



HAL
open science

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

Emmanuel Tison, François Mathe

► **To cite this version:**

Emmanuel Tison, François Mathe. Comparaison Inter Laboratoires 2020 - Niveaux 2 de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux inorganiques. LCSQA. 2020. hal-04251546

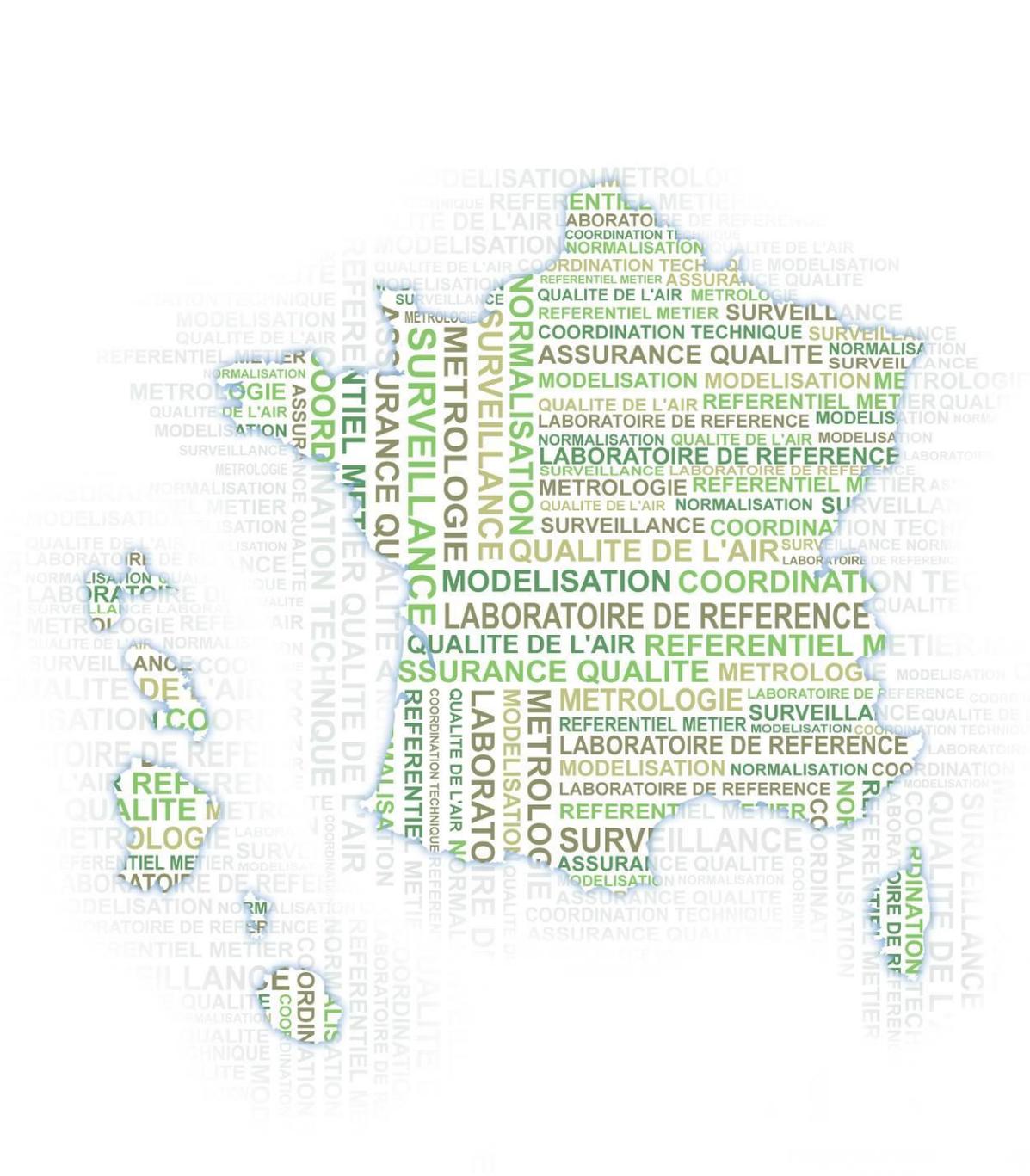
HAL Id: hal-04251546

<https://imt-nord-europe.hal.science/hal-04251546>

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.



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

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

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

Emmanuel TISON, François MATHE

IMT Lille Douai

Novembre 2020

Vérification : François Mathé, Sabine Crunaire

Approbation : Nadine Locoge

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

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

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

TABLE DES MATIERES

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

RESUME

Le LCSQA-IMT Lille Douai a organisé un Exercice de Comparaison Inter Laboratoires (ECIL) du 5 au 7 octobre 2020. Six laboratoires français dits « de Niveau 2 » de la chaîne nationale d'étalonnage d'analyseurs de polluants atmosphériques réglementés (gaz inorganiques), un laboratoire privé national, l'Ineris et le LCSQA (représenté par IMT Lille Douai) ont participé à l'exercice de comparaison :

- Le Laboratoire Métrologie d'AtmoSud – Etablissement de Martigues ;
- Le laboratoire d'étalonnage d'Air Pays de la Loire (APL) ;
- Le Laboratoire Interrégional de Métrologie (LIM) d'ATMO Grand Est ;
- Le Laboratoire de Métrologie Auvergne - Rhône-Alpes d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes (AuRA) ;
- Le Laboratoire Grand Sud-Ouest (LGSO) d'ATMO Occitanie ;
- Le Laboratoire d'Airparif ;
- l'Ineris ;
- Un laboratoire privé national ;
- Le LCSQA-IMT Lille Douai : organisateur et participant, en charge de la mise en œuvre du système de génération.

Les résultats ont été anonymisés.

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

Pour chaque gaz, le point zéro a consisté en une mesure sur air de zéro provenant d'une bouteille d'air type alpha2 ou équivalent (air de zéro choisi comme référence conformément au consensus national fait dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage). Hormis pour les oxydes d'azote, chaque gaz a fait l'objet d'une génération individuelle. Pour les oxydes d'azote, l'effet « matrice » (air ou diazote) a été étudié à un niveau de concentration de l'ordre de 200 et 800 ppb en NO_x.

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

- D'un participant qui s'est retrouvé en dehors des tolérances acceptées pour l'écart normalisé sur le niveau « 200 ppb en NO/air » et « 9 ppm en CO/air » ;
- D'un participant qui s'est retrouvé en dehors des tolérances acceptées pour les écarts normalisés sur les niveaux « 200 ppb en NO_x » et « 100 et 200 ppb en O₃ » ;

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

ABSTRACT

LCSQA-IMT Lille Douai organized an Inter-Laboratory Comparison (ILC) from October 5 to 7, 2020. The objective for each participant was to measure with his own analytical means different concentrations of gases in zero air, NO/NO_x/NO₂, O₃, SO₂ et CO generated using a specific source (dry gas dilution device) and distributed using a sampling line suitable for ILC and designed specifically.

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

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

The zero air measurement consisted on measure on zero air coming from an air cylinder type Alpha2 or equivalent (zero air chosen as reference in accordance with the national calibration chain). Except for nitrogen oxides, each gas has been individually generated by diluting. For nitrogen oxides, the "matrix" effect (air or nitrogen) has been studied at a concentration level of around 200 and 800 ppb in NO_x.

The results have been anonymized.

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

- a participant outside the accepted tolerances for the standard deviation on the levels "200 ppb in NO / air" and "9 ppm in CO / air";
- a participant outside the accepted tolerances for the standard deviation on the levels "200 ppb in NO_x" and "100 and 200 ppb in O₃";

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

1. INTRODUCTION

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

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

Le principe général de l'organisation de la chaîne nationale d'étalonnage est décrit par la figure 1.

Elle s'articule autour de 3 maillons (pour SO₂, NO/NO₂/NO_x et CO) :

- le niveau 1 (le Laboratoire National de métrologie et d'Essais) ;
- le niveau 2 (un laboratoire d'étalonnage accrédité selon la norme NF EN ISO/IEC 17025¹ ;
- le niveau 3 (l'analyseur de polluant atmosphérique gazeux tel que celui utilisé par une Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air).

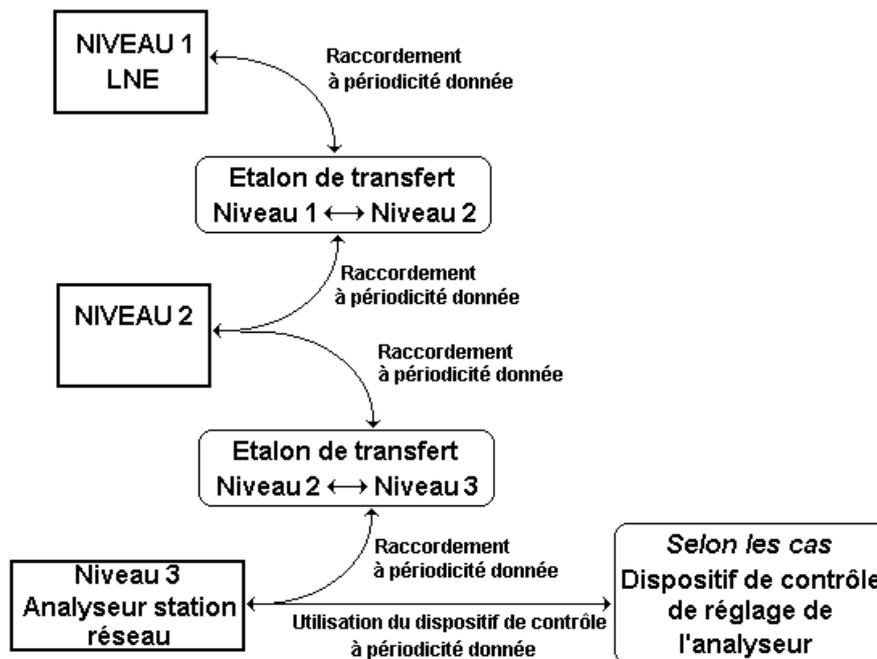


Figure 1 : Principe de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux

Pour O₃, l'étalon de référence du laboratoire dit « de niveau 2 » est usuellement directement et périodiquement raccordé au niveau 1.

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

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

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

2. LES COMPARAISONS INTER LABORATOIRES (CIL)

2.1 Contexte général

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

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

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

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

2.2 La CIL de Douai

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

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

Le but pour le participant a consisté à mesurer (avec ses propres moyens) différentes concentrations de gaz dans une matrice donnée (NO/air, NO/N₂, NO₂/air, O₃/air, SO₂/air et CO/air) générées par le LMPA à l'aide d'une source spécifique (dispositif de dilution sur gaz sec par régulation de débit massique) et distribuées à l'aide d'une ligne d'échantillonnage adaptée aux CIL et élaborée par le LCSQA-IMT Lille Douai². La notion de « *gaz sec* » correspond à une valeur en Humidité Relative inférieure ou égale à 10 % (mesure faite par l'organisateur) à température ambiante.

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

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

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

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

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

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

Tableau 1 : gammes de concentrations gaz et conditions de génération

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

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

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

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

3. LES PARTICIPANTS

Six laboratoires français dits « de Niveau 2 » de la chaîne nationale d'étalonnage d'analyseurs de polluants atmosphériques réglementés (gaz inorganiques), un laboratoire privé national, l'Ineris et le LCSQA (représenté par IMT Lille Douai) ont participé à l'exercice de comparaison:

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

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

4. CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE

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

Le 5 octobre 2020 avant 16h00 :	Installation et mise en chauffe des matériels
16h00 :	Présentation et validation des conditions de l'exercice
Le 6 octobre 2020 8h00 à 17h00 :	Etalonnage des analyseurs de NO/NO _x et O ₃ Génération des concentrations de NO/NO _x , effet matrice (air/N ₂), NO ₂ Génération des concentrations de O ₃
Le 07 octobre 2020 9h00 à 14h00 :	Etalonnage des analyseurs CO et SO ₂ Génération des concentrations CO et SO ₂ Bilan

5. CONFIDENTIALITE DES RESULTATS

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

Pour la suite une lettre a été attribuée aléatoirement à chaque participant.

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

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

6. MATERIELS MIS EN ŒUVRE

6.1 Matériels des participants

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

Tableau 2 : Liste de l'appareillage des différents participants

participants	Polluants	ANALYSEURS		
		fabricant	type	n° série
A	NO_NOx	HORIBA	APNA370	TT0G0YLP
	O3	HORIBA	APOA370	VTM1YKMB
	SO2	HORIBA	APSA370	P9PW229G
	CO	HORIBA	APMA370	W2R2J0A4
B	NO_NOx	ENVEA	AC32M	3191
	O3	ENVEA	O342e	118
	SO2	TELEDYNE	T100	5213
	CO	HORIBA	APMA370	UXJWRD3U
	NO2	ENVEA	AS32M	71
C	NO_NOx	TEI	42i	1181560004
	O3	ENV SA	O342M	377
	SO2	HORIBA	APSA-370	WXAT0JPYT
	CO	HORIBA	APMA-370	VXUG5KJJ
	NO2	ENV SA	AS32M	103
D	NO_NOx	HORIBA	APNA-370	W58U7JM7
	O3	ENVEA	O342e	816
	SO2	T.E.I	43C	43C-66102-351
	CO	HORIBA	APMA-370	PTWHA4GS
E	NO_NOx	TEI	42I	1192033549
	NO2	ENVEA	AS32M	52
	O3	ENVEA	O342e	39
	SO2	TEI	43C	69612-364
	CO	TEI	48C	68839-361
F	NO_NOx	HORIBA	APNA	EX8J79B5
G	NO_NOx	API	T200	91
H	NO_NOx	THERMO	42I	1202248688
	O3	THERMO	49C	49C-67642-357
	SO2	API	100E	1826
	CO	PICARRO	G2401	3261-CFKADS2317
	NO2	THERMO	42I	1202248688
I	NO_NOx	HORIBA	APNA-370	
	O3	API	400E	
	SO2	API	100E	
	CO	API	300E	
J	NO_NOx	THERMO	42I	1082080011
	NO2	THERMO	42I	1082080011
	O3	THERMO	49I	1082080010
	SO2	THERMO	43I	1082080008
	CO	THERMO	48I	1082080009

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

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

6.2 Matériels mis en œuvre pour la CIL

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

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

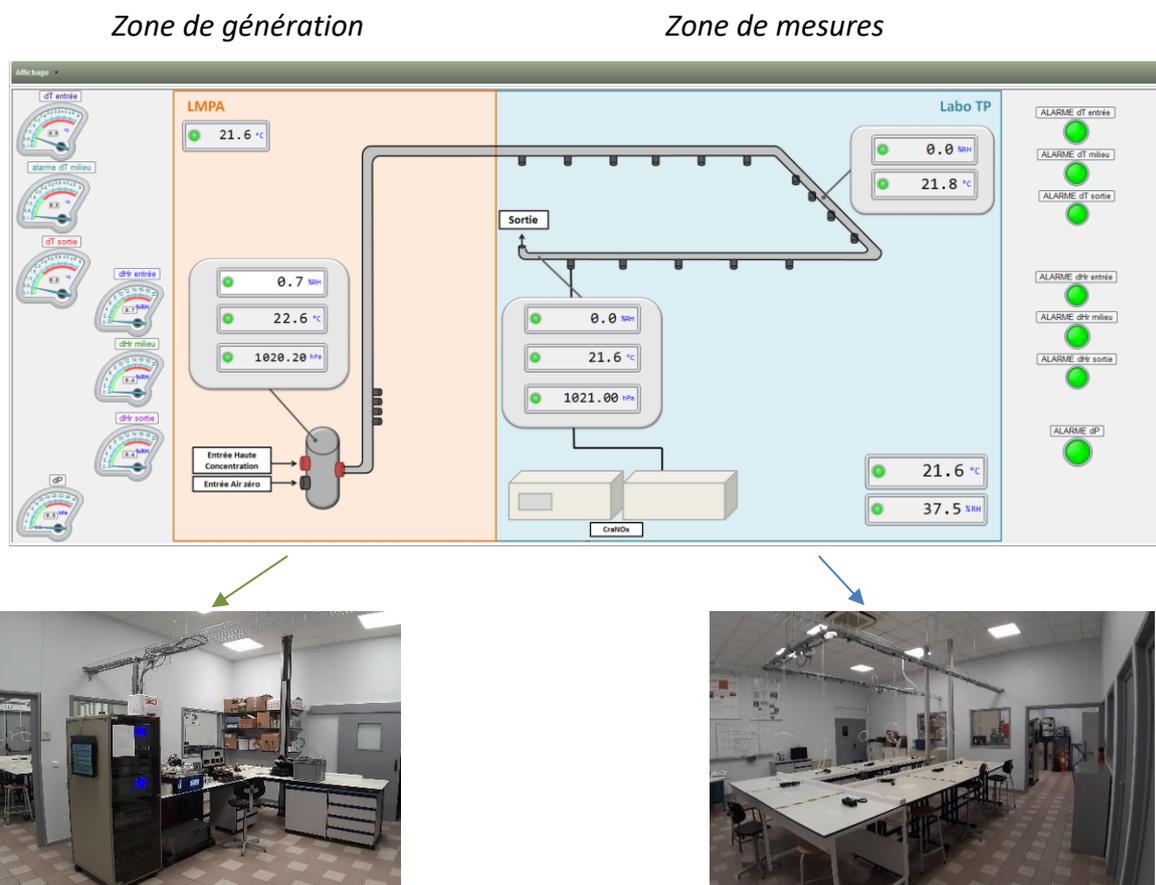


Figure 2 : Zones de génération et de mesures du LMPA

Dans cet exercice les gaz à haute concentration soumis à dilution sont NO/NO_x , NO_2 , SO_2 et CO . L'ozone est produit par passage d'un air épuré dans un générateur d'ozone par photolyse.

Le gaz de dilution est un air épuré chimiquement conformément à la norme NF X 43-055³ « 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 (généralisé à l'aide d'un cylindre) servira également de gaz de dilution en vue de l'étude de l'effet « matrice ».

L'ordre de grandeur des concentrations a été convenu en concertation avec les participants avant l'essai.

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

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

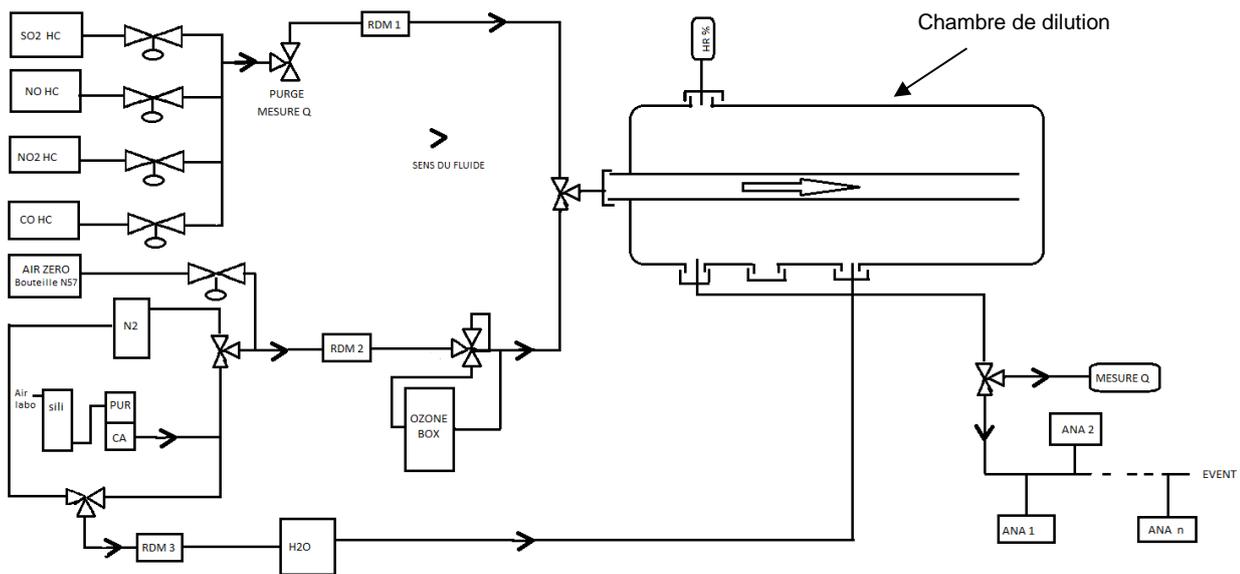


Figure 3 : Principe utilisé pour la mise en œuvre des gaz d'essais au LMPA

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

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



Figure 4 : Ligne de prélèvement

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

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

6.3 Test d'homogénéité de la ligne de prélèvement

L'homogénéité et la stabilité de la génération dans la ligne de prélèvement ont été contrôlées par le LMPA¹.

Un contrôle avant le début de la CIL a été effectué. Ainsi, une permutation a été faite entre deux participants (l'un placé en début de ligne, l'autre en fin) pour vérifier et valider ces caractéristiques. Cet échange a été effectué lors de la mesure de NO au niveau de 800 ppb.

Le tableau 4 ci-dessous reprend les différents emplacements des connexions sur la ligne de prélèvement des participants. En annexe, la figure 1-1 reprend schématiquement la position des participants sur la ligne.

Tableau 4 : emplacement des participants sur la ligne de prélèvement

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

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

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

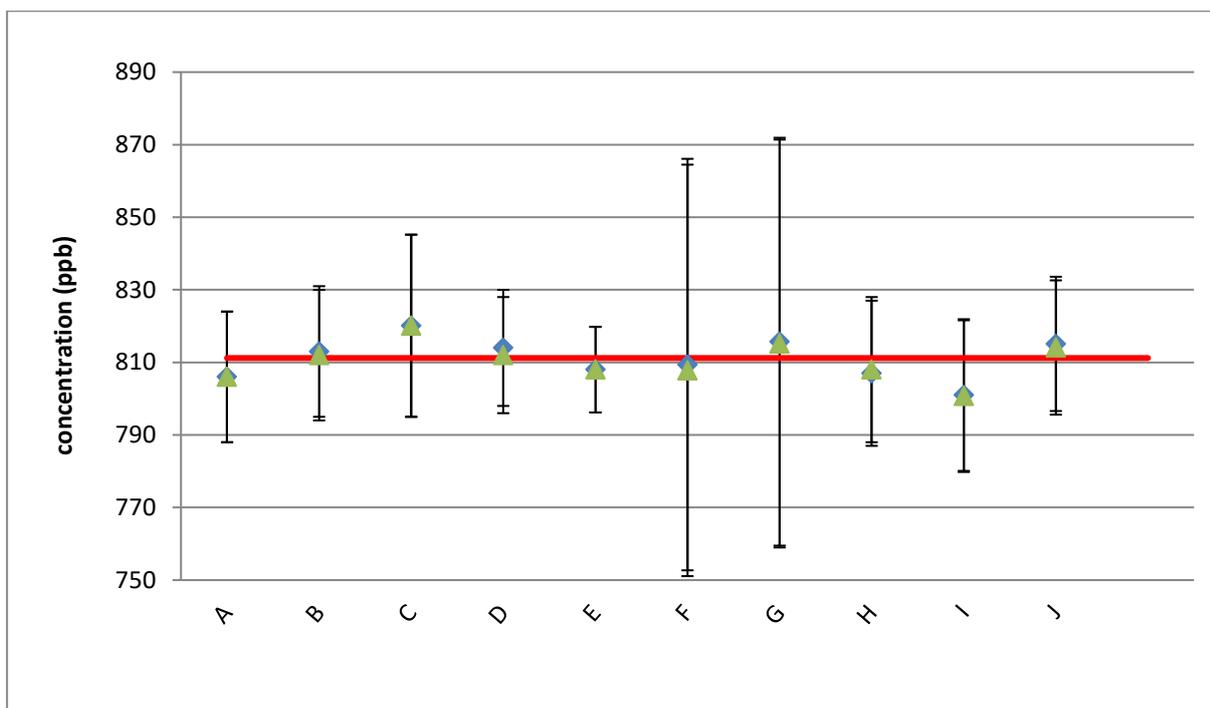


Figure 5 : Vérification de l'homogénéité de la ligne de prélèvement (NO à 800 ppb). Les points bleus (◆) représentent les valeurs de concentration obtenues avant permutation des participants H et I sur la ligne de prélèvement et les points verts (▲) représentent les valeurs de concentration obtenues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

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

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

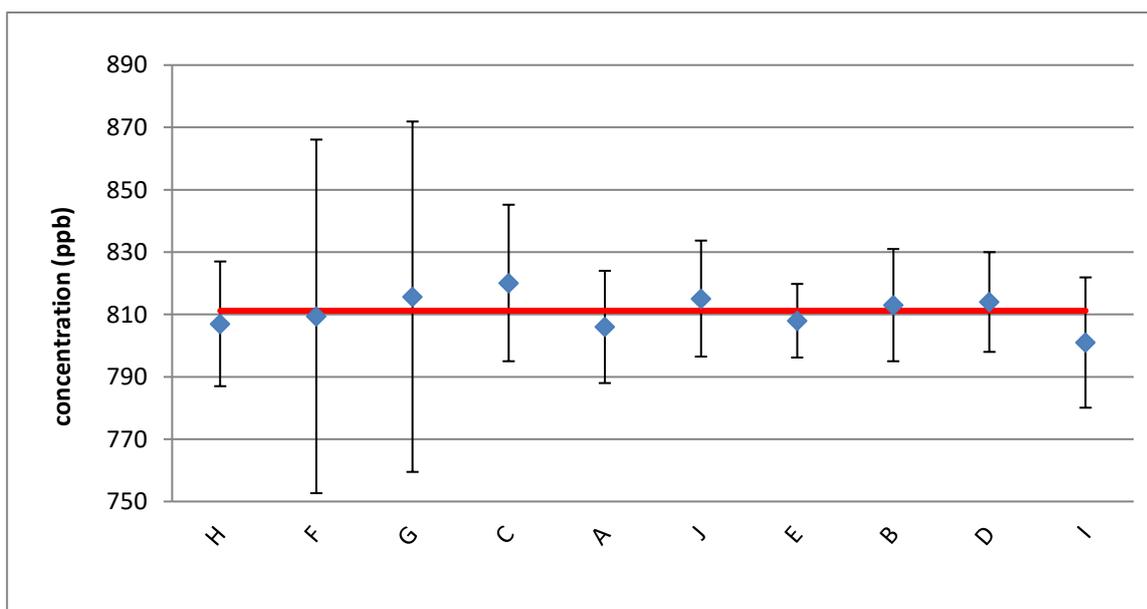


Figure 6 : Vérification de l'homogénéité en fonction de l'emplacement dans la ligne (NO à 800 ppb)

7. CONDITIONS AMBIANTES

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

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

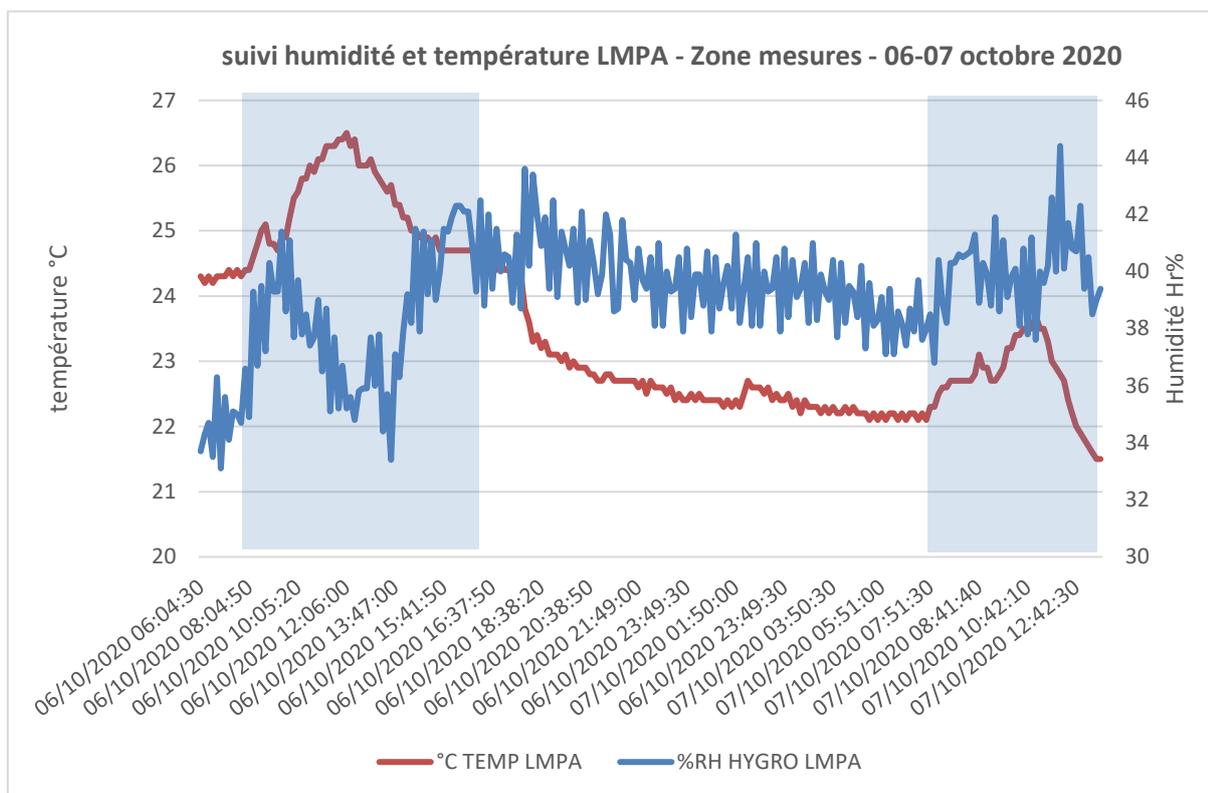


Figure 7 : Suivi des conditions ambiantes du LMPA les 6 et 7 octobre 2020

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

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

8. ANALYSE DES DONNEES ET EVALUATION DES RESULTATS

8.1 Tests statistiques

Pour chaque concentration et pour chaque polluant, le laboratoire donne **la valeur lue sur son analyseur, accompagnée de l'incertitude élargie** associée à ce résultat.

La lecture est effectuée après un temps d'injection donné et l'obtention d'un palier de stabilité (± 1 ppb en SO₂, NO, NO_x, NO₂, O₃ et $\pm 0,1$ ppm en CO, durant a minima 10 minutes).

Le test de Grubbs, appliqué aux valeurs issues du programme d'essais, a pour objet de déterminer des valeurs dites « aberrantes ». Une valeur est déclarée comme étant aberrante lorsque la statistique du test de Grubbs est supérieure à sa valeur critique à 1%.

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

Comme précisée dans la norme NF ISO 5725-2 [3], la statistique du test de Grubbs G_p est donc en appliquant la formule ci-après :

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

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

Où :

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

Et

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

La médiane est ensuite calculée (après application du test de Grubbs). Dans le cadre de cette CIL, cette valeur **a été prise comme valeur de référence** pour les différentes concentrations mesurées pour chaque polluant.

8.2 Test de performance

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

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

Où :

- x représente le résultat du participant
- X est la valeur de la médiane prise pour référence
- U_{lab}^2 est l'incertitude du participant
- U_{ref}^2 est l'incertitude de la valeur de référence X

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

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

9. RESULTATS

9.1 Mesures de NO sur matrice air

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

Les relevés des mesures sont placés en annexe dans le Tableau 1-1. Les Figures 8 à 10 qui suivent indiquent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif.

Les calculs statistiques n'ont pas révélé de valeurs aberrantes, hormis pour l'écart normalisé sur le niveau « 200 ppb en NO_x » du participant I.

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

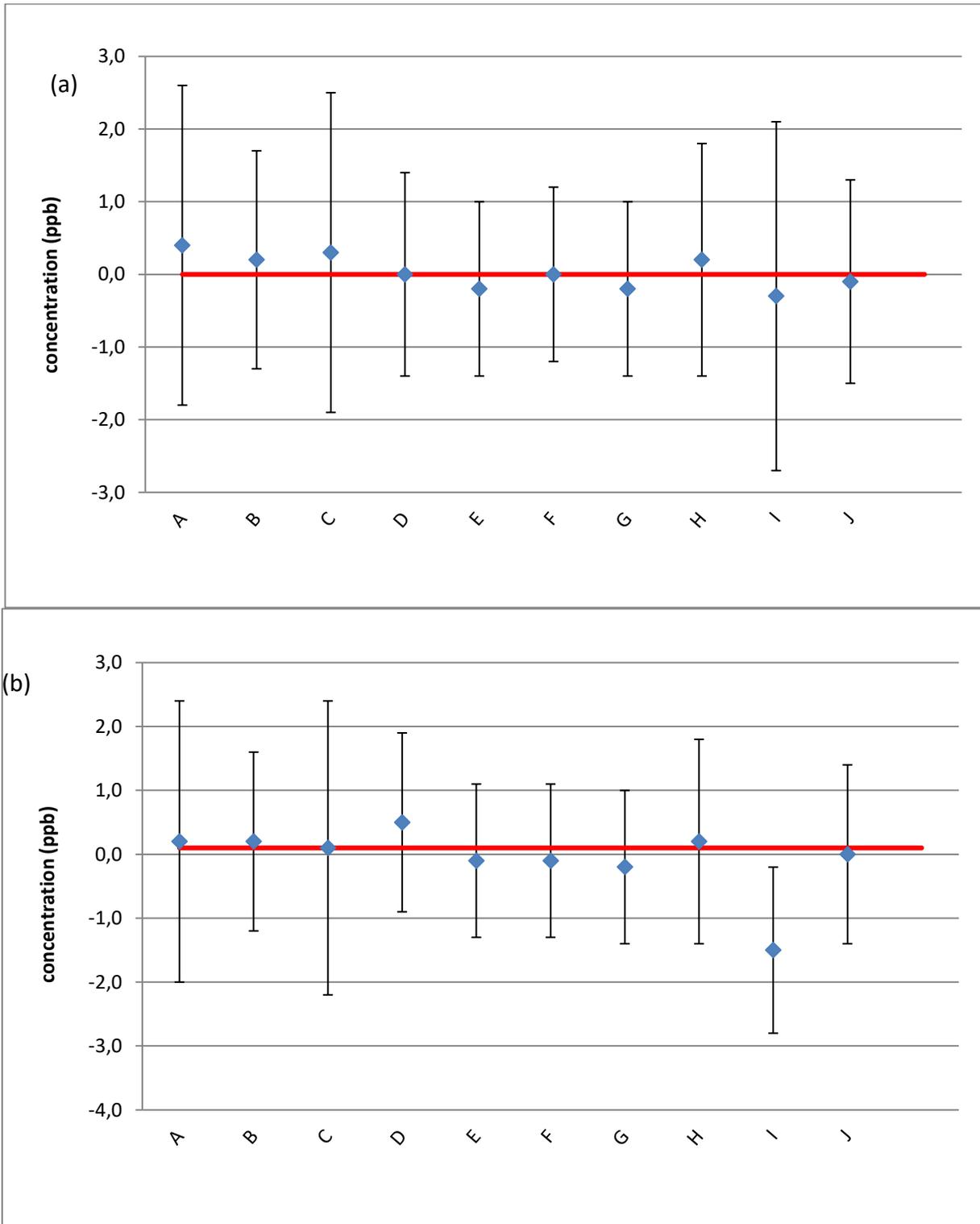


Figure 8 : Mesures au niveau « zéro en NO (a) et en NO_x (b) » (matrice air)

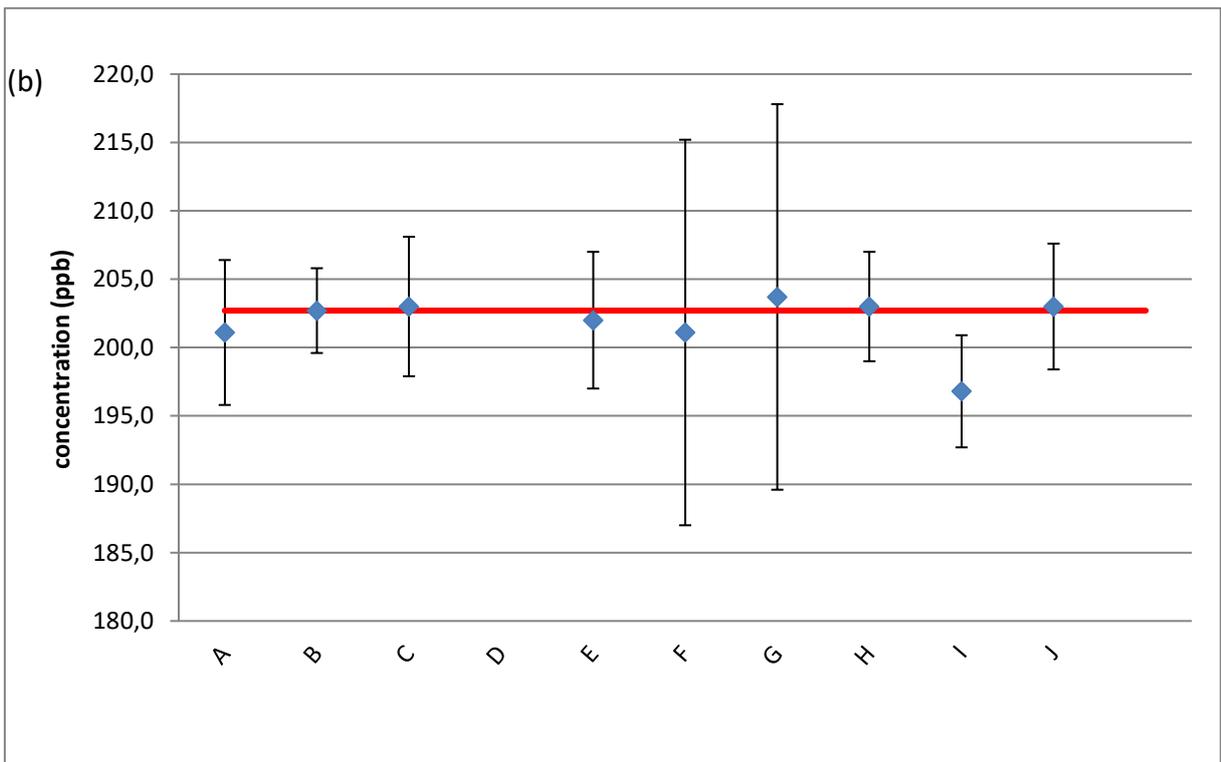
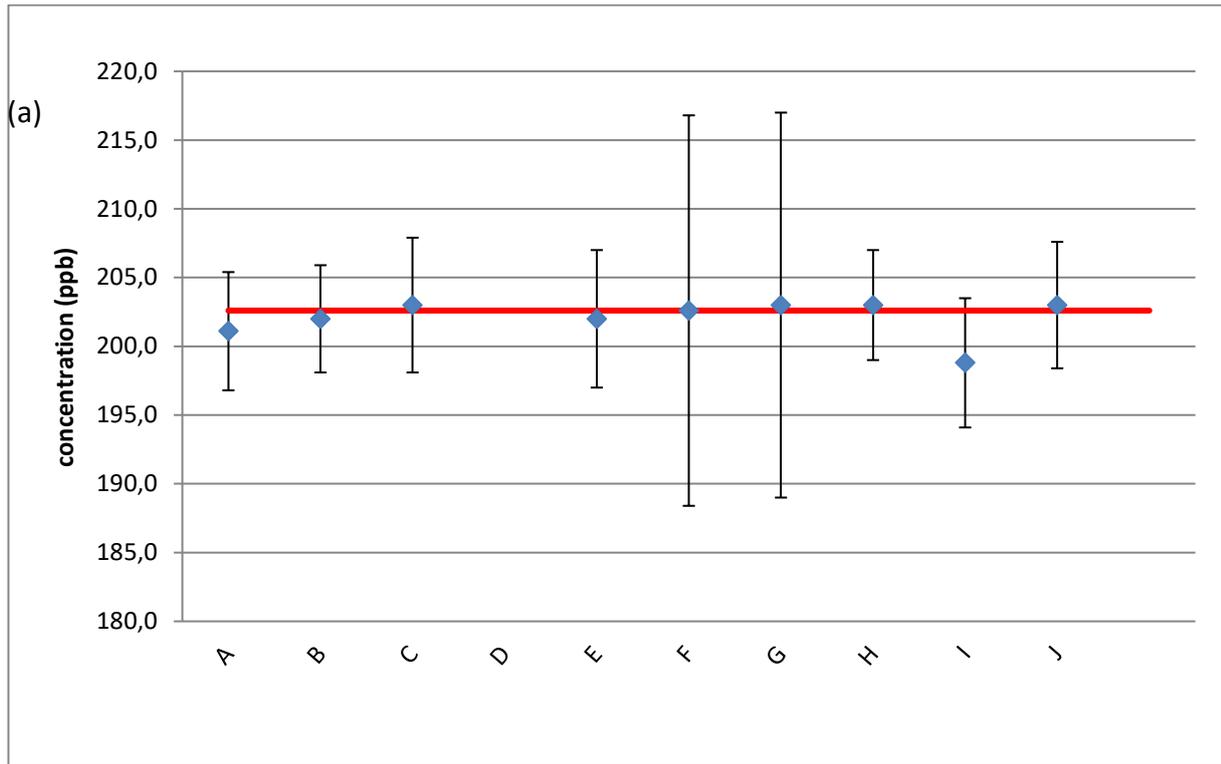


Figure 9 : Mesures au niveau « 200 ppb en NO (a) et en NO_x (b) » (matrice air)

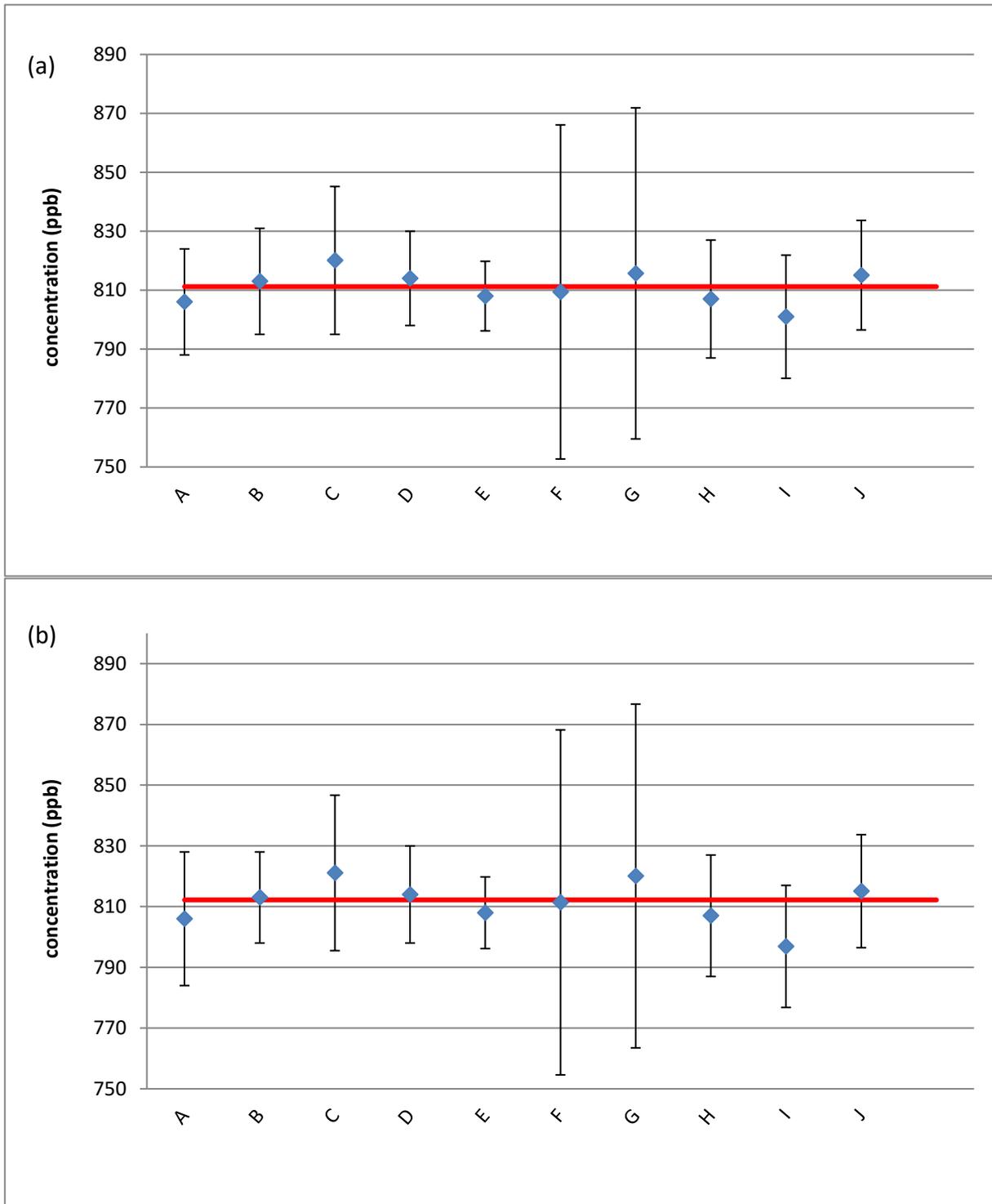


Figure 10 : Mesures au niveau « 800 ppb en NO (a) et en NO_x (b) » (matrice air)

9.2 Mesures de NO sur matrice diazote

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

Les Figures 11 à 13 qui suivent, reprennent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif.

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

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

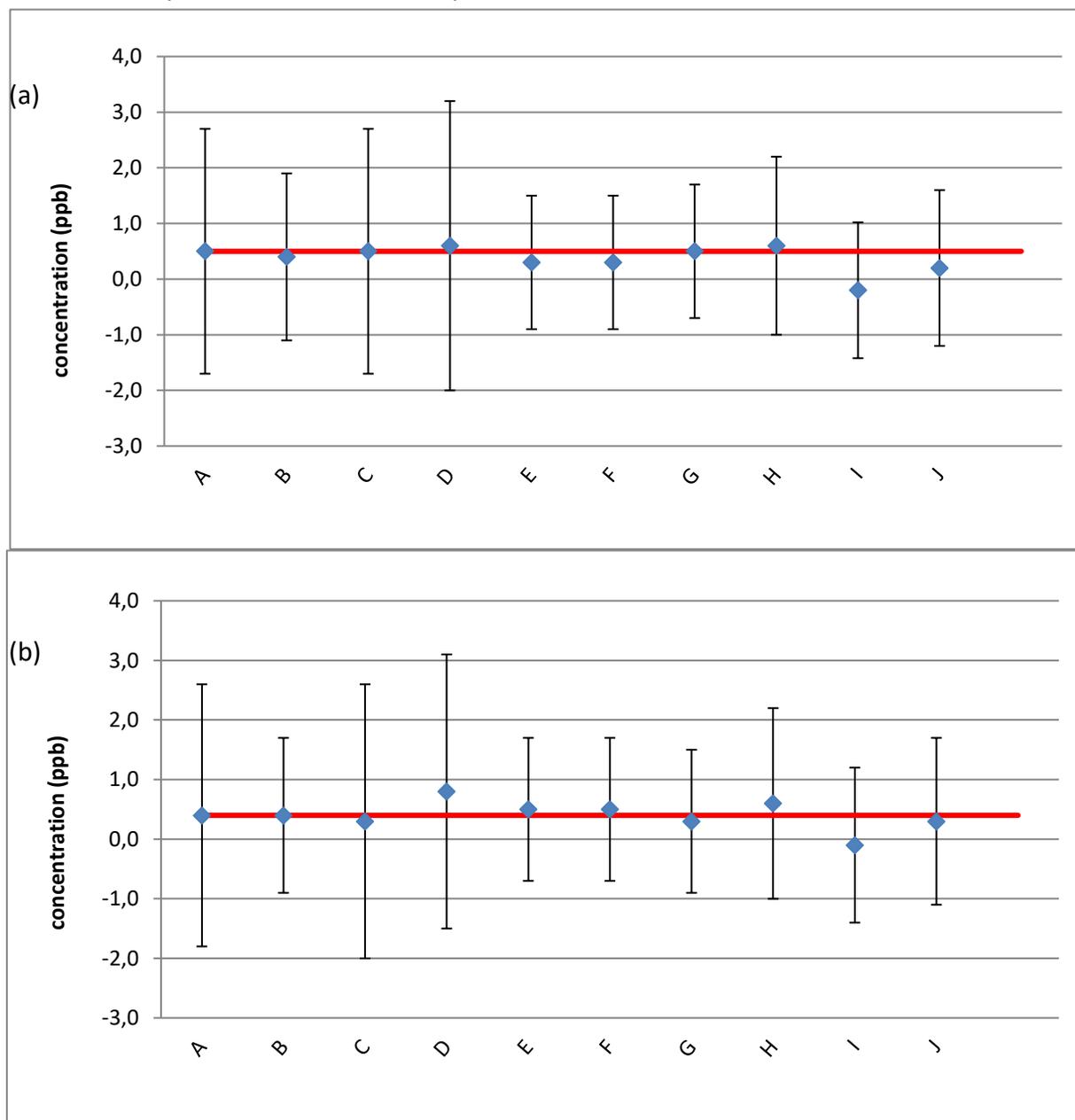


Figure 11 : Mesures au niveau « zéro ppb en NO (a) et en NO_x (b) dans le N₂ »

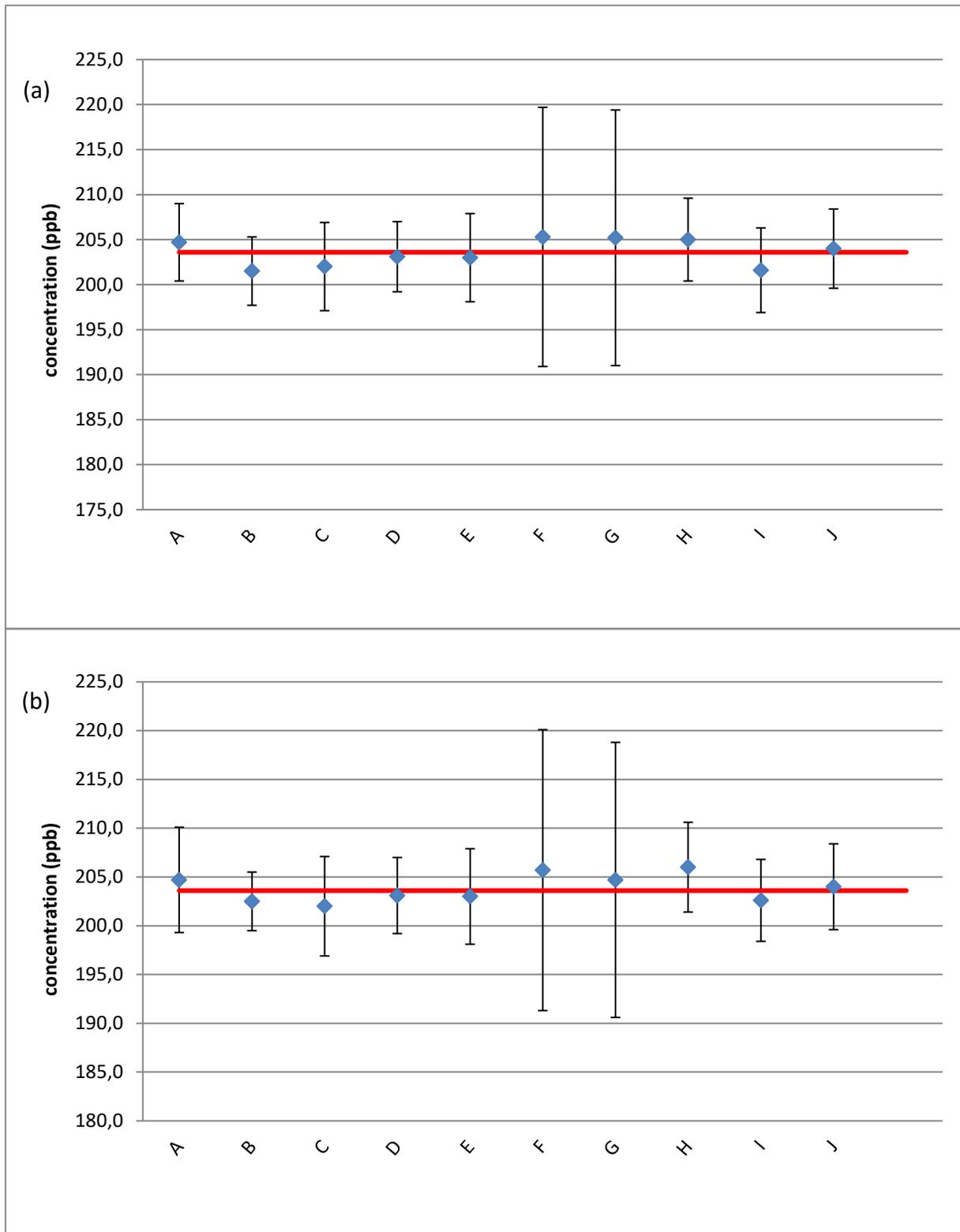


Figure 12 : Mesures au niveau 200 ppb en NO (a) et en NO_x (b) dans N₂

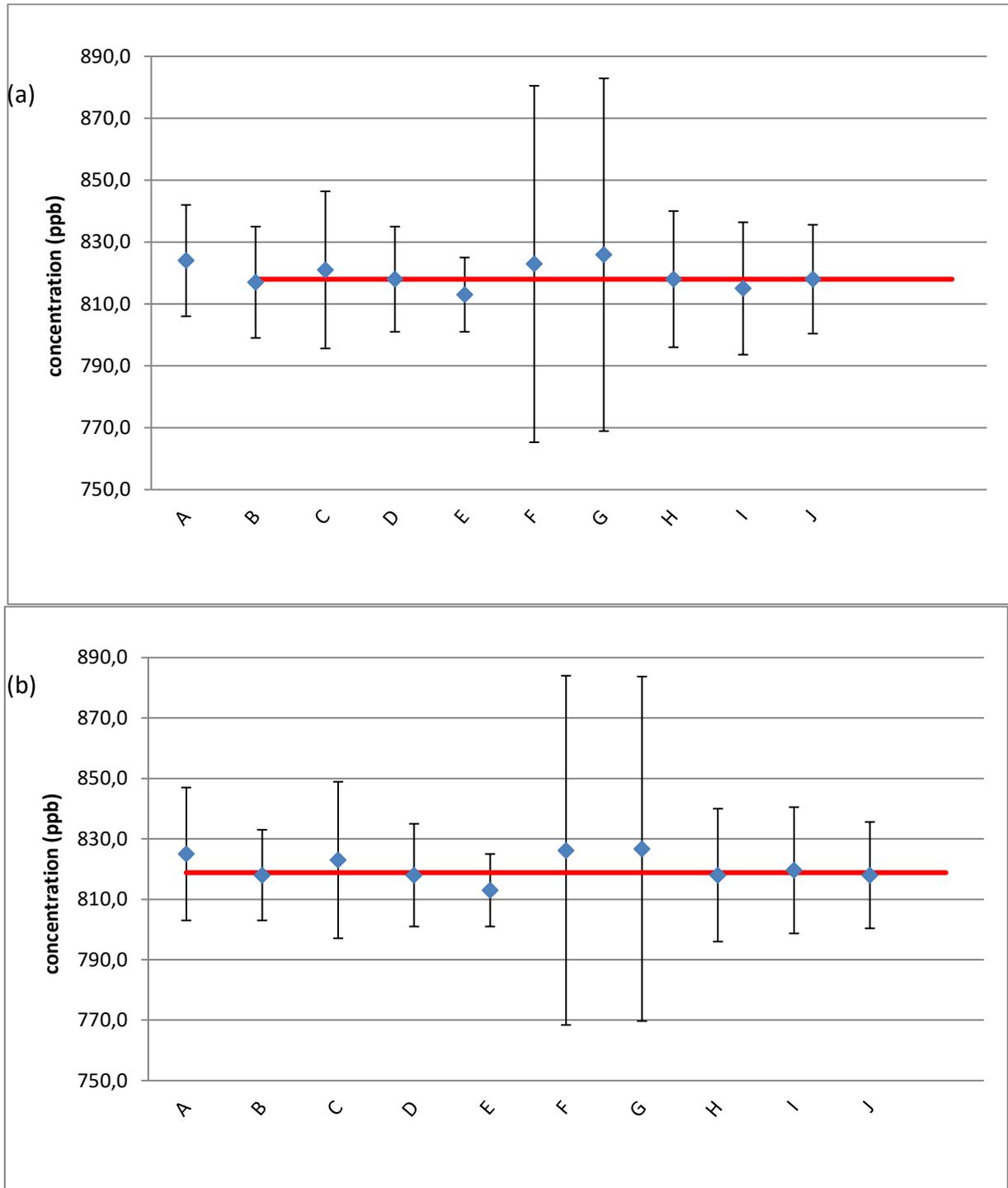


Figure 13 : Mesures au niveau 800 ppb en NO (a) et en NO_x (b) dans N₂

9.3 Mesures de NO₂

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

Les Figures 14 à 16 ci-dessous reprennent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif.

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

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

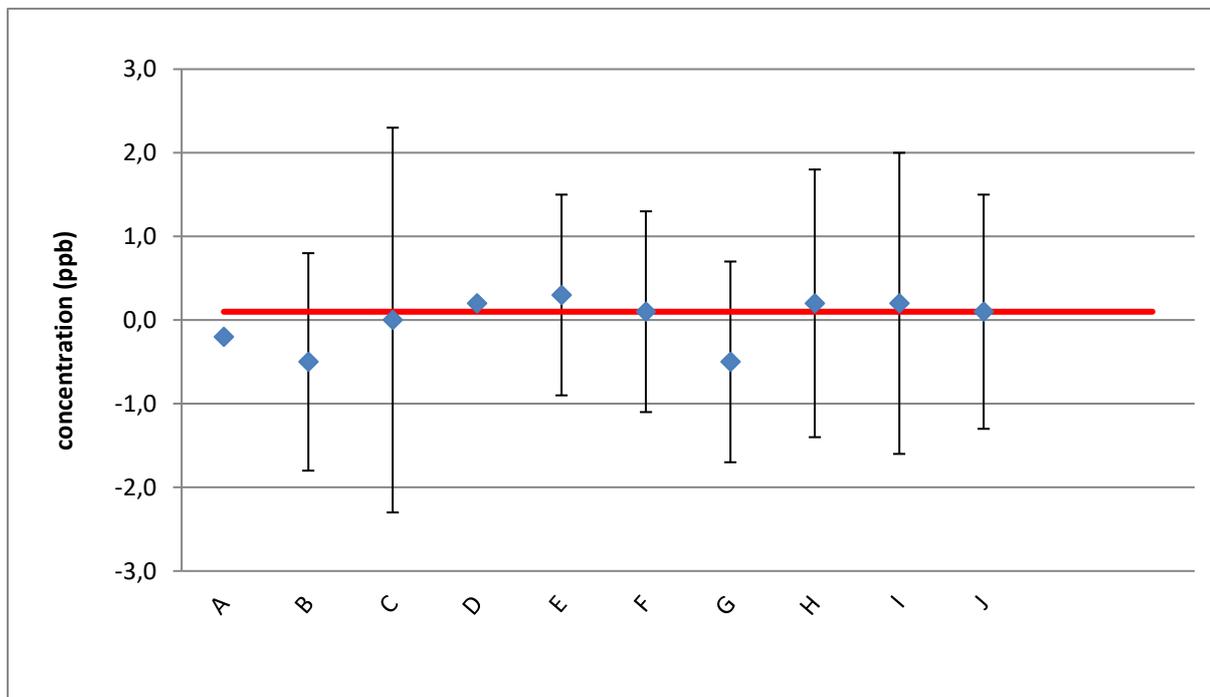


Figure 14 : Mesures au niveau « 0 ppb en NO₂ »

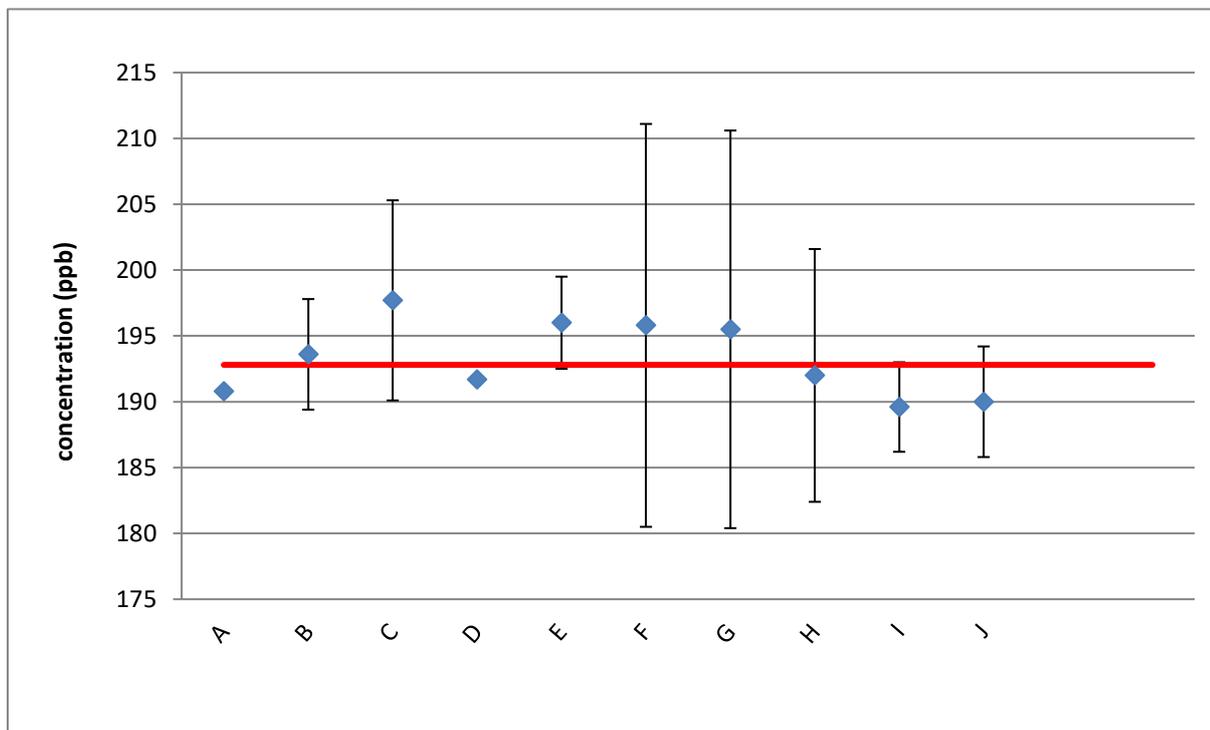


Figure 15 : Mesures au niveau « 200 ppb en NO₂ »

9.4 Mesure en O₃

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

Les Figures 16 à 19 ci-après montrent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif

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

Les calculs statistiques n'ont pas révélé de valeurs aberrantes, hormis pour l'écart normalisé sur les niveaux « 100 » et « 200 ppb » du participant I.

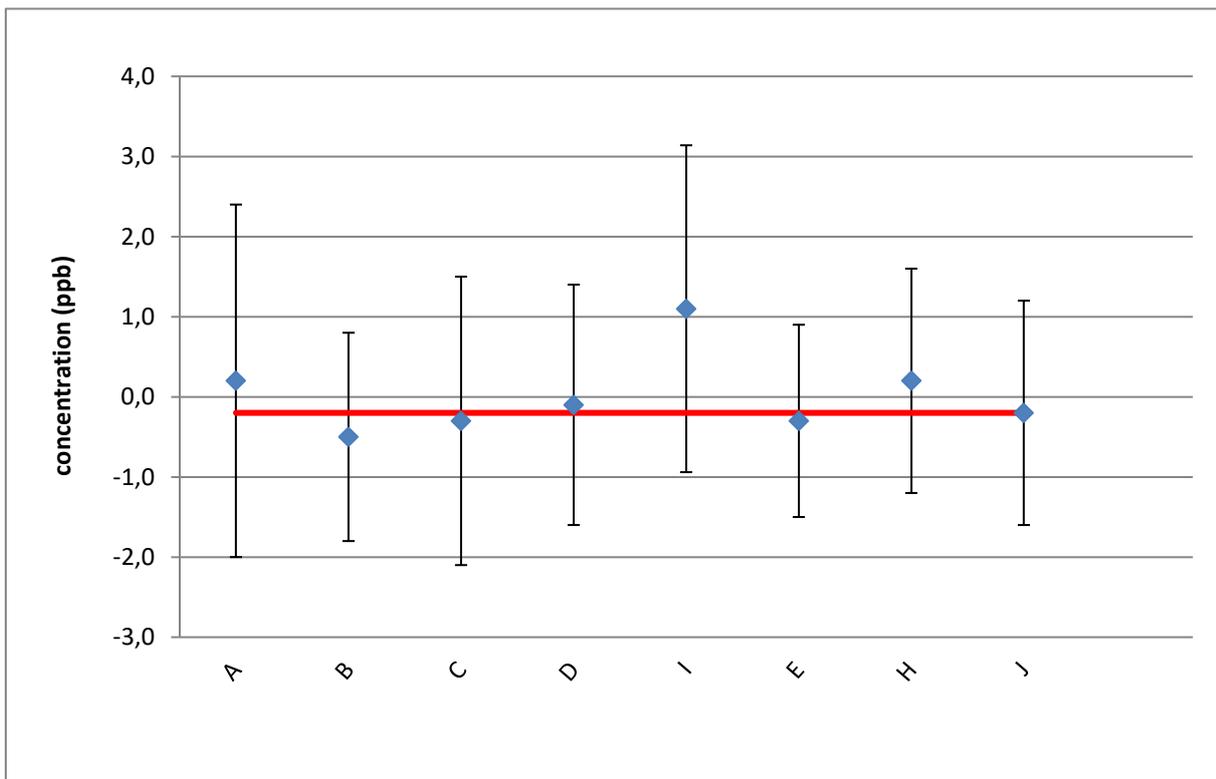


Figure 16 : Mesures au niveau « 0 ppb en ozone »

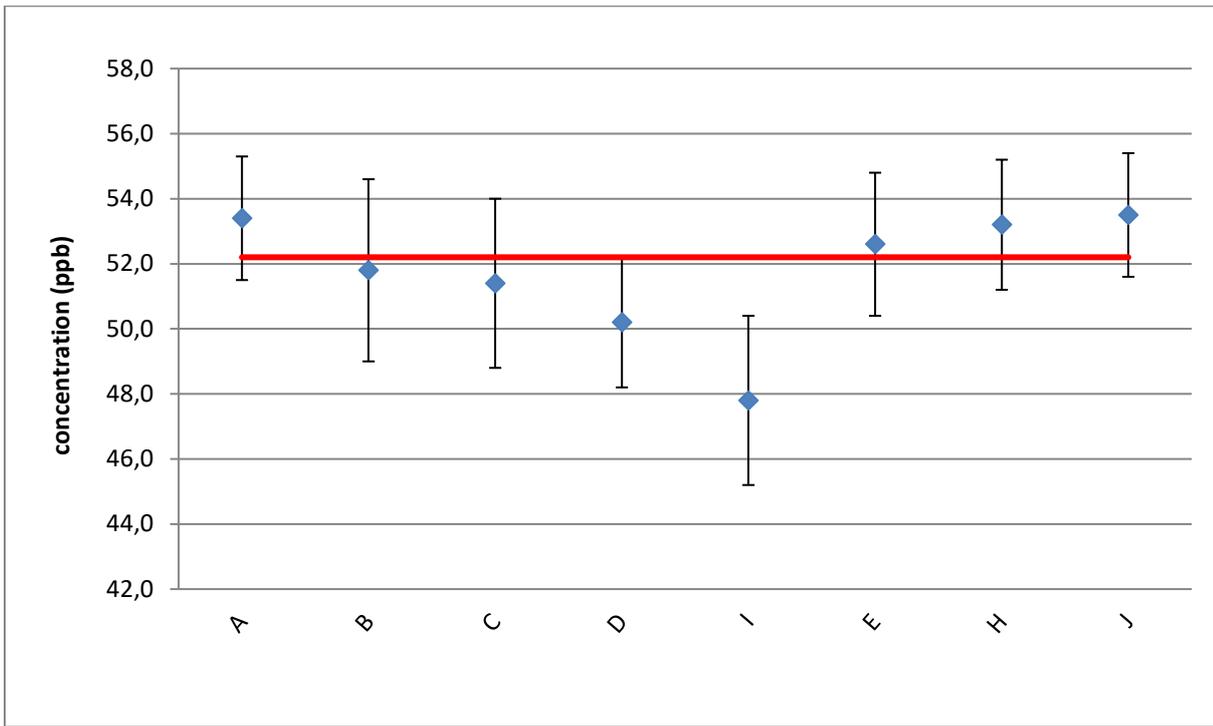


Figure 17 : Mesures au niveau « 50 ppb en ozone »

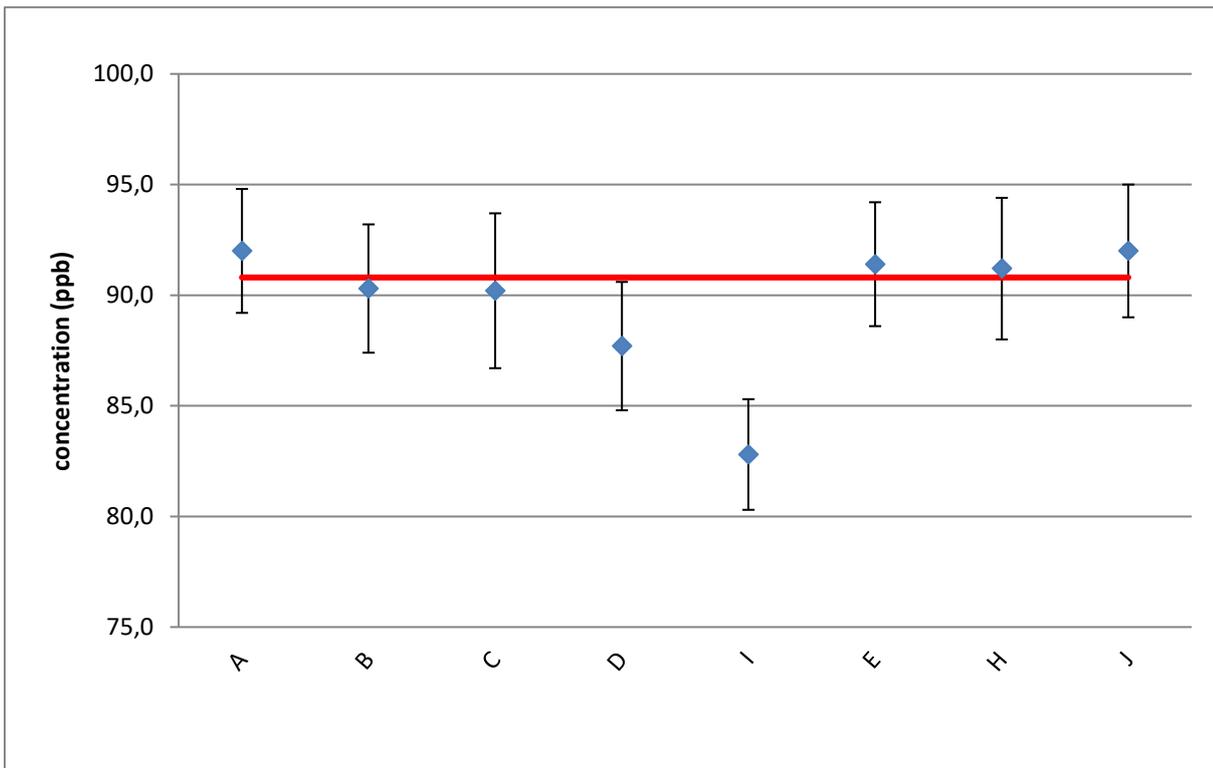


Figure 18 : Mesures au niveau « 100 ppb en ozone »

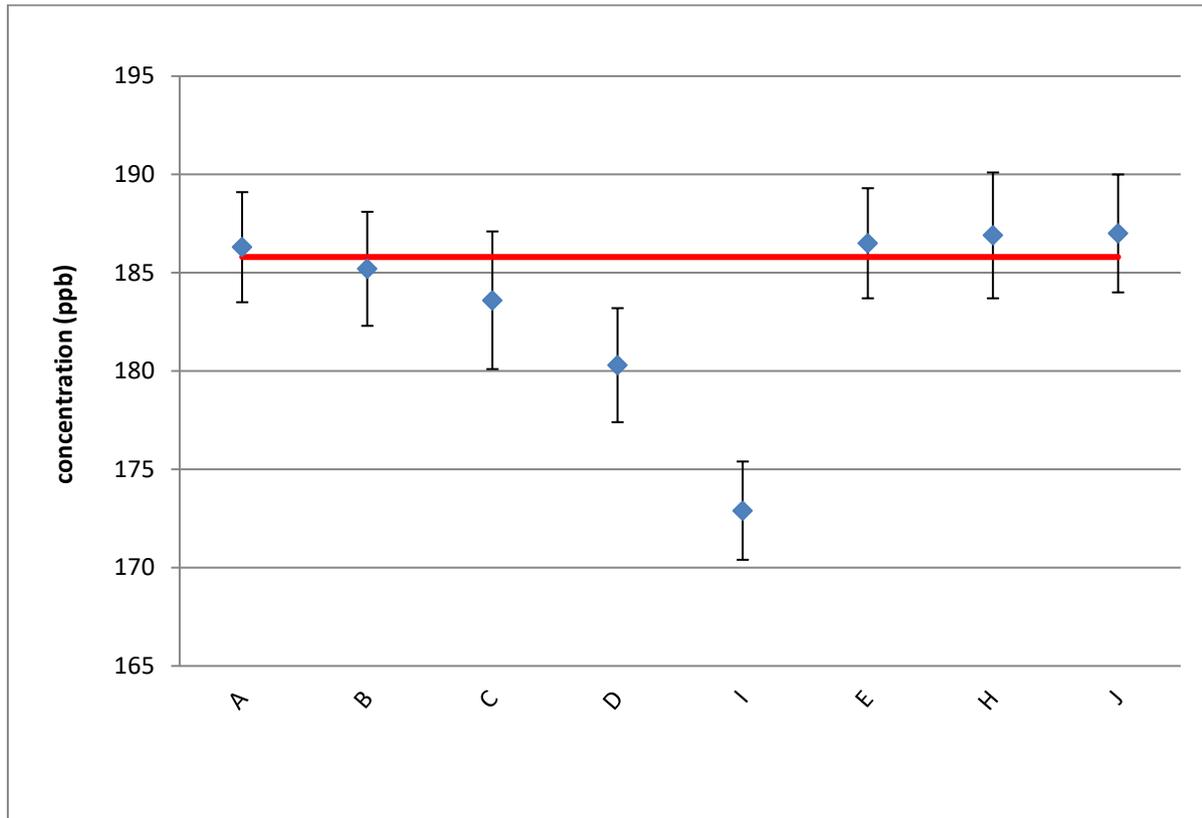


Figure 19 : Mesures au niveau « 200 ppb en ozone »

9.5 Mesure de SO₂

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

Les Figures 20 à 22 ci-après montrent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif.

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

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

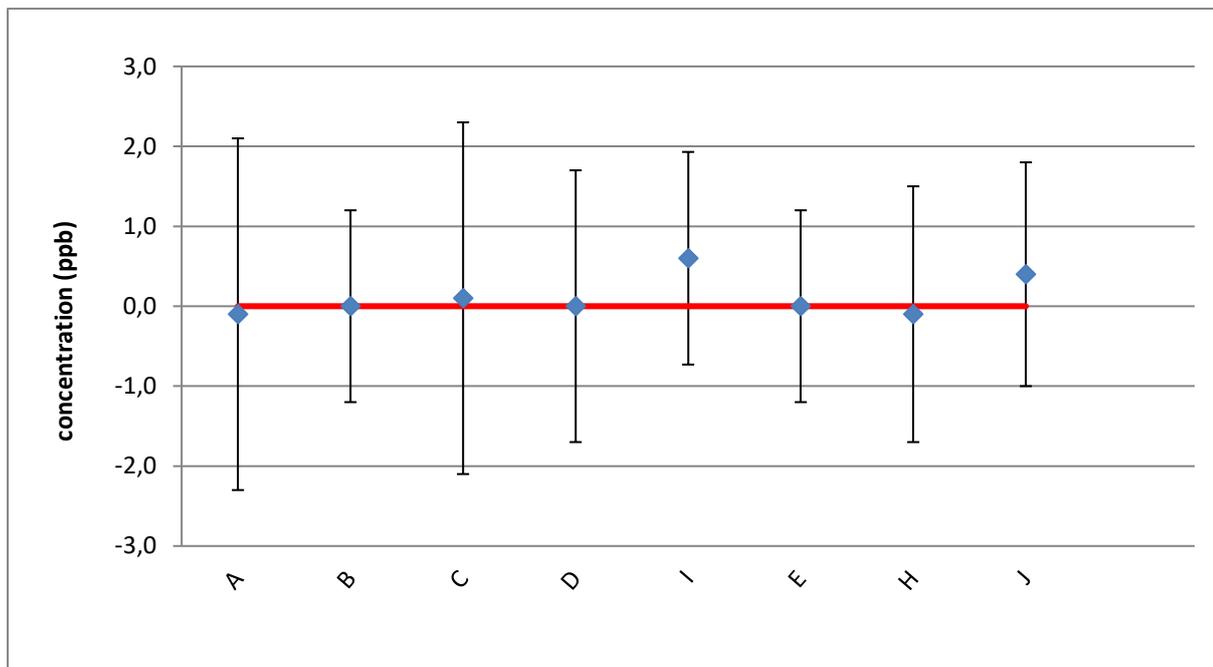


Figure 20 : Mesures au niveau « 0 ppb en SO₂ »

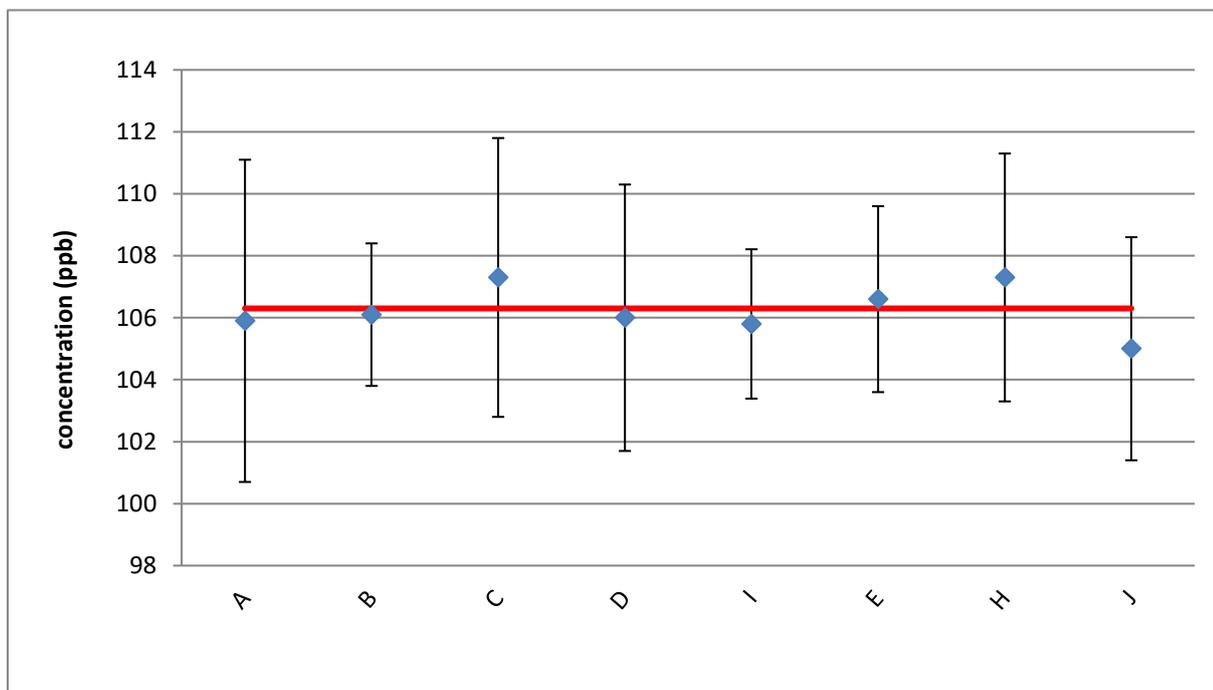


Figure 21 : Mesures au niveau « 100 ppb en SO₂ »

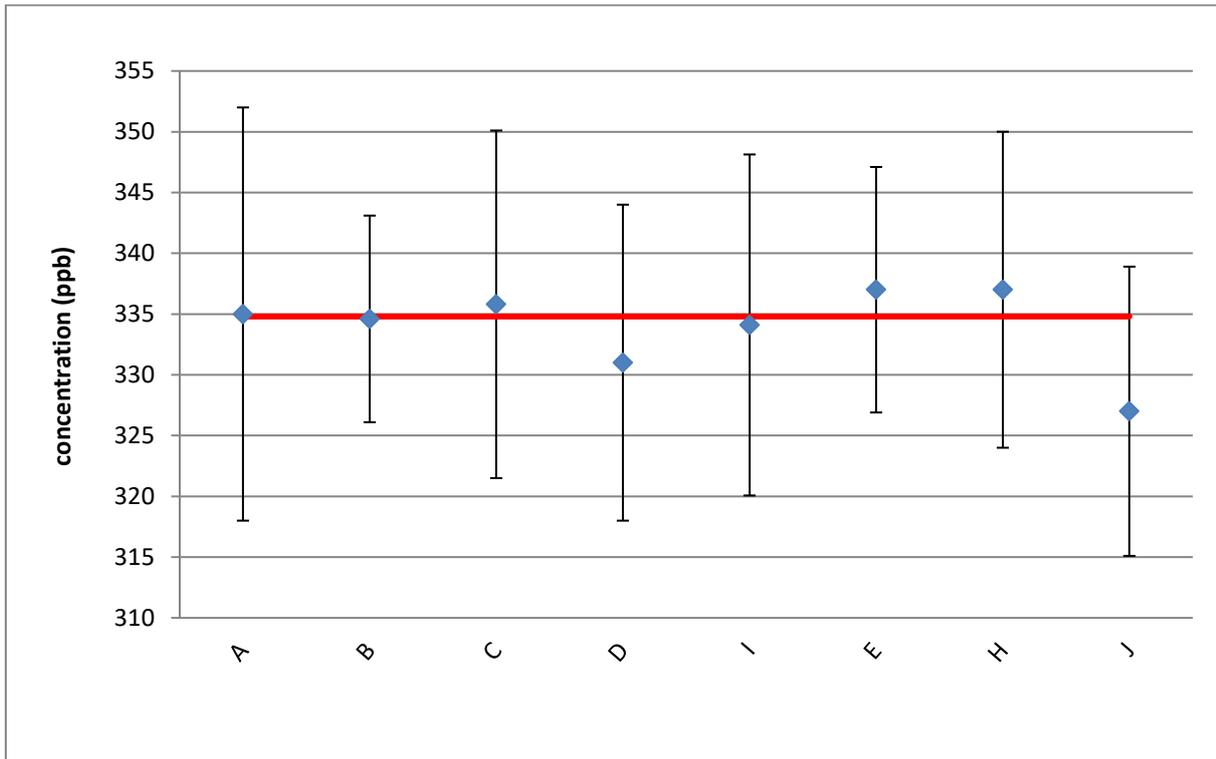


Figure 22 : Mesures au niveau « 350 ppb en SO₂ »

9.6 Mesures de CO

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

Les Figures 23 à 25 ci-après montrent les différentes mesures des participants ainsi que leurs incertitudes associées. La médiane des points est indiquée en rouge à titre indicatif.

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

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

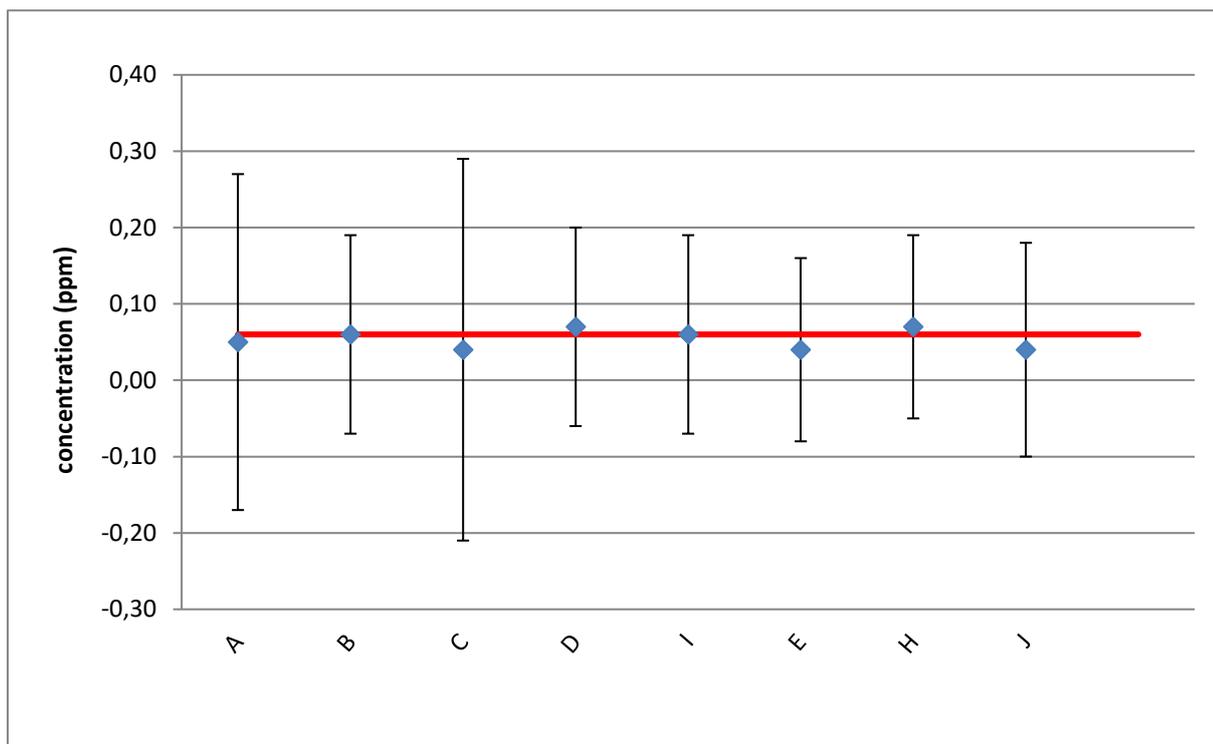


Figure 23 : Mesures au niveau « 0 ppm en CO »

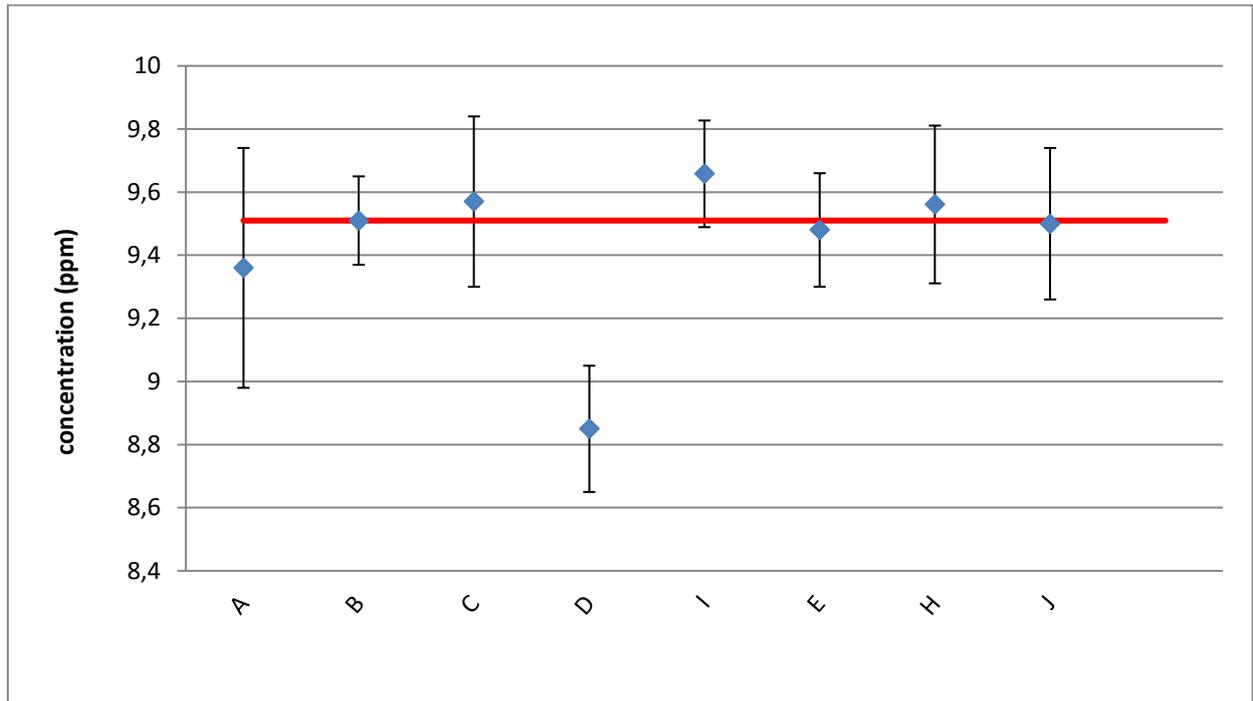


Figure 24 : Mesures au niveau « 9 ppm en CO »

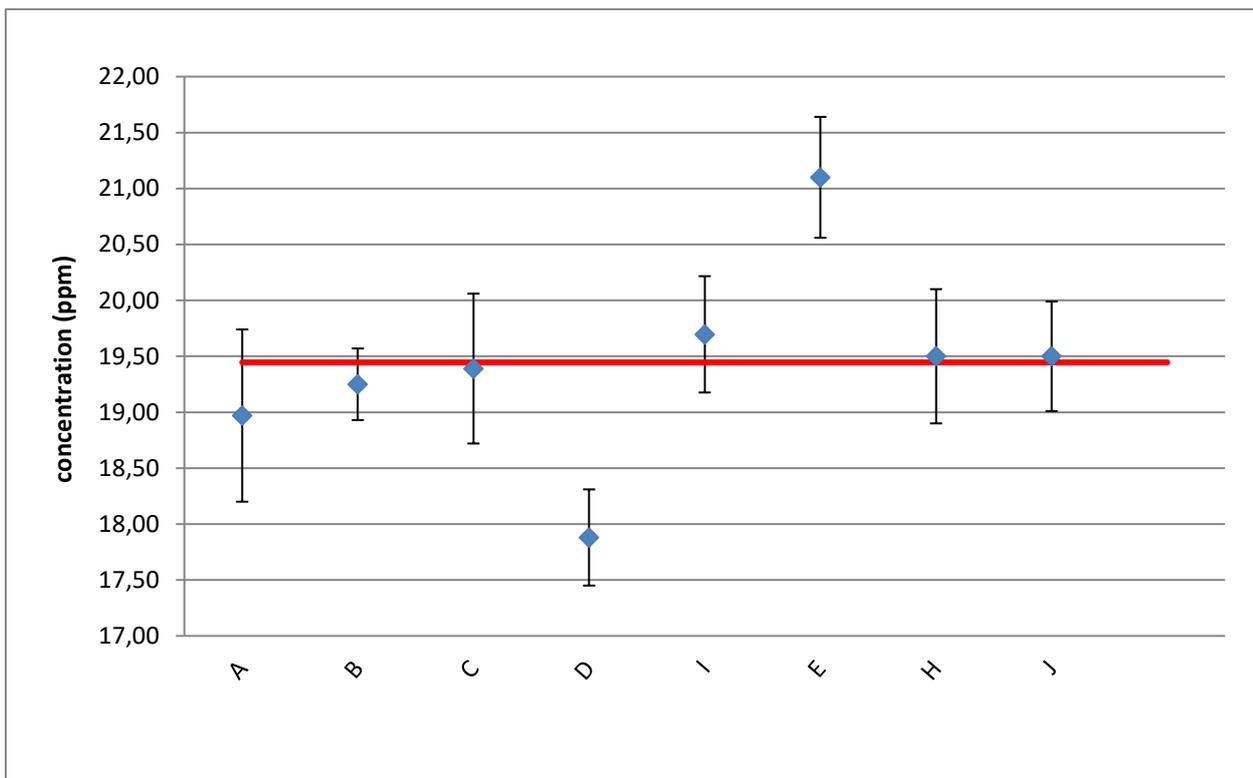


Figure 25 : Mesures au niveau « 20 ppm en CO »

10. LISTE DES ANNEXES

Référence	TITRES
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
Figure 1-1	Emplacement des participants sur la ligne

ANNEXES

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

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

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

Tableau 1-3 : Résultats en NO₂ sur matrice air

participants	C1 - zéro						C2 - 200					
	R_NO (ppb)	U_NO (ppb)	R_NOx (ppb)	U_NOx (ppb)	R_NO2 (ppb)	U_NO2 (ppb)	R_NO (ppb)	U_NO (ppb)	R_NOx (ppb)	U_NOx (ppb)	R_NO2 (ppb)	U_NO2 (ppb)
A	0,5	2,2	0,3	2,2	-0,2		24,2		215,1		190,8	
B					-0,5	1,3					193,6	4,2
C					0,0	2,3					197,7	7,6
D	0,4		0,6		0,2		23,2	1,8	214,9	4,4	191,7	
E					0,3	1,20					196,0	3,5
F	0	1,2	0,1	1,2	0,1	1,20	23,2	1,6	219	13,7	195,8	15,3
G	0,8	1,2	0,2	1,2	-0,5	1,20	23,2	1,6	218,7	13,5	195,5	15,1
H	0,4	1,6	0,6	1,6	0,2	1,60	23		215		192,0	9,6
I	-1,1		-0,8	1,3	0,2	1,80	22,7	2,4	212,3	4,7	189,6	3,4
J	0,1	1,4	0,2	1,4	0,1	1,40	22	1,5	213	4,9	190	4,2
moyenne	0,2		0,2		0,0		23,1		215,4		193,3	
ecart type	0,6		0,5		0,3		0,7		2,6		2,8	
mediane					0,1						192,8	
grubbs test	MAX Xi	na	na	na	0,3	na	na	na	na	na	197,7	na
	MNI Xi	na	na	na	-0,5	na	na	na	na	na	189,6	na
	GP max	na	na	na	1,1	na	na	na	na	na	1,6	na
	GP min	na	na	na	1,7	na	na	na	na	na	1,3	na
	valeur critique sup à 5%	na	na	na	2,340	na	na	na	na	na	2,340	na
	test sur GP max	na	na	na	ok	na	na	na	na	na	ok	na
	test sur GP min	na	na	na	ok	na	na	na	na	na	ok	na
En	A	na	na	na	0,513	na	na	na	na	na	0,351	na
	B	na	na	na	0,421	na	na	na	na	na	0,113	na
	C	na	na	na	0,042	na	na	na	na	na	0,516	na
	D	na	na	na	0,171	na	na	na	na	na	0,193	na
	E	na	na	na	0,150	na	na	na	na	na	0,479	na
	F	na	na	na	0,000	na	na	na	na	na	0,184	na
	G	na	na	na	0,449	na	na	na	na	na	0,167	na
	H	na	na	na	0,059	na	na	na	na	na	0,072	na
	I	na	na	na	0,053	na	na	na	na	na	0,483	na
	J	na	na	na	0,000	na	na	na	na	na	0,396	na

Tableau 1-4 : Résultats en O₃ sur matrice air

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

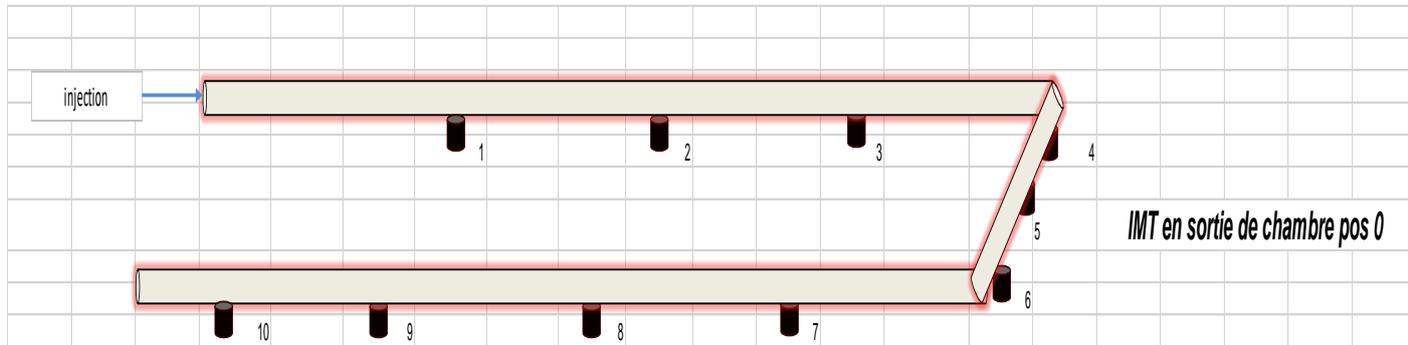
Tableau 1-5 : Résultats en SO₂ sur matrice air

		C1 - zéro		C2 - 100		C3 - 350	
	participants	R_SO2 (ppb)	U_SO2 (ppb)	R_SO2 (ppb)	U_SO2 (ppb)	R_SO2 (ppb)	U_SO2 (ppb)
	A	-0,1	2,2	105,9	5,2	335	17
	B	0,0	1,2	106,1	2,3	334,6	8,5
	C	0,1	2,2	107,3	4,5	335,8	14,3
	D	0,0	1,7	106,0	4,3	331	13
	I	0,60	1,33	105,80	2,41	334,1	14,0
	E	0,0	1,2	106,6	3,0	337,0	10,1
	H	-0,1	1,6	107,3	4,0	337	13
	J	0,4	1,4	105,0	3,6	327,0	11,9
	moyenne	0,1		106,3		333,9	
	ecart type	0,3		0,8		3,4	
	mediane	0,0		106,1		334,8	
grubbs test	MAX Xi	0,6		107,3		337,0	
	MNI Xi	-0,1		105,0		327,0	
	GP max	1,9		1,3		0,9	
	GP min	0,8		1,6		2,0	
	valeur critique sup à 5%	2,130		2,130		2,130	
	test sur GP max	ok		ok		ok	
test sur GP min	ok		ok		ok		
En	A	0,044		0,028		0,011	
	B	0,000		0,018		0,018	
	C	0,044		0,262		0,063	
	D	0,000		0,011		0,259	
	I	0,422		0,087		0,045	
	E	0,000		0,162		0,181	
	H	0,060		0,291		0,150	
J	0,269		0,267		0,569		

Tableau 1-6 : Résultats en CO sur matrice air

		C1 - zéro		C2 - 9 ppm		C3 - 20 ppm	
	participants	R_CO (ppm)	U_CO (ppm)	R_CO (ppm)	U_CO (ppm)	R_CO (ppm)	U_CO (ppm)
	A	0,05	0,22	9,36	0,38	18,97	0,77
	B	0,06	0,13	9,51	0,14	19,25	0,32
	C	0,04	0,25	9,57	0,27	19,39	0,67
	D	0,07	0,13	8,85	0,2	17,9	0,43
	I	0,06	0,13	9,658	0,169	19,696	0,520
	E	0,04	0,12	9,48	0,18	21,10	0,54
	H	0,07	0,12	9,561	0,250	19,5	0,6
	J	0,04	0,14	9,50	0,24	19,50	0,49
	moyenne	0,1		9,4		19,4	
	ecart type	0,0		0,3		0,9	
	mediane	0,06		9,51		19,445	
grubbs test	MAX Xi	0,1		9,7		21,1	
	MNI Xi	0,0		8,9		17,9	
	GP max	1,2		0,9		1,9	
	GP min	1,1		2,3		1,7	
	valeur critique sup à 5%	2,130		2,130		2,130	
	test sur GP max	ok		ok		ok	
	test sur GP min	ok		pas ok		ok	
En	A	0,023		0,230		0,245	
	B	0,038		0,010		0,108	
	C	0,060		0,114		0,029	
	D	0,113		1,209		0,857	
	I	0,038		0,288		0,136	
	E	0,122		0,047		0,892	
	H	0,122		0,100		0,029	
	J	0,105		0,009		0,030	

Figure 1-1 : emplacement des participants sur la ligne





direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 69 16 - www.lcsqa.org