



**HAL**  
open science

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

Emmanuel Tison, François Mathe

► **To cite this version:**

Emmanuel Tison, François Mathe. COMPARAISON INTER LABORATOIRES 2018 - NIVEAUX 2 DE LA CHAINE NATIONALE D'ETALONNAGE DES ANALYSEURS DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES GAZEUX INORGANIQUES. LCSQA. 2018. hal-04250993

**HAL Id: hal-04250993**

**<https://imt-nord-europe.hal.science/hal-04250993>**

Submitted on 20 Oct 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



## Comparaison Inter Laboratoires 2018

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



"L'expertise au service de la qualité de l'air"

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

---

**Emmanuel TISON, François MATHE (IMT Lille Douai)**

**Novembre 2018**



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

---

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat et la Direction Générale de la Prévision des Risques du Ministère de la Transition écologique et solidaire (MTES). Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MTES et aux AASQA.

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



# TABLE DES MATIERES

---

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

## RESUME

---

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

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

Les résultats ont été anonymisés.

L'objectif pour les participants est de mesurer avec ses propres moyens analytiques différentes concentrations de gaz (air de zéro, NO/NO<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).

Pour chaque gaz, le point zéro a consisté en une mesure sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type N57 (air de zéro de référence choisi comme référence conformément au consensus national fait dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage). Hormis pour les oxydes d'azote, chaque gaz a fait l'objet d'une génération individuelle. Pour les oxydes d'azote, l'effet « matrice » (air ou diazote) a été étudié à un niveau de concentration de l'ordre de 200 et 800 ppb en NO<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 :**

- **du participant D** qui s'est retrouvé **en dehors des tolérances acceptés pour l'écart normalisé sur le niveau « zéro en NO<sub>2</sub> »** ;
- **du participant G** qui s'est retrouvé **en dehors des tolérances acceptés pour les écarts normalisés sur les niveaux « zéro en NO », « 800 ppb en NO<sub>x</sub> », « 260 ppb en NO<sub>2</sub> », « zéro en O<sub>3</sub> » et « 200 ppb en O<sub>3</sub> », ces écarts normalisés ayant été calculés avec une incertitude de mesure du laboratoire nulle car non fournie.**

## 1. INTRODUCTION

La chaîne d'étalonnage nationale concernant les analyseurs des polluants atmosphériques gazeux réglementés SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>, NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub> et CO):

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

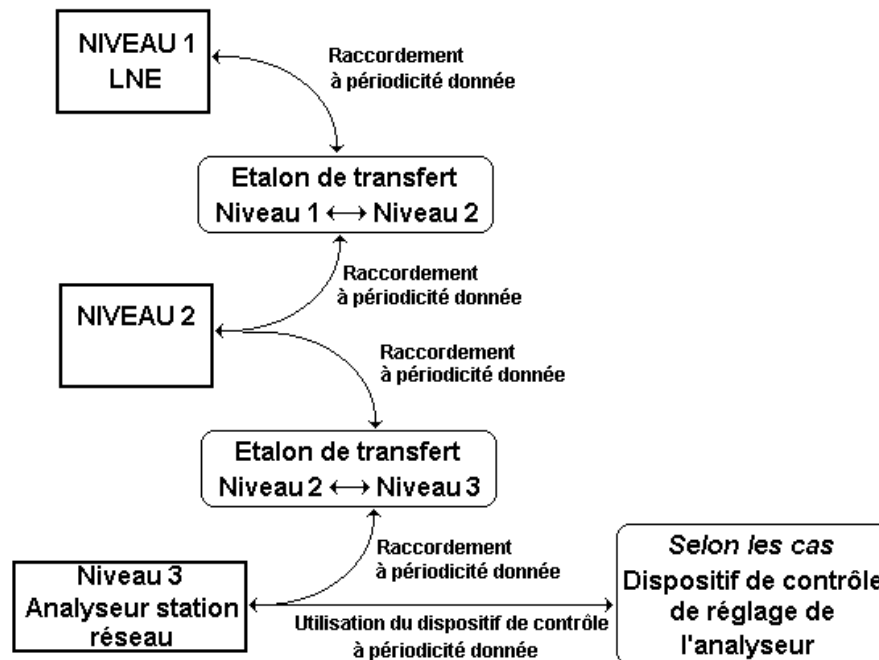


Figure 1: Principe de la chaîne d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux

Pour O<sub>3</sub>, 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<sup>1</sup> 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.

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



## 2. LES COMPARAISONS INTER LABORATOIRES (CIL)

---

### 2.1 Contexte général

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

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

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

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

### 2.2 La CIL de Douai

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

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

Le but pour le participant a consisté à mesurer avec ses propres moyens analytiques différentes concentrations de gaz (air de zéro, NO/NO<sub>x</sub>/NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> et CO) générées par le LMPA à l'aide d'une source spécifique (dispositif de dilution sur gaz sec).

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

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

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

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

Pour les oxydes d'azote, l'effet « *matrice* » (air ou diazote) a été étudié à un niveau de concentration de l'ordre de 200 et 800 ppb en NO<sub>x</sub>.

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

Tableau 1 : Gammes de concentrations gaz et conditions de génération

| Gaz                                 | Gaz de dilution | Gamme couverte (ppb)<br>(ppm pour CO) |
|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|
| NO - NO <sub>x</sub> *              | Air             | 0 - 800                               |
|                                     | N <sub>2</sub>  | 0 - 800                               |
| NO <sub>2</sub> - NO <sub>x</sub> * | Air             | 0 - 260                               |
| O <sub>3</sub>                      | Air             | 0 - 300                               |
| SO <sub>2</sub>                     | Air             | 0 - 350                               |
| CO                                  | Air             | 0 - 20                                |

\* : 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>

### 3. LES PARTICIPANTS

---

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

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

### 4. CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE

---

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

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

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Le 9 octobre 2018 8h00 à 17h00 :  | Etalonnage des analyseurs de NO/NO <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 10 octobre 2016 9h00 à 13h00 : | 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 par laboratoire.

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

## 6. MATERIELS MIS EN ŒUVRE

---

### 6.1 Matériels des participants

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

Tableau 2 : Liste de l'appareillage des différents participants

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

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

| participants | Polluants | GAZ ZERO    |            |            |                               |                        |                | GAZ ETALON   |         |                 |                            |                           |                |
|--------------|-----------|-------------|------------|------------|-------------------------------|------------------------|----------------|--------------|---------|-----------------|----------------------------|---------------------------|----------------|
|              |           | fabricant   | type       | n° série   | niveau de concentration (ppb) | certitude élargie (pp) | pression (bar) | fabricant    | type    | n° série        | concentration (ppb) CO ppm | incertitude élargie (ppb) | pression (bar) |
| A            | NO_NOx    | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H29CMRM    | 0                             | 1                      | 200            | Air Liquide  | B11     | H3UYM2A         | 175 / 175,1                | 2,8 / 3,1                 | 50             |
|              | O3        | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H29CMRM    | 0                             | 1                      | 200            | API TELEDYNE | T703    | 336             |                            |                           |                |
|              | SO2       | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H29CMRM    | 0                             | 1                      | 200            | Air Liquide  | B11     | H3UYM2A         | 105,4                      | 2,7                       | 60             |
|              | CO        | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H29CMRM    | 0                             | 0,1                    | 200            | Air Liquide  | B11     | H33MYL5         | 9,4                        | 0,18                      | 140            |
|              | NO2       | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H29CMRM    | 0                             | 1,00                   | 200            |              |         |                 |                            |                           |                |
| B            | NO_NOx    | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H3U3R4A    | 0                             | 1                      | 180            | Air Liquide  | B11     | H320K55         | 818/821                    | 21/21                     | 150            |
|              | O3        | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H3U3R4A    | 0                             | 1                      | 175            | TEI          | 49IPS   | 1163020020      | 99,4                       | 2,2                       | sans objet     |
|              | SO2       | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H3U3R4A    | 0                             | 1                      | 175            | Air Liquide  | B11     | H33K4RP         | 347                        | 11                        | 40             |
|              | CO        | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H3U3R4A    | 0                             | 0,1                    | 175            | Air Liquide  | B11     | H4TUCNN         | 9,12                       | 0,15                      | 135            |
|              | NO2       | AirLiquide  | Alphagaz 2 | H3U3R4A    | 0                             | 1                      | 177            | Air Liquide  | B11     | H33M3EH         | 204,2                      | 6,50                      | 50             |
| C            | NO_NOx    | AirLiquide  | M20/Air    | H48RY4M    | 0                             | 1,2 / 1,2              | 176            | AirLiquide   | S11     | 480             | 196,5 / 198,5              | 4,9 / 5,0                 | 114            |
|              | O3        | AirLiquide  | M20/Air    | H48RY4M    | 0                             | 1,2                    | 176            | Ansyco       | KTGP    | 10380306        | 97                         | 2,9                       | ND             |
|              | SO2       | AirLiquide  | M20/Air    | H48RY4M    | 0                             | 1,2                    | 176            | AirLiquide   | S11     | H44F7R6         | 106                        | 3,9                       | 40             |
|              | CO        | AirLiquide  | M20/Air    | H48RY4M    | 0                             | 0,12                   | 176            | AirLiquide   | S11     | H15ML90         | 9,00                       | 0,26                      | 125            |
|              | NO2       | AirLiquide  | M20/Air    | H48RY4M    | 0                             | 1,2                    | 176            | AirLiquide   | S11     | H3W0160         | 199,5                      | 7,4                       | 80             |
| D            | NO_NOx    | Air Liquide | S11 / Air  | H2MWF10    | 0                             | 1,5 / 1,5              | 145            | Air Liquide  | S11     | H151GU3         | 202,7 / 202,7              | 3,5 / 3,5                 | 145            |
|              | O3        | Air Liquide | S11 / Air  | H2MWF10    | 0                             | 1,5                    | 145            | Teledyne     | T700    | 369             | 96,0                       | 2,9                       |                |
|              | SO2       | Air Liquide | S11 / Air  | H2MWF10    | 0                             | 1,5                    | 145            | AirLiquide   | S11     | H3UYGLF         | 186,0                      | 4,8                       | 120            |
|              | CO        | Air Liquide | S11 / Air  | H2MWF10    | 0                             | 0,15                   | 145            | AirLiquide   | S11     | H11HKYA         | 9,25                       | 0,17                      | 105            |
|              | NO2       | Air Liquide | S11 / Air  | H2MWF10    | 0                             | 1,5                    | 145            | AirLiquide   | S11     | H151GU3         | 202,7 / 202,7              | 3,5 / 3,5                 | 145            |
| E            | NO_NOx    | NPL         | Btite B20  | 2018       | <1 ppn                        | 1                      | 70             | Praxair      | B10     | B121659F        | 400                        | 12                        | 60             |
|              | O3        | Thermo      | 49IPS      | 1024754106 | 0,08                          | 0,68                   |                | Thermo       | 49IPS   | 1024754106      | 192,2                      | 4,3                       |                |
|              | CO        | NPL         | Btite B20  | 2018       | <20 ppb                       | 0,02                   | 70             | Praxair      | B10     | B124267F        | 10                         | 0,3                       | 50             |
|              | NO2       | NPL         | Btite B20  | 2018       | <1 ppb                        | 1,00                   | 70             |              |         |                 |                            |                           |                |
| H            | NO_NOx    | MESSER      | B20        | 52772666   | 0                             | 1,6                    | 100            | AirLiquide   | B11     | H325ECL         | 815/815                    | 6/6                       | 70             |
|              | O3        | MESSER      | B20        | 52772666   | 0                             | 1,6                    | 100            | Thermo       | 49CPS   | 49CPS-68922-361 | 101,8                      | 2,4                       | 80             |
|              | SO2       | MESSER      | B20        | 52772666   | 0                             | 1,6                    | 100            | AirLiquide   | B11     | H3W18WG         | 184,8                      | 2,7                       | 60             |
|              | CO        | MESSER      | B20        | 52772666   | 0                             | 0,16                   | 100            | AirLiquide   | B11     | 71895           | 8,353                      | 0,063                     | 100            |
|              | NO2       | MESSER      | B20        | 52772666   | 0                             | 1,60                   | 100            |              |         |                 |                            |                           |                |
| I            | NO_NOx    | AirLiquide  | S11        | H43PEH2    | 0                             | 2                      | 200            | AirLiquide   | S11     | H31YUGP         | 202                        | 4,1                       | 115            |
|              | NO2       | AirLiquide  | S11        | H43PEH2    | 0                             | 2                      | 200            | AirLiquide   | S11     | H3283EG         | 170,0                      | 3,8                       | 140            |
|              | O3        | AirLiquide  | S11        | H43PEH2    | 0                             | 2                      | 200            | Ansyco       | KTO3M   | 1291            | 91,0                       | 2,5                       |                |
|              | SO2       | AirLiquide  | S11        | H43PEH2    | 0                             | 2                      | 200            | AirLiquide   | S11     | H32867K         | 107,5                      | 2,4                       | 75             |
|              | CO        | AirLiquide  | S11        | H43PEH2    | 0                             | 2                      | 200            | AirLiquide   | S11     | H438LP5         | 9,10                       | 0,18                      | 95             |
| F            | NO_NOx    | AirLiquide  | B20/Air    | H29CN2M    | 0                             | 2                      | 40             | AirLiquide   | B20     | 6968/           | 168                        | 2,2                       | 40             |
|              | NO2       | AirLiquide  | B20/Air    | H29CN2M    | 0                             | 2                      | 40             | AirLiquide   | B20     | 4469            | 175,6                      | 1,9                       | 50             |
|              | O3        | AirLiquide  | B20/Air    | H29CN2M    | 0                             | 2                      | 40             | Thermo       | 49i-CPS | 7366226695      | 196,4                      | 4,4                       | ND             |
|              | SO2       | AirLiquide  | B20/Air    | H29CN2M    | 0                             | 2                      | 40             | AirLiquide   | B20     | H33HRCL         | 94,3                       | 1,6                       | 25             |
|              | CO        | AirLiquide  | B20/Air    | H29CN2M    | 0                             | 0,2                    | 40             | AirLiquide   | B20     | H3XYKW6         | 9,03                       | 0,068                     | 12 15          |
| G            | NO_NOx    | AirLiquide  | B11/air    | H11GK5D    | 0                             | 2                      | 150            | AirLiquide   | B11     | H324N31         | 639,4/640,2                | 4,8/4,8                   | 130            |
|              | O3        | AirLiquide  | B11/air    | H11GK5D    | 0                             | 2                      | 100            |              |         |                 |                            |                           |                |

## 6.2 Matériels mis en œuvre pour la CIL

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

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

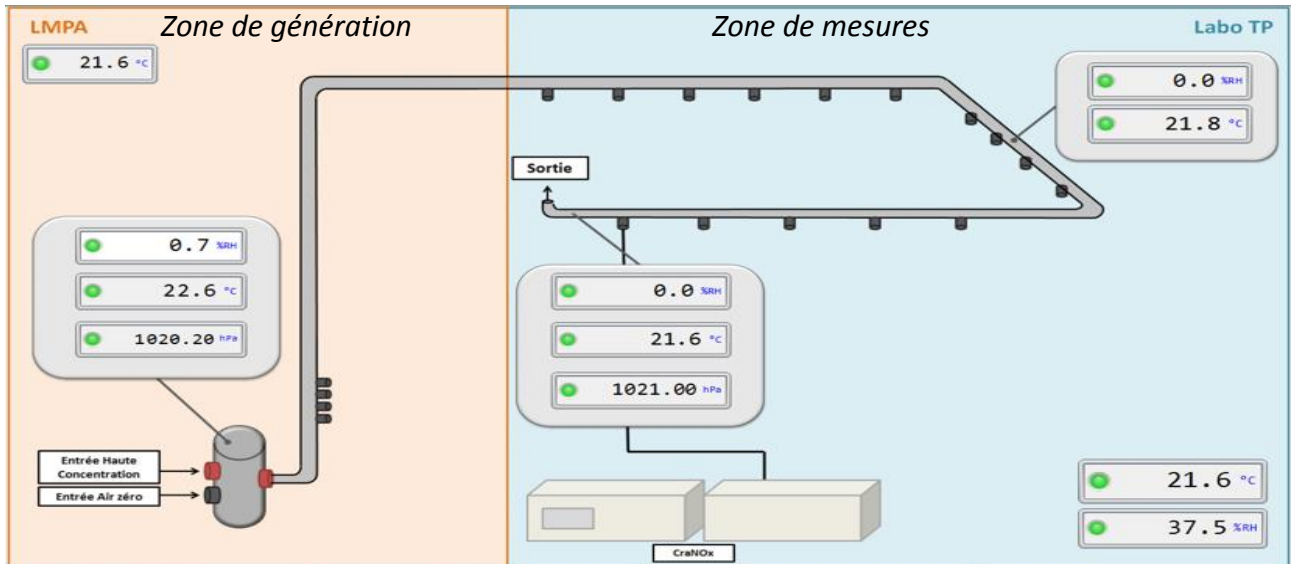


Figure 2 : Zones de génération et de mesures du LMPA

Dans cet exercice les gaz à haute concentration soumis à dilution sont NO/NO<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 photolytique d'ozone.

Le gaz de dilution est un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055<sup>2</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 servira également de gaz de dilution en vue de l'étude de l'effet « matrice ».

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

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

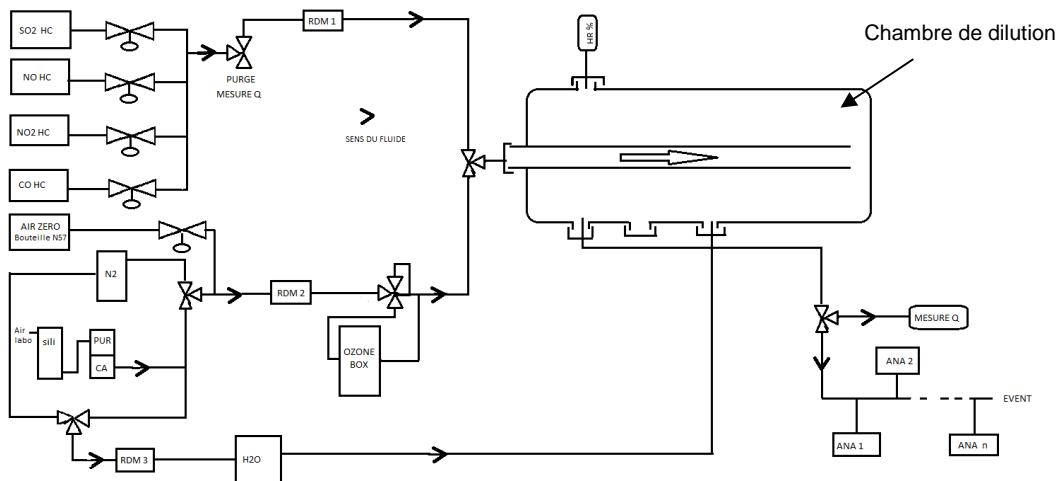


Figure 3 : Principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz d'essais au LMPA

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

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



Figure 4 : Ligne de prélèvement

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

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

### 6.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement

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

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

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

*Tableau 4 : emplacement des participants sur la ligne de prélèvement*

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

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

L'incertitude affichée est celle calculée avant changement.

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



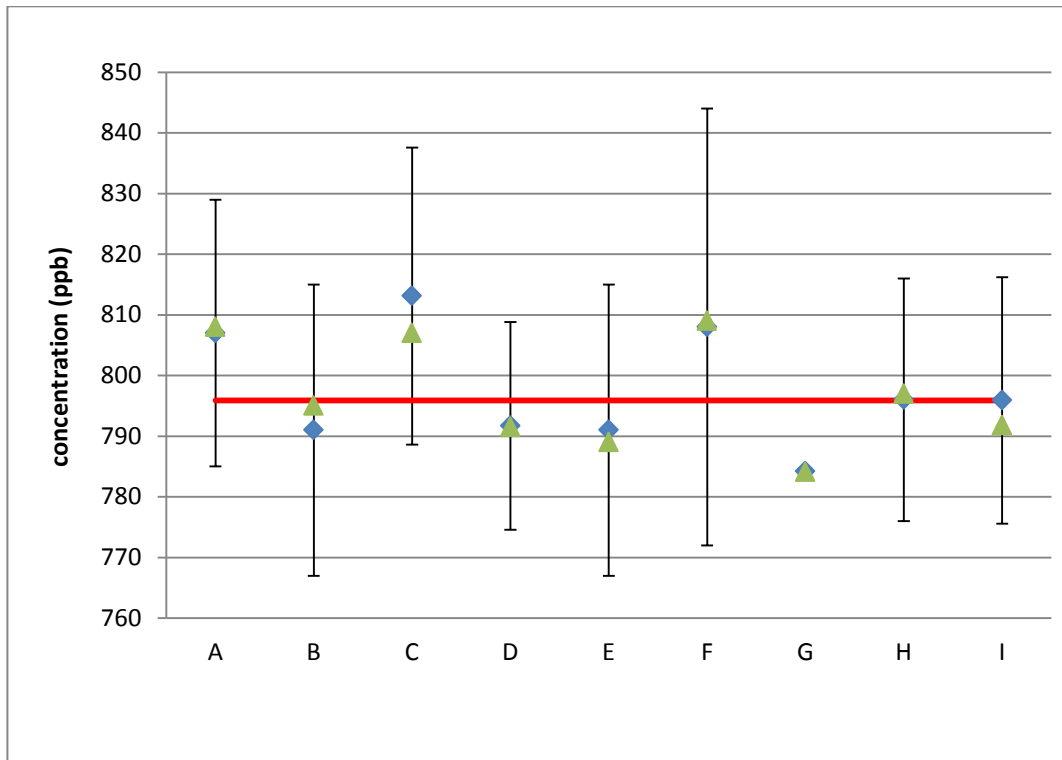


Figure 5 : Vérification de l'homogénéité de la ligne de prélèvement (NO à 800 ppb)

## 7. CONDITIONS AMBIANTES

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

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

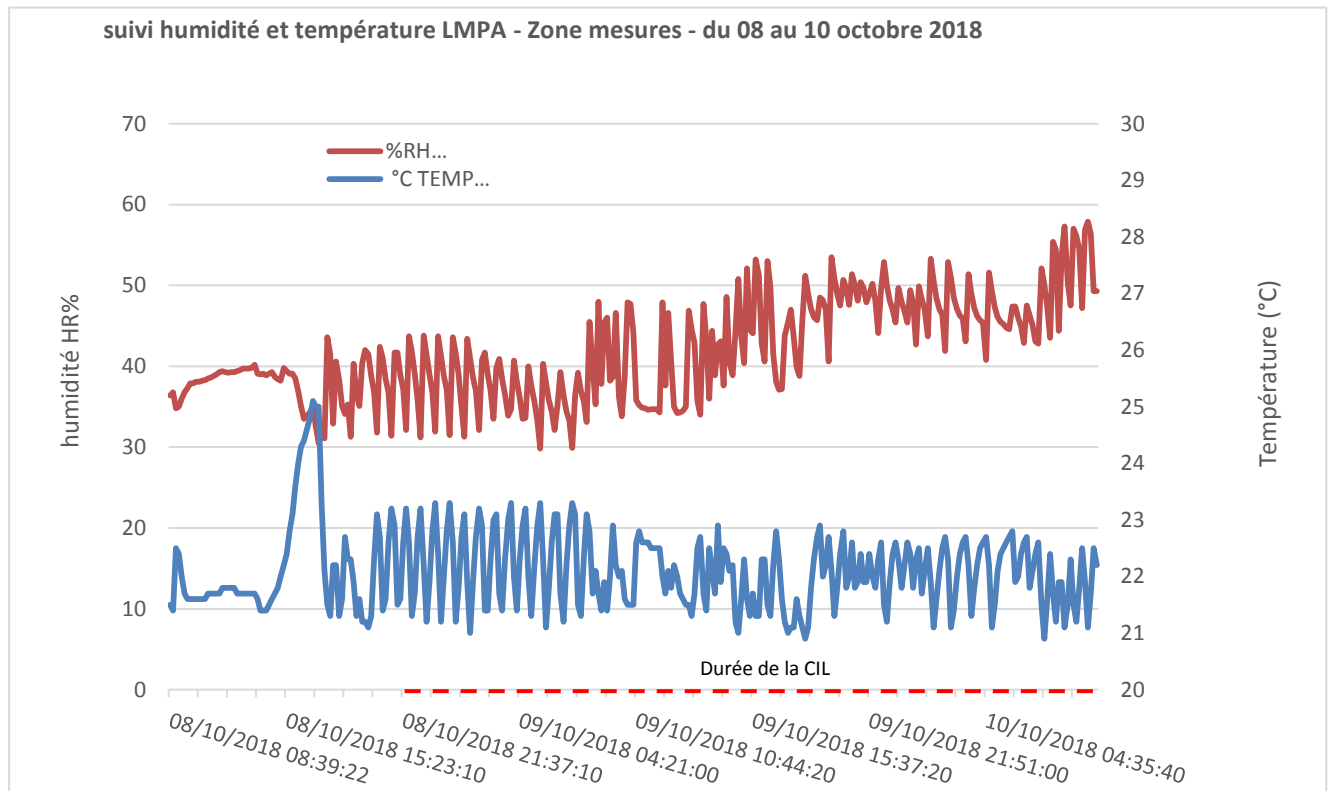


Figure 6 : Suivi des conditions ambiantes du LMPA du 08 au 10 octobre

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

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

## 8. ANALYSE DES DONNEES ET EVALUATION DES RESULTATS

### 8.1 Tests statistiques

Pour chaque concentration et pour chaque polluant, le laboratoire donne la valeur lue sur son analyseur, complétée par l'incertitude élargie associée à ce résultat. La lecture est effectuée après un temps d'injection donné et l'obtention d'un pallier de stabilité ( $\pm 1$  ppb pour SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et  $\pm 0,1$  ppm pour CO, sur a minima 10 minutes)

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

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

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

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

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

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

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

Où :

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

Et

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

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

### 8.2 Test de performance

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

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

Où :

$x$  représente le résultat du participant

$X$  est la valeur de la médiane prise pour référence

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

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

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

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

## 9. RESULTATS

---

### 9.1 Mesures de NO sur matrice air

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

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

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

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

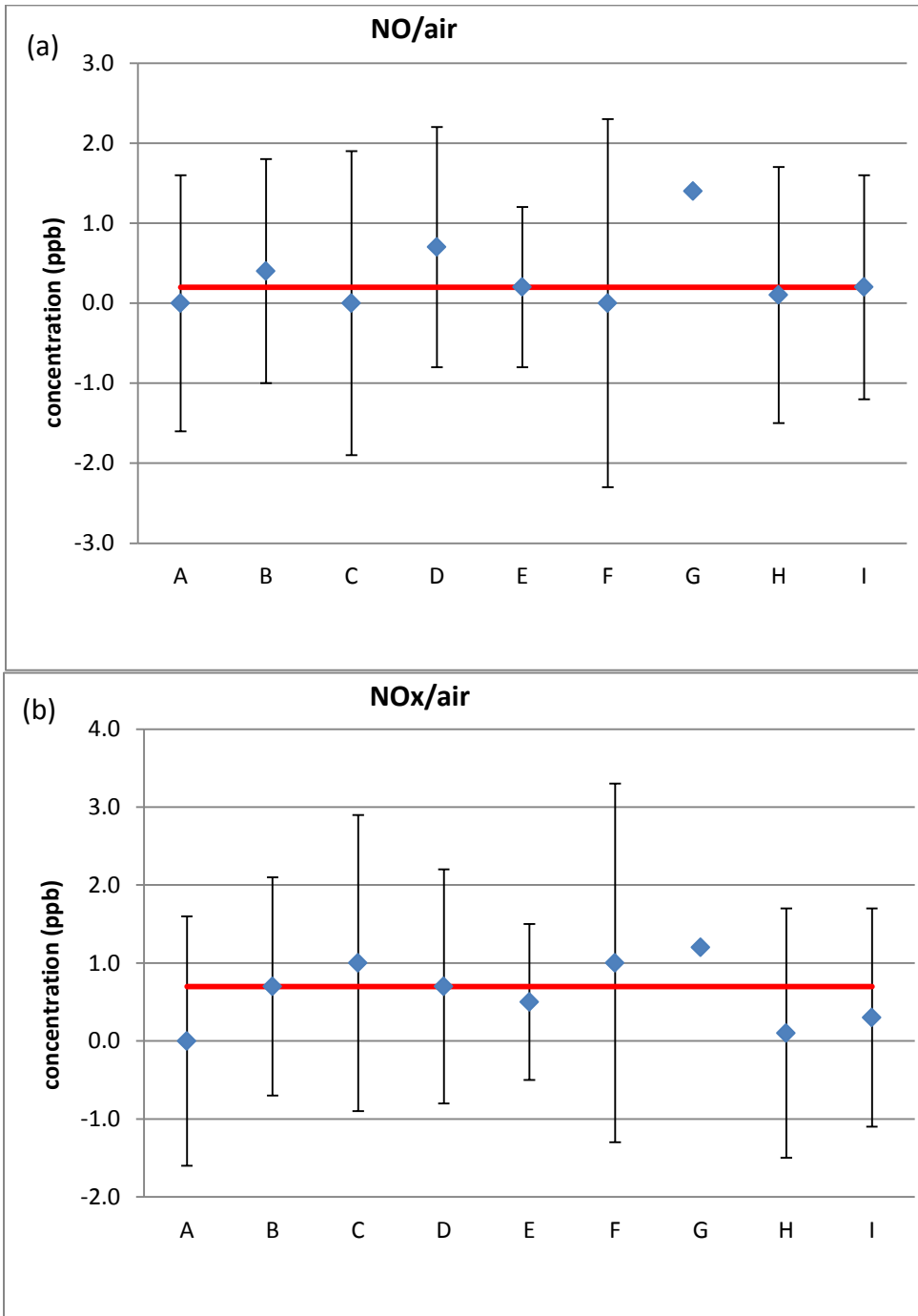


Figure 7 : Mesures au niveau « zéro en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) »

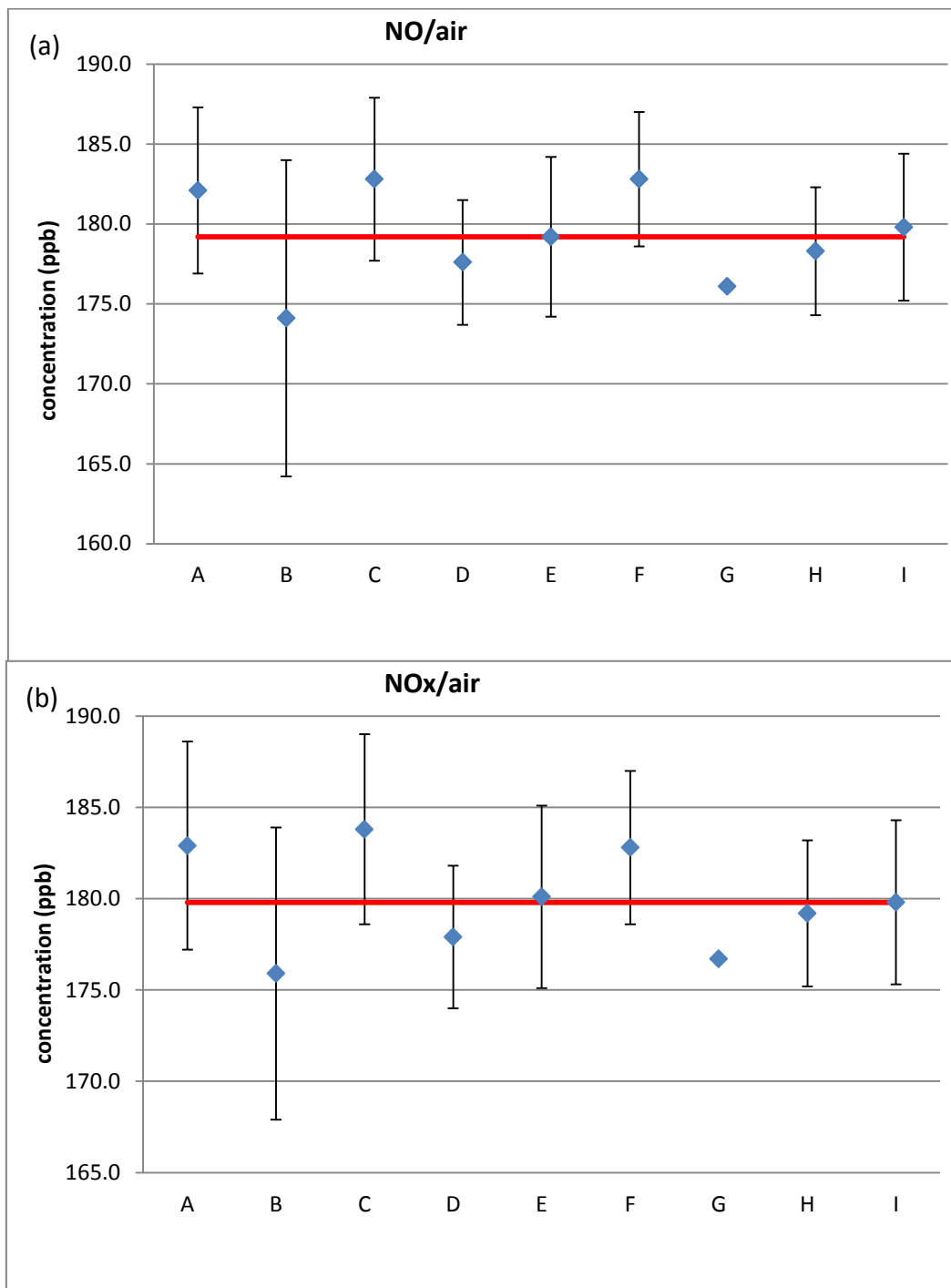


Figure 8 : Mesures au niveau « 200 ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b)»

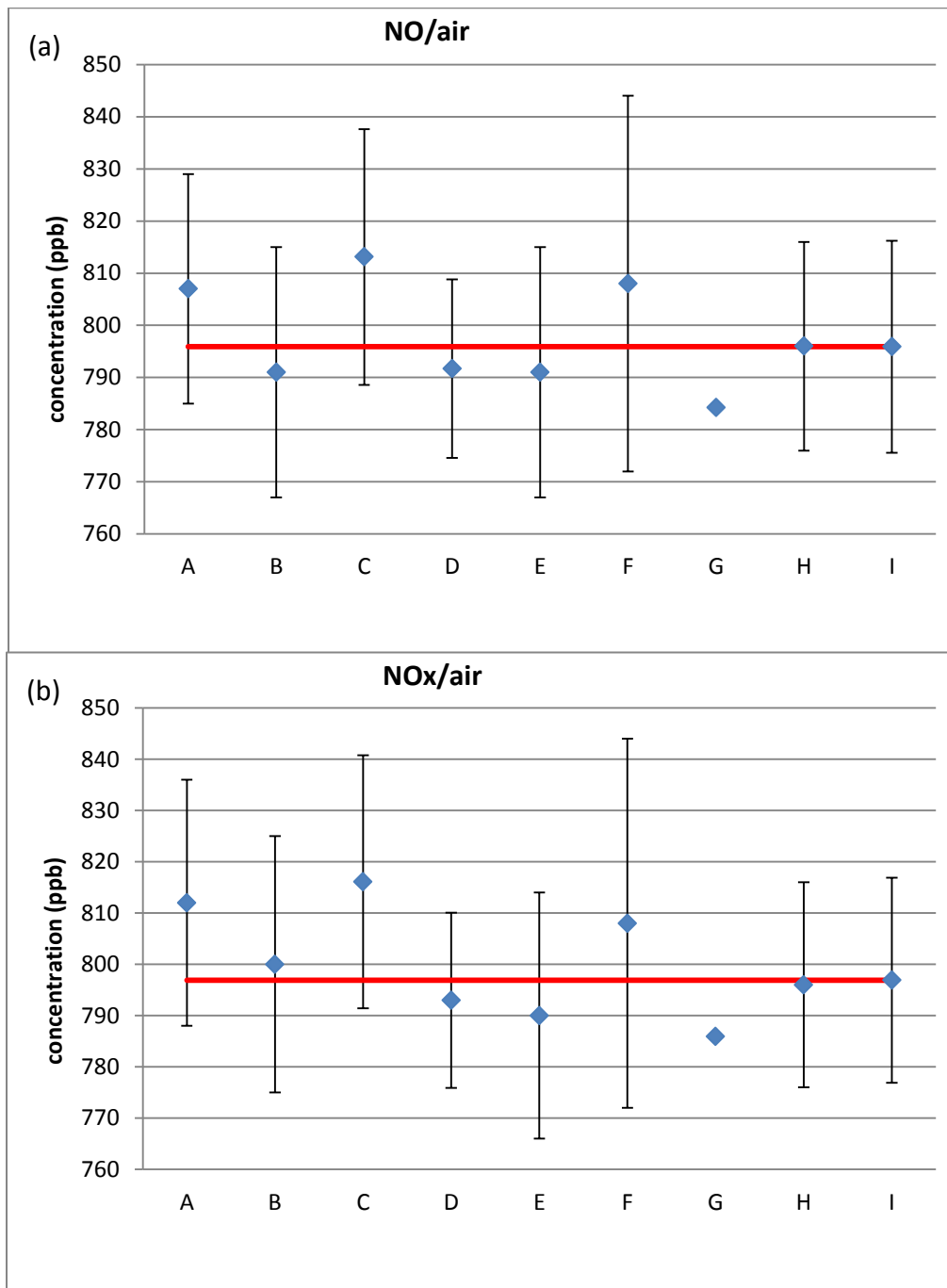


Figure 9 : Mesures au niveau « 800 ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) »

## 9.2 Mesures de NO sur matrice diazote

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

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

**Les calculs statistiques n'ont pas révélé de valeurs aberrantes, hormis pour l'écart normalisé sur le niveau « 800 ppb en NO<sub>x</sub> » du participant G, cet écart ayant été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie.**

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

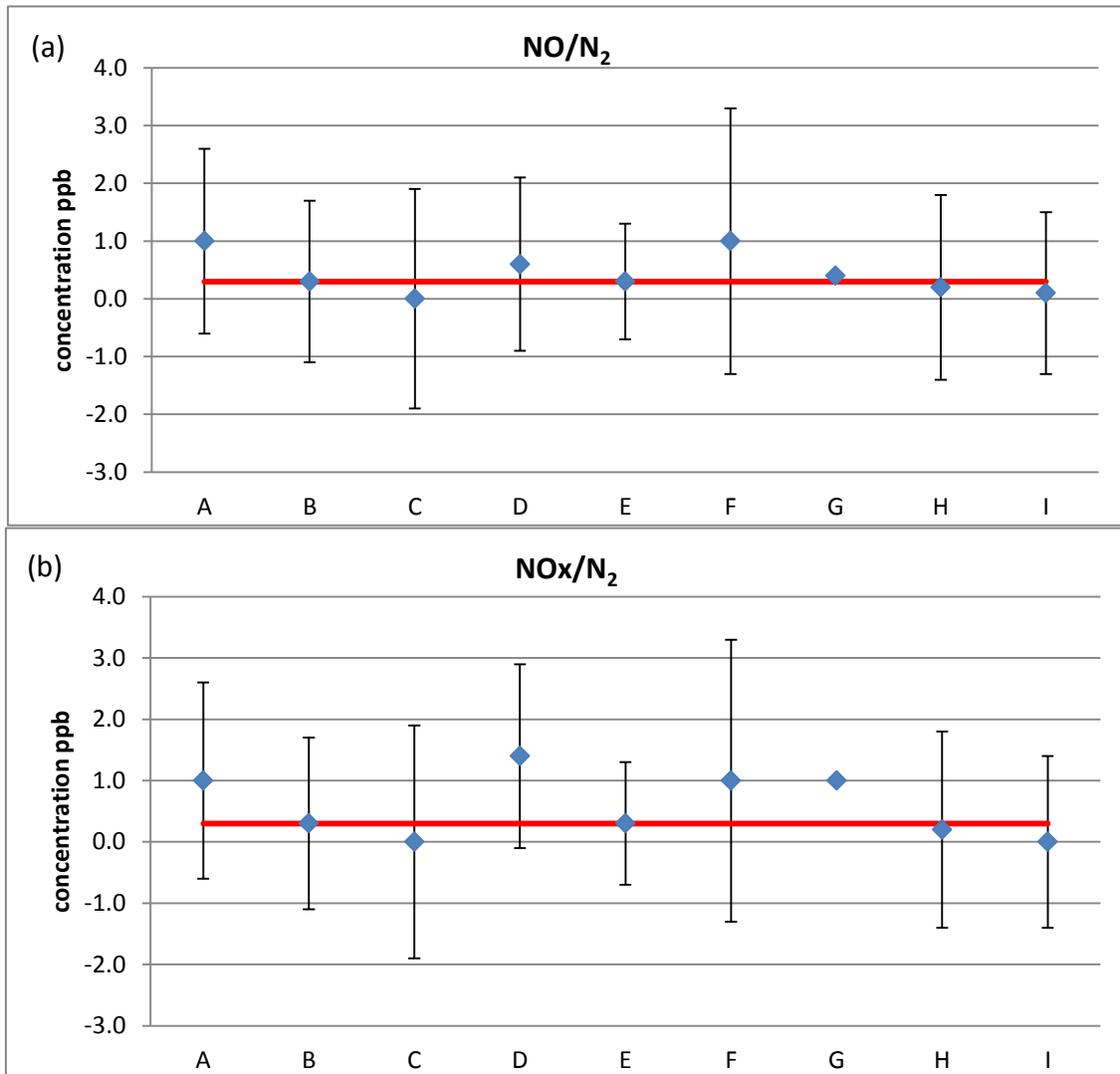


Figure 10 : Mesures au niveau « zéro ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) dans le N<sub>2</sub> »



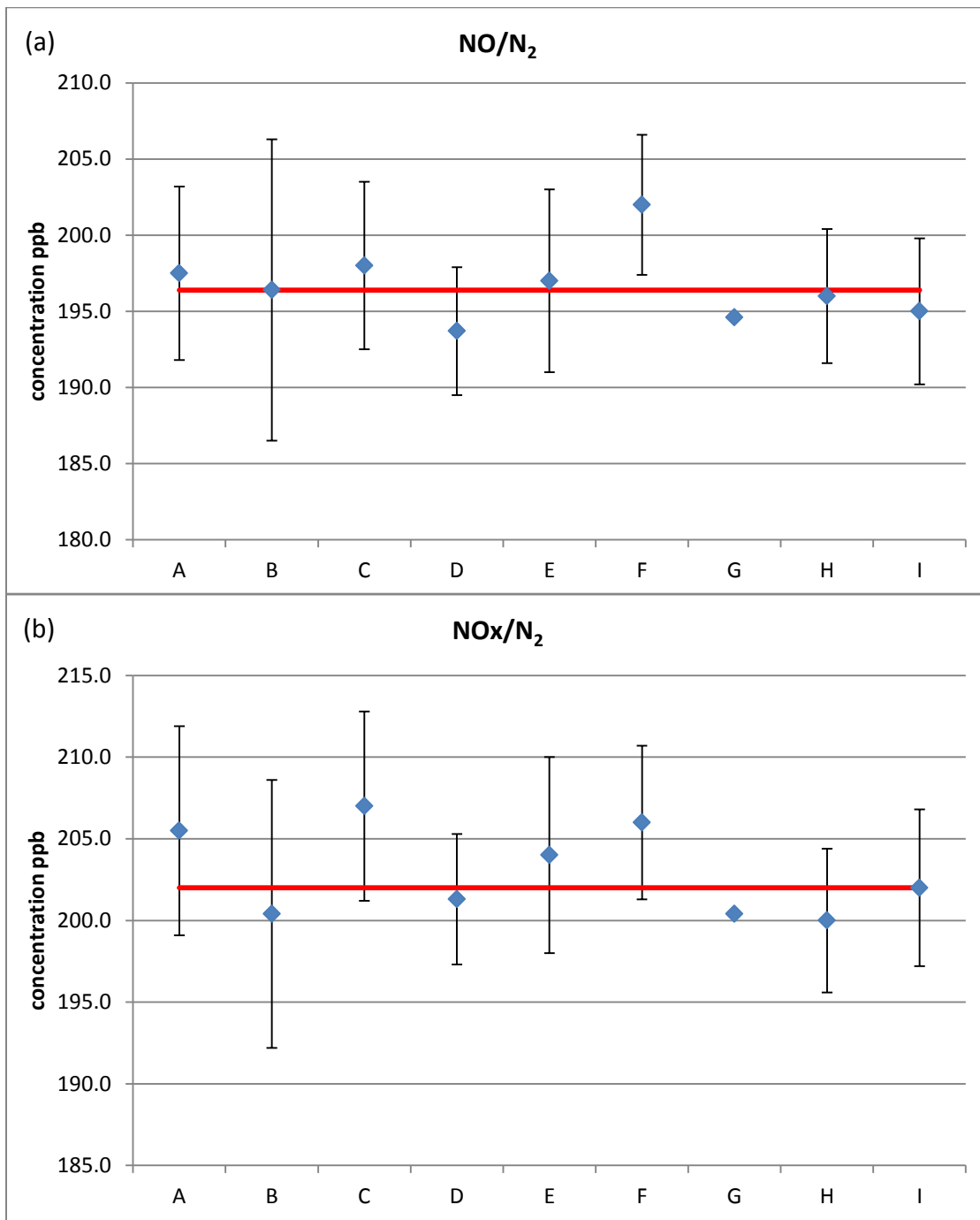


Figure 11 : Mesures au niveau 200 ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) dans N<sub>2</sub>

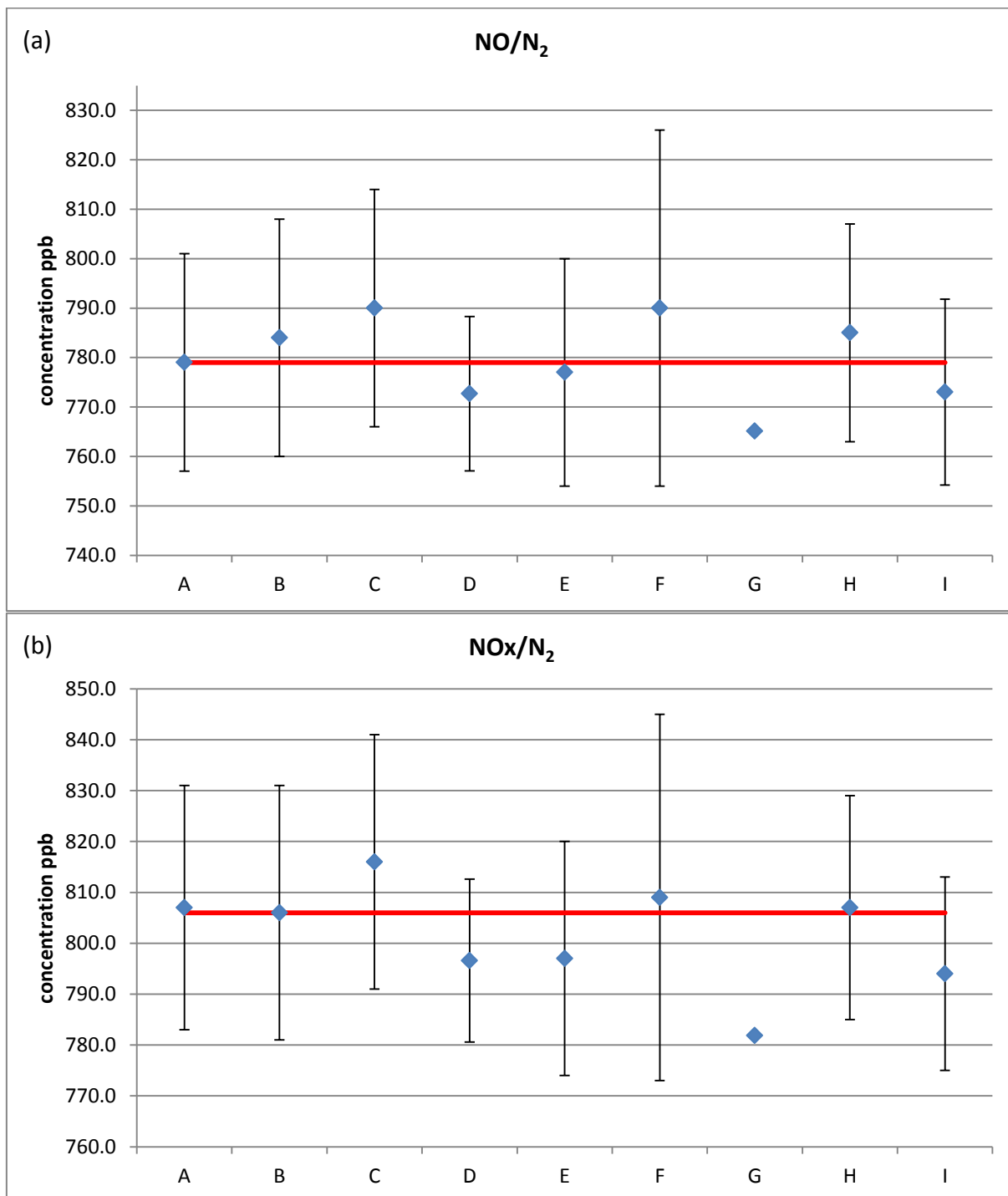


Figure 12 : Mesures au niveau 800 ppb en NO (a) et en NO<sub>x</sub> (b) dans N<sub>2</sub>

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

Pour le NO<sub>2</sub>, trois niveaux de concentrations ont été mesurés (0, 200 et 260 ppb).

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

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

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

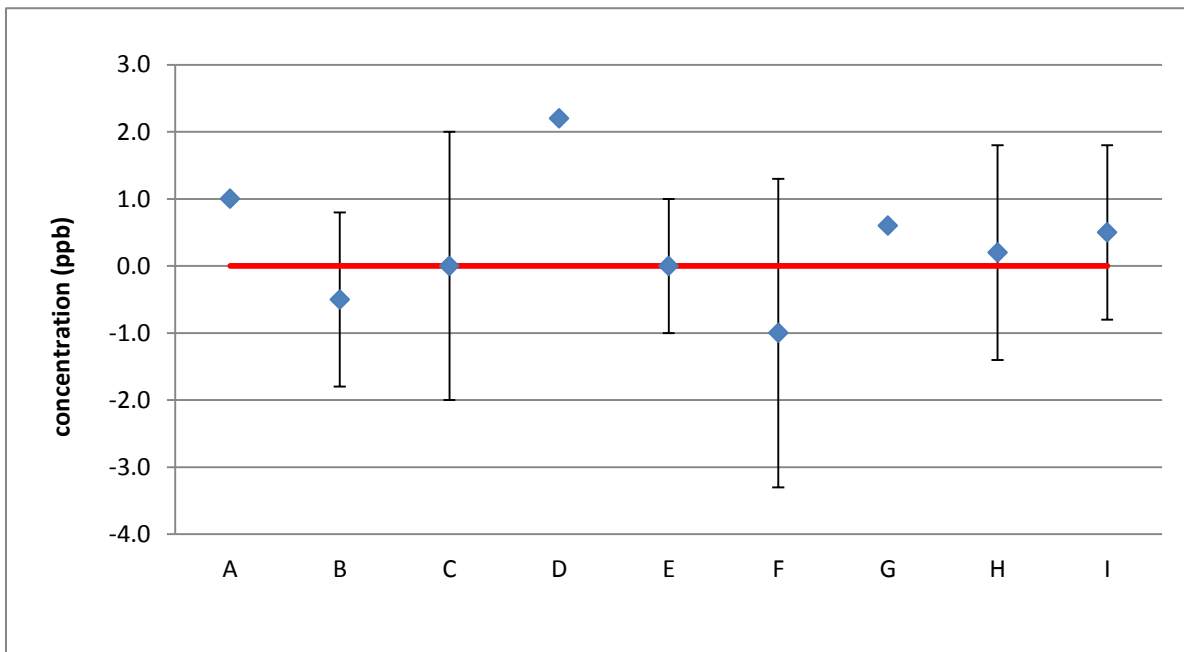


Figure 13 : Mesures au niveau « 0 ppb en NO<sub>2</sub> »

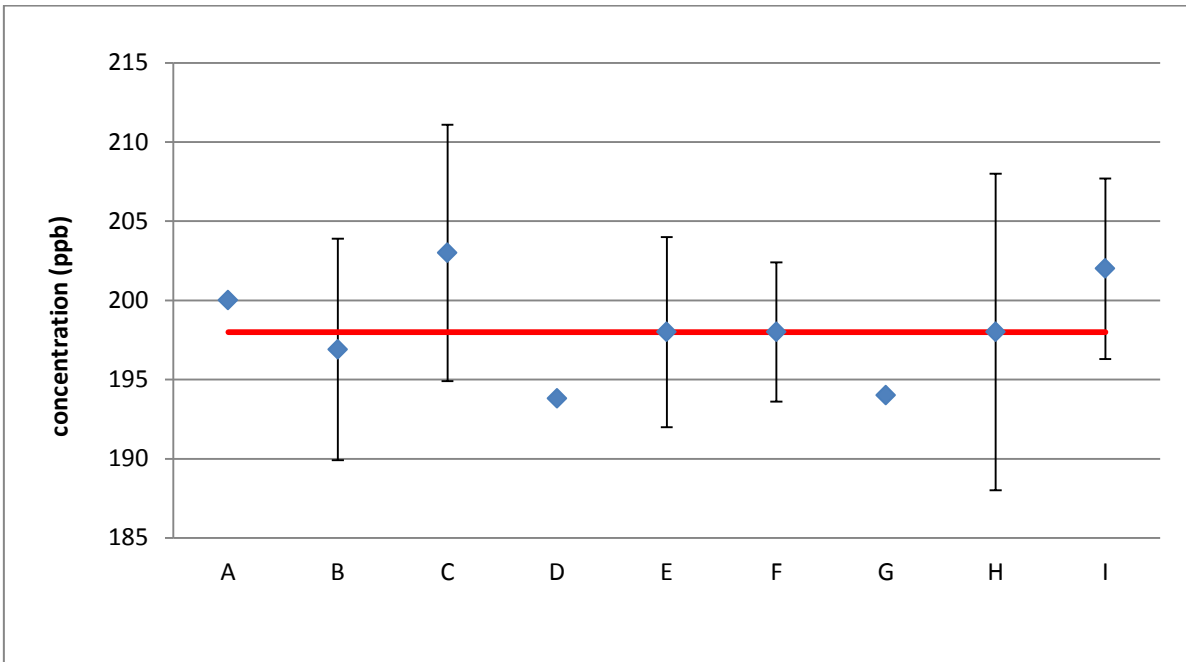


Figure 14: Mesures au niveau « 200 ppb en NO<sub>2</sub> »

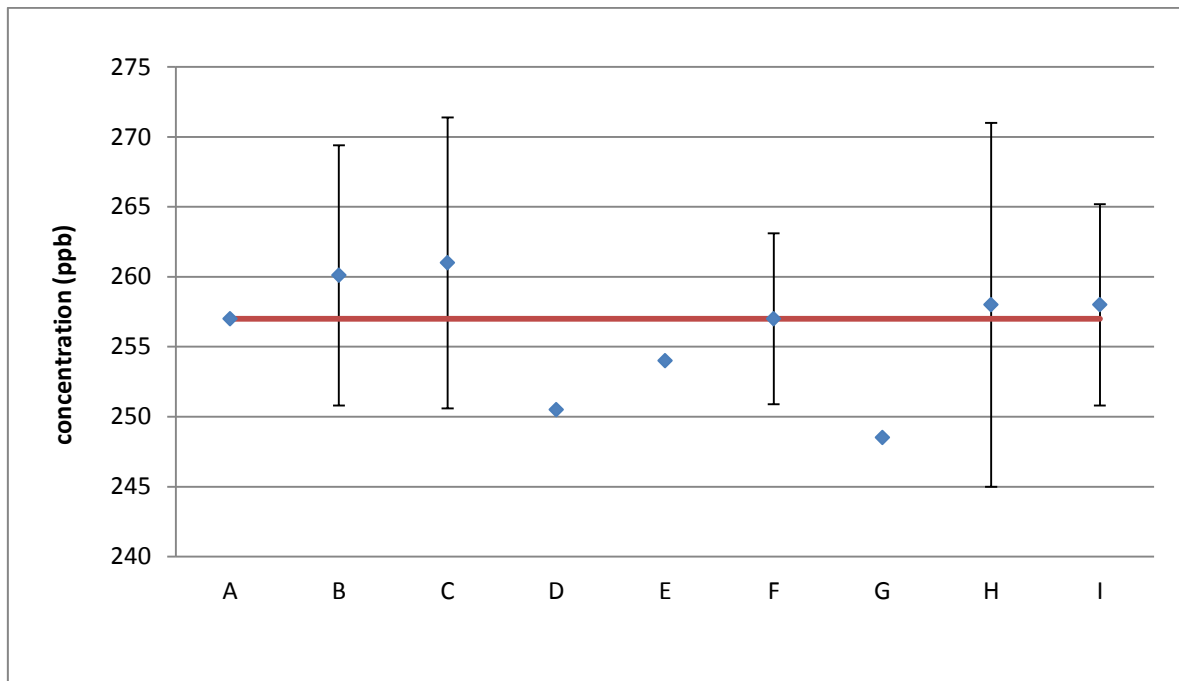


Figure 15 : Mesures au niveau « 260 ppb en NO<sub>2</sub> »

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

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

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

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

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

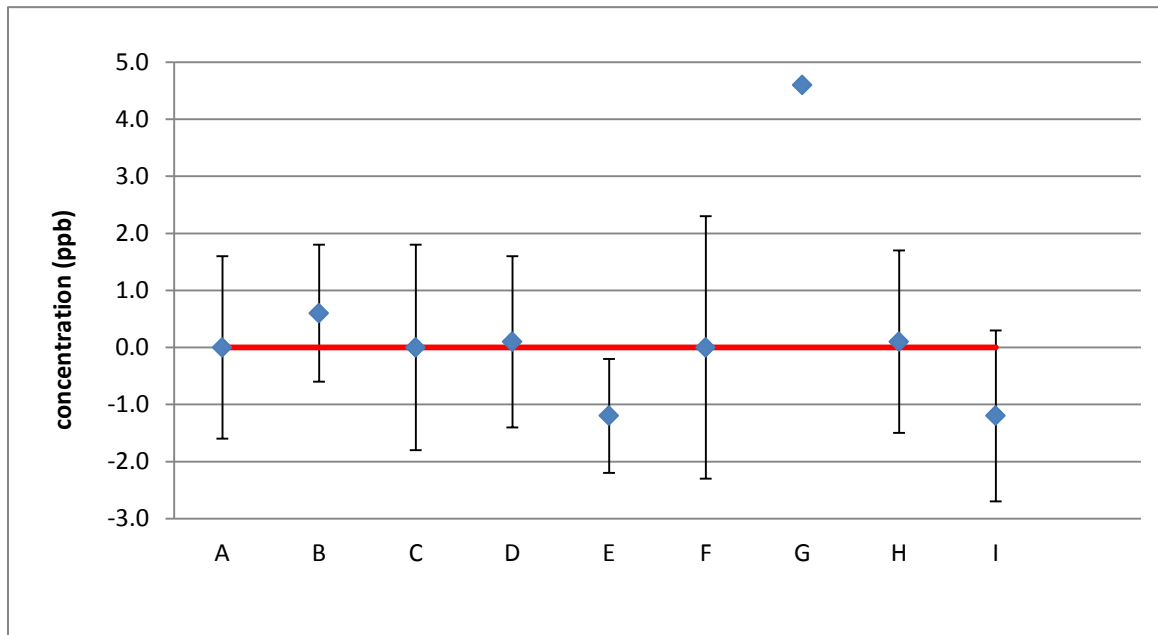


Figure 16 : Mesures au niveau « 0 ppb en ozone »

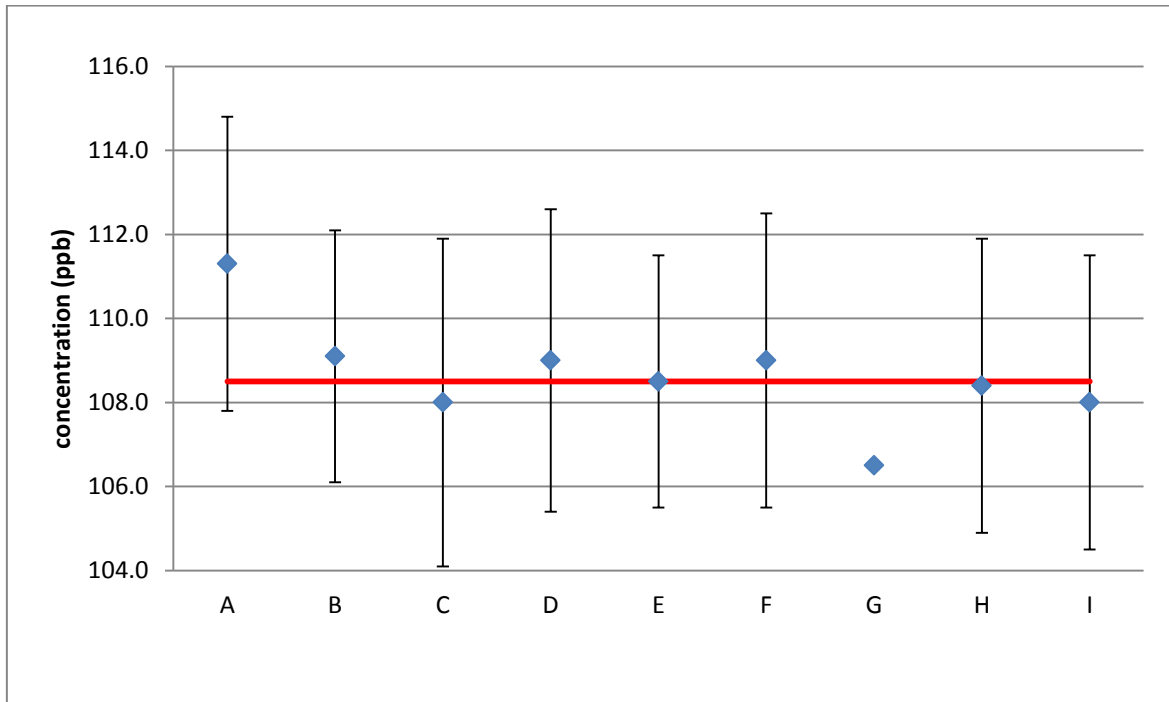


Figure 17 : Mesures au niveau « 100 ppb en ozone »

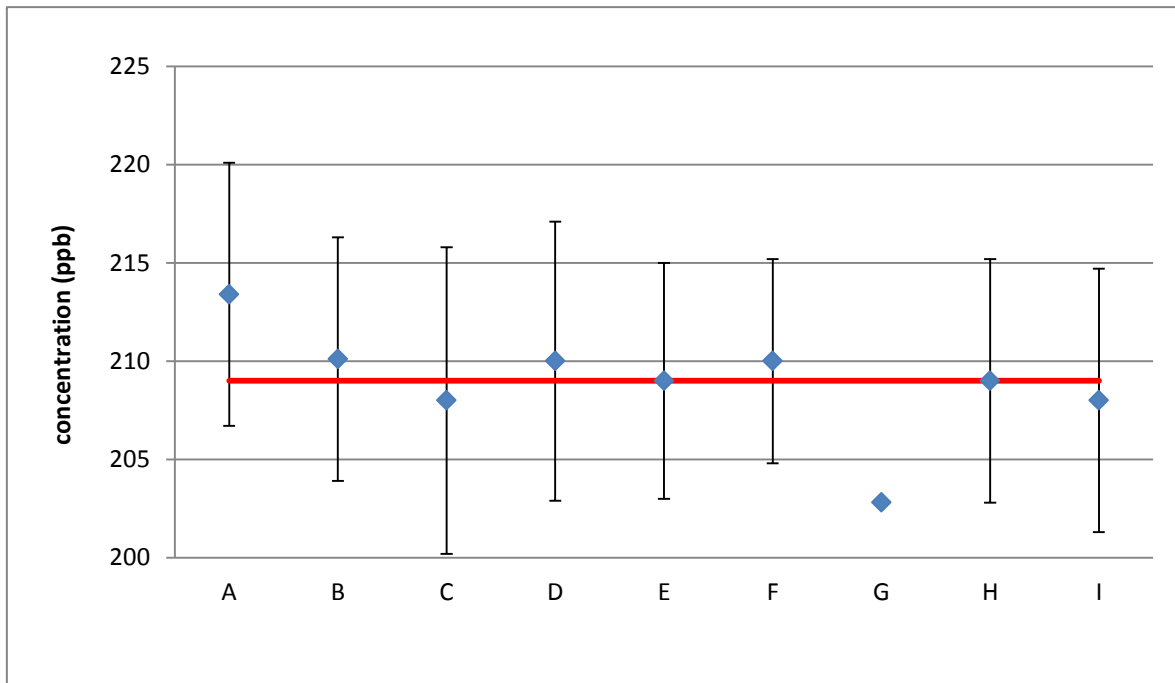


Figure 18 : Mesures au niveau « 200 ppb en ozone »

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

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

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

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

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

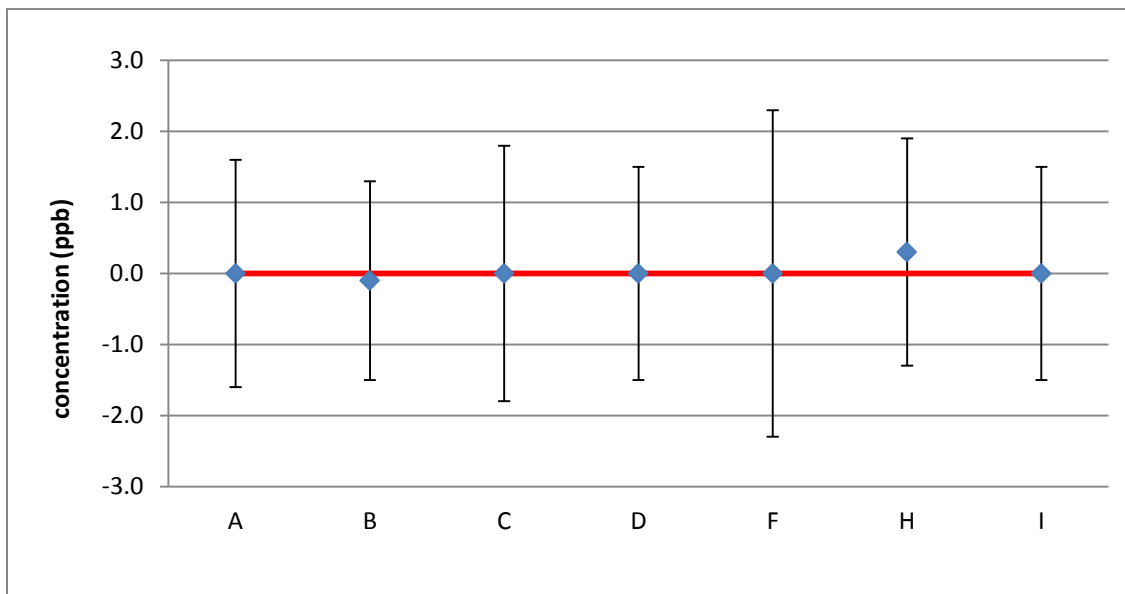


Figure 19 : Mesures au niveau « 0 ppb en SO<sub>2</sub> »

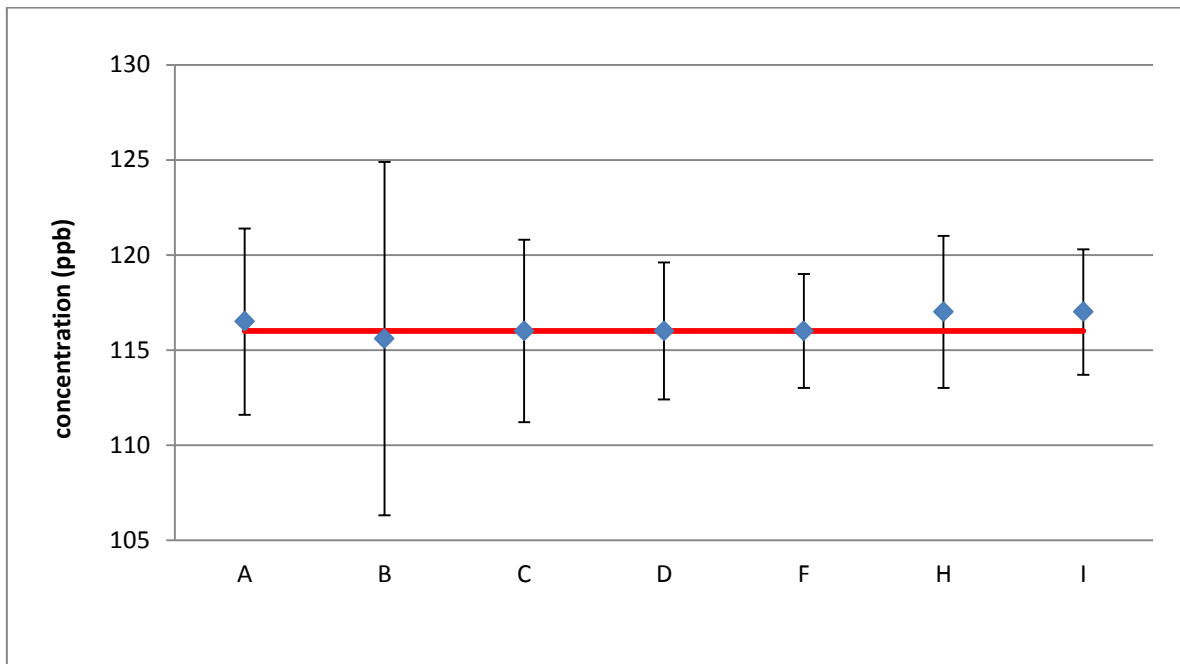


Figure 20 : Mesures au niveau « 100 ppb en SO<sub>2</sub> »

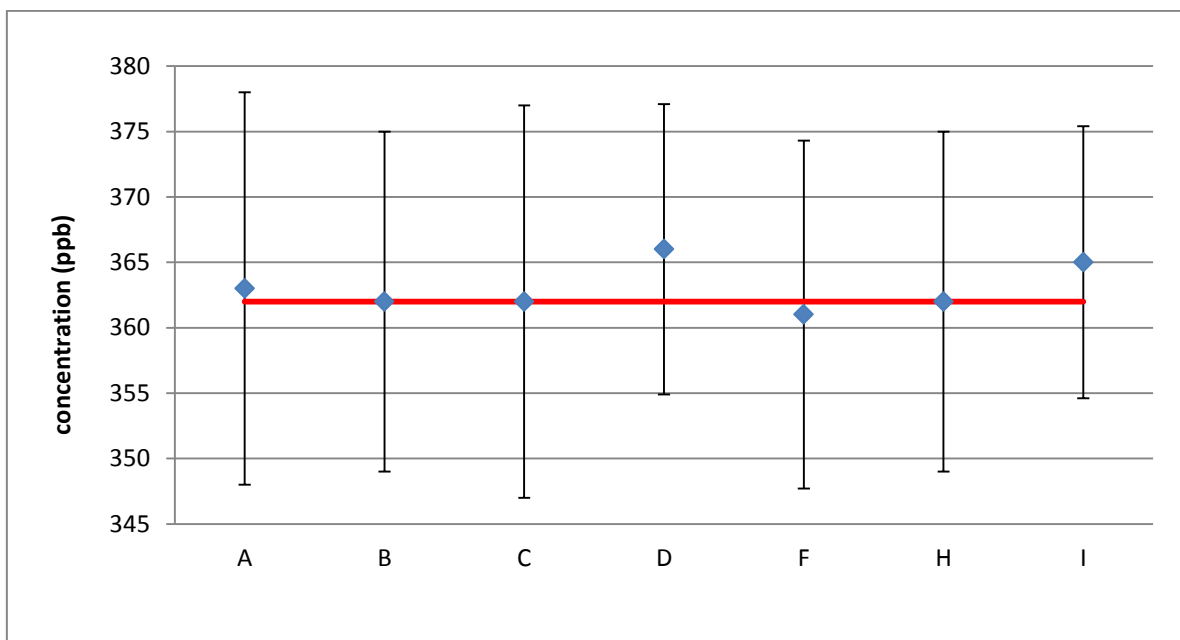


Figure 21 : Mesures au niveau « 350 ppb en SO<sub>2</sub> »



## 9.6 Mesures de CO

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

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

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

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

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

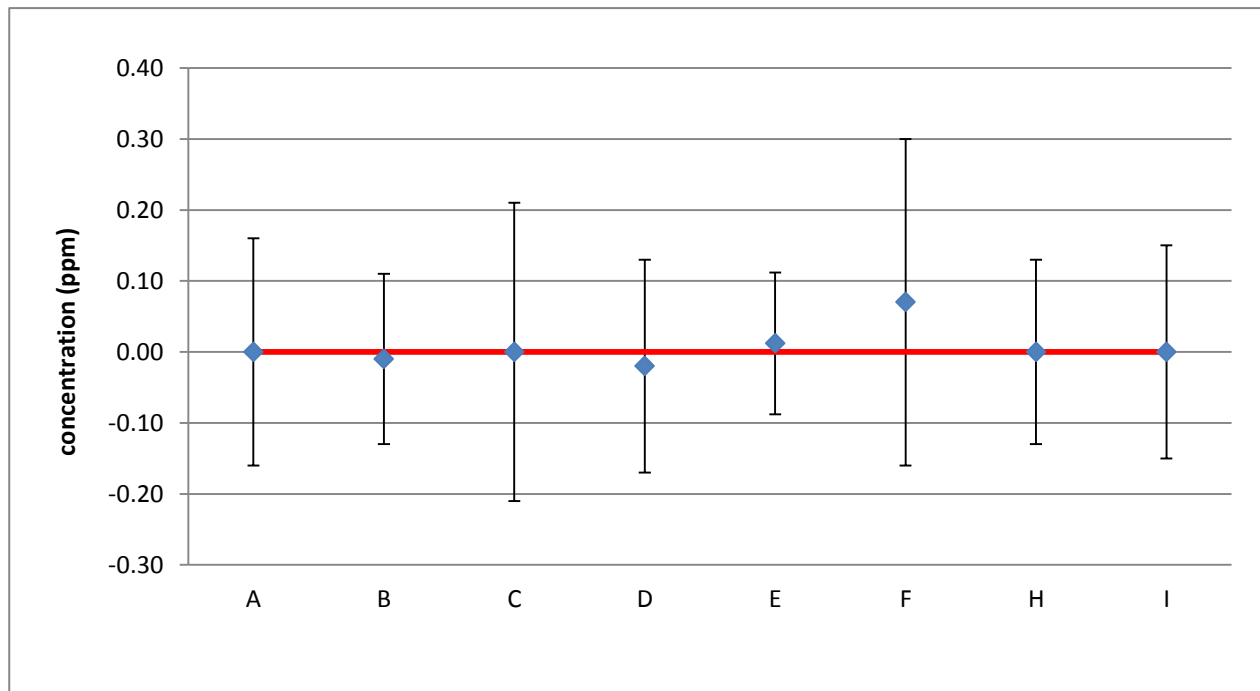


Figure 22 : Mesures au niveau « 0 ppm en CO »

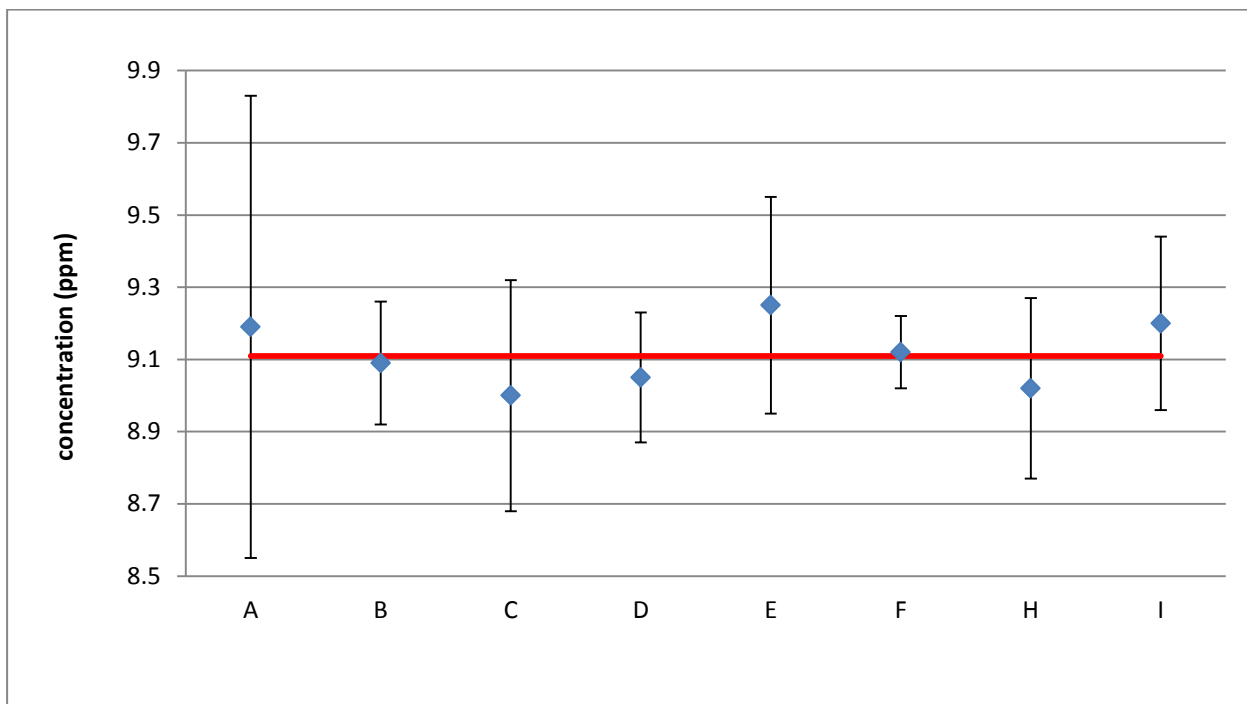


Figure 23 : Mesures au niveau « 9 ppm en CO »

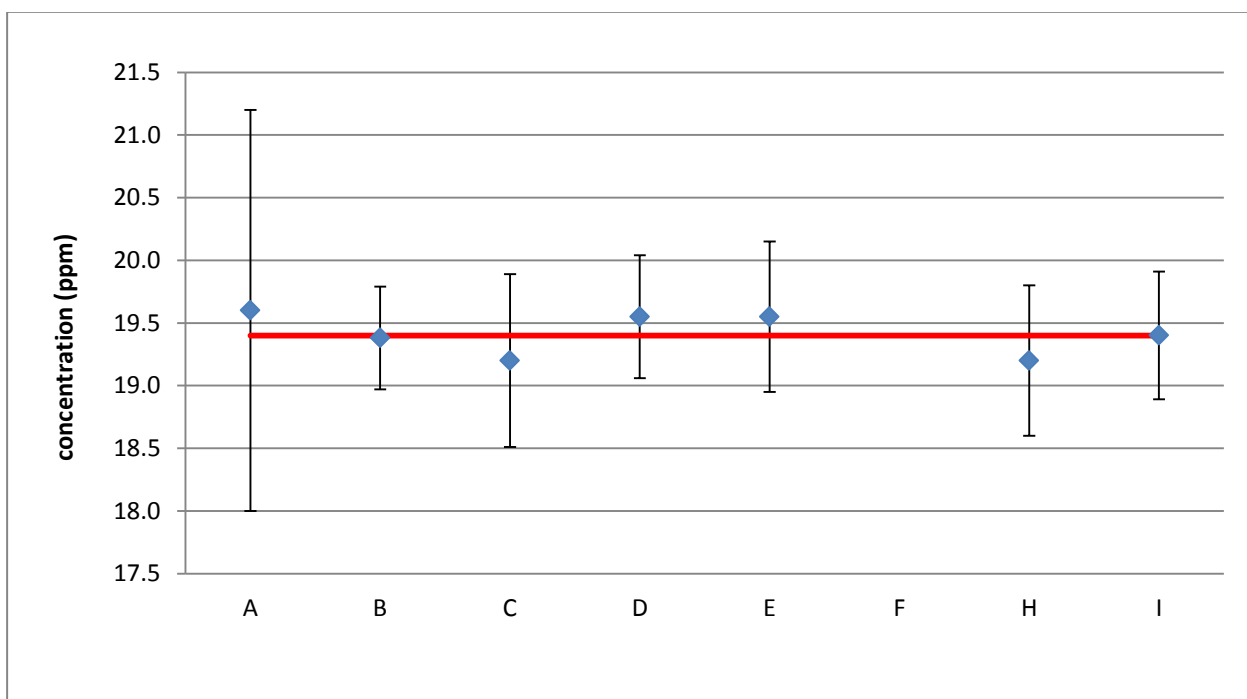


Figure 24 : Mesures au niveau « 20 ppm en CO »



## 10. ANNEXE

---

| Référence          | TITRES   |
|--------------------|--|
| <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                            |

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

|                 | participants             | C1 zéro    |            |             |             | C2 - 200 ppb |            |             |             | C4 - 800   |            |             |             | C4 - 800 changement emplacement manifold |            |             |             |
|-----------------|--------------------------|------------|------------|-------------|-------------|--------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|--|------------|-------------|-------------|
|                 |                          | R_NO (ppb) | U_NO (ppb) | R_NOx (ppb) | U_NOx (ppb) | R_NO (ppb)   | U_NO (ppb) | R_NOx (ppb) | U_NOx (ppb) | R_NO (ppb) | U_NO (ppb) | R_NOx (ppb) | U_NOx (ppb) | R_NO (ppb)                               | U_NO (ppb) | R_NOx (ppb) | U_NOx (ppb) |
|                 | A                        | 0,0        | 1,6        | 0,0         | 1,6         | 182,1        | 5,2        | 182,9       | 5,7         | 807        | 22         | 812         | 24          | 808                                      | 22         | 813         | 24          |
|                 | B                        | 0,4        | 1,4        | 0,7         | 1,4         | 174,1        | 9,9        | 175,9       | 8           | 791        | 24         | 800         | 25          | 795                                      | 24         | 804         | 25          |
|                 | C                        | 0,0        | 1,9        | 1,0         | 1,9         | 182,8        | 5,1        | 183,8       | 5,2         | 813,1      | 24,5       | 816,1       | 24,7        | 807,0                                    | 24,3       | 813,1       | 24,6        |
|                 | D                        | 0,7        | 1,5        | 0,7         | 1,5         | 177,6        | 3,9        | 177,9       | 3,9         | 791,7      | 17,1       | 793,0       | 17,1        | 791,5                                    | 17,1       | 793,4       | 17,1        |
|                 | E                        | 0,2        | 1,0        | 0,5         | 1,0         | 179,2        | 5,0        | 180,1       | 5,0         | 791,0      | 24,0       | 790,0       | 24,0        | 789,0                                    | 24,0       | 789,0       | 24,0        |
|                 | F                        | 0,0        | 2,3        | 1,0         | 2,3         | 182,8        | 4,2        | 182,8       | 4,2         | 808,0      | 36         | 808,0       | 36          | 809,0                                    | 36         | 809,0       | 36          |
|                 | G                        | 1,4        |            | 1,2         |             | 176,1        |            | 176,7       |             | 784,2      |            | 785,9       |             | 784,1                                    |            | 786,3       |             |
|                 | H                        | 0,1        | 1,6        | 0,1         | 1,6         | 178,3        | 4,0        | 179,2       | 4,0         | 796        | 20         | 796         | 20          | 797                                      | 20         | 797         | 20          |
|                 | I                        | 0,2        | 1,4        | 0,3         | 1,4         | 179,8        | 4,6        | 179,8       | 4,5         | 795,9      | 20,3       | 796,9       | 20,0        | 791,8                                    | 20,2       | 791,8       | 19,9        |
|                 | moyenne                  | 0,3        |            | 0,6         |             | 179,2        |            | 179,9       |             | 797,5      |            | 799,8       |             | 796,9                                    |            | 799,6       |             |
|                 | ecart type               | 0,5        |            | 0,4         |             | 3,0          |            | 2,8         |             | 9,6        |            | 10,2        |             | 9,1                                      |            | 10,4        |             |
|                 | mediane                  | 0,2        |            | 0,7         |             | 179,2        |            | 179,8       |             | 795,9      |            | 796,9       |             | 795,0                                    |            | 797,0       |             |
| grubbs test     | MAX Xi                   | 1,4        |            | 1,2         |             | 182,8        |            | 183,8       |             | 813,1      |            | 816,1       |             | 809,0                                    |            | 813,1       |             |
|                 | MNI Xi                   | 0,0        |            | 0,0         |             | 174,1        |            | 175,9       |             | 784,2      |            | 785,9       |             | 784,1                                    |            | 786,3       |             |
|                 | GP max                   | na         |            | 1,4         |             | 1,2          |            | 1,4         |             | 1,6        |            | 1,6         |             | 1,3                                      |            | 1,3         |             |
|                 | GP min                   | na         |            | 1,5         |             | 1,7          |            | 1,4         |             | 1,4        |            | 1,4         |             | 1,4                                      |            | 1,3         |             |
|                 | valeur critique sup à 5% | 2,210      |            | 2,210       |             | 2,210        |            | 2,210       |             | 2,210      |            | 2,210       |             | 2,210                                    |            | 2,210       |             |
|                 | test sur GP max          | pas ok     |            | ok          |             | ok           |            | ok          |             | ok         |            | ok          |             | ok                                       |            | ok          |             |
| test sur GP min | pas ok                   |            | ok         |             | ok          |              | ok         |             | ok          |            | ok         |             | ok          |  | ok         |             |             |
| En              | A                        | 0,108      |            | 0,387       |             | 0,363        |            | 0,387       |             | 0,379      |            | 0,478       |             | 0,456                                    |            | 0,504       |             |
|                 | B                        | 0,119      |            | 0,000       |             | 0,439        |            | 0,399       |             | 0,159      |            | 0,096       |             | 0,000                                    |            | 0,215       |             |
|                 | C                        | 0,095      |            | 0,144       |             | 0,454        |            | 0,522       |             | 0,552      |            | 0,598       |             | 0,396                                    |            | 0,500       |             |
|                 | D                        | 0,284      |            | 0,000       |             | 0,222        |            | 0,277       |             | 0,163      |            | 0,146       |             | 0,140                                    |            | 0,134       |             |
|                 | E                        | 0,000      |            | 0,153       |             | 0,000        |            | 0,040       |             | 0,159      |            | 0,219       |             | 0,200                                    |            | 0,252       |             |
|                 | F                        | 0,081      |            | 0,123       |             | 0,488        |            | 0,427       |             | 0,296      |            | 0,268       |             | 0,347                                    |            | 0,289       |             |
|                 | G                        | 1,302      |            | 0,596       |             | 0,511        |            | 0,551       |             | 0,607      |            | 0,537       |             | 0,602                                    |            | 0,515       |             |
|                 | H                        | 0,054      |            | 0,332       |             | 0,124        |            | 0,087       |             | 0,004      |            | 0,031       |             | 0,074                                    |            | 0,000       |             |
|                 | I                        | 0,000      |            | 0,245       |             | 0,079        |            | 0,000       |             | 0,000      |            | 0,000       |             | 0,118                                    |            | 0,181       |             |

L'écart normalisé E<sub>n</sub> du participant G a été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie

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

|             | participants             | C1 - 0     |            |             |             | C1 - 200   |            |             |             | C1 - 800   |            |             |             |
|-------------|--------------------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|
|             |                          | R_NO (ppb) | U_NO (ppb) | R_NOx (ppb) | U_NOx (ppb) | R_NO (ppb) | U_NO (ppb) | R_NOx (ppb) | U_NOx (ppb) | R_NO (ppb) | U_NO (ppb) | R_NOx (ppb) | U_NOx (ppb) |
|             | A                        | 1,0        | 1,6        | 1,0         | 1,6         | 197,5      | 5,7        | 205,5       | 6,4         | 779,0      | 22         | 807,0       | 24          |
|             | B                        | 0,3        | 1,4        | 0,3         | 1,4         | 196,4      | 9,9        | 200,4       | 8,2         | 784        | 24         | 806         | 25          |
|             | C                        | 0,0        | 1,9        | 0,0         | 1,9         | 198,0      | 5,5        | 207,0       | 5,8         | 790,0      | 24         | 816,0       | 25          |
|             | D                        | 0,6        | 1,5        | 1,4         | 1,5         | 193,7      | 4,2        | 201,3       | 4           | 772,7      | 15,6       | 796,6       | 16          |
|             | E                        | 0,3        | 1,0        | 0,3         | 1,0         | 197,0      | 6,0        | 204,0       | 6,0         | 777,0      | 23,0       | 797,0       | 23,0        |
|             | F                        | 1,0        | 2,3        | 1,0         | 2,3         | 202,0      | 4,6        | 206,0       | 4,7         | 790,0      | 36         | 809,0       | 36          |
|             | G                        | 0,4        |            | 1,0         |             | 194,6      |            | 200,4       |             | 765,1      |            | 781,9       |             |
|             | H                        | 0,2        | 1,6        | 0,2         | 1,6         | 196,0      | 4,4        | 200,0       | 4,4         | 785,0      | 22,0       | 807,0       | 22,0        |
|             | I                        | 0,1        | 1,4        | 0,0         | 1,4         | 195,0      | 4,8        | 202,0       | 4,8         | 773,0      | 18,8       | 794,0       | 19,0        |
|             | moyenne                  | 0,4        |            | 0,6         |             | 196,7      |            | 203,0       |             | 779,5      |            | 801,6       |             |
|             | ecart type               | 0,4        |            | 0,5         |             | 2,4        |            | 2,7         |             | 8,5        |            | 10,2        |             |
|             | mediane                  | 0,3        |            | 0,3         |             | 196,4      |            | 202,0       |             | 779,0      |            | 806,0       |             |
| grubbs test | MAX Xi                   | 1,0        |            | 1,4         |             | 202,0      |            | 207,0       |             | 790,0      |            | 816,0       |             |
|             | MNI Xi                   | 0,0        |            | 0,0         |             | 193,7      |            | 200,0       |             | 765,1      |            | 781,9       |             |
|             | GP max                   | 1,6        |            | 1,6         |             | 2,2        |            | 1,5         |             | 1,2        |            | 1,4         |             |
|             | GP min                   | 1,2        |            | 1,1         |             | 1,2        |            | 1,1         |             | 1,7        |            | 1,9         |             |
|             | valeur critique sup à 5% | 2,210      |            | 2,210       |             | 2,210      |            | 2,210       |             | 2,210      |            | 2,210       |             |
|             | test sur GP max          | ok         |            | ok          |             | ok         |            | ok          |             | ok         |            | ok          |             |
|             | test sur GP min          | ok         |            | ok          |             | ok         |            | ok          |             | ok         |            | ok          |             |
| En          | A                        | 0,398      |            | 0,367       |             | 0,147      |            | 0,417       |             | 0,000      |            | 0,032       |             |
|             | B                        | 0,000      |            | 0,000       |             | 0,000      |            | 0,163       |             | 0,170      |            | 0,000       |             |
|             | C                        | 0,147      |            | 0,138       |             | 0,218      |            | 0,630       |             | 0,375      |            | 0,310       |             |
|             | D                        | 0,180      |            | 0,602       |             | 0,420      |            | 0,104       |             | 0,274      |            | 0,363       |             |
|             | E                        | 0,000      |            | 0,000       |             | 0,078      |            | 0,247       |             | 0,070      |            | 0,293       |             |
|             | F                        | 0,290      |            | 0,277       |             | 0,836      |            | 0,558       |             | 0,277      |            | 0,073       |             |
|             | G                        | 0,137      |            | 0,671       |             | 0,370      |            | 0,295       |             | 0,821      |            | 1,182       |             |
|             | H                        | 0,057      |            | 0,052       |             | 0,061      |            | 0,287       |             | 0,216      |            | 0,033       |             |
|             | I                        | 0,127      |            | 0,172       |             | 0,205      |            | 0,000       |             | 0,237      |            | 0,431       |             |

L'écart normalisé E<sub>n</sub> du participant G a été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie

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

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

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

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

|             |                          | C1 - zéro  |            | C2 - 100   |            | C3 - 200   |            |
|-------------|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|             | participants             | R_O3 (ppb) | U_O3 (ppb) | R_O3 (ppb) | U_O3 (ppb) | R_O3 (ppb) | U_O3 (ppb) |
|             | A                        | 0,0        | 1,6        | 111,3      | 3,5        | 213,4      | 6,7        |
|             | B                        | 0,6        | 1,2        | 109,1      | 3,0        | 210,1      | 6,2        |
|             | C                        | 0,0        | 1,8        | 108,0      | 3,9        | 208,0      | 7,8        |
|             | D                        | 0,1        | 1,5        | 109,0      | 3,6        | 210,0      | 7,1        |
|             | E                        | -1,2       | 1,0        | 108,5      | 3,0        | 209        | 6          |
|             | F                        | 0,0        | 2,3        | 109,0      | 3,5        | 210        | 5,2        |
|             | G                        | 4,6        |            | 106,5      |            | 202,8      |            |
|             | H                        | 0,1        | 1,6        | 108,4      | 3,5        | 209,0      | 6,2        |
|             | I                        | -1,2       | 1,5        | 108,0      | 3,5        | 208,0      | 6,7        |
|             | moyenne                  | 0,3        |            | 108,6      |            | 208,9      |            |
|             | ecart type               | 1,7        |            | 1,3        |            | 2,8        |            |
|             | mediane                  | 0,0        |            | 108,5      |            | 209,0      |            |
| grubbs test | MAX Xi                   | 4,6        |            | 111,3      |            | 213,4      |            |
|             | MNI Xi                   | -1,2       |            | 106,5      |            | 202,8      |            |
|             | GP max                   | 2,5        |            | 2,1        |            | 1,6        |            |
|             | GP min                   | -0,9       |            | -1,7       |            | -2,2       |            |
|             | valeur critique sup à 5% | 2,210      |            | 2,210      |            | 2,210      |            |
|             | test sur GP max          | pas ok     |            | ok         |            | ok         |            |
|             | test sur GP min          | pas ok     |            | ok         |            | ok         |            |
| En          | A                        | 0,000      |            | 0,646      |            | 0,503      |            |
|             | B                        | 0,165      |            | 0,152      |            | 0,132      |            |
|             | C                        | 0,000      |            | 0,107      |            | 0,104      |            |
|             | D                        | 0,027      |            | 0,113      |            | 0,111      |            |
|             | E                        | 0,337      |            | 0,000      |            | 0,000      |            |
|             | F                        | 0,000      |            | 0,115      |            | 0,131      |            |
|             | G                        | 1,344      |            | 0,784      |            | 1,105      |            |
|             | H                        | 0,026      |            | 0,023      |            | 0,000      |            |
|             | I                        | 0,321      |            | 0,115      |            | 0,114      |            |

L'écart normalisé E<sub>n</sub> du participant G a été calculé avec une incertitude du laboratoire nulle car non fournie



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

Tableau 1-6 : Résultats en CO sur matrice air

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



**direction et secrétariat du LCSQA**

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte  
tél. 03 44 55 64 04 - [www.lcsqa.org](http://www.lcsqa.org)