



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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de Mines 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 de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer (MEEM). 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 MEEM 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

LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR	2
TABLE DES MATIERES	3
1. INTRODUCTION	4
2. LES EXERCICES DE COMPARAISON INTER LABORATOIRES (ECIL)	5
2.1 Contexte général	5
2.2 L'ECIL de Douai	5
3. LES PARTICIPANTS	6
4. CALENDRIER DE L'EXERCICE	7
5. MATERIELS MIS EN ŒUVRE	7
5.1 Matériels des participants.....	7
5.2 Matériels mis en œuvre pour l'ECIL	10
5.2.1 Test d'homogénéité du manifold	11
6. CONDITIONS AMBIANTES	14
7. ANALYSE DES DONNEES ET EVALUATION DES RESULTATS	15
7.1 Tests statistiques	15
7.2 Test de performance	16
8. RESULTATS	16
8.1 Mesures de NO sur matrice air	16
8.2 Mesures de NO sur matrice diazote	20
8.3 Mesures de NO ₂	21
8.4 Mesure d'O ₃	22
8.5 Mesure de SO ₂	24
8.6 Mesures de CO	26
9. ANNEXE	29

1. INTRODUCTION

La chaîne d'étalonnage nationale concernant les analyseurs des polluants atmosphériques gazeux SO_2 , NO/NO_x , NO_2 , O_3 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 SO_2 , NO/NO_x , NO_2 et CO):

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

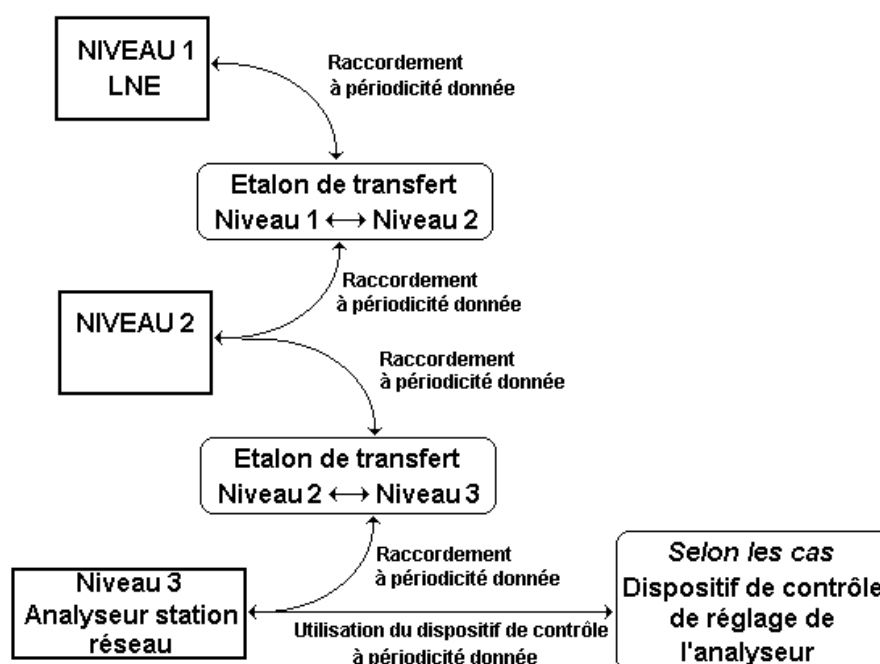


Figure 1: Principe de la chaîne d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux

Pour O_3 , 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 17025 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



2. LES EXERCICES DE COMPARAISON INTER LABORATOIRES (ECIL)

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 L'ECIL de Douai

L'organisateur de cet ECIL est le Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques (LMPA) des Mines Douai.

Il a eu lieu du 03 au 05 octobre 2016, dans les locaux du Département « Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement - SAGE) des Mines Douai.

Le but pour le participant a consisté à mesurer avec ses propres moyens analytiques différentes concentrations de gaz (air de zéro, NO, 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 min, 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 ppb en NO_x.

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

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 - 200
	N ₂	0 - 200
O ₃	Air	0 - 300
SO ₂	Air	0 - 220
CO	Air	0 - 20

Tableau 1 : gammes de concentrations gaz et conditions de génération

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

3. LES PARTICIPANTS

6 laboratoires français dits « de Niveau 2 » de la chaîne nationale d'étalonnage d'analyseurs de polluants atmosphériques réglementés (gaz inorganiques) et 1 laboratoire étranger ont participé à l'exercice de comparaison:

- Le Laboratoire Niveau 2 d'AIR PACA – Etablissement de Martigues – (*F. Marty*)
- Le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de Loire (APL) – (*M. Charuel*)
- Le Laboratoire Interrégional de Métrologie (LIM) – ASPA – (*S. Dubost / K. Darigny*)
- Le Laboratoire de Métrologie Rhône- Alpes (LMRA) – ATMO AURA – (*T. Saulnier*)
- Le Laboratoire Grand Sud-Ouest (LGSO) – ORAMIP – (*E. Rey / L. Rochereau*)
- Le Laboratoire de Métrologie des Polluants Atmosphériques (LMPA) – Mines Douai – (*E. Tison*)
- La Cellule Interrégionale de l'Environnement (CELINE) – Bruxelles, Belgique – (*P. Maetz / M. Forton*)



Photo n°1 : les participants à l'ECIL « Niveaux 2 » 2016

4. CALENDRIER DE L'EXERCICE

L'exercice s'est déroulé du 03 au 05 octobre 2016 comme suit :

Le 03 octobre 2016 Avant 16h00 :	Installation et mise en chauffe des matériels
16h00:	Présentation et validation des conditions de l'exercice
Le 04 octobre 2016 9h00 à 17h00:	Etalonnage des analyseurs de NO/NO _x Génération des concentrations de NO/NO _x , NO ₂ /NO _x Etalonnage des analyseurs de O ₃ Génération des concentrations de O ₃
Le 05 octobre 2016 9h00 à 13h00:	Etalonnage des analyseurs CO et SO ₂ Génération des concentrations CO et SO ₂ Bilan

5. MATERIELS MIS EN ŒUVRE

5.1 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.

participants	Polluants	APPAREILLAGE		
		marque analyseur	type	n° série
AIR PACA	NO_NOx	HORIBA	APNA370	TT0G0YLP
	O3	HORIBA	APOA370	VTM1YKMB
	SO2	HORIBA	APSA370	P9PW229G
	CO	HORIBA	APMA370	W2R2J0A4
	NO2			
APL	NO_NOx	Teledyne	M200E	1865
	O3	Teledyne	M400E	664
	SO2	Teledyne	M100E	1856
	CO	HORIBA	APMA370	UXJWRD3U
	NO2	Env. SA	AS32M	71
ASPA - LIM	NO_NOx	Thermo	42i	631219363
	O3	Env. SA	O342M	377
	SO2	HORIBA	APSA370	XAT0JPYT
	CO	HORIBA	APMA370	VXJG5KJJ
	NO2	Thermo	42i	631219363
ATMO AURA	NO_NOx	Thermo	42C	42C-69482-363
	O3	Env. SA	O342M	90
	SO2	Thermo	43C	43C-66102-351
	CO	Thermo	48C	48C-72823-372
	NO2	Thermo	42C	42C-69482-363
CELINE	NO_NOx	Thermo	42i	624218356
	O3	Thermo	49i	1153620104
	SO2	Thermo	43i	
	CO	Horiba	APMA370	X1XV2LRV
	NO2			
MD	NO_NOx	THERMO	42i	1162110020
	O3	THERMO	49C	49C-67642-357
	SO2	API	100E	1826
	CO	HORIBA	APMA370	582BDSOS
	NO2			
LGSO - ORAMIP	NO_NOx	Thermo	42i	CM08310006
	NO2			
	O3	Thermo	49i	CM0832004
	SO2	Thermo	43i	CM08310007
	CO	Thermo	48i	521012046

Tableau 2 : appareillage

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)
AIR PACA	NO_NOx	Praxair	B20	BV16340F	0.0	1.6	160	Praxair	B10	S1145267	208,0 / 208,0	3,1 / 3,5	20
	O3	Praxair	B20	BV16340F	0.0	1.6	160	API TELEDYNE	T703	336	96.0	2.6	/
	SO2	Praxair	B20	BV16340F	0.0	1.6	160	Air Liquide	B11	1298	93.5	2.5	50
	CO	Praxair	B20	BV16340F	0.0	0.16	160	Air Liquide	B11	H3HRXR6	8.0	0.3	150
	NO2												
APL	NO_NOx	Air Liquide	B20	H2R3MX4	0	1	135	Air Liquide	B20	H3W0YWF	209,6/210,0	3,2/3,6	135
	O3	Air Liquide	B20	H2R3MX4	0	1	130	Thermo	49IPS	0629719091	99.0	2.5	-
	SO2	Air Liquide	B20	H2R3MX4	0	1	125	Air Liquide	B20	H26AuF6	106.2	2.5	120
	CO	Air Liquide	B20	H2R3MX4	0	0.1	122	Air Liquide	B20	6354	9.610	0.093	20
	NO2	Air Liquide	B20	H2R3MX4	0	1	133	Air Liquide	B20	H15K2DR	201.5	4.10	95
ASPA - LIM	NO_NOx	Air Liquide	B20	H36CHPF	0	1		ansyco	KTGPT	10380306	210/213	4,8/5,1	-
	O3	Air Liquide	B20	H36CHPF	0	1		ansyco	KTO3	8221002	94	3.0	-
	SO2	Air Liquide	B20	H36CHPF	0	1		Air Liquide	B11	11140	103	3.1	-
	CO	Air Liquide	B20	H36CHPF	0	0.1		Air Liquide	B11	30682	8.90	0.28	-
	NO2	Air Liquide	B20	H36CHPF	0	1		Air Liquide	B11	H3W0160	206.0	5.9	-
ATMO AURA	NO_NOx	Air Liquide	B11	H27N1G9	0	1.5	150	Air Liquide	B11	H324MXM	197,3/198,3	3,2/3,3	140
	O3	Air Liquide	B11	H27N1G9	0	1.5	150	Thermo	49CPS	49CPS-72968-372	100.0	3.2	-
	SO2	Air Liquide	B11	H27N1G9	0	1.5	150	Air Liquide	B11	1153	104.0	3.1	55
	CO	Air Liquide	B11	H27N1G9	0	0.12	150	Air Liquide	B11	H2N12LL	8.85	0.14	90
	NO2	Air Liquide	B11	H27N1G9	0	1.5	150	Air Liquide	B11	H324MXM	197,3/198,3	3,2/3,3	140
CELINE	NO_NOx	ThermoFisher	cartouche	-	?			Air Liquide	Bouteille B10	D2H0U00	381,2ppb		150
	O3	ThermoFisher	cartouche	-	?			Thermo	49IPS				
	SO2	ThermoFisher	cartouche	-	?			Air Liquide	Bouteille B10	D3C5GM7	385,5 ppb		150
	CO	Horiba	zero interne	-	?			Praxair	Bouteille B10	B124267F	10,11 ppm		150
	NO2												
MD	NO_NOx	Praxair	b50	BD72820F	0	1.6	100	Air Liquide	B11	148366	787.3	28.0	60
	O3	Praxair	b50	BD72820F	0	1.6	100	ANSYCO	KTO3	8400203	92.3	3.2	-
	SO2	Praxair	b50	BD72820F	0	1.6	100	Air Liquide	B11	44577	180.9	2.1	80
	CO	Praxair	b50	BD72820F	0	0.16	100	Air Liquide	B11	71895	8.41	0.07	100
	NO2												
LGSO - ORAMIP	NO_NOx	Air Liquide	S11	H0L7177	0	1	70	Air Liquide	S11	176598	199.5	3.9	50
	NO2	Air Liquide	S11	H0L7177	0	1	70	Air Liquide	S11	1135	183.0	3.7	50
	O3	Air Liquide	S11	H0L7177	0	1	70	ANSYCO	KTO3M	1291	96.0	2.8	-
	SO2	Air Liquide	S11	H0L7177	0	1	70	Air Liquide	S11	1205	100.0	2.8	50
	CO	Air Liquide	S11	H0L7177	0	1	70	Air Liquide	S11	87582	7.80	0.18	50

Tableau 3 : matériels d'étalonnage

5.2 Matériels mis en œuvre pour l'ECIL

La génération des polluants couverts par l'ECIL est basée sur le principe de dilution d'un mélange gazeux à haute concentration (HC) en polluant par un gaz épuré (air, diazote) hormis pour la génération de dioxyde d'azote.

Dans cet exercice les gaz HC seront NO/NO_x, SO₂ et CO. L'ozone est produit par passage d'un air épuré dans un générateur photolytique d'ozone.

La génération de NO₂/NO_x est assurée par injection contrôlée directement dans le manifold.

Le gaz de dilution est un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055 « Air ambiant - Métrologie appliquée au mesurage des polluants atmosphériques gazeux - Prélèvement d'air ambiant et mise en œuvre des gaz d'étalonnage (2007) ». 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 2 donne le principe général de mise en œuvre des gaz générés :

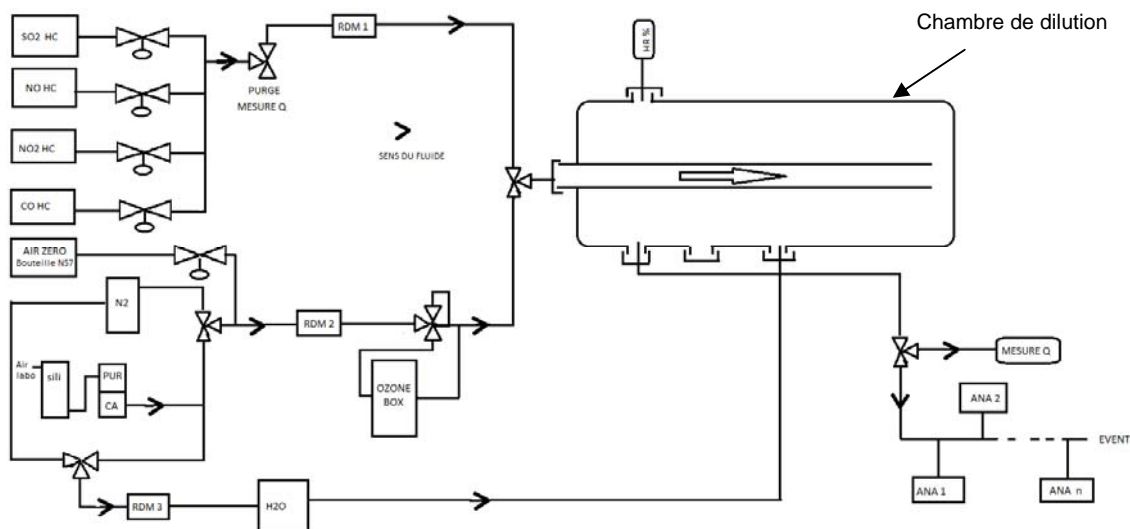


Figure 2 : principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz

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.

La température et l'humidité du gaz généré sont contrôlées en continu.

En sortie de la chambre de dilution est disposé un manifold 12 voies (cf. figure 3) 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 PFA passivé et fourni par l'organisateur.

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.

Tous les paramètres physiques du LMPA sont contrôlés, mesurés, et enregistrés à l'aide du logiciel Labview 8.0.

5.2.1 Test d'homogénéité du manifold

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

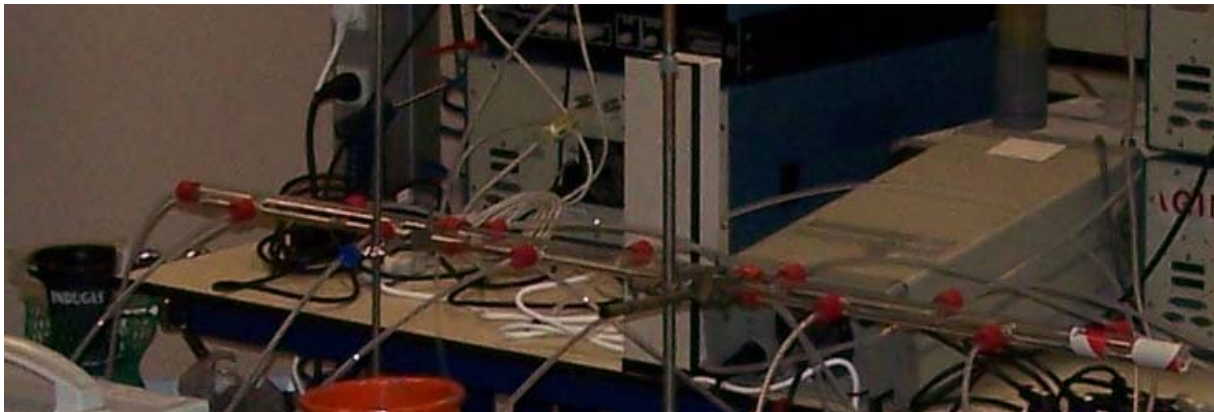


Figure 3 : Manifold de l'ECIL

Deux changements ont été opérés entre deux participants pour vérifier et valider ces caractéristiques. Le premier changement a été effectué lors de la mesure de NO au niveau de 800 ppb puis un second changement lors de la mesure en ozone au niveau 100 ppb.

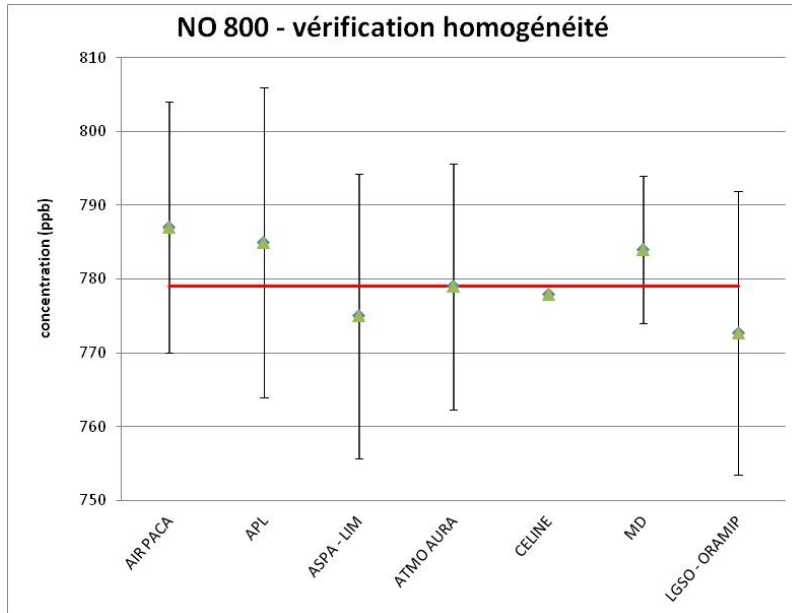
Le tableau 4 ci-dessous reprend les différents emplacements des connexions sur le manifold des participants.

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	MD	MD	MD	MD	MD	MD	MD
2		AIR PACA	AIR PACA	AIR PACA			
3	ASPA - LIM	ASPA - LIM	ASPA - LIM	ASPA - LIM	ASPA - LIM	ASPA - LIM	ASPA - LIM
4	AIR PACA						
5					LGSO	LGSO	LGSO
6		CELINE	CELINE	CELINE	CELINE	CELINE	CELINE
7	ATMO AURA	ATMO AURA	ATMO AURA	ATMO AURA	ATMO AURA	ATMO AURA	ATMO AURA
8							
9	APL	APL	APL	APL	APL	APL	APL
10	CELINE				AIR PACA	AIR PACA	AIR PACA
11	LGSO	LGSO	LGSO	LGSO			
12	sortie	sortie	sortie	sortie	sortie	sortie	sortie

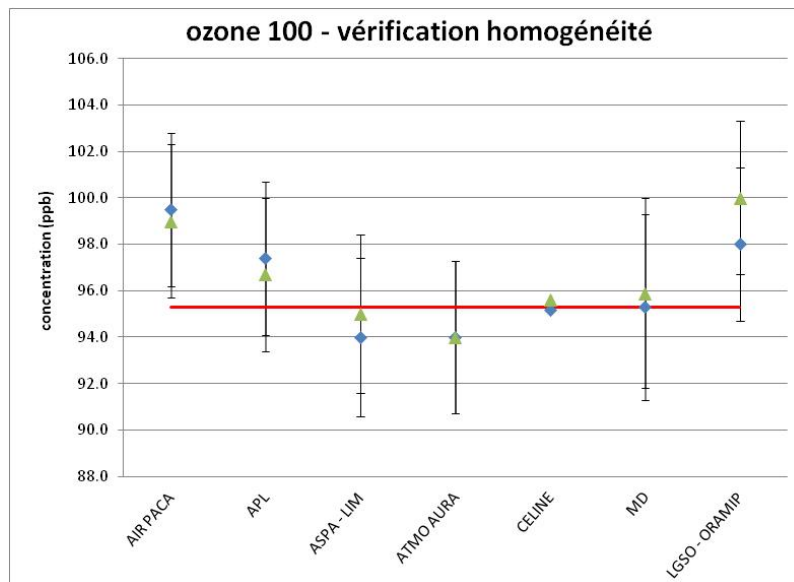
Tableau 4 : emplacement participants sur le manifold

Les graphes n°1 et 2 suivants reprennent les mesures avant et après changement de position sur le manifold de certains participants et ce pour la mesure dans les mêmes conditions de génération de NO à 800 ppb et d'ozone à 100 ppb.

Cela permet de montrer l'homogénéité du manifold puisqu'aucun écart significatif n'apparaît lors des changements de position des participants.



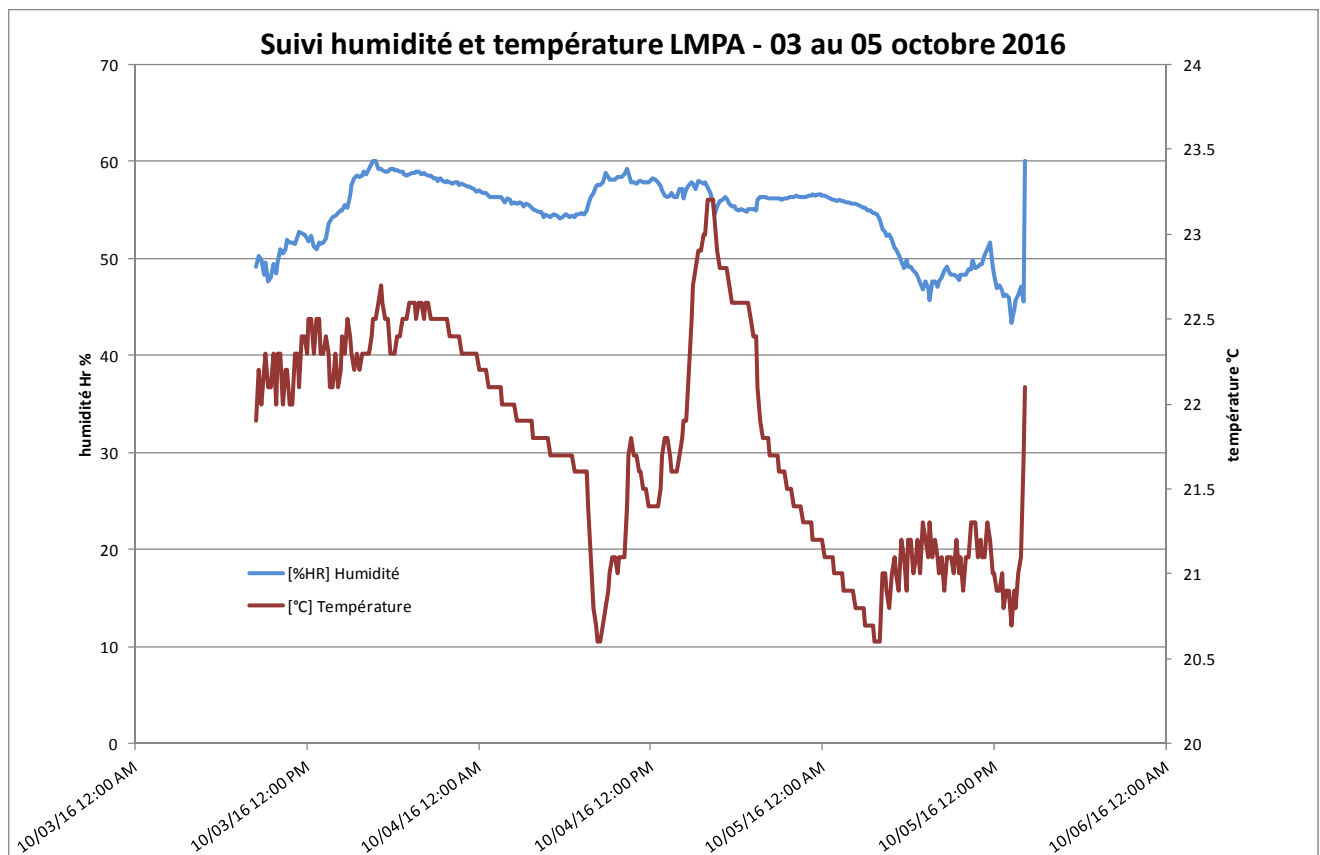
Graphe n°1 : vérification homogénéité NO 800 ppb



Graphe n°2 : vérification homogénéité ozone 100 ppb

6. CONDITIONS AMBIANTES

L'exercice a lieu dans un local sous air conditionné du département SAGE des Mines Douai. Le graphe n°3 reprend le suivi des conditions ambiantes au LMPA durant l'ECIL.



Graphe n°3 : suivi des conditions ambiantes du LMPA du 03 au 05 octobre

Pendant l'ECIL, la température ambiante est restée dans une plage de variation inférieure à 3 °C. L'humidité ambiante est restée dans une plage de variation inférieure à 15%.

7. ANALYSE DES DONNEES ET EVALUATION DES RESULTATS

7.1 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 SO_2 , NO , NO_x , NO_2 , O_3 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.

7.2 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 de résultats fournis par les participants.

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

8. RESULTATS

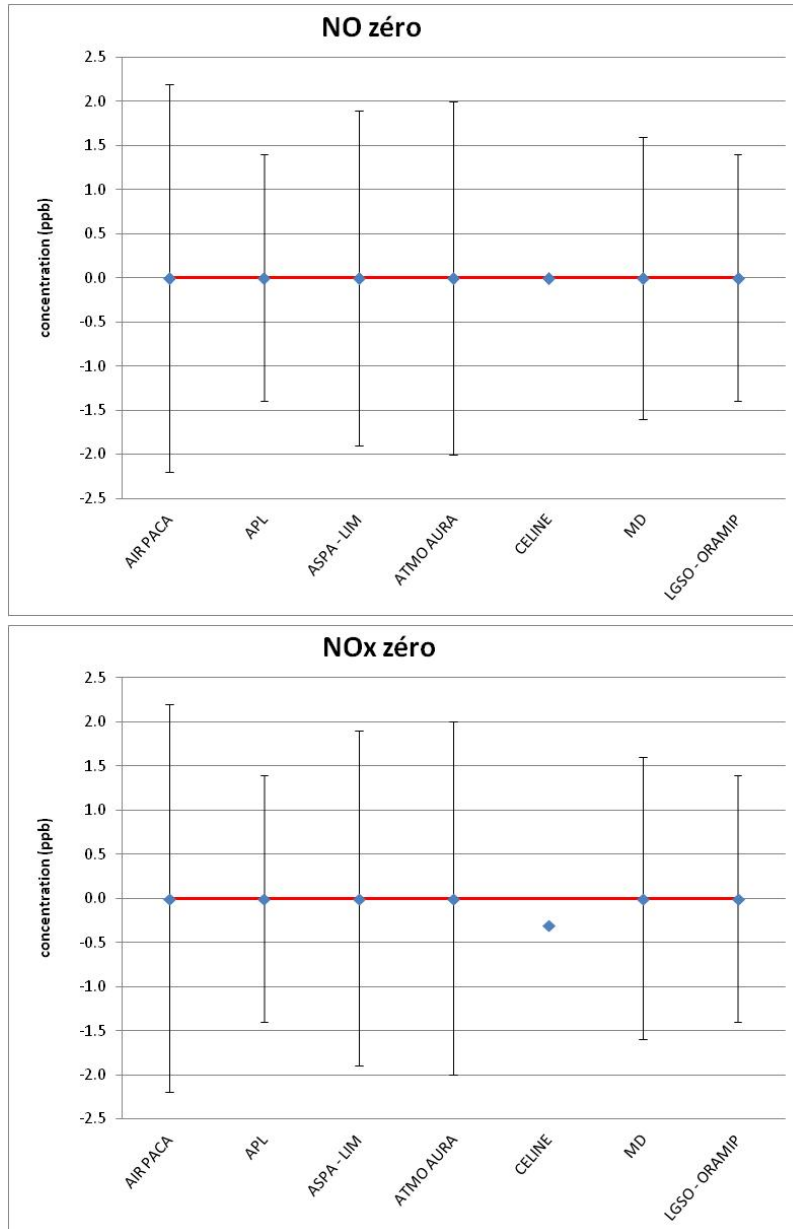
8.1 Mesures de NO sur matrice air

Pour le NO en dilution dans l'air, plusieurs niveaux de concentrations ont été mesurés.

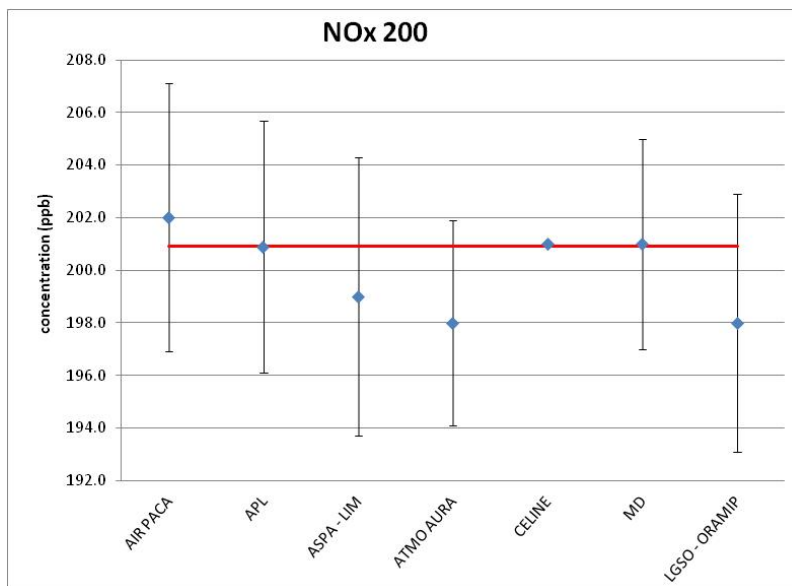
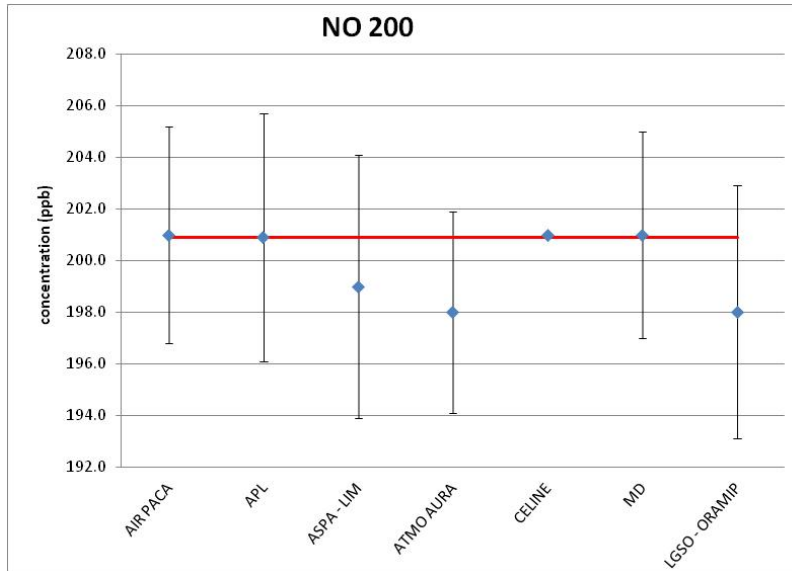
Les relevés des mesures sont placés dans le tableau 1-1 (cf. Annexe)

Les graphes n°4, 5, 6 et 7 suivants indiquent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif.

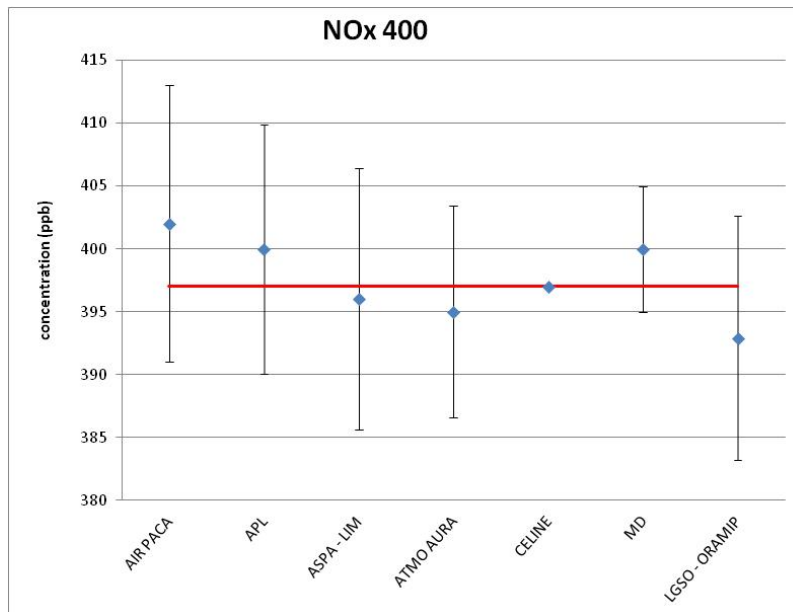
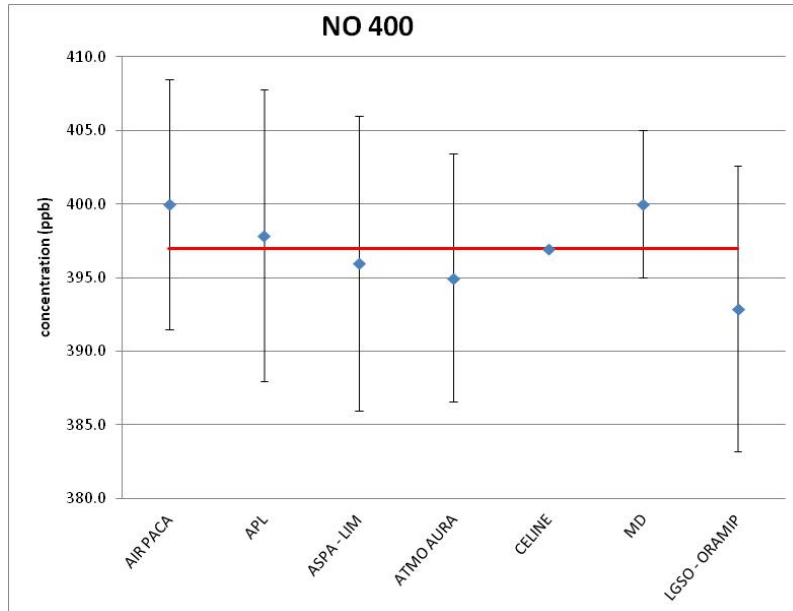
Les calculs statistiques n'ont pas révélé de valeurs aberrantes.



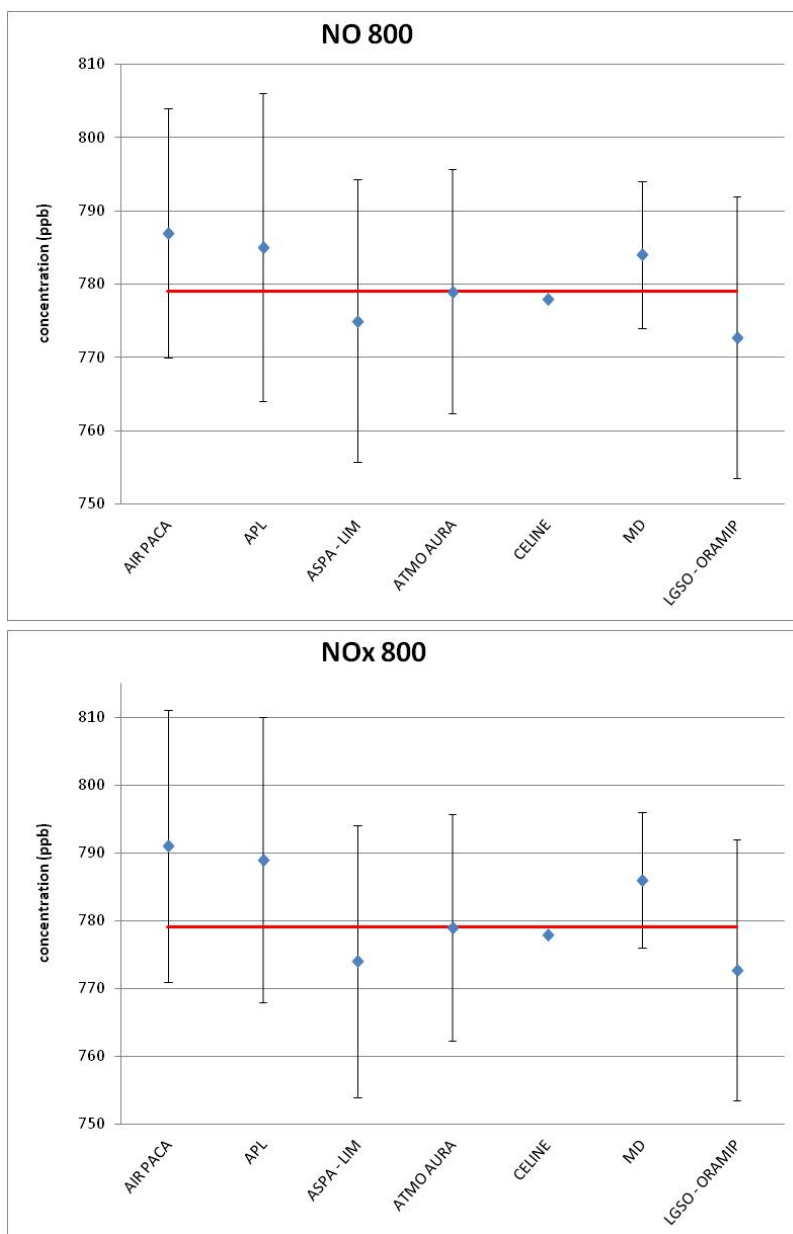
Graphe n°4 : Mesures au niveau zéro en NO/NO_x



Graphe n°5 : Mesures au niveau 200 ppb en NO/NO_x



Grphe n°6 : Mesures au niveau 400 ppb en NO/NO_x



Graphe n°7 : Mesures au niveau 800 ppb en NO/NO_x

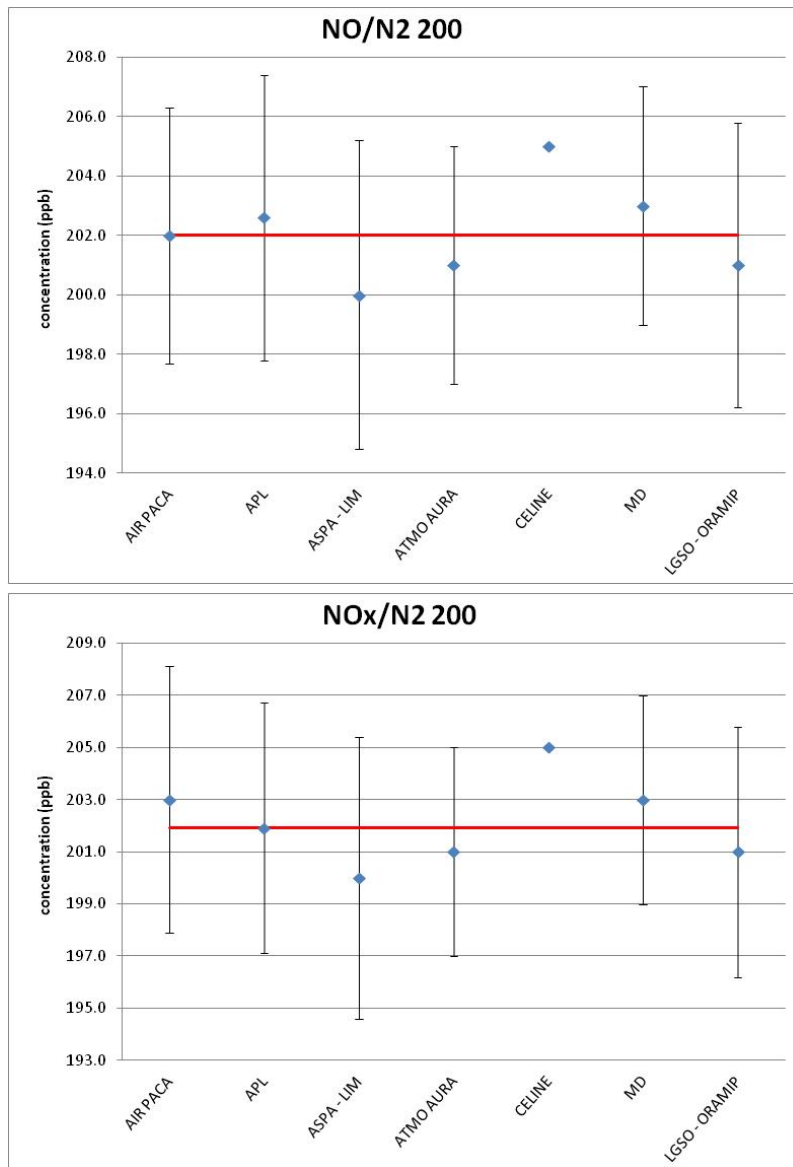
8.2 Mesures de NO sur matrice diazote

Pour le NO en dilution dans le diazote, un niveau de concentration à 200 ppb a été mesuré.

Le graphe n°8 suivant reprend 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.

Un tableau 1-2 récapitulatif de l'ensemble des résultats est en annexe.



Graphique n°8 : Mesures au niveau 200 ppb en NO/NO_x (N₂)

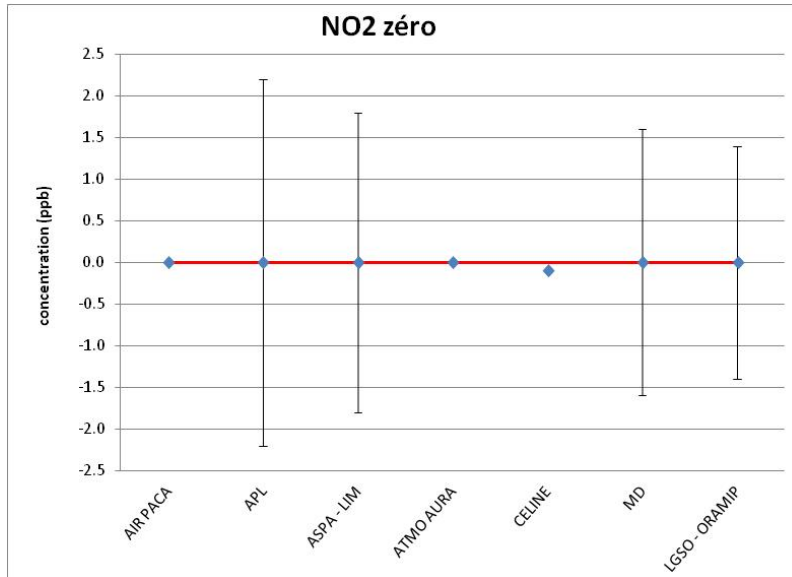
8.3 Mesures de NO₂

Pour le NO₂, deux niveaux de concentrations ont été mesurés.

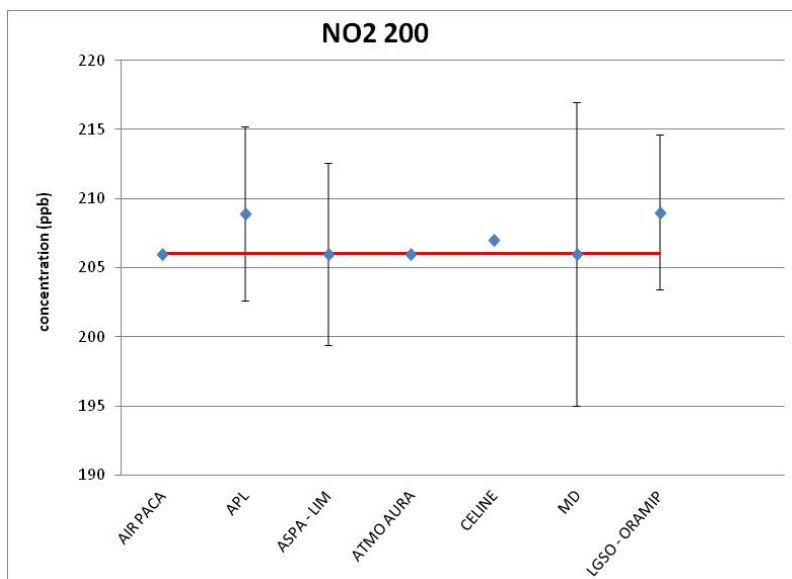
Les graphes n°9 et 10 ci-dessous reprennent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif.

Le tableau 1-3 récapitulatif de l'ensemble des résultats est en annexe.

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



Graph 9 : Mesures au niveau 0 ppb en NO₂



Graph 10 : Mesures au niveau 200 ppb en NO₂

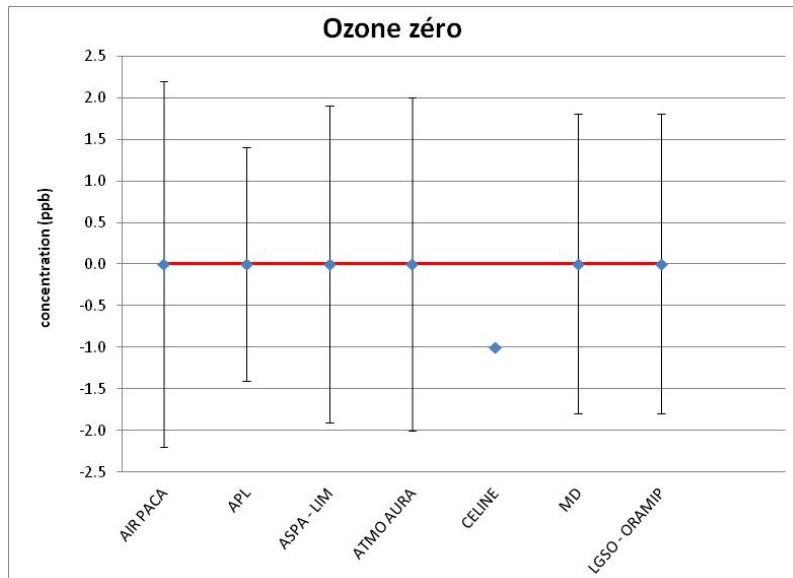
8.4 Mesure d'O₃

Pour l'ozone, 3 niveaux de concentration ont été testés.

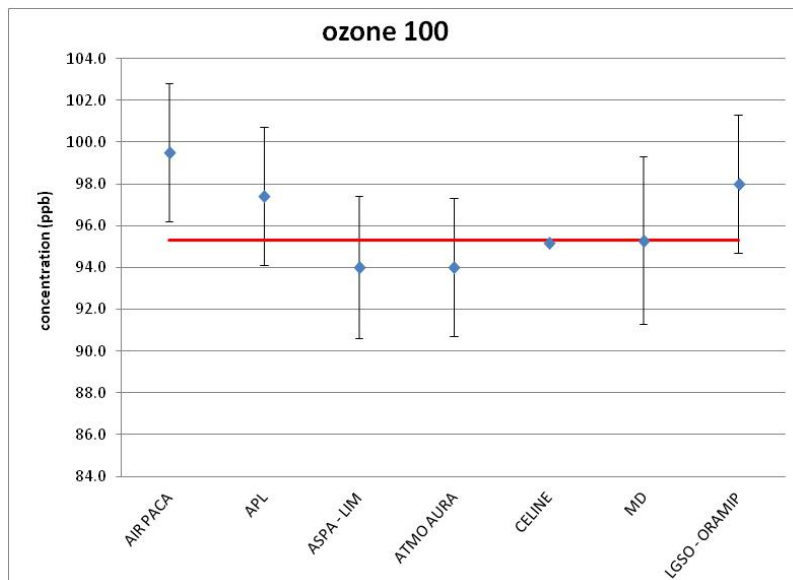
Les graphes n°11, 12 et 13 ci-après montrent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif

Le tableau 1-4 récapitulatif des résultats est en annexe.

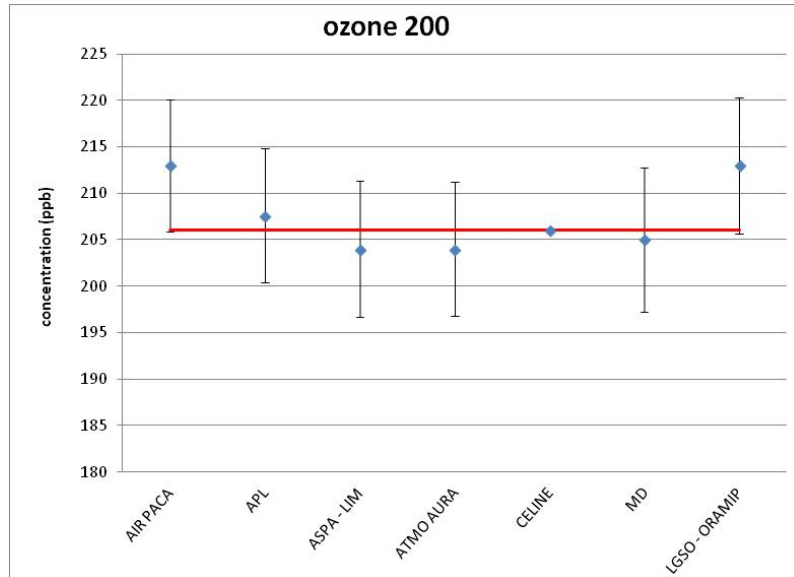
Les calculs statistiques n'ont pas révélés de valeurs aberrantes.



Graph n°11 : Mesures au niveau 0 ppb en ozone



Graph n°12 : Mesures au niveau 100 ppb en ozone



Graphique n°13 : Mesures au niveau 200 ppb en ozone

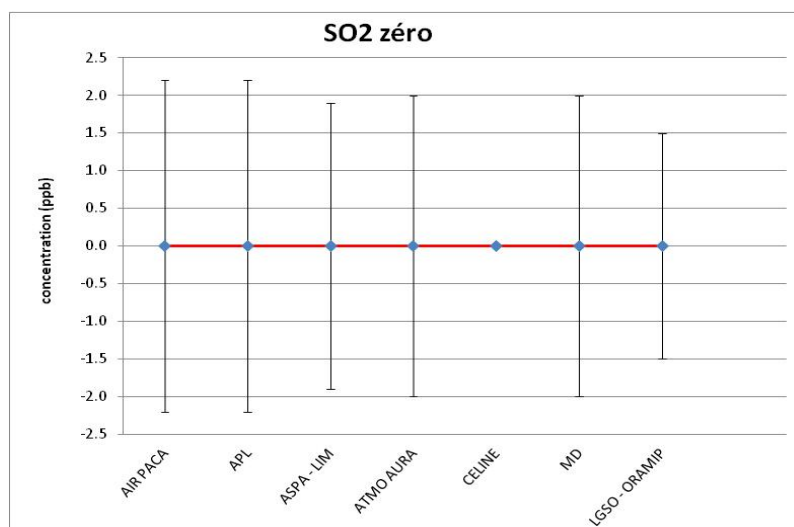
8.5 Mesure de SO₂

3 niveaux de concentration ont été testés pour SO₂.

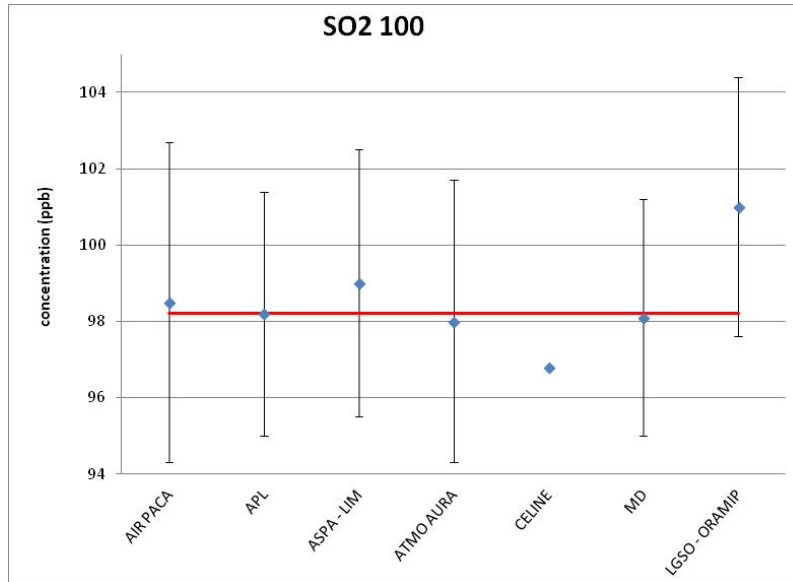
Les graphes n°14, 15 et 16 ci-après montrent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif

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

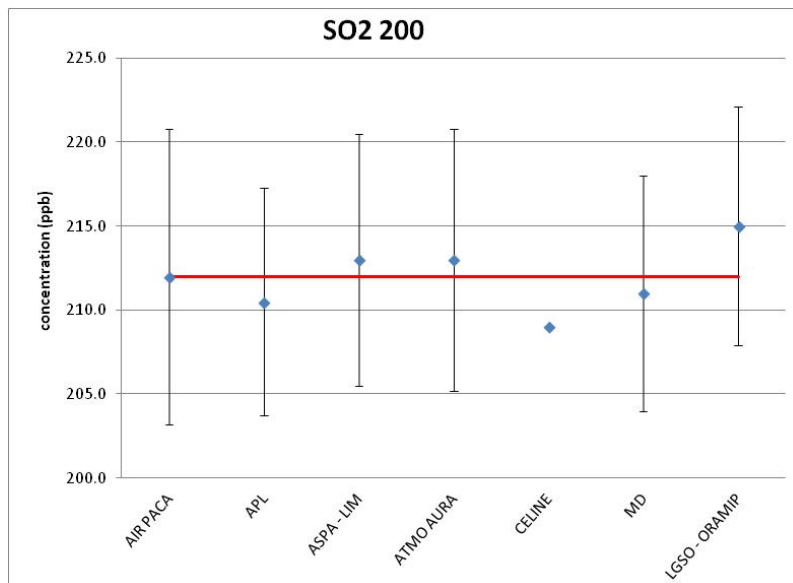
Les calculs statistiques n'ont pas révélés de valeurs aberrantes.



Graphique n°14 : Mesures au niveau 0 ppb en SO₂



Graphe n°15 : Mesures au niveau 100 ppb en SO₂



Graphe n°16 : Mesures au niveau 200 ppb en SO₂

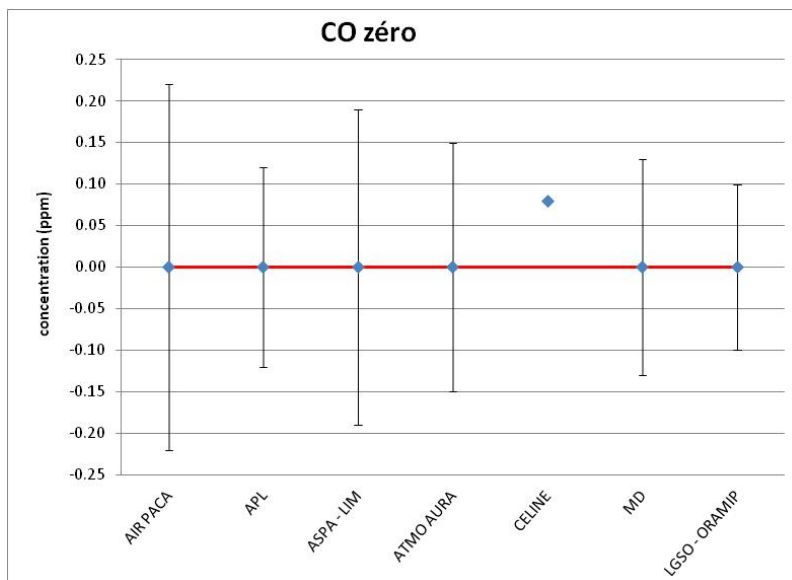
8.6 Mesures de CO

Pour CO, 3 niveaux de concentration ont été testés.

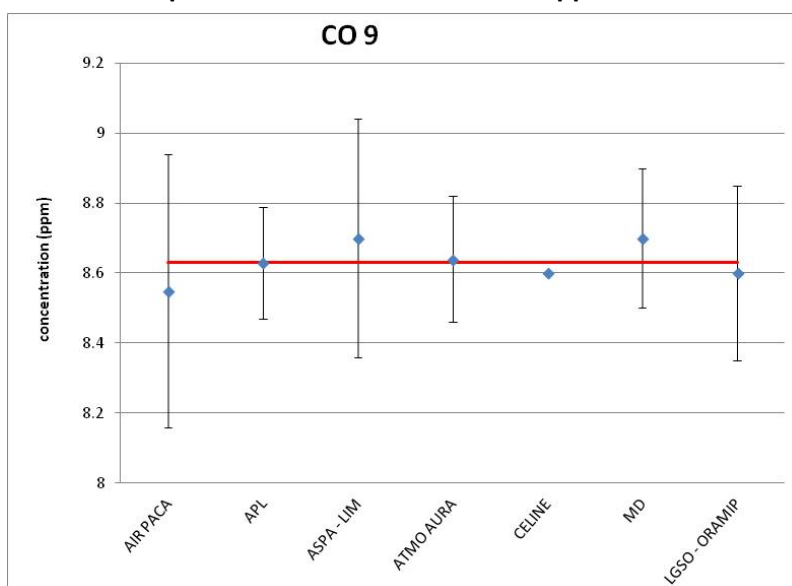
Les graphes n°17, 18 et 19 ci-après montrent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif

Le tableau 1-6 récapitulatif des résultats des participants est en annexe.

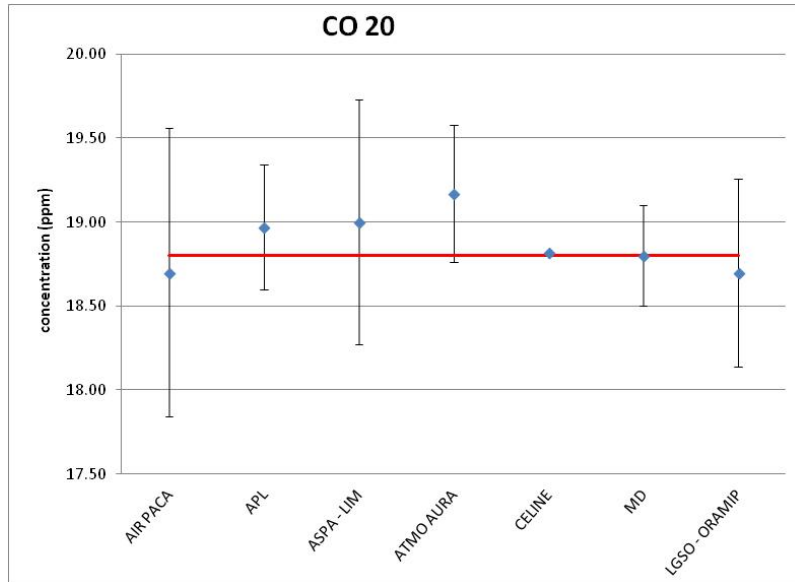
Les calculs statistiques n'ont pas révélés de valeurs aberrantes.



Graph n°17 : Mesures au niveau 0 ppb en CO



Graph n°18 : Mesures au niveau 10 ppm en CO



Graphe n°19 : Mesures au niveau 20 ppm en CO

9. ANNEXE

Référence	titre
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



	participants	C1 zéro				C2 - 200 ppb				C3 - 400				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)	R_NO (ppb)	U_NO (ppb)	R_NOx (ppb)	U_NOx (ppb)
	AIR PACA	0.0	2.2	0.0	2.2	201.0	4.2	202.0	5.1	400.0	8.5	402	11	787	17	791	20	787	17	791	20
	APL	0.0	1.4	0.0	1.4	200.9	4.8	200.9	4.8	397.9	9.9	400.0	9.9	785	21	789	21	785	21	789	21
	ASPA - LIM	0.0	1.9	0.0	1.9	199.0	5.1	199.0	5.3	396.0	10	396.0	10.4	774.0	19.2	774.0	20.1	775.0	19.3	775.0	20.1
	ATMO AURA	0.0	2	0.0	2	198.0	3.9	198.0	3.9	395.0	8.4	395.0	8.4	779.0	16.7	779.0	16.7	779.0	16.7	779.0	16.7
	CELINE	0.0		-0.3		201.0		201.0		397.0		397.0		778.0		778.0		778.0		778.0	
	MD	0.0	1.6	0.0	1.6	201.0	4.0	201.0	4.0	400.0	5.0	400.0	5.0	784	10	786	10	784	10	786	10
	LGSO - ORAMIP	0.0	1.4	0.0	1.4	198.0	4.9	198.0	4.9	392.9	9.7	392.9	9.7	772.7	19.2	772.7	19.2	772.7	19.2	772.7	19.2
	moyenne	0.0		0.0		199.8		200.0		397.0		397.6		780.0		781.4		780.1		781.5	
	ecart type	0.0		0.1		1.5		1.6		2.6		3.2		5.5		7.3		5.4		7.1	
	mediane	0.0		0.0		200.9		200.9		397.0		397.0		779.0		779.0		779.0		779.0	
grubbs test	MAX xi	0.0	0.0	0.0	0.0	201.0		202.0		400.0		402.0		787.0		791.0		787.0		791.0	
	MNI xi	0.0		-0.3		198.0		198.0		392.9		392.9		772.7		772.7		772.7		772.7	
	GP max	na		0.4		0.8		1.2		1.2		1.4		1.3		1.3		1.3		1.3	
	GP min	na		2.3		1.3		1.2		1.6		1.4		1.3		1.2		1.4		1.2	
	valeur critique sup à 5%	2.020		2.020		2.020		2.020		2.020		2.020		2.020		2.020		2.020		2.020	
	test sur GP max	pas ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok	
	test sur GP min	pas ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok		ok	
En	AIR PACA	0.000		0.000		0.020		0.182		0.301		0.392		0.394		0.485		0.398		0.489	
	APL	0.000		0.000		0.000		0.000		0.080		0.254		0.253		0.391		0.254		0.394	
	ASPA - LIM	0.000		0.000		0.324		0.306		0.089		0.082		0.226		0.201		0.181		0.162	
	ATMO ARA	0.000		0.000		0.597		0.572		0.202		0.189		0.000		0.000		0.000		0.000	
	CELINE	-		1.323		0.034		0.031		0.000		0.000		0.090		0.069		0.093		0.070	
	MD	0.000		0.000		0.020		0.019		0.416		0.367		0.335		0.396		0.341		0.402	
LGSO - ORAMIP	0.000		0.000		0.509		0.493		0.372		0.352		0.284		0.261		0.286		0.263		
Z-score	AIR PACA	na	na	0.00	OK	0.07	OK	0.68	OK	1.15	OK	1.55	OK	1.44	OK	1.65	OK	1.49	OK	1.68	OK
	APL	na	na	0.00	OK	0.00	OK	0.00	OK	0.35	OK	0.93	OK	1.08	OK	1.37	OK	1.12	OK	1.40	OK
	ASPA - LIM	na	na	0.00	OK	1.31	OK	1.17	OK	0.38	OK	0.31	OK	0.90	OK	0.69	OK	0.74	OK	0.56	OK
	ATMO ARA	na	na	0.00	OK	2.00	OK	1.79	OK	0.77	OK	0.62	OK	0.00	OK	0.00	OK	0.00	OK	0.00	OK
	CELINE	na	na	2.65	avertis	0.07	OK	0.06	OK	0.00	OK	0.00	OK	0.18	OK	0.14	OK	0.19	OK	0.14	OK
	MD	na	na	0.00	OK	0.07	OK	0.06	OK	1.15	OK	0.93	OK	0.90	OK	0.96	OK	0.93	OK	0.98	OK
LGSO - ORAMIP	na	na	0.00	OK	2.00	OK	1.79	OK	1.58	OK	1.27	OK	1.14	OK	0.86	OK	1.17	OK	0.88	OK	

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

		DILUTION AZOTE			
		C1 - 200			
	participants	R_NO (ppb)	U_NO (ppb)	R_NOx (ppb)	U_NOx (ppb)
	AIR PACA	202.0	4.3	203.0	5.1
	APL	202.6	4.8	201.9	4.8
	ASPA - LIM	200.0	5.2	200.0	5.4
	ATMO AURA	201.0	4	201.0	4
	CELINE	205.0		205.0	
	MD	203.0	4.0	203.0	4.0
	LGSO - ORAMIP	201.0	4.8	201.0	4.8
	moyenne	202.1		202.1	
	ecart type	1.6		1.7	
	mediane	202.0		201.9	
grubbs test	MAX xi	205.0		205.0	
	MNI xi	200.0		200.0	
	GP max	1.8		1.7	
	GP min	1.3		1.3	
	valeur critique sup à 5%	2.020		2.020	
	test sur GP max	ok		ok	
	test sur GP min	ok		ok	
En	AIR PACA	0.000		0.180	
	APL	0.103		0.000	
	ASPA - LIM	0.325		0.299	
	ATMO ARA	0.193		0.172	
	CELINE	0.910		0.924	
	MD	0.193		0.211	
	LGSO - ORAMIP	0.172		0.154	
Z-score	AIR PACA	0.00	OK	0.66	OK
	APL	0.36	OK	0.00	OK
	ASPA - LIM	1.21	OK	1.13	OK
	ATMO ARA	0.61	OK	0.54	OK
	CELINE	1.82	OK	1.85	OK
	MD	0.61	OK	0.66	OK
	LGSO - ORAMIP	0.61	OK	0.54	OK

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

	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)
	AIR PACA	0	2.2	0	2.2	0.0		2		208		206	
	APL					0.0	2.2					208.9	6.3
	ASPA - LIM					0.0	1.80					206	6.6
	ATMO AURA	0	1.5	0	1.5	0.0		1		207		206	
	CELINE	0.1		0		-0.1		1		208		207	
	MD	0		0		0.0	1.60	1		207		206	11
	LGSO - ORAMIP	0		0		0.0	1.40	2		211		209	5.6
	moyenne	0.0		0.0		0.0		1.4		208.2		207.0	
	ecart type	0.0		0.0		0.0		0.5		1.6		1.4	
	mediane					0.0						206.0	
grubbs test	MAX Xi	na		na		0.0		na		na		209.0	
	MNI Xi	na		na		-0.1		na		na		206.0	
	GP max	na		na		0.4		na		na		1.4	
	GP min	na		na		2.3		na		na		0.7	
	valeur critique sup à 5%	na		na		2.020		na		na		2.020	
	test sur GP max	na		na		ok		na		na		ok	
	test sur GP min	na		na		ok		na		na		ok	
En	AIR PACA	na		na		0.000		na		na		0.000	
	APL	na		na		0.000		na		na		0.421	
	ASPA - LIM	na		na		0.000		na		na		0.000	
	ATMO ARA	na		na		0.000		na		na		0.000	
	CELINE	na		na		1.323		na		na		0.359	
	MD	na		na		0.000		na		na		0.000	
	LGSO - ORAMIP	na		na		0.000		na		na		0.480	
Z-score	AIR PACA	na	na	na	na	0.00	OK	na	na	na	na	0.00	OK
	APL	na	na	na	na	0.00	OK	na	na	na	na	2.08	avertis
	ASPA - LIM	na	na	na	na	0.00	OK	na	na	na	na	0.00	OK
	ATMO ARA	na	na	na	na	0.00	OK	na	na	na	na	0.00	OK
	CELINE	na	na	na	na	2.65	avertis	na	na	na	na	0.72	OK
	MD	na	na	na	na	0.00	OK	na	na	na	na	0.00	OK
	LGSO - ORAMIP	na	na	na	na	0.00	OK	na	na	na	na	2.16	avertis

Tableau 1-3 : Résultats en NO₂ sur matrice air

	participants	C1 - zéro		C2 - 100		C3 - 200		C3 - 100 CHANG MANIFOLD	
		R_O3 (ppb)	U_O3 (ppb)	R_O3 (ppb)	U_O3 (ppb)	R_O3 (ppb)	U_O3 (ppb)	R_O3 (ppb)	U_O3 (ppb)
	AIR PACA	0.0	2.2	99.5	3.3	213	7.1	99.0	3.3
	APL	0.0	1.4	97.4	3.3	207.6	7.2	96.7	3.3
	ASPA - LIM	0.0	1.9	94.0	3.4	204	7.3	95.0	3.4
	ATMO AURA	0.0	2	94.0	3.3	204	7.2	94.0	3.3
	CELINE	-1.0		95.2		206		95.6	
	MD	0.0	1.8	95.3	4.0	205.0	7.8	95.9	4.1
	LGSO - ORAMIP	0.0	1.8	98.0	3.3	213	7.3	100.0	3.3
	moyenne	-0.1		96.2		207.5		96.6	
	ecart type	0.4		2.1		3.9		2.2	
	mediane	0.0		95.3		206.0		95.9	
grubbs test	MAX Xi	0.0		99.5		213.0		100.0	
	MNI Xi	-1.0		94.0		204.0		94.0	
	GP max	0.4		1.6		1.4		1.6	
	GP min	-2.3		-1.0		-0.9		-1.2	
	valeur critique sup à 5%	2.020		2.020		2.020		2.020	
	test sur GP max	ok		ok		ok		ok	
test sur GP min	ok		ok		ok		ok		
En	AIR PACA	0.000		0.781		0.659		0.569	
	APL	0.000		0.390		0.150		0.147	
	ASPA - LIM	0.000		0.239		0.186		0.163	
	ATMO ARA	0.000		0.242		0.187		0.349	
	CELINE	1.323		0.024		0.000		0.069	
	MD	0.000		0.000		0.090		0.000	
	LGSO - ORAMIP	0.000		0.502		0.651		0.753	
Z-score	AIR PACA	0.00	OK	1.98	OK	1.77	OK	1.43	OK
	APL	0.00	OK	0.99	OK	0.41	OK	0.37	OK
	ASPA - LIM	0.00	OK	0.61	OK	0.51	OK	0.42	OK
	ATMO ARA	0.00	OK	0.61	OK	0.51	OK	0.88	OK
	CELINE	2.65	avertis	0.05	OK	0.00	OK	0.14	OK
	MD	0.00	OK	0.00	OK	0.25	OK	0.00	OK
	LGSO - ORAMIP	0.00	OK	1.27	OK	1.77	OK	1.89	OK

Tableau 1-4 : Résultats en O₃ sur matrice air

		C1 - zéro		C2 - 100		C3 - 200	
participants		R_SO2 (ppb)	U_SO2 (ppb)	R_SO2 (ppb)	U_SO2 (ppb)	R_SO2 (ppb)	U_SO2 (ppb)
	AIR PACA	0.0	2.2	98.5	4.2	212.0	8.8
	APL	0.0	2.2	98.2	3.2	210.5	6.8
	ASPA - LIM	0.0	1.9	99	3.5	213.0	7.5
	ATMO AURA	0.0	2.0	98	3.7	213.0	7.8
	CELINE	0.0		96.8		209.0	
	MD	0.0	2.0	98.1	3.1	211.0	7.0
	LGSO - ORAMIP	0.0	1.5	101.0	3.4	215.0	7.1
	moyenne	0.0		98.5		211.9	
	ecart type	0.0		1.3		2.0	
	mediane	0.0		98.2		212.0	
grubbs test	MAX Xi	0.0		101.0		215.0	
	MNI Xi	0.0		96.8		209.0	
	GP max	na		1.9		1.6	
	GP min	na		-1.3		-1.5	
	valeur critique sup à 5%	2.020		2.020		2.020	
	test sur GP max	-		ok		ok	
	test sur GP min	-		ok		ok	
En	AIR PACA	0.000		0.061		0.000	
	APL	0.000		0.000		0.191	
	ASPA - LIM	0.000		0.184		0.118	
	ATMO ARA	0.000		0.044		0.114	
	CELINE	#DIV/0!		0.545		0.763	
	MD	0.000		0.025		0.125	
	LGSO - ORAMIP	0.000		0.657		0.370	
Z-score	AIR PACA	na	na	0.23	OK	0.00	OK
	APL	na	na	0.00	OK	0.76	OK
	ASPA - LIM	na	na	0.62	OK	0.51	OK
	ATMO ARA	na	na	0.16	OK	0.51	OK
	CELINE	na	na	1.09	OK	1.53	OK
	MD	na	na	0.08	OK	0.51	OK
	LGSO - ORAMIP	na	na	2.18	avertis	1.53	OK

Tableau 1-5 : Résultats en SO₂ 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)
	AIR PACA	0.00	0.22	8.55	0.39	18.70	0.86
	APL	0.00	0.12	8.63	0.16	18.97	0.37
	ASPA - LIM	0.00	0.19	8.70	0.34	19.0	0.73
	ATMO AURA	0.00	0.15	8.64	0.18	19.17	0.41
	CELINE	0.08		8.6		18.82	
	MD	0.00	0.13	8.7	0.2	18.8	0.3
	LGSO - ORAMIP	0.00	0.1	8.60	0.25	18.70	0.56
	moyenne	0.0		8.6		18.9	
	ecart type	0.0		0.1		0.2	
	mediane	0.0		8.63		18.8	
grubbs test	MAX Xi	0.1		8.7		19.2	
	MNI Xi	0.0		8.6		18.7	
	GP max	2.3		1.2		1.7	
	GP min	-0.4		-1.5		-1.0	
	valeur critique sup à 5%	2.020		2.020		2.020	
	test sur GP max	pas ok		ok		ok	
	test sur GP min	pas ok		ok		ok	
En	AIR PACA	0.000		0.197		0.129	
	APL	0.000		0.000		0.295	
	ASPA - LIM	0.000		0.196		0.223	
	ATMO ARA	0.000		0.047		0.651	
	CELINE	1.323		0.273		0.000	
	MD	0.000		0.307		0.044	
	LGSO - ORAMIP	0.000		0.110		0.182	
Z-score	AIR PACA	0.00	OK	1.46	OK	0.69	OK
	APL	0.00	OK	0.00	OK	0.86	OK
	ASPA - LIM	0.00	OK	1.27	OK	1.04	OK
	ATMO ARA	0.00	OK	0.18	OK	2.01	avertis
	CELINE	2.65	avertis	0.55	OK	0.00	OK
	MD	0.00	OK	1.27	OK	0.12	OK
	LGSO - ORAMIP	0.00	OK	0.55	OK	0.69	OK

Tableau 1-6 : Résultats en CO sur matrice air



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte

tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org