie- ATMO Grand Est – Strasbourg (France) ;
- Laboratoire de Métrologie - Atmo Auvergne-Rhône-Alpes – Lyon (France);
- Laboratoire Grand Sud-Ouest - ATMO Occitanie – Toulouse (France);
- Laboratoire – Airparif – Paris (France).

The zero air measurement consisted on measure on zero air coming from an air cylinder type Alpha2 or equivalent (zero air chosen as reference in accordance with the national calibration chain). Except for nitrogen oxides, each gas has been individually generated by diluting. For nitrogen oxides, the "matrix" effect (air or nitrogen) has been studied at a concentration level of around 200 and 800 ppb in NO<sub>x</sub>.

The results have been anonymized.

The results analyzed by statistical calculations (Grubbs test, normalized deviation) did not reveal outliers for all the pollutants tested and for all the participants except for:

- a participant outside the accepted tolerances for the standard deviation on the levels "200 ppb in NO / air" and "9 ppm in CO / air";
- a participant outside the accepted tolerances for the standard deviation on the levels "200 ppb in NO<sub>x</sub>" and "100 and 200 ppb in O<sub>3</sub>";

It should be noted that in spite of satisfactory statistical tests, the results obtained on the level "20 ppm in CO / air" by 2 participants differ noticeably from those of the others.

## 1. INTRODUCTION

La chaîne d'étalonnage nationale concernant les analyseurs des polluants atmosphériques gazeux inorganiques SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et CO a pour principaux objectifs :

- d'assurer la traçabilité des mesures réglementaires 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 nationale d'étalonnage est décrit par la figure 1.

Elle s'articule autour de 3 maillons (pour SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> et CO ) :

- le niveau 1 (le Laboratoire National de métrologie et d'Essais) ;
- le niveau 2 (un laboratoire d'étalonnage accrédité selon la norme NF EN ISO/IEC 17025<sup>1</sup> ;
- le niveau 3 (l'analyseur de polluant atmosphérique gazeux tel que celui utilisé par une Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air).

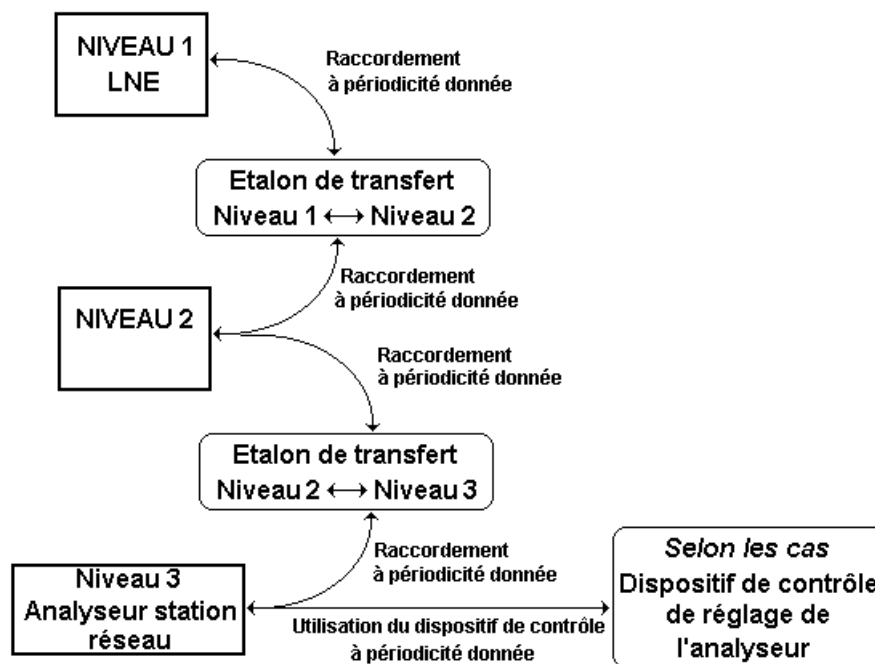


Figure 1 : Principe de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux

Pour O<sub>3</sub>, l'étalon de référence du laboratoire dit « *de niveau 2* » est usuellement directement et périodiquement raccordé au niveau 1.

<sup>1</sup> Norme ISO/IEC 17025:2017, « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais »

Dans une logique d'accréditation selon la norme NF EN ISO/IEC 17025 mais aussi pour répondre à leur démarche qualité, les différents laboratoires doivent participer à des exercices de comparaison de façon périodique afin d'évaluer leur performance analytique. Le paragraphe 7.7.2 de la norme NF EN ISO/IEC 17025 stipule en effet l'obligation de participer à des programmes de comparaisons entre laboratoires ou d'essais d'aptitude en tant qu'outil permettant d'assurer la qualité des résultats.

Enfin, l'article 16 de l'arrêté modifié du 19 avril 2017 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant requiert des AASQA la participation aux comparaisons inter laboratoires préconisées par le LCSQA.

## 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 05 au 07 octobre 2020, dans les locaux du Centre d'Enseignement, de Recherche et d'Innovation Energie Environnement (CERI – EE) de l'IMT Lille Douai, site de Douai.

Le but pour le participant a consisté à mesurer (avec ses propres moyens) différentes concentrations de gaz dans une matrice donnée (NO/air, NO/N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>/air, O<sub>3</sub>/air, SO<sub>2</sub>/air et CO/air) générées par le LMPA à l'aide d'une source spécifique (dispositif de dilution sur gaz sec par régulation de débit massique) et distribuées à l'aide d'une ligne d'échantillonnage adaptée aux CIL et élaborée par le LCSQA-IMT Lille Douai<sup>2</sup>. La notion de « *gaz sec* » correspond à une valeur en Humidité Relative inférieure ou égale à 10 % (mesure faite par l'organisateur) à température ambiante.

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

Pour un polluant donné, après un temps de stabilisation **au minimum de 10 min** pour l'ensemble des analyseurs, chaque participant indique la valeur de concentration qu'il mesure.

Pour chaque gaz, le point zéro consiste en une mesure **sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type**

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

Pour les oxydes d'azote, l'effet « *matrice* » est étudié, par génération de NO en matrice air puis en matrice diazote.

Le tableau 1 ci-dessous reprend les points nominaux de génération des concentrations et les conditions de génération par polluant de la CIL :

*Tableau 1 : gammes de concentrations gaz et conditions de génération*

| Gaz                                 | Gaz de dilution ( <i>gaz sec</i> ) | Points nominaux couverts (ppb / ppm pour CO) |
|-------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------|
| NO-NO <sub>x</sub> *                | Air                                | 0 – 200 – 800                                |
|                                     | N <sub>2</sub>                     | 0 – 200 – 800                                |
| NO <sub>2</sub> - NO <sub>x</sub> * | Air                                | 0 – 200                                      |
| O <sub>3</sub>                      | Air                                | 0 – 50 – 100 – 200                           |
| SO <sub>2</sub>                     | Air                                | 0 – 100 – 350                                |
| CO                                  | Air                                | 0 - 9                                        |

\* : La teneur en NO<sub>x</sub> est de l'ordre de quelques ppb par rapport à la teneur en NO et NO<sub>2</sub>

L'ajout éventuel de points (notamment en dessous du point d'étalonnage usuel) est décidé en concertation avant le démarrage de la CIL.

<sup>2</sup> Note technique « Mise en place et qualification d'une ligne de distribution de gaz pour comparaison inter-laboratoire » (LCSQA – janvier 2018), disponible à l'adresse suivante : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/mise-en-place-et-qualification-dune-ligne-de-distribution-de-gaz-pour-comparaison-inter>

### 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, l'Ineris et le LCSQA (représenté par IMT Lille Douai) ont participé à l'exercice de comparaison:

- Le Laboratoire Métrologie d'AtmoSud – Etablissement de Martigues – (*F. Marty*)
- Le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de la Loire (APL) – (*M. Charuel*)
- Le Laboratoire Interrégional de Métrologie (LIM) d'ATMO Grand Est – (*S. Dubost*)
- Le Laboratoire de Métrologie Auvergne - Rhône- Alpes d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes – (*T. Saulnier*)
- Le Laboratoire Grand Sud-Ouest (LGSO) d'ATMO Occitanie – (*J. Cugno*)
- Le Laboratoire d'Airparif – (*G. Lacondemine / C. Liegey*)
- L'Ineris – (*N. Bocquet / F. Marlière*)
- Le laboratoire privé national
- L'IMT Lille Douai (LCSQA) : organisateur et participant, en charge de la mise en œuvre du système de génération – (*E. Tison*)

Il convient de noter qu'en raison de la crise sanitaire, un participant étranger a malheureusement dû annuler sa participation.

### 4. CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE

---

L'exercice s'est déroulé du 5 au 7 octobre 2020 selon le planning suivant :

|                                   |                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Le 5 octobre 2020 avant 16h00 :   | Installation et mise en chauffe des matériels                                                                                                                                                                                      |
| 16h00 :                           | Présentation et validation des conditions de l'exercice                                                                                                                                                                            |
| Le 6 octobre 2020 8h00 à 17h00 :  | Etalonnage des analyseurs de NO/NO <sub>x</sub> et O <sub>3</sub><br>Génération des concentrations de NO/NO <sub>x</sub> , effet matrice (air/N <sub>2</sub> ), NO <sub>2</sub><br>Génération des concentrations de O <sub>3</sub> |
| Le 07 octobre 2020 9h00 à 14h00 : | Etalonnage des analyseurs CO et SO <sub>2</sub><br>Génération des concentrations CO et SO <sub>2</sub><br>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 à chaque participant.

Celle-ci a été transmise par courriel avec accusé de réception aux personnes impliquées dans l'exécution du programme.

**A noter que le laboratoire privé national disposant de deux analyseurs différents, s'est vu attribuer une lettre supplémentaire.**

## 6. MATERIELS MIS EN ŒUVRE

---

### 6.1 Matériels des participants

Chaque participant a mesuré par ses propres moyens les concentrations générées en gaz. 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     | APMA370  | W2R2J0A4        |
| B            | NO_NOx    | ENVEA      | AC32M    | 3191            |
|              | O3        | ENVEA      | O342e    | 118             |
|              | SO2       | TELEDYNE   | T100     | 5213            |
|              | CO        | HORIBA     | APMA370  | UXJWRD3U        |
|              | NO2       | ENVEA      | AS32M    | 71              |
| C            | NO_NOx    | TEI        | 42i      | 1181560004      |
|              | O3        | ENV SA     | O342M    | 377             |
|              | SO2       | HORIBA     | APSA-370 | WXAT0JPYT       |
|              | CO        | HORIBA     | APMA-370 | VXUG5KJJ        |
|              | NO2       | ENV SA     | AS32M    | 103             |
| D            | NO_NOx    | HORIBA     | APNA-370 | W58U7JM7        |
|              | O3        | ENVEA      | O342e    | 816             |
|              | SO2       | T.E.I      | 43C      | 43C-66102-351   |
|              | CO        | HORIBA     | APMA-370 | PTWHA4GS        |
| E            | NO_NOx    | TEI        | 42I      | 1192033549      |
|              | NO2       | ENVEA      | AS32M    | 52              |
|              | O3        | ENVEA      | O342e    | 39              |
|              | SO2       | TEI        | 43C      | 69612-364       |
|              | CO        | TEI        | 48C      | 68839-361       |
| F            | NO_NOx    | HORIBA     | APNA     | EX8J79B5        |
| G            | NO_NOx    | API        | T200     | 91              |
| H            | NO_NOx    | THERMO     | 42I      | 1202248688      |
|              | O3        | THERMO     | 49C      | 49C-67642-357   |
|              | SO2       | API        | 100E     | 1826            |
|              | CO        | PICARRO    | G2401    | 3261-CFKADS2317 |
|              | NO2       | THERMO     | 42I      | 1202248688      |
| I            | NO_NOx    | HORIBA     | APNA-370 |                 |
|              | O3        | API        | 400E     |                 |
|              | SO2       | API        | 100E     |                 |
|              | CO        | API        | 300E     |                 |
| J            | NO_NOx    | THERMO     | 42I      | 1082080011      |
|              | NO2       | THERMO     | 42I      | 1082080011      |
|              | O3        | THERMO     | 49I      | 1082080010      |
|              | SO2       | THERMO     | 43I      | 1082080008      |
|              | CO        | THERMO     | 48I      | 1082080009      |

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

| participants | Polluants  | GAZ ZERO     |                 |          |                               |                           |                | GAZ ETALON   |       |                |                            |                           |                |
|--------------|------------|--------------|-----------------|----------|-------------------------------|---------------------------|----------------|--------------|-------|----------------|----------------------------|---------------------------|----------------|
|              |            | fabricant    | type            | n° série | niveau de concentration (ppb) | incertitude élargie (ppb) | pression (bar) | fabricant    | type  | n° série       | concentration (ppb) CO ppm | incertitude élargie (ppb) | pression (bar) |
| A            | NO_NOx     | Air Liquide  | B11             | H4D4G22  | 0                             | 1,6                       | 180            | Air Liquide  | B11   | H4DNZKR        | 205,3/205,4                | 2,8/3,7                   | 140            |
|              | O3         | API TELEDYNE | T703            |          |                               |                           |                | API TELEDYNE | T703  | 336            | 109,0                      | 2,9                       |                |
|              | SO2        | Air Liquide  | B11             | H4D4G22  | 0                             | 1,6                       | 180            | Air Liquide  | B11   | H3LC9FM        | 94,3                       | 2,3                       | 45             |
|              | CO         | Air Liquide  | B11             | H4D4G22  | 0                             | 0,16                      | 180            | Air Liquide  | B11   | H4DMXDH        | 8,83                       | 0,21                      | 80             |
| B            | NO_NOx     | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H3U3R4A  | 0                             | 1                         | 75             | Air Liquide  | B20   | H4529H4        | 199,7/200,3                | 3,4/2,6                   | 135            |
|              | O3         | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H3U3R4A  | 0                             | 1                         | 75             | TEI          | 49IPS | 1163020020     | 195,7                      | 4,5                       | -              |
|              | SO2        | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H3U3R4A  | 0                             | 1                         | 23,6           | Air Liquide  | B20   | H452GWM        | 87,7                       | 1,6                       | 85             |
|              | CO         | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H3U3R4A  | 0                             | 0,1                       | 75             | Air Liquide  | B20   | H17YT34        | 9,24                       | 0,11                      | 85             |
|              | NO2        | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H3U3R4A  | 0                             | 1                         | 22,7           | Air Liquide  | B20   | H46LWG1        | 223,3                      | 3,5                       | 125            |
| C            | NO_NOx     | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H48RYM4  | 0                             | 1,2                       | 50             | Air Liquide  | B11   | 480            | 194/194                    | 4,4/4,5                   | 50             |
|              | O3         | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H48RYM4  | 0                             | 1,2                       | 50             | ANSYCO       | KTGPT | 17821119       | 105,0                      | 3,3                       | /              |
|              | SO2        | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H48RYM4  | 0                             | 1,2                       | 50             | Air Liquide  | B11   | H44F7MC        | 106                        | 3,9                       | 57             |
|              | CO         | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H48RYM4  | 0                             | 0,12                      | 50             | Air Liquide  | B11   | H15ML90        | 9,20                       | 0,23                      | 50             |
|              | NO2        | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H48RYM4  | 0                             | 1,2                       | 50             | Air Liquide  | B11   | H3W0160        | 195,0                      | 7,00                      | 30             |
| D            | NO_NOx     | Air Liquide  | S11             | H4CRY5C  | 0                             | 1                         | 175            | Air Liquide  | S11   | H320C1N        | 199,5/200,2                | 3,4/3,4                   | 150            |
|              | O3         | Air Liquide  | S11             | H4CRY5C  | 0                             | 1                         | 175            | Teledyne     | T700  | 369            | 100,7                      | 2,9                       | -              |
|              | SO2        | Air Liquide  | S11             | H4CRY5C  | 0                             | 1                         | 175            | Air Liquide  | S11   | H1607MA        | 108,0                      | 3,5                       | 105            |
|              | CO         | Air Liquide  | S11             | H4CRY5C  | 0                             | 1                         | 175            | Air Liquide  | S11   | H33FR8G        | 9,28                       | 0,19                      | 105            |
| E            | NO_NOx 200 | Air Liquide  | S11             | H3U3PN9  | 0                             | 1                         | 150            | Air Liquide  | B20   | H4H0530        | 223_223                    | 3,1                       | 120            |
|              | NO_NOx 800 | Air Liquide  | S11             | H3U3PN9  | 0                             | 1                         | 150            | Air Liquide  | B20   | H3WG491        | 780_784                    | 5,9                       | 40             |
|              | NO2        | Air Liquide  | S11             | H3U3PN9  | 0                             | 1                         | 150            | Air Liquide  | B20   | H4H020E        | 208,3                      | 2,1                       | 130            |
|              | O3         | Air Liquide  | S11             | H3U3PN9  | 0                             | 1                         | 150            | THERMO       | 49IPS | 736226695      | 196,6                      | 4,4                       | /              |
|              | SO2        | Air Liquide  | S11             | H3U3PN9  | 0                             | 1                         | 150            | Air Liquide  | S11   | H3WWP3P        | 100,3                      | 1,4                       | 100            |
|              | CO         | Air Liquide  | S11             | H3U3PN9  | 0                             | 1                         | 150            | Air Liquide  | B20   | H4HX2LL        | 9,26                       | 0,085                     | 125            |
| F-G          | NO_NOx     | Air Liquide  | B11             | H3XF4W4  | 0                             | 1                         | 100            | Air Liquide  | B11   | H43PE6C        | 814,5                      | 7                         | 60             |
| H            | NO_NOx     | Messer       | B50             | 52772666 | 0                             |                           | 100            | AL           | B10   | H325ECL        | 811,5                      | 7,0                       | 110            |
|              | O3         | Messer       | B50             | 52772666 | 0                             |                           | 100            | THERMO       | 49IPS | 1182890030     | 97,2                       | 3,0                       |                |
|              | SO2        | Messer       | B50             | 52772666 | 0                             |                           | 100            | AL           | B11   | H28TW1F        | 81,5                       | 2,0                       | 50             |
|              | CO         | Messer       | B50             | 52772666 | 0                             |                           | 100            | AL           | B11   | H16AN8K        | 9,127                      | 0,100                     | 50             |
|              | NO2        | Messer       | B50             | 52772666 | 0                             |                           | 100            | AL           | B11   | H3283KH        | 237,00                     | 3,00                      | 60             |
| I            | NO_NOx     | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H29CMU8  | 0                             |                           | 150            | Air Liquide  | B11   | 026572/H4GM906 | 789,6                      | 5,9                       |                |
|              | O3         | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H29CMU8  | 0                             |                           | 150            | TEI          | 49IPS | M-CE15407      | 383                        | 8,5                       |                |
|              | SO2        | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H29CMU8  | 0                             |                           | 150            | Air Liquide  | B11   | 1784/H26UEP3   | 191,3                      | 2,1                       | 105            |
|              | CO         | Air Liquide  | B20<br>ALPHAGAZ | H29CMU8  | 0                             |                           | 150            | Air Liquide  | B20   | 4736/H327WTN   | 15,01                      | 0,14                      | 120            |
| J            | NO_NOx     | Air Liquide  | S11             | H3W9KKP  | 0                             | 1                         | 100            | Air Liquide  | S11   | H4K5P8L        | 199                        | 4,0                       | 140            |
|              | NO2        | Air Liquide  | S11             | H3W9KKP  | 0                             | 1                         | 100            | Air Liquide  | S11   | H4452U3        | 195,5                      | 4,1                       | 110            |
|              | O3         | Air Liquide  | S11             | H3W9KKP  | 0                             | 1                         | 100            | API TELEDYNE | T703  | 402            | 97,0                       | 2,9                       | -              |
|              | SO2        | Air Liquide  | S11             | H3W9KKP  | 0                             | 1                         | 100            | Air Liquide  | S11   | H33K1C9        | 102,5                      | 3,5                       | 115            |
|              | CO         | Air Liquide  | S11             | H3W9KKP  | 0                             | 0,1                       | 100            | Air Liquide  | S11   | H438LP5        | 9,10                       | 0,19                      | 80             |

## 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 ».

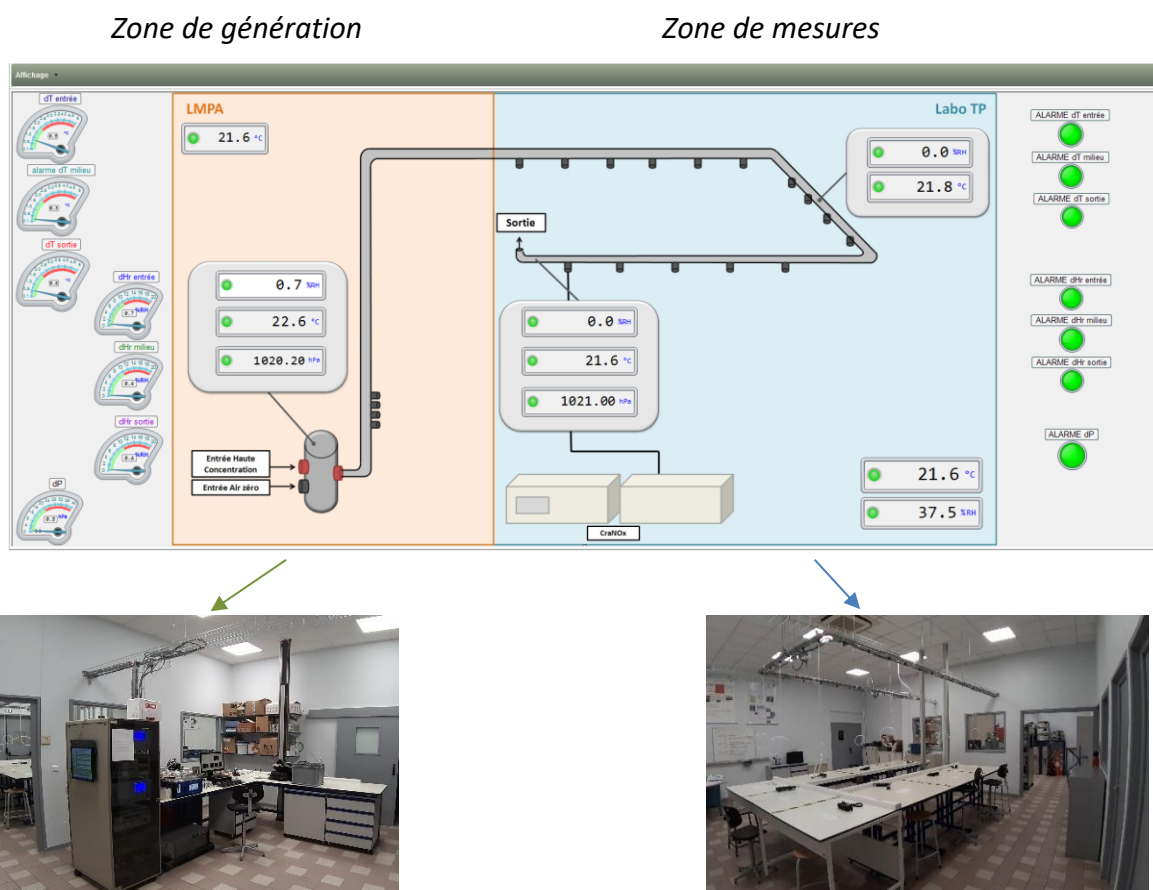


Figure 2 : Zones de génération et de mesures du LMPA

Dans cet exercice les gaz à haute concentration soumis à dilution sont NO/NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO. L'ozone est produit par passage d'un air épuré dans un générateur d'ozone par photolyse.

Le gaz de dilution est un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055<sup>3</sup> « 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 (généré à l'aide d'un cylindre) 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.**

<sup>3</sup> NF X43-056 Février 2017 - Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Raccordement des résultats de mesurage aux étalons

La figure 3 donne le principe général de mise en œuvre des gaz générés :

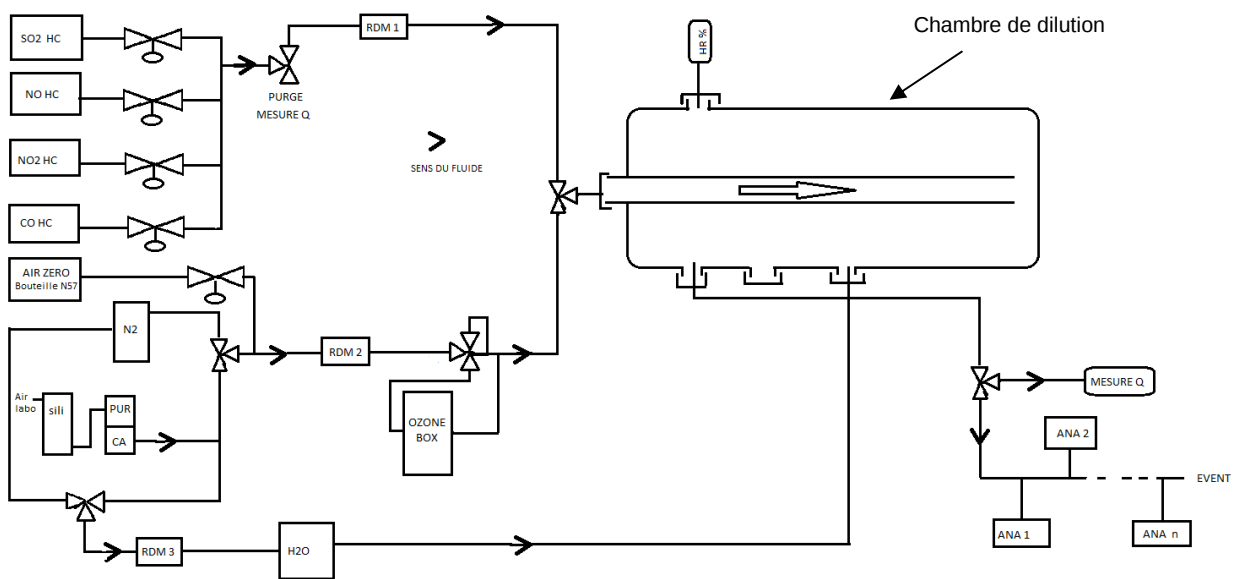


Figure 3 : Principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz d'essais au LMPA

Le débit de gaz haute concentration (HC) est contrôlé par un 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 fournie par l'organisateur et constituée par un tube 4/6 mm en PFA passivé.



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 ont été contrôlées par le LMPA<sup>1</sup>.

Un contrôle avant le début de la CIL a été effectué. Ainsi, une permutation a été faite entre deux participants (l'un placé en début de ligne, l'autre en fin) 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. En annexe, la figure 1-1 reprend schématiquement la position des participants sur la ligne.

*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      |
| 0                       | H              | H                  | H               | H              | H                  | H               | H              |
| 1                       | F-G            | I                  | F-G             |                |                    |                 |                |
| 2                       | C              | C                  | C               | C              | C                  | C               | C              |
| 3                       | A              | A                  | A               | A              | A                  | A               | A              |
| 5                       | J              | J                  | J               | J              | J                  | J               | J              |
| 6                       | E              | E                  | E               | E              | E                  | E               | E              |
| 7                       | B              | B                  | B               | B              | B                  | B               | B              |
| 8                       | D              | D                  | D               | D              | D                  | D               | D              |
| 9                       | I              | F-G                | I               | I              | I                  | I               | I              |
|                         | sortie         | sortie             | sortie          | sortie         | sortie             | sortie          | sortie         |

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 des participants H et I, dans des conditions inchangées de génération de NO à 800 ppb.

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

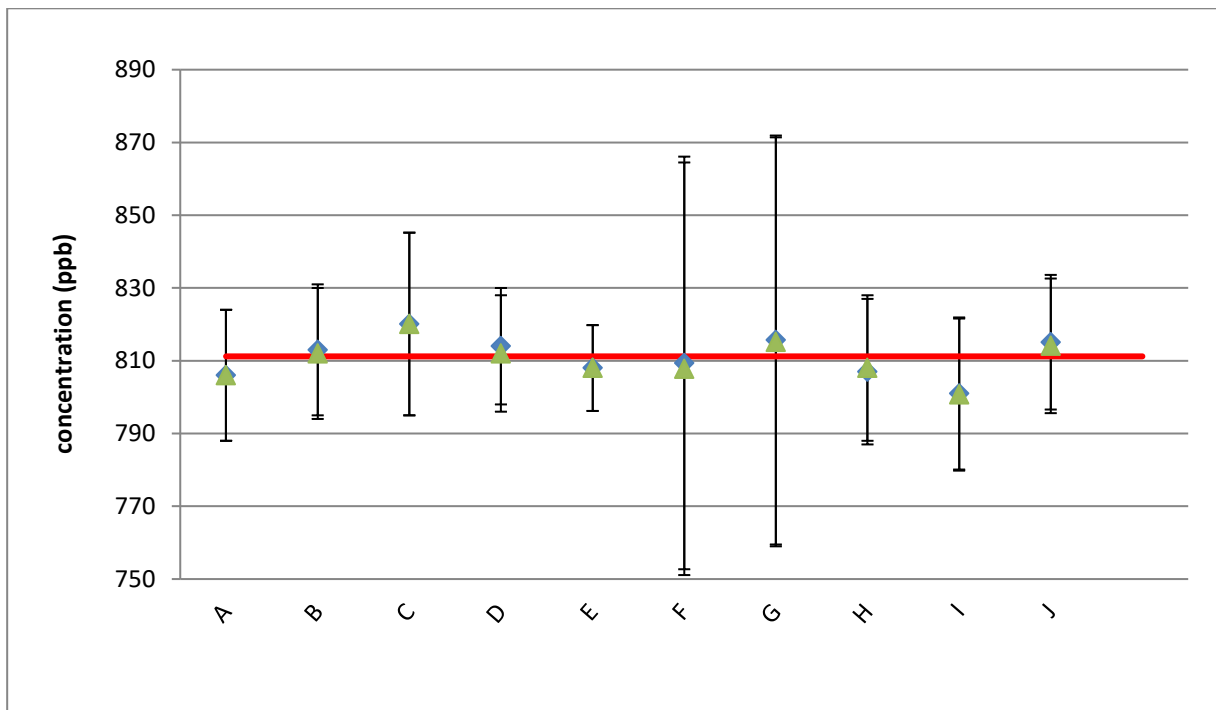


Figure 5 : Vérification de l'homogénéité de la ligne de prélèvement (NO à 800 ppb). Les points bleus (◆) représentent les valeurs de concentration obtenues avant permutation des participants H et I sur la ligne de prélèvement et les points verts (▲) représentent les valeurs de concentration obtenues après permutation

De plus la figure 6 montre les mesures de concentration au niveau 800 ppb en NO dans l'air en fonction de la position des participants par ordre de position de connexion sur la ligne (du participant H en début de ligne au participant I en fin de ligne).

La répartition aléatoire, autour de la valeur moyenne, des valeurs de concentration en NO montre que la position du participant sur la ligne de distribution n'a pas d'influence sur son résultat de mesure.

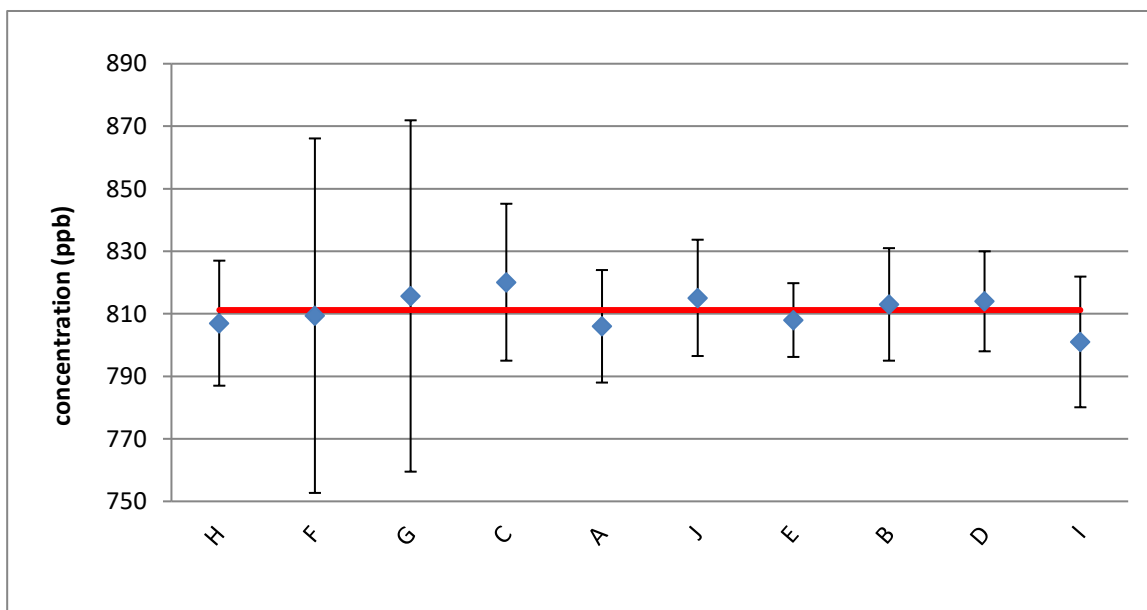


Figure 6 : Vérification de l'homogénéité en fonction de l'emplacement dans la ligne (NO à 800 ppb)

## 7. CONDITIONS AMBIANTES

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

La Figure 7 reprend le suivi des conditions ambiantes au LMPA durant la CIL.

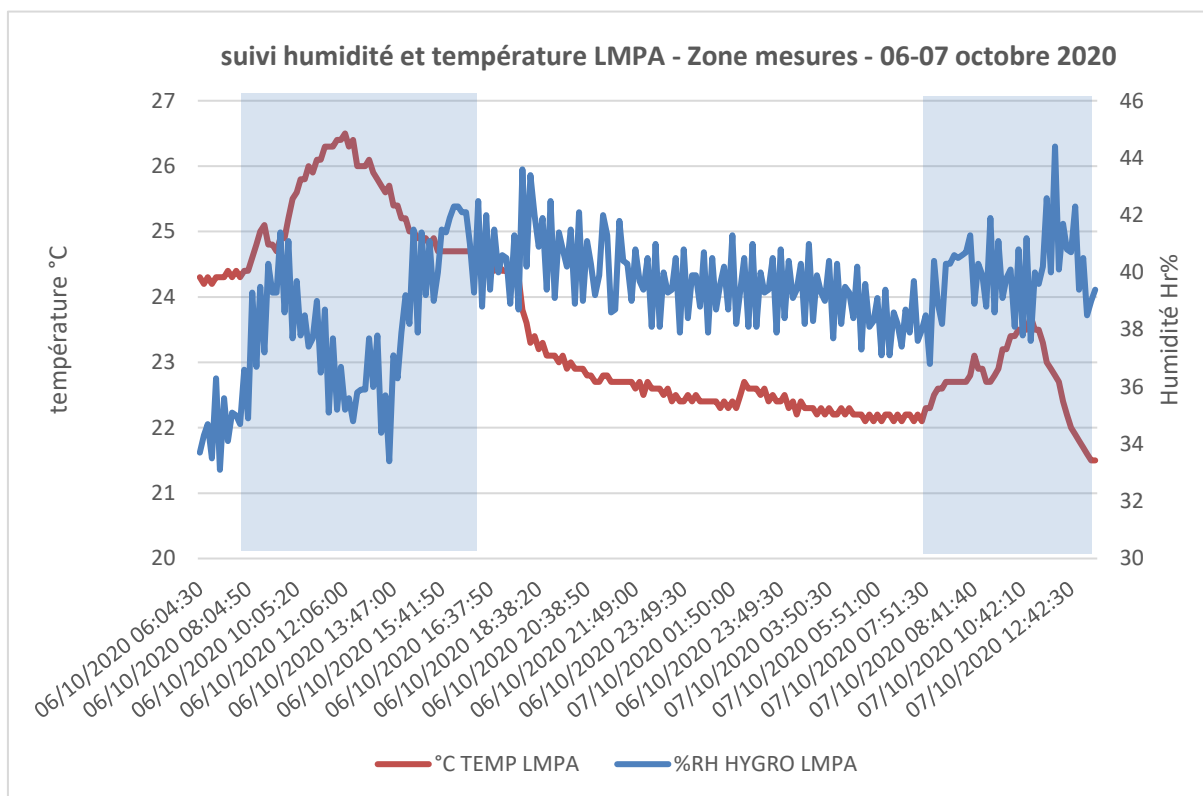


Figure 7 : Suivi des conditions ambiantes du LMPA les 6 et 7 octobre 2020

Pendant l'ECIL (durées ciblées en zone bleue sur la figure 7), la température ambiante est restée dans une plage de variation inférieure à 3°C. On remarque un pic de température à 26,5°C le 6 octobre dû à la présence d'un nombre important de personnes (au moins 10) dans la zone de mesures nécessitant en conséquence la diminution de la température de consigne de climatisation.

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, accompagnée de l'incertitude élargie** associée à ce résultat.

**La lecture est effectuée après un temps d'injection donné et l'obtention d'un palier de stabilité ( $\pm 1$  ppb en  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  et  $\pm 0,1$  ppm en  $\text{CO}$ , durant 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%.

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

Comme précisée dans la norme NF ISO 5725-2 [3], la statistique du test 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). Dans le cadre de cette CIL, cette valeur **a été prise comme valeur de 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 8 à 10 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 « 200 ppb en  $NO_x$  » du participant I.**

Concernant le participant D il n'a pas pu mesurer la valeur de concentration au niveau 200 ppb suite à un défaut technique.

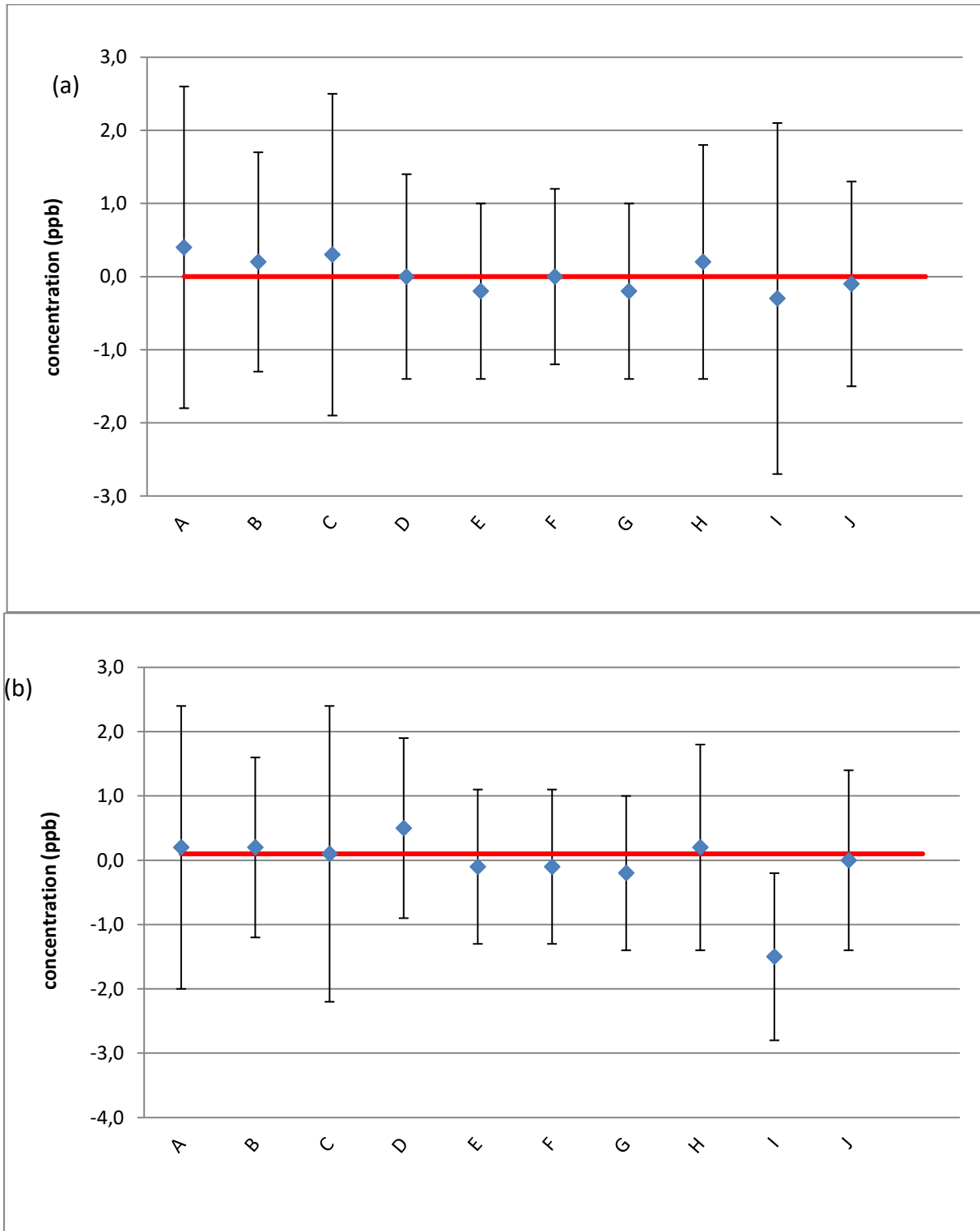


Figure 8 : Mesures au niveau « zéro en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) » (matrice air)

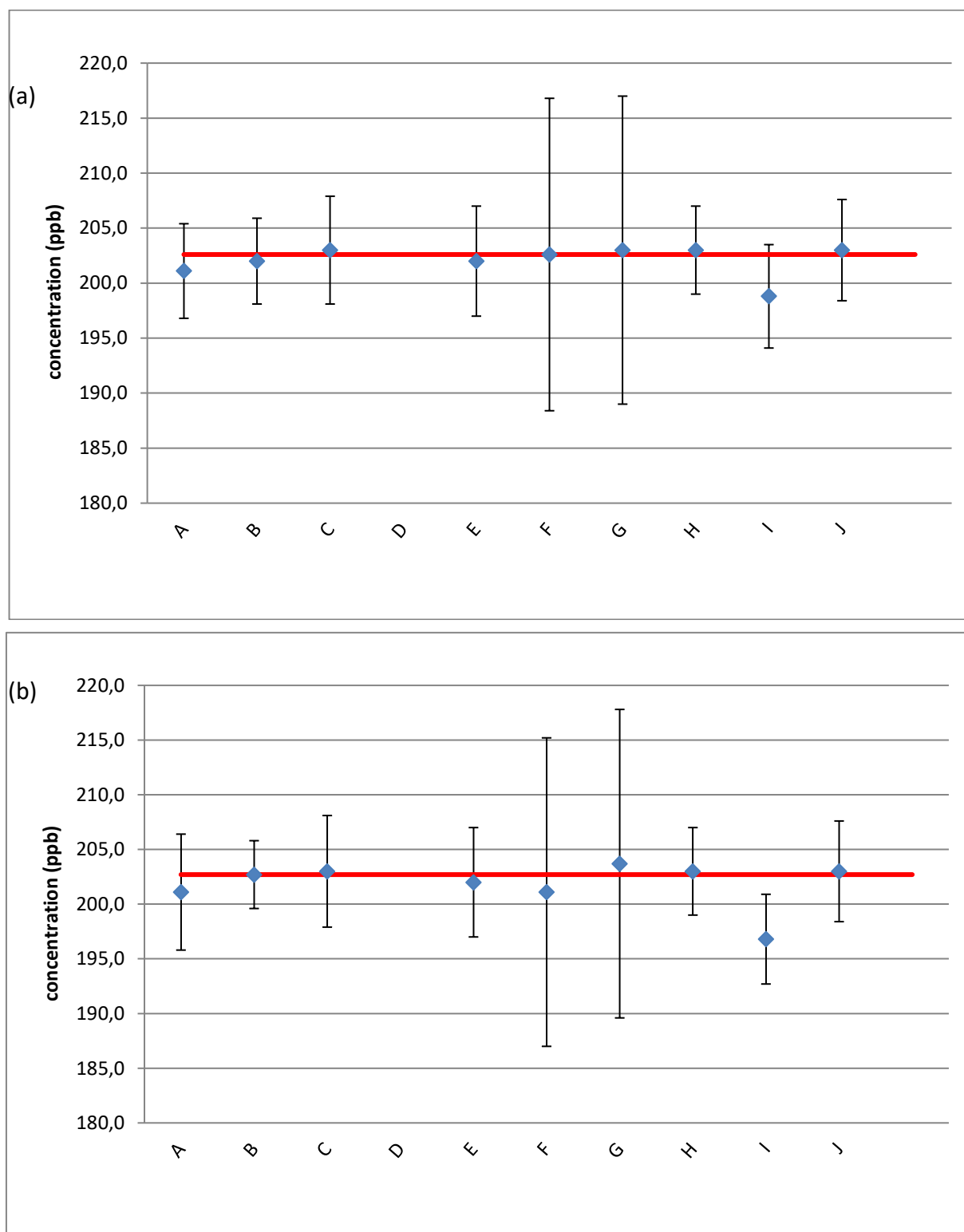


Figure 9 : Mesures au niveau « 200 ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) » (matrice air)

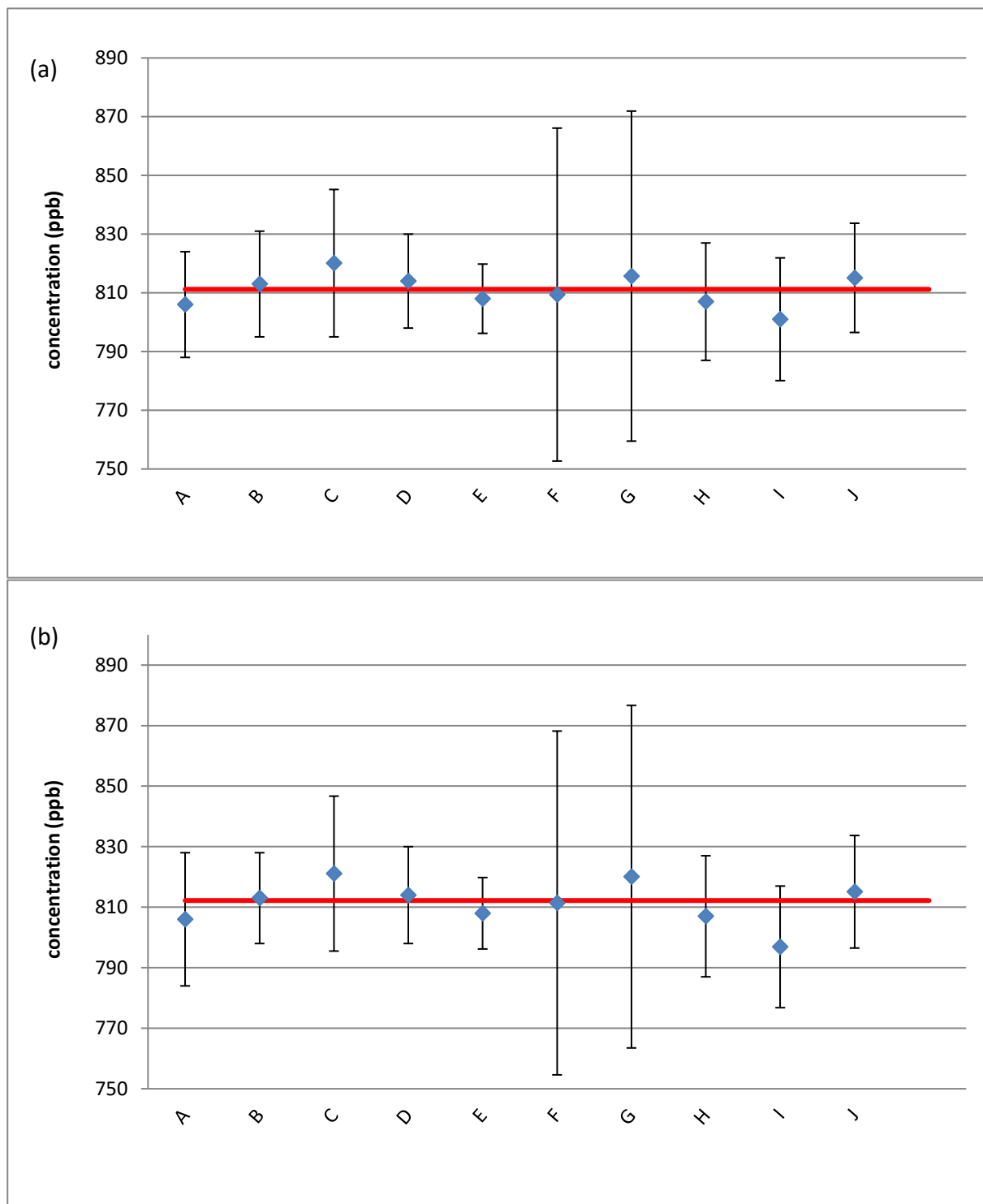


Figure 10 : Mesures au niveau « 800 ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) » (matrice air)

## 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 11 à 13 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.**

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

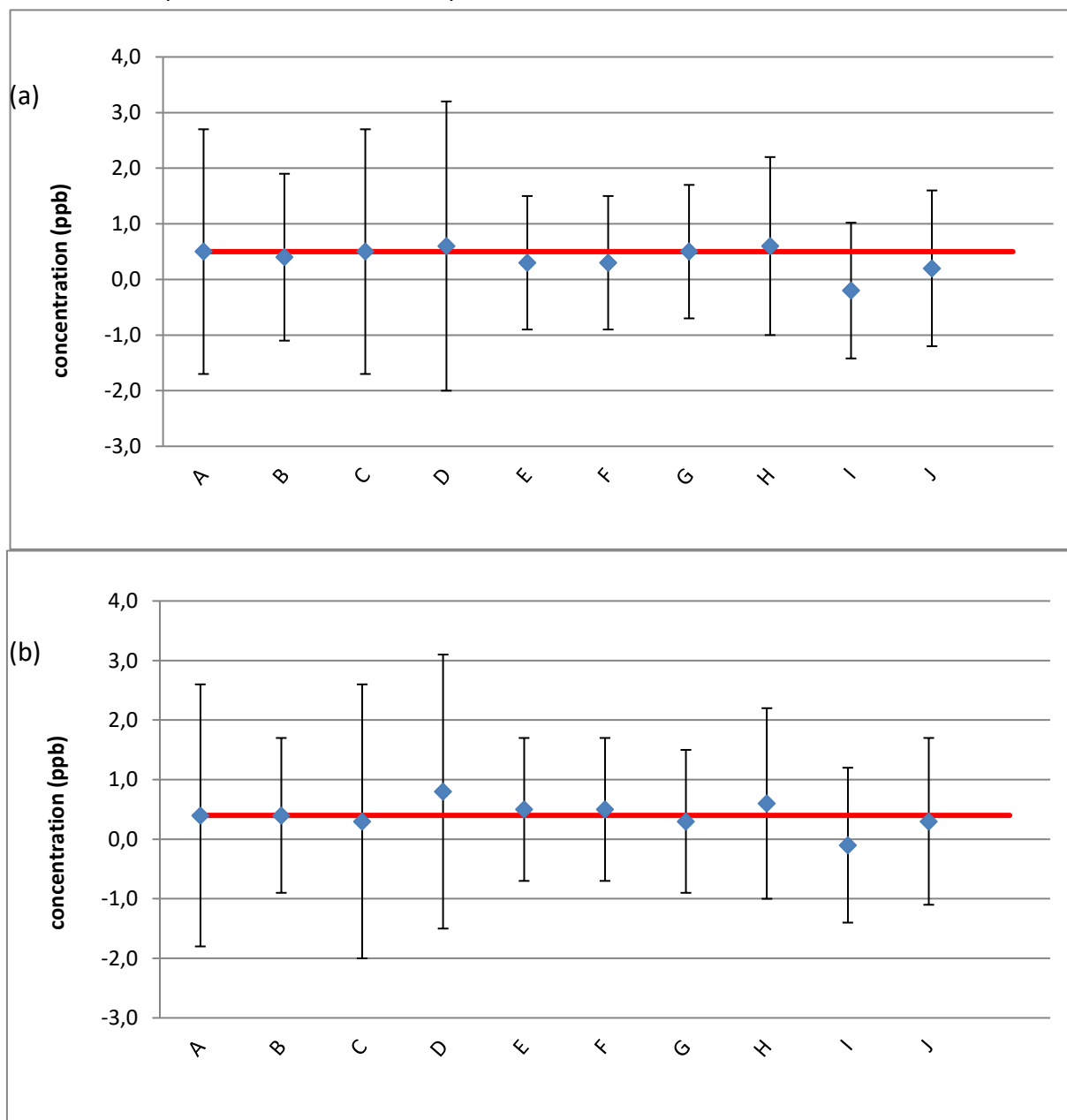


Figure 11 : Mesures au niveau « zéro ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) dans le N<sub>2</sub> »

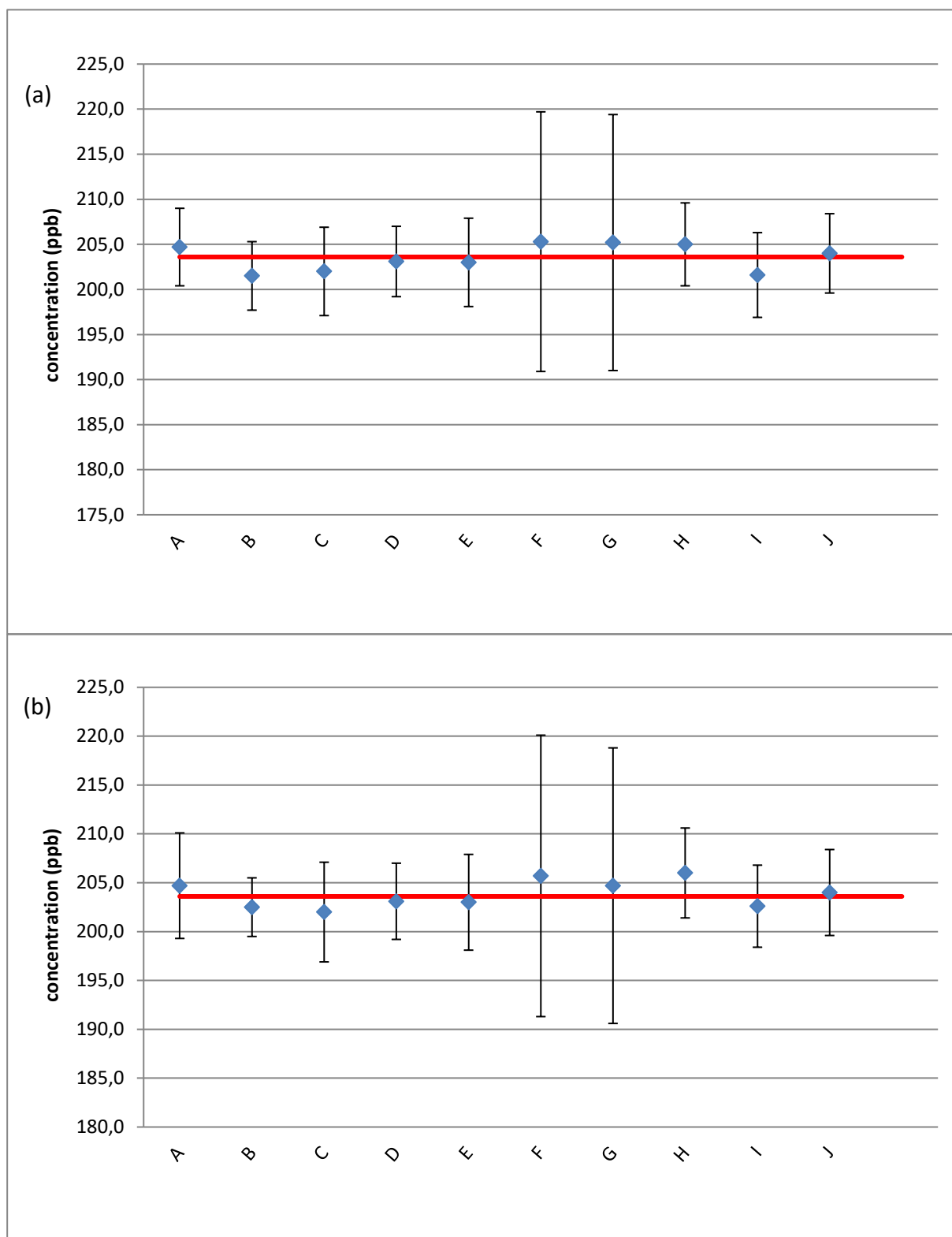


Figure 12 : Mesures au niveau 200 ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) dans N<sub>2</sub>

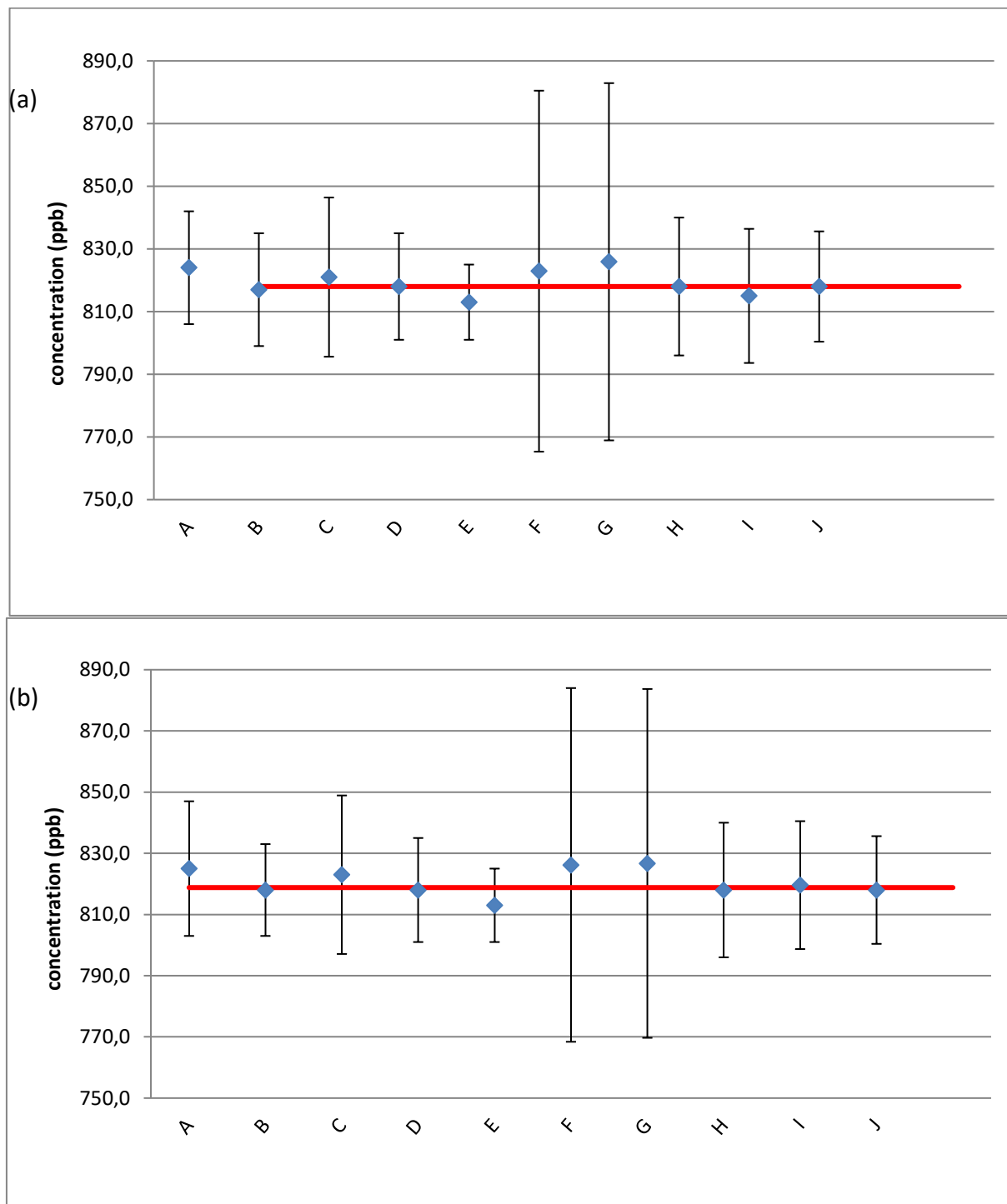


Figure 13 : Mesures au niveau 800 ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) dans N<sub>2</sub>

### 9.3 Mesures de NO<sub>2</sub>

Pour le NO<sub>2</sub>, deux niveaux de concentrations ont été mesurés (0, 200 ppb).

Les Figures 14 à 16 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 révélé de valeurs aberrantes.**

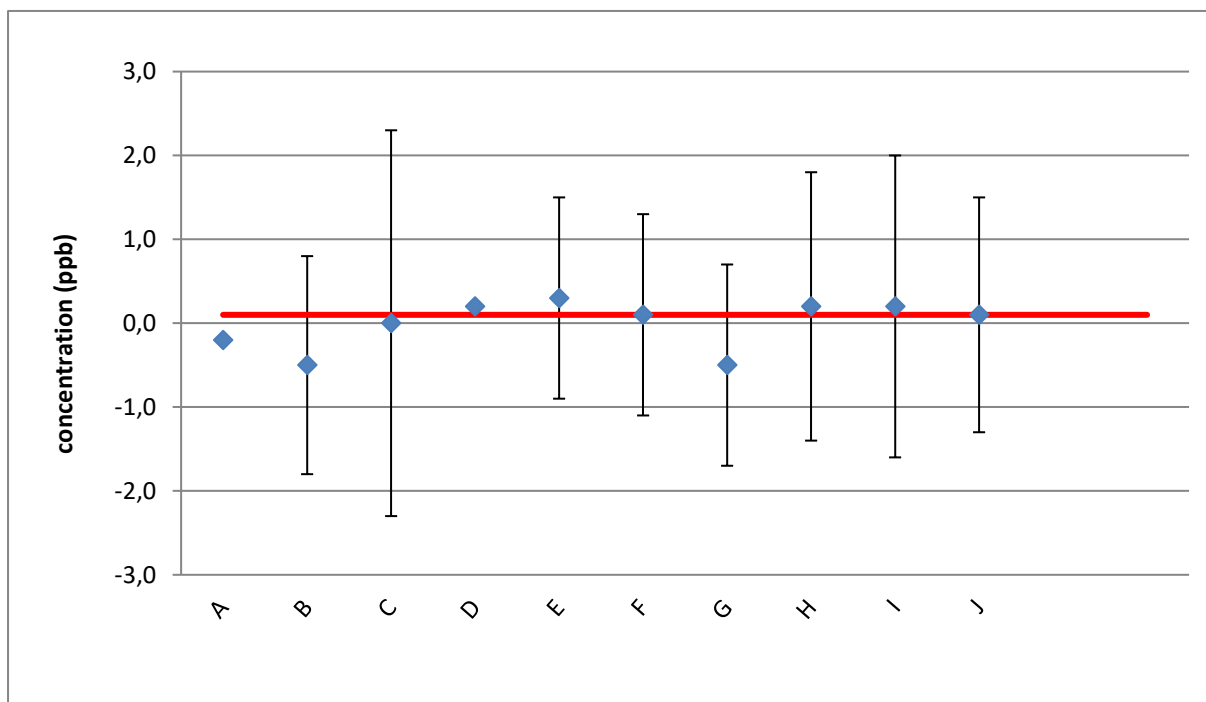


Figure 14 : Mesures au niveau « 0 ppb en NO<sub>2</sub> »

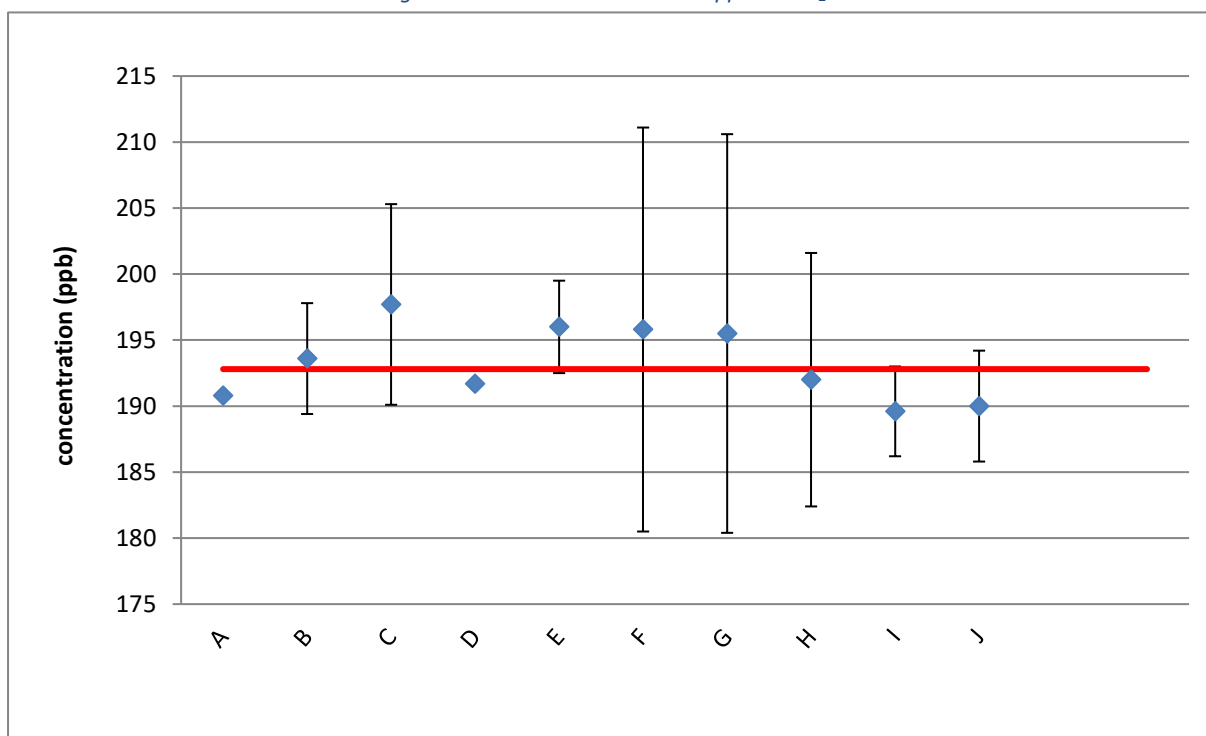


Figure 15 : Mesures au niveau « 200 ppb en NO<sub>2</sub> »

## 9.4 Mesure en O<sub>3</sub>

Pour l'ozone, 4 niveaux de concentration ont été testés (0, 50, 100 et 200 ppb).

Les Figures 16 à 19 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 révélé de valeurs aberrantes, hormis pour l'écart normalisé sur les niveaux « 100 » et « 200 ppb » du participant I.**

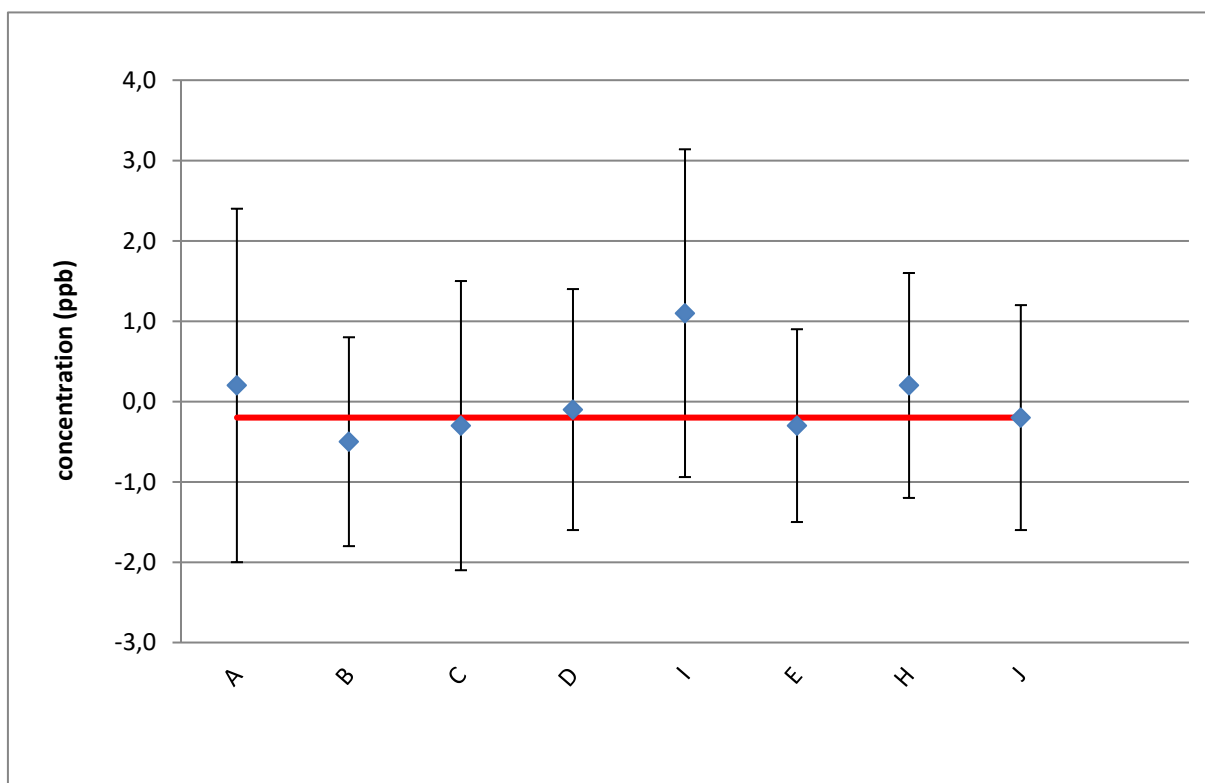


Figure 16 : Mesures au niveau « 0 ppb en ozone »

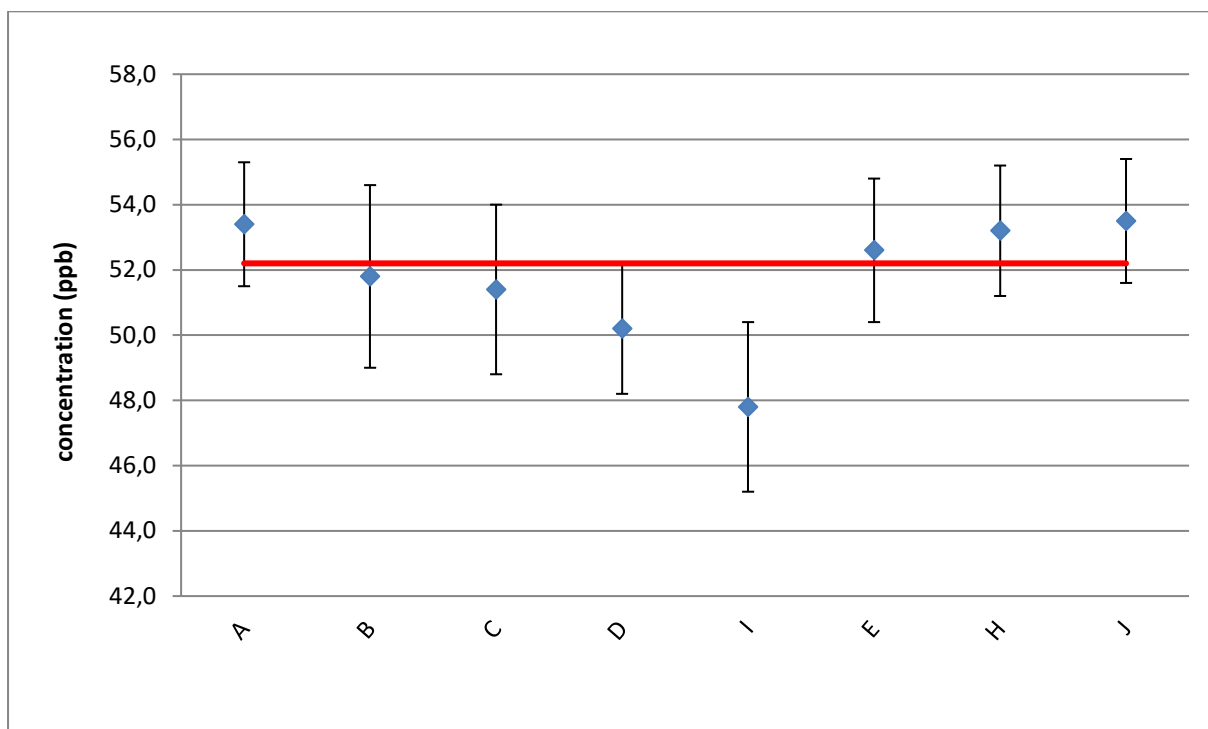


Figure 17 : Mesures au niveau « 50 ppb en ozone »

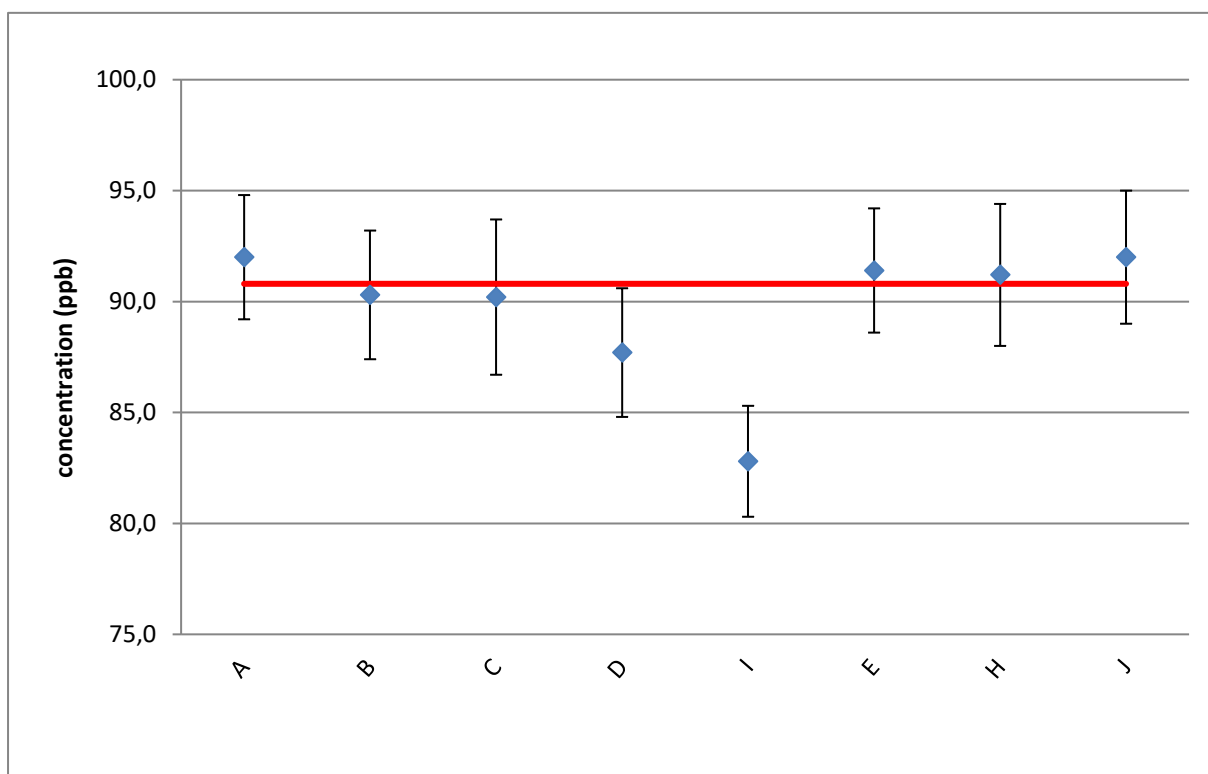


Figure 18 : Mesures au niveau « 100 ppb en ozone »

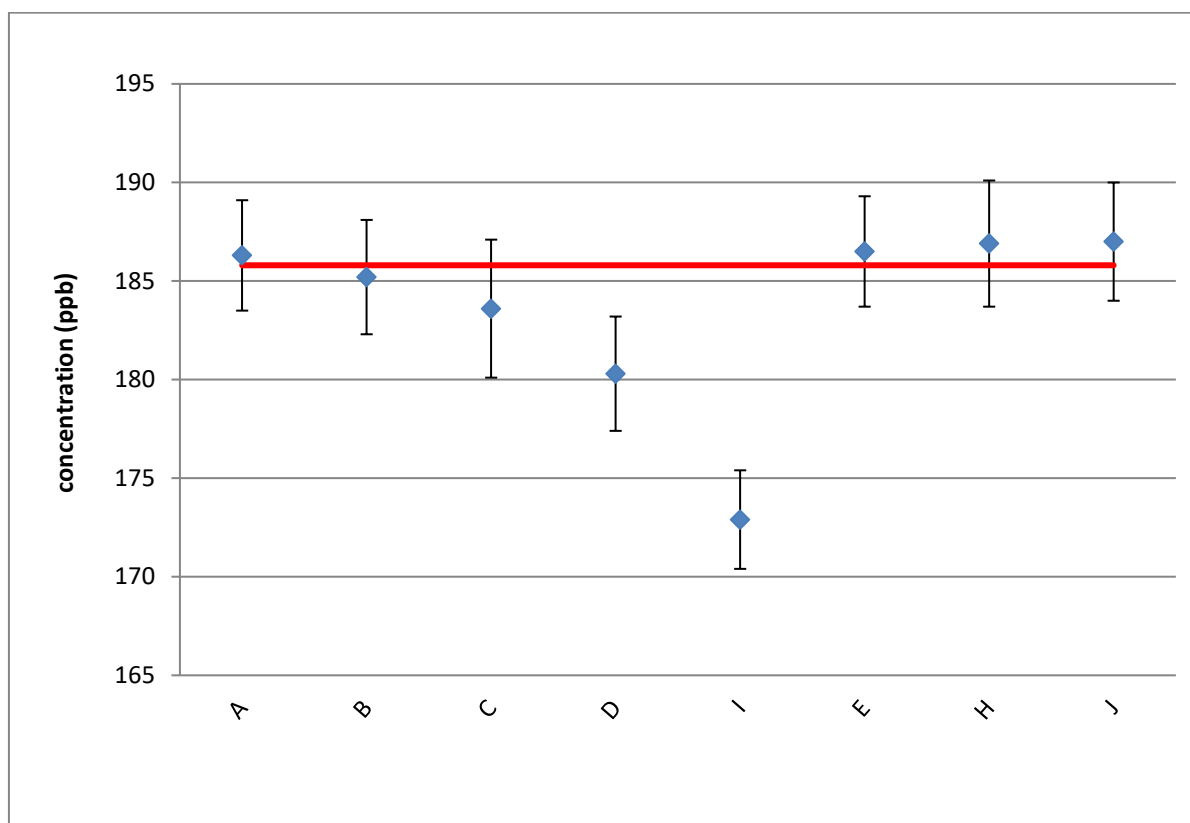


Figure 19 : Mesures au niveau « 200 ppb en ozone »

## 9.5 Mesure de SO<sub>2</sub>

3 niveaux de concentration ont été testés pour SO<sub>2</sub> (0, 100 et 350 ppb).

Les Figures 20 à 22 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.**

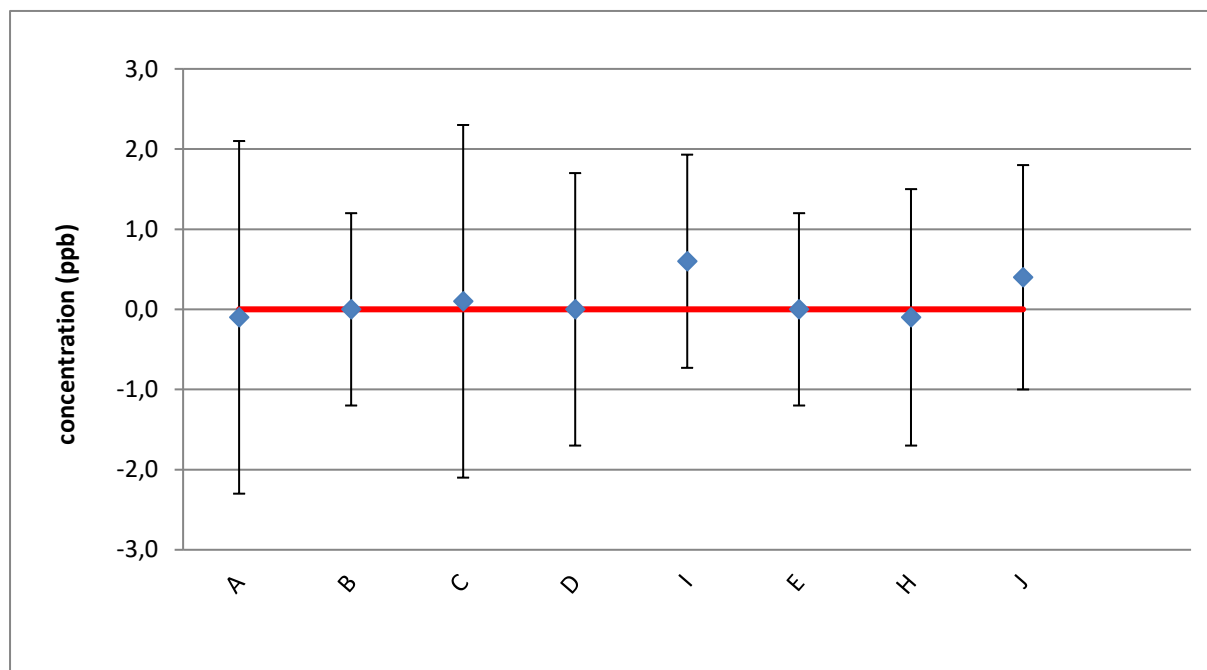


Figure 20 : Mesures au niveau « 0 ppb en SO<sub>2</sub> »

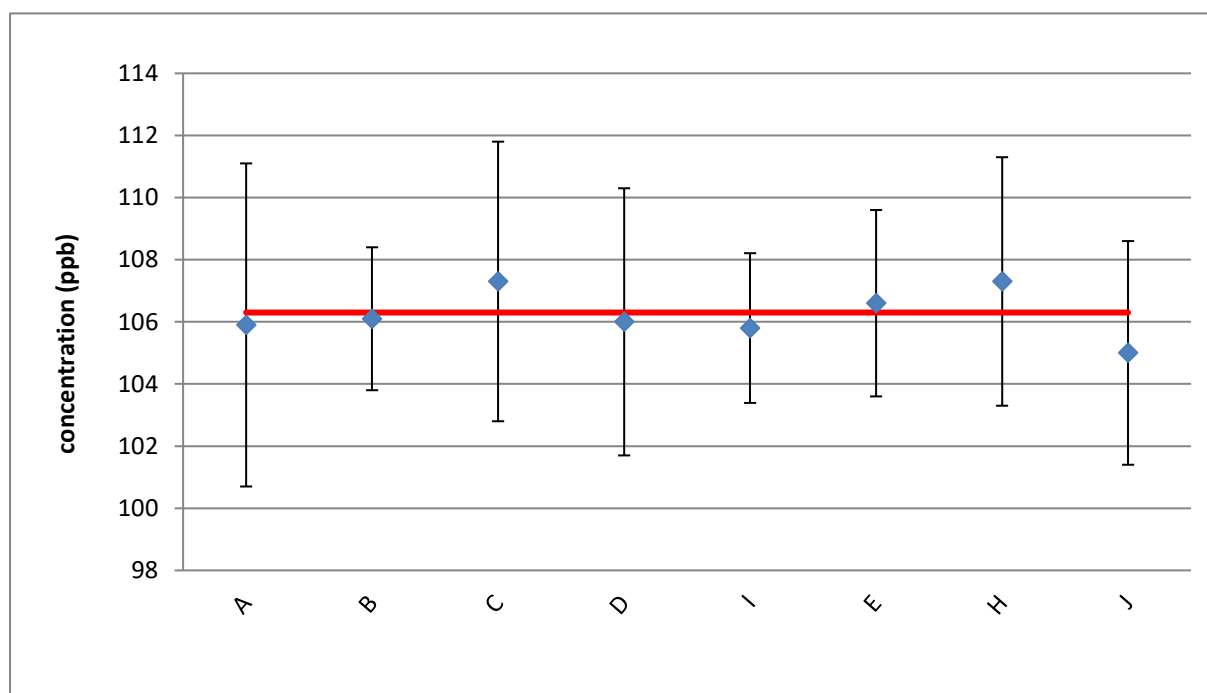


Figure 21 : Mesures au niveau « 100 ppb en SO<sub>2</sub> »

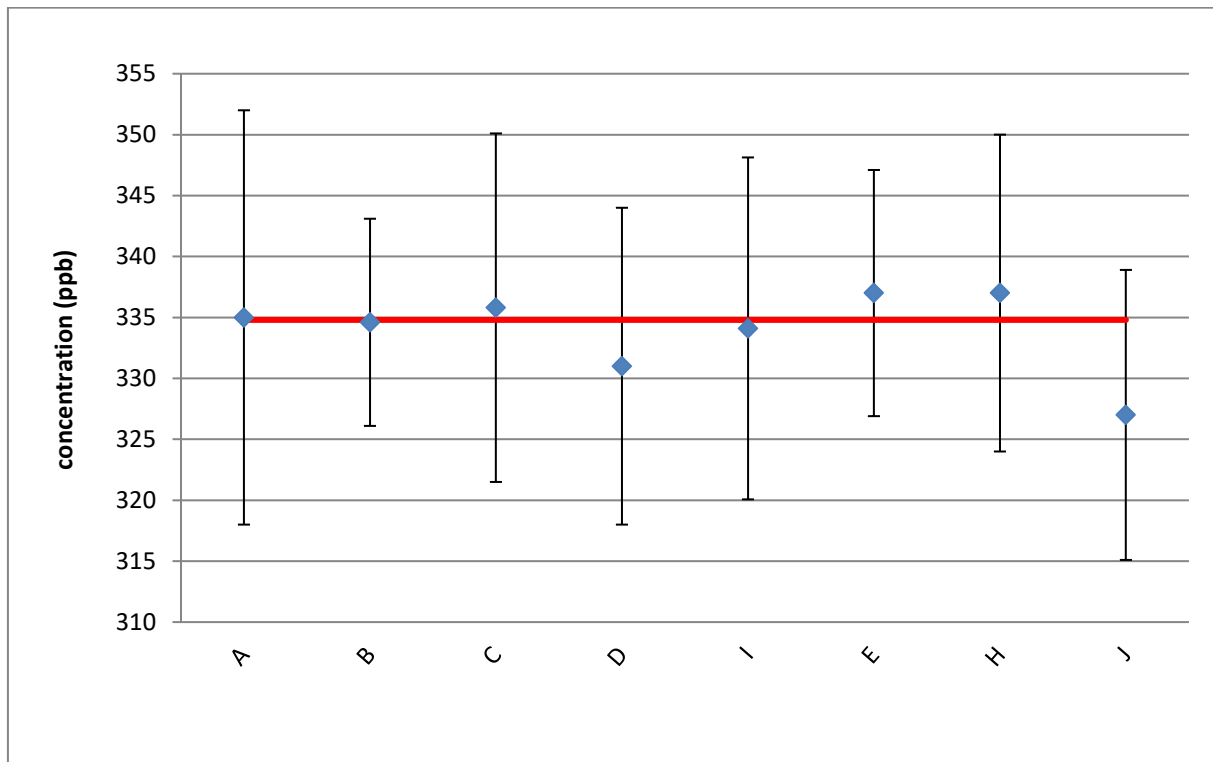


Figure 22 : Mesures au niveau « 350 ppb en SO<sub>2</sub> »

## 9.6 Mesures de CO

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

Les Figures 23 à 25 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 révélé de valeurs aberrantes, hormis pour l'écart normalisé au niveau « 9 ppm » pour le participant D. Il convient de noter qu'au niveau « 20 ppm », les valeurs pour les participants D et E se différencient nettement de celles des autres, en dépit de tests statistiques positifs.

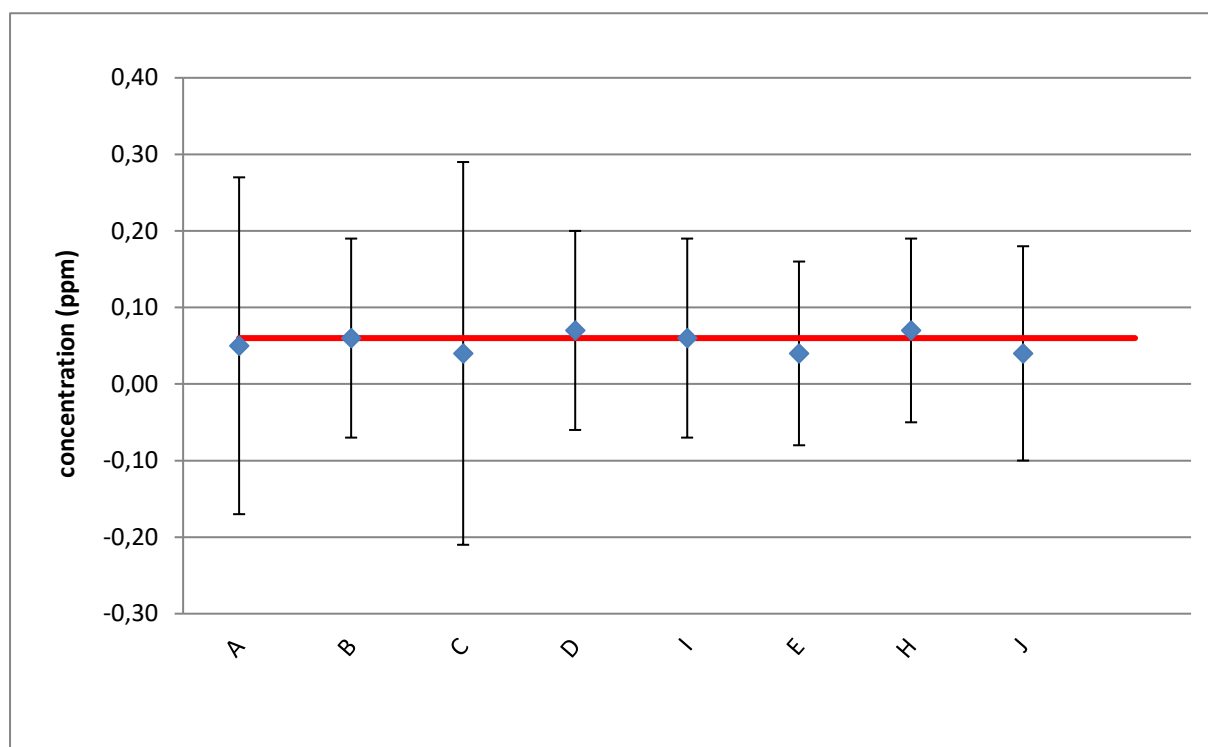


Figure 23 : Mesures au niveau « 0 ppm en CO »

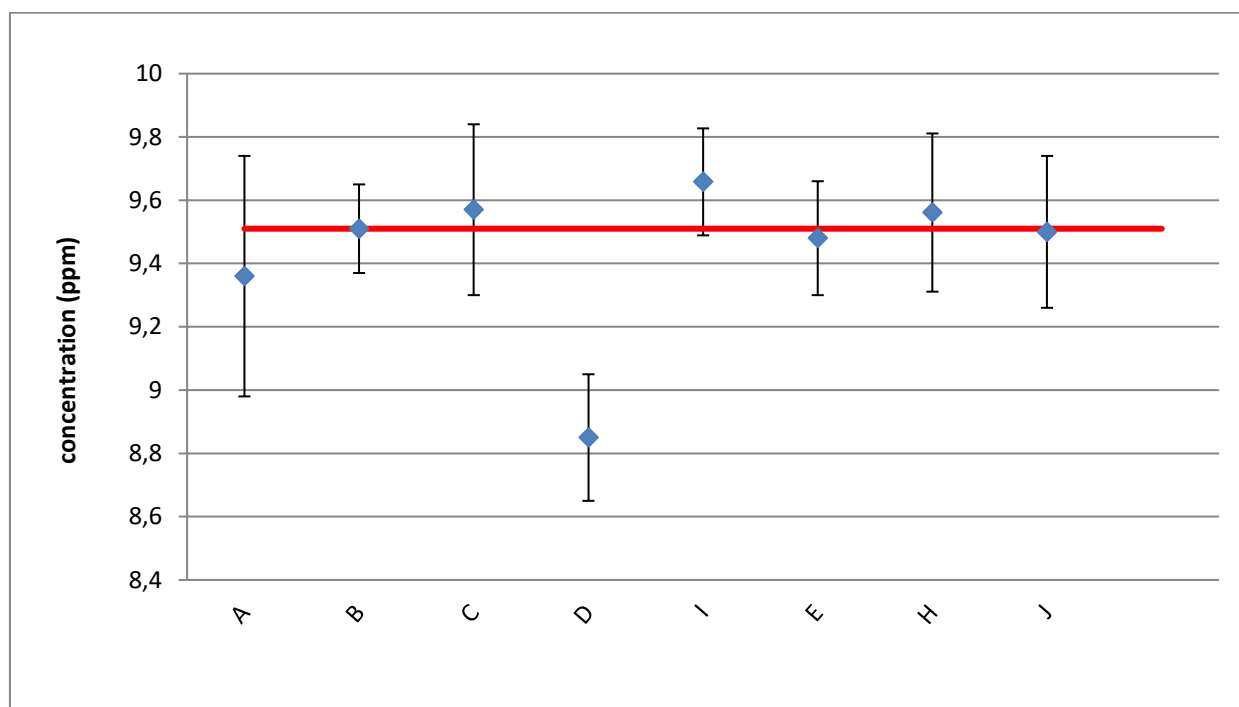


Figure 24 : Mesures au niveau « 9 ppm en CO »

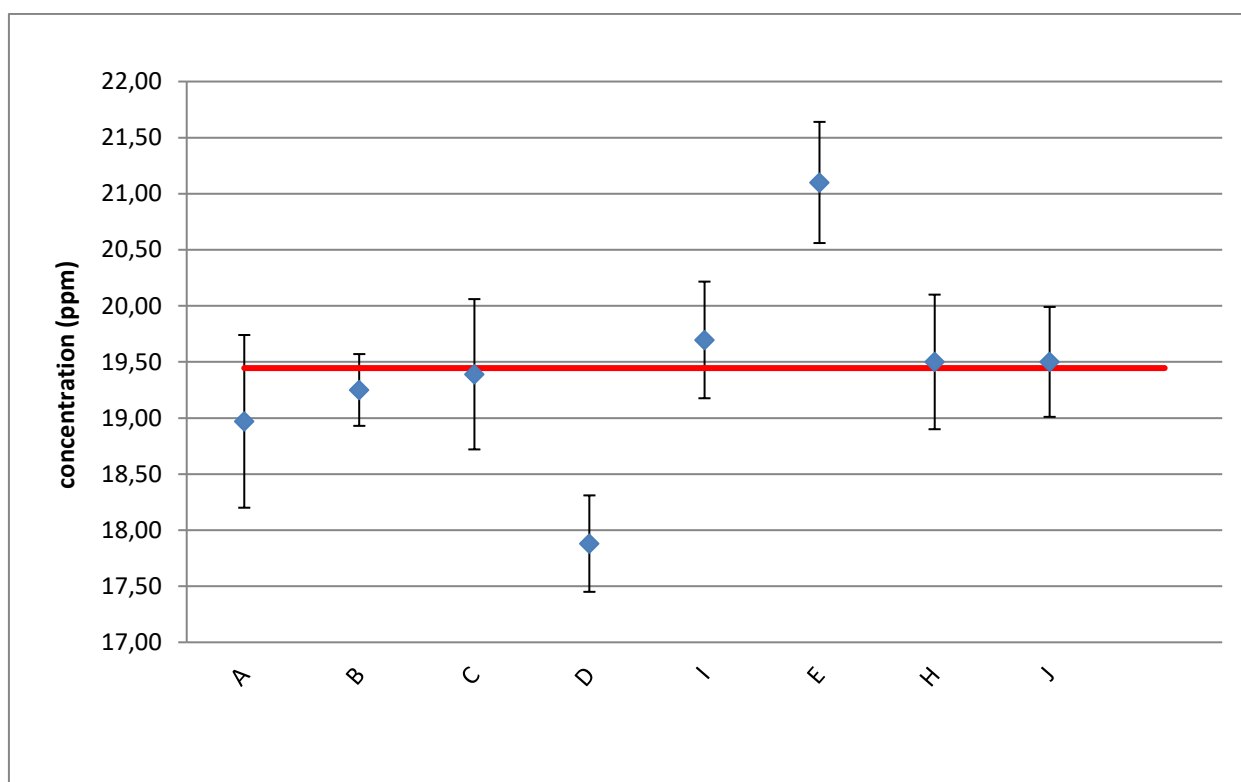


Figure 25 : Mesures au niveau « 20 ppm en CO »

## 10. LISTE DES ANNEXES

---

| Référence          | TITRES                                                     |
|--------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>Tableau 1-1</b> | Résultats en NO-NO <sub>x</sub> sur matrice air            |
| <b>Tableau 1-2</b> | Résultats en NO-NO <sub>x</sub> sur matrice N <sub>2</sub> |
| <b>Tableau 1-3</b> | Résultats en NO <sub>2</sub> sur matrice air               |
| <b>Tableau 1-4</b> | Résultats en O <sub>3</sub> sur matrice air                |
| <b>Tableau 1-5</b> | Résultats en SO <sub>2</sub> sur matrice air               |
| <b>Tableau 1-6</b> | Résultats en CO sur matrice air                            |
| <b>Figure 1-1</b>  | Emplacement des participants sur la ligne                  |

## ANNEXES

---

Tableau 1-1 : Résultats en NO-NO<sub>x</sub> sur matrice air

|             |                          | C1 zéro    |            |             |             | C2 - 200 ppb |            |             |             | C3 - 400   |            |             |             | C4 - 800   |            |             |             | C4 - 800 changement emplacement manifold |            |             |             |
|-------------|--------------------------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|------------------------------------------|------------|-------------|-------------|
|             | participants             | 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) | R NO (ppb)                               | U NO (ppb) | R NOx (ppb) | U NOx (ppb) |
|             | A                        | 0,4        | 2,2        | 0,2         | 2,2         | 201,1        | 4,3        | 201,1       | 5,3         |            |            |             |             | 806        | 18         | 806         | 22          | 806                                      | 18         | 806         | 22          |
|             | B                        | 0,2        | 1,5        | 0,2         | 1,4         | 202,0        | 3,9        | 202,7       | 3,1         |            |            |             |             | 813        | 18         | 813         | 15          | 812                                      | 18         | 817         | 15          |
|             | C                        | 0,3        | 2,2        | 0,1         | 2,3         | 203,0        | 4,9        | 203,0       | 5,1         |            |            |             |             | 820,1      | 25,1       | 821,1       | 25,6        | 820,1                                    | 25,1       | 821,1       | 25,6        |
|             | D                        | 0,0        | 1,4        | 0,5         | 1,4         |              |            |             |             |            |            |             |             | 814,0      | 16         | 814,0       | 16          | 812,0                                    | 16         | 813,0       | 16          |
|             | E                        | -0,2       | 1,2        | -0,1        | 1,2         | 202,0        | 5,0        | 202,0       | 5,0         |            |            |             |             | 808,0      | 11,8       | 808,0       | 11,8        | 808,0                                    | 11,8       | 808,0       | 11,8        |
|             | F                        | 0,0        | 1,2        | -0,1        | 1,2         | 202,6        | 14,2       | 201,1       | 14,1        |            |            |             |             | 809,4      | 56,7       | 811,4       | 56,8        | 807,8                                    | 56,7       | 809,5       | 56,8        |
|             | G                        | -0,2       | 1,2        | -0,2        | 1,2         | 203,0        | 14,0       | 203,7       | 14,1        |            |            |             |             | 815,7      | 56,2       | 820,1       | 56,6        | 815,2                                    | 56,2       | 819,6       | 56,6        |
|             | H                        | 0,2        | 1,6        | 0,2         | 1,6         | 203,0        | 4,0        | 203,0       | 4,0         |            |            |             |             | 807        | 20         | 807         | 20          | 808                                      | 20         | 808         | 20          |
|             | I                        | -0,3       | 2,4        | -1,5        | 1,3         | 198,8        | 4,7        | 196,8       | 4,1         |            |            |             |             | 801,0      | 20,9       | 796,9       | 20,1        | 801                                      | 20,9       | 796         | 20,1        |
|             | J                        | -0,1       | 1,4        | 0,0         | 1,4         | 203,0        | 4,6        | 203,0       | 4,6         |            |            |             |             | 815,1      | 18,6       | 815,1       | 18,6        | 814,1                                    | 18,5       | 814,1       | 18,5        |
|             | moyenne                  | 0,0        |            | -0,1        |             | 202,1        |            | 201,8       |             |            |            |             |             | 810,9      |            | 811,3       |             | 810,4                                    |            | 811,2       |             |
|             | ecart type               | 0,2        |            | 0,5         |             | 1,4          |            | 2,1         |             |            |            |             |             | 5,6        |            | 7,2         |             | 5,5                                      |            | 7,5         |             |
|             | mediane                  | 0,0        |            | 0,1         |             | 202,6        |            | 202,7       |             |            |            |             |             | 811,2      |            | 812,2       |             | 810,0                                    |            | 811,3       |             |
| grubbs test | MAX Xi                   | 0,4        |            | 0,5         |             | 203,0        |            | 203,7       |             | 0,0        |            | 0,0         |             | 820,1      |            | 821,1       |             | 820,1                                    |            | 821,1       |             |
|             | MNI Xi                   | -0,3       |            | -1,5        |             | 198,8        |            | 196,8       |             | 0,0        |            | 0,0         |             | 801,0      |            | 796,9       |             | 800,7                                    |            | 795,6       |             |
|             | GP max                   | 1,6        |            | 1,1         |             | 0,7          |            | 0,9         |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 1,6        |            | 1,4         |             | 1,8                                      |            | 1,3         |             |
|             | GP min                   | 1,4        |            | 2,6         |             | 2,35         |            | 2,4         |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 1,8        |            | 2,0         |             | 1,8                                      |            | 2,1         |             |
|             | valeur critique sup à 5% | 2,290      |            | 2,290       |             | 2,210        |            | 2,210       |             | 2,290      |            | 2,290       |             | 2,290      |            | 2,290       |             | 2,290                                    |            | 2,290       |             |
|             | test sur GP max          | ok         |            | ok          |             | ok           |            | ok          |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | ok         |            | ok          |             | ok                                       |            | ok          |             |
|             | test sur GP min          | ok         |            | pas ok      |             | pas ok       |            | pas ok      |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | ok         |            | ok          |             | ok                                       |            | ok          |             |
| En          | A                        | 0,178      |            | 0,061       |             | 0,293        |            | 0,237       |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,245      |            | 0,236       |             | 0,190                                    |            | 0,197       |             |
|             | B                        | 0,127      |            | 0,085       |             | 0,125        |            | 0,000       |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,085      |            | 0,039       |             | 0,095                                    |            | 0,271       |             |
|             | C                        | 0,133      |            | 0,020       |             | 0,071        |            | 0,046       |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,323      |            | 0,303       |             | 0,369                                    |            | 0,332       |             |
|             | D                        | 0,000      |            | 0,254       |             | 73,054       |            | 48,625      |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,143      |            | 0,084       |             | 0,103                                    |            | 0,080       |             |
|             | E                        | 0,155      |            | 0,093       |             | 0,105        |            | 0,108       |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,196      |            | 0,226       |             | 0,124                                    |            | 0,170       |             |
|             | F                        | 0,000      |            | 0,093       |             | 0,000        |            | 0,109       |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,031      |            | 0,014       |             | 0,038                                    |            | 0,030       |             |
|             | G                        | 0,155      |            | 0,155       |             | 0,028        |            | 0,068       |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,079      |            | 0,135       |             | 0,091                                    |            | 0,143       |             |
|             | H                        | 0,120      |            | 0,078       |             | 0,082        |            | 0,052       |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,183      |            | 0,211       |             | 0,088                                    |            | 0,130       |             |
|             | I                        | 0,123      |            | 0,916       |             | 0,696        |            | 1,009       |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,429      |            | 0,620       |             | 0,394                                    |            | 0,624       |             |
|             | J                        | 0,068      |            | 0,028       |             | 0,074        |            | 0,048       |             | #VALEUR!   |            | #VALEUR!    |             | 0,179      |            | 0,123       |             | 0,191                                    |            | 0,120       |             |

Tableau 1-2 : Résultats en NO-NO<sub>x</sub> sur matrice N<sub>2</sub>

|             |                          | DILUTION AZOTE |            |             |             | DILUTION AZOTE |            |             |             | DILUTION AZOTE |            |             |             |
|-------------|--------------------------|----------------|------------|-------------|-------------|----------------|------------|-------------|-------------|----------------|------------|-------------|-------------|
|             |                          | C1 - 0         |            |             |             | C1 - 200       |            |             |             | C1 - 800       |            |             |             |
|             | participants             | 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                        | 0,5            | 2,2        | 0,4         | 2,2         | 204,7          | 4,3        | 204,7       | 5,4         | 824,0          | 18         | 825,0       | 22          |
|             | B                        | 0,4            | 1,5        | 0,4         | 1,3         | 201,5          | 3,8        | 202,5       | 3,0         | 817,0          | 18         | 818,0       | 15          |
|             | C                        | 0,5            | 2,2        | 0,3         | 2,3         | 202,0          | 4,9        | 202,0       | 5,1         | 821,0          | 25,4       | 823,0       | 25,9        |
|             | D                        | 0,6            | 2,6        | 0,8         | 2,3         | 203,1          | 3,9        | 203,1       | 3,9         | 818,0          | 17         | 818,0       | 17          |
|             | E                        | 0,3            | 1,2        | 0,5         | 1,2         | 203,0          | 4,9        | 203,0       | 4,9         | 813,0          | 12         | 813,0       | 12          |
|             | F                        | 0,3            | 1,2        | 0,5         | 1,2         | 205,3          | 14,4       | 205,7       | 14,4        | 822,9          | 57,6       | 826,2       | 57,8        |
|             | G                        | 0,5            | 1,2        | 0,3         | 1,2         | 205,2          | 14,2       | 204,7       | 14,1        | 825,9          | 57         | 826,7       | 57          |
|             | H                        | 0,6            | 1,6        | 0,6         | 1,6         | 205,0          | 4,6        | 206,0       | 4,6         | 818,0          | 22,0       | 818,0       | 22,0        |
|             | I                        | -0,2           | 1,2        | -0,1        | 1,3         | 201,6          | 4,7        | 202,6       | 4,2         | 815,0          | 21,4       | 819,6       | 20,9        |
|             | J                        | 0,2            | 1,4        | 0,3         | 1,4         | 204,0          | 4,4        | 204,0       | 4,4         | 818,0          | 17,6       | 818,0       | 17,6        |
|             | moyenne                  | 0,4            |            | 0,4         |             | 203,5          |            | 203,8       |             | 819,3          |            | 820,6       |             |
|             | ecart type               | 0,2            |            | 0,2         |             | 1,5            |            | 1,4         |             | 4,1            |            | 4,5         |             |
|             | mediane                  | 0,5            |            | 0,4         |             | 203,6          |            | 203,6       |             | 818,0          |            | 818,8       |             |
| grubbs test | MAX Xi                   | 0,6            |            | 0,8         |             | 205,3          |            | 206,0       |             | 825,9          |            | 826,7       |             |
|             | MNI Xi                   | -0,2           |            | -0,1        |             | 201,5          |            | 202,0       |             | 813,0          |            | 813,0       |             |
|             | GP max                   | 1,0            |            | 1,7         |             | 1,2            |            | 1,6         |             | 1,6            |            | 1,4         |             |
|             | GP min                   | 2,4            |            | 2,1         |             | 1,4            |            | 1,3         |             | 1,5            |            | 1,7         |             |
|             | valeur critique sup à 5% | 2,290          |            | 2,290       |             | 2,290          |            | 2,290       |             | 2,290          |            | 2,290       |             |
|             | test sur GP max          | ok             |            | ok          |             | ok             |            | ok          |             | ok             |            | ok          |             |
| En          | test sur GP min          | pas ok         |            | ok          |             | ok             |            | ok          |             | ok             |            | ok          |             |
|             | A                        | 0,022          |            | 0,000       |             | 0,219          |            | 0,189       |             | 0,304          |            | 0,261       |             |
|             | B                        | 0,032          |            | 0,000       |             | 0,423          |            | 0,256       |             | 0,051          |            | 0,046       |             |
|             | C                        | 0,022          |            | 0,043       |             | 0,270          |            | 0,266       |             | 0,112          |            | 0,153       |             |
|             | D                        | 0,057          |            | 0,170       |             | 0,091          |            | 0,094       |             | 0,000          |            | 0,042       |             |
|             | E                        | 0,116          |            | 0,078       |             | 0,096          |            | 0,097       |             | 0,344          |            | 0,388       |             |
|             | F                        | 0,116          |            | 0,078       |             | 0,119          |            | 0,147       |             | 0,084          |            | 0,127       |             |
|             | G                        | 0,039          |            | 0,078       |             | 0,114          |            | 0,080       |             | 0,137          |            | 0,137       |             |
|             | H                        | 0,090          |            | 0,120       |             | 0,264          |            | 0,455       |             | 0,000          |            | 0,034       |             |
|             | I                        | 0,496          |            | 0,362       |             | 0,350          |            | 0,188       |             | 0,131          |            | 0,035       |             |
|             | J                        | 0,169          |            | 0,068       |             | 0,084          |            | 0,086       |             | 0,000          |            | 0,041       |             |

Tableau 1-3 : Résultats en NO<sub>2</sub> sur matrice air

|             | participants             | C1 - zéro  |            |             |             |             |             | C2 - 200   |            |             |             |             |             |
|-------------|--------------------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|             |                          | R NO (ppb) | U NO (ppb) | R NOx (ppb) | U NOx (ppb) | R NO2 (ppb) | U NO2 (ppb) | R NO (ppb) | U NO (ppb) | R NOx (ppb) | U NOx (ppb) | R NO2 (ppb) | U NO2 (ppb) |
|             | A                        | 0,5        | 2,2        | 0,3         | 2,2         | -0,2        |             | 24,2       |            | 215,1       |             | 190,8       |             |
|             | B                        |            |            |             |             | -0,5        | 1,3         |            |            |             |             | 193,6       | 4,2         |
|             | C                        |            |            |             |             | 0,0         | 2,3         |            |            |             |             | 197,7       | 7,6         |
|             | D                        | 0,4        |            | 0,6         |             | 0,2         |             | 23,2       | 1,8        | 214,9       | 4,4         | 191,7       |             |
|             | E                        |            |            |             |             | 0,3         | 1,20        |            |            |             |             | 196,0       | 3,5         |
|             | F                        | 0          | 1,2        | 0,1         | 1,2         | 0,1         | 1,20        | 23,2       | 1,6        | 219         | 13,7        | 195,8       | 15,3        |
|             | G                        | 0,8        | 1,2        | 0,2         | 1,2         | -0,5        | 1,20        | 23,2       | 1,6        | 218,7       | 13,5        | 195,5       | 15,1        |
|             | H                        | 0,4        | 1,6        | 0,6         | 1,6         | 0,2         | 1,60        | 23         |            | 215         |             | 192,0       | 9,6         |
|             | I                        | -1,1       |            | -0,8        | 1,3         | 0,2         | 1,80        | 22,7       | 2,4        | 212,3       | 4,7         | 189,6       | 3,4         |
|             | J                        | 0,1        | 1,4        | 0,2         | 1,4         | 0,1         | 1,40        | 22         | 1,5        | 213         | 4,9         | 190         | 4,2         |
|             | moyenne                  | 0,2        |            | 0,2         |             | 0,0         |             | 23,1       |            | 215,4       |             | 193,3       |             |
|             | ecart type               | 0,6        |            | 0,5         |             | 0,3         |             | 0,7        |            | 2,6         |             | 2,8         |             |
|             | mediane                  |            |            |             |             | 0,1         |             |            |            |             |             | 192,8       |             |
| grubbs test | MAX Xi                   | na         |            | na          |             | 0,3         |             | na         |            | na          |             | 197,7       |             |
|             | MNI Xi                   | na         |            | na          |             | -0,5        |             | na         |            | na          |             | 189,6       |             |
|             | GP max                   | na         |            | na          |             | 1,1         |             | na         |            | na          |             | 1,6         |             |
|             | GP min                   | na         |            | na          |             | 1,7         |             | na         |            | na          |             | 1,3         |             |
|             | valeur critique sup à 5% | na         |            | na          |             | 2,340       |             | na         |            | na          |             | 2,340       |             |
|             | test sur GP max          | na         |            | na          |             | ok          |             | na         |            | na          |             | ok          |             |
|             | test sur GP min          | na         |            | na          |             | ok          |             | na         |            | na          |             | ok          |             |
| En          | A                        | na         |            | na          |             | 0,513       |             | na         |            | na          |             | 0,351       |             |
|             | B                        | na         |            | na          |             | 0,421       |             | na         |            | na          |             | 0,113       |             |
|             | C                        | na         |            | na          |             | 0,042       |             | na         |            | na          |             | 0,516       |             |
|             | D                        | na         |            | na          |             | 0,171       |             | na         |            | na          |             | 0,193       |             |
|             | E                        | na         |            | na          |             | 0,150       |             | na         |            | na          |             | 0,479       |             |
|             | F                        | na         |            | na          |             | 0,000       |             | na         |            | na          |             | 0,184       |             |
|             | G                        | na         |            | na          |             | 0,449       |             | na         |            | na          |             | 0,167       |             |
|             | H                        | na         |            | na          |             | 0,059       |             | na         |            | na          |             | 0,072       |             |
|             | I                        | na         |            | na          |             | 0,053       |             | na         |            | na          |             | 0,483       |             |
|             | J                        | na         |            | na          |             | 0,000       |             | na         |            | na          |             | 0,396       |             |

Tableau 1-4 : Résultats en O<sub>3</sub> sur matrice air

|             |                          | C1 - zéro  |            | C2 - 50    |            | C3 - 100   |            | C4 - 200   |            |
|-------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|             | participants             | R_O3 (ppb) | U_O3 (ppb) | R_O3 (ppb) | U_O3 (ppb) | R_O3 (ppb) | U_O3 (ppb) | R_O3 (ppb) | U_O3 (ppb) |
|             | A                        | 0,2        | 2,2        | 53,4       | 1,9        | 92,0       | 2,8        | 186,3      | 5,7        |
|             | B                        | -0,5       | 1,3        | 51,8       | 2,8        | 90,3       | 2,9        | 185,2      | 4,6        |
|             | C                        | -0,3       | 1,8        | 51,4       | 2,6        | 90,2       | 3,5        | 183,6      | 7,0        |
|             | D                        | -0,1       | 1,5        | 50,2       | 2,0        | 87,7       | 2,9        | 180,3      | 5,7        |
|             | I                        | 1,10       | 2,04       | 47,8       | 2,6        | 82,8       | 2,5        | 172,9      | 4          |
|             | E                        | -0,3       | 1,2        | 52,6       | 2,2        | 91,4       | 2,8        | 186,5      | 4,8        |
|             | H                        | 0,2        | 1,4        | 53,2       | 2,0        | 91,2       | 3,2        | 186,9      | 6,4        |
|             | J                        | -0,2       | 1,4        | 53,5       | 1,9        | 92,0       | 3,0        | 187,0      | 6,0        |
|             | moyenne                  | 0,0        |            | 51,7       |            | 89,7       |            | 183,6      |            |
|             | ecart type               | 0,5        |            | 2,0        |            | 3,1        |            | 4,9        |            |
|             | mediane                  | -0,2       |            | 52,2       |            | 90,8       |            | 185,8      |            |
| grubbs test | MAX Xi                   | 1,1        |            | 53,5       |            | 92,0       |            | 187,0      |            |
|             | MNI Xi                   | -0,5       |            | 47,8       |            | 82,8       |            | 172,9      |            |
|             | GP max                   | 2,2        |            | 0,9        |            | 0,7        |            | 0,7        |            |
|             | GP min                   | 1,0        |            | 2,0        |            | 2,2        |            | 2,2        |            |
|             | valeur critique sup à 5% | 2,130      |            | 2,130      |            | 2,130      |            | 2,130      |            |
|             | test sur GP max          | pas ok     |            | ok         |            | ok         |            | ok         |            |
|             | test sur GP min          | ok         |            | ok         |            | pas ok     |            | pas ok     |            |
| En          | A                        | 0,145      |            | 0,276      |            | 0,183      |            | 0,049      |            |
|             | B                        | 0,213      |            | 0,083      |            | 0,065      |            | 0,051      |            |
|             | C                        | 0,073      |            | 0,170      |            | 0,077      |            | 0,179      |            |
|             | D                        | 0,028      |            | 0,455      |            | 0,444      |            | 0,483      |            |
|             | I                        | 0,550      |            | 0,937      |            | 1,184      |            | 1,220      |            |
|             | E                        | 0,096      |            | 0,089      |            | 0,095      |            | 0,069      |            |
|             | H                        | 0,203      |            | 0,228      |            | 0,064      |            | 0,099      |            |
|             | J                        | 0,029      |            | 0,299      |            | 0,181      |            | 0,109      |            |

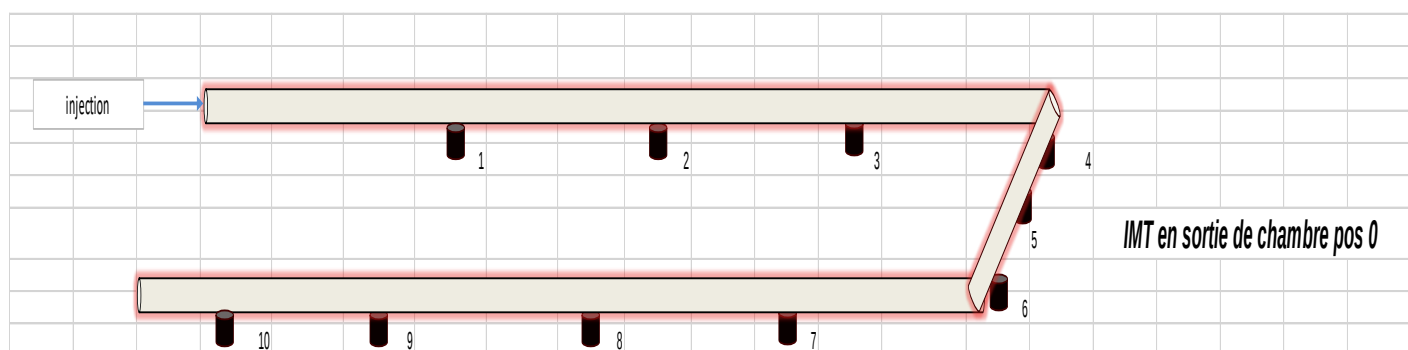
Tableau 1-5 : Résultats en SO<sub>2</sub> sur matrice air

|             |                          | 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                        | -0,1        | 2,2         | 105,9       | 5,2         | 335         | 17          |
|             | B                        | 0,0         | 1,2         | 106,1       | 2,3         | 334,6       | 8,5         |
|             | C                        | 0,1         | 2,2         | 107,3       | 4,5         | 335,8       | 14,3        |
|             | D                        | 0,0         | 1,7         | 106,0       | 4,3         | 331         | 13          |
|             | I                        | 0,60        | 1,33        | 105,80      | 2,41        | 334,1       | 14,0        |
|             | E                        | 0,0         | 1,2         | 106,6       | 3,0         | 337,0       | 10,1        |
|             | H                        | -0,1        | 1,6         | 107,3       | 4,0         | 337         | 13          |
|             | J                        | 0,4         | 1,4         | 105,0       | 3,6         | 327,0       | 11,9        |
|             | moyenne                  | 0,1         |             | 106,3       |             | 333,9       |             |
|             | ecart type               | 0,3         |             | 0,8         |             | 3,4         |             |
|             | mediane                  | 0,0         |             | 106,1       |             | 334,8       |             |
| grubbs test | MAX Xi                   | 0,6         |             | 107,3       |             | 337,0       |             |
|             | MNI Xi                   | -0,1        |             | 105,0       |             | 327,0       |             |
|             | GP max                   | 1,9         |             | 1,3         |             | 0,9         |             |
|             | GP min                   | 0,8         |             | 1,6         |             | 2,0         |             |
|             | valeur critique sup à 5% | 2,130       |             | 2,130       |             | 2,130       |             |
|             | test sur GP max          | ok          |             | ok          |             | ok          |             |
|             | test sur GP min          | ok          |             | ok          |             | ok          |             |
| En          | A                        | 0,044       |             | 0,028       |             | 0,011       |             |
|             | B                        | 0,000       |             | 0,018       |             | 0,018       |             |
|             | C                        | 0,044       |             | 0,262       |             | 0,063       |             |
|             | D                        | 0,000       |             | 0,011       |             | 0,259       |             |
|             | I                        | 0,422       |             | 0,087       |             | 0,045       |             |
|             | E                        | 0,000       |             | 0,162       |             | 0,181       |             |
|             | H                        | 0,060       |             | 0,291       |             | 0,150       |             |
|             | J                        | 0,269       |             | 0,267       |             | 0,569       |             |

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                        | 0,05       | 0,22       | 9,36       | 0,38       | 18,97       | 0,77       |
|             | B                        | 0,06       | 0,13       | 9,51       | 0,14       | 19,25       | 0,32       |
|             | C                        | 0,04       | 0,25       | 9,57       | 0,27       | 19,39       | 0,67       |
|             | D                        | 0,07       | 0,13       | 8,85       | 0,2        | 17,9        | 0,43       |
|             | I                        | 0,06       | 0,13       | 9,658      | 0,169      | 19,696      | 0,520      |
|             | E                        | 0,04       | 0,12       | 9,48       | 0,18       | 21,10       | 0,54       |
|             | H                        | 0,07       | 0,12       | 9,561      | 0,250      | 19,5        | 0,6        |
|             | J                        | 0,04       | 0,14       | 9,50       | 0,24       | 19,50       | 0,49       |
|             | moyenne                  | 0,1        |            | 9,4        |            | 19,4        |            |
|             | ecart type               | 0,0        |            | 0,3        |            | 0,9         |            |
|             | mediane                  | 0,06       |            | 9,51       |            | 19,445      |            |
| grubbs test | MAX Xi                   | 0,1        |            | 9,7        |            | 21,1        |            |
|             | MNI Xi                   | 0,0        |            | 8,9        |            | 17,9        |            |
|             | GP max                   | 1,2        |            | 0,9        |            | 1,9         |            |
|             | GP min                   | 1,1        |            | 2,3        |            | 1,7         |            |
|             | valeur critique sup à 5% | 2,130      |            | 2,130      |            | 2,130       |            |
|             | test sur GP max          | ok         |            | ok         |            | ok          |            |
|             | test sur GP min          | ok         |            | pas ok     |            | ok          |            |
| En          | A                        | 0,023      |            | 0,230      |            | 0,245       |            |
|             | B                        | 0,038      |            | 0,010      |            | 0,108       |            |
|             | C                        | 0,060      |            | 0,114      |            | 0,029       |            |
|             | D                        | 0,113      |            | 1,209      |            | 0,857       |            |
|             | I                        | 0,038      |            | 0,288      |            | 0,136       |            |
|             | E                        | 0,122      |            | 0,047      |            | 0,892       |            |
|             | H                        | 0,122      |            | 0,100      |            | 0,029       |            |
|             | J                        | 0,105      |            | 0,009      |            | 0,030       |            |

Figure 1-1 : emplacement des participants sur la ligne







**direction et secrétariat du LCSQA**

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte  
tél. 03 44 55 69 16 - [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)