

Qualité de l'air
PROVENCE - ALPES - CÔTE D'AZUR

METROLOGIE

Comparaison inter
laboratoires

Rapport 2014

www.airpaca.org

AirPACA
QUALITÉ DE L'AIR

► Métrologie – Exercice de comparaison inter laboratoires (ECIL) pour les oxydes d'azote 2014

Un exercice de comparaison inter laboratoires a été réalisé au laboratoire interrégional d'étalonnage basé dans les locaux d'Air PACA à Martigues en décembre 2014, concernant la mesure des oxydes d'azote.



L'objectif de l'exercice est de valider, via une intercomparaison, les méthodes et les étalons utilisés par les participants.

Les laboratoires représentant les quatre associations bénéficiaires du laboratoire ont participé à l'intercomparaison :

- Air PACA LN2 en qualité de laboratoire de référence,
- AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON,
- Air PACA réseau de mesure,
- ATMO AUVERGNE,
- QUALITAIR CORSE.



A. Principe de l'intercomparaison

L'exercice s'est déroulé sur une journée et a permis d'évaluer l'exactitude des mesures faites sur les oxydes d'azote.

L'exercice se déroule en quatre étapes :

1. Chaque participant règle son analyseur avec ses propres moyens et méthodes.
2. Le laboratoire niveau 2 règle son analyseur de référence avec ses étalons de référence.
3. Des concentrations inconnues sont ensuite injectées simultanément dans les analyseurs des participants par l'intermédiaire d'un manifold.
4. Le participant relève la mesure faite par son analyseur selon son propre mode opératoire. Une seule lecture par concentration générée est réalisée par les participants.

Pour les étapes de réglage, les concentrations considérées sont le zéro et un point d'échelle.

Des concentrations expérimentales en oxydes d'azote dans la gamme de mesure des analyseurs ont été générées et mesurées par les participants.

Le rendement des fours de conversion a été évalué pour les analyseurs des participants durant cet exercice.



Résultat de l'ECIL

A. Exactitude des mesures en monoxyde d'azote NO :

- Valeur assignée

La valeur assignée considérée pour les essais en NO correspond à la concentration lue sur l'analyseur de référence du LN2 aux différentes concentrations. L'incertitude sur la valeur assignée en NO est calculée en tenant compte de l'ensemble des facteurs influents.

- Statistiques

La statistique de performance retenue pour l'évaluation des résultats est le score z' . L'écart normalisé En est utilisé en complément du score z' .

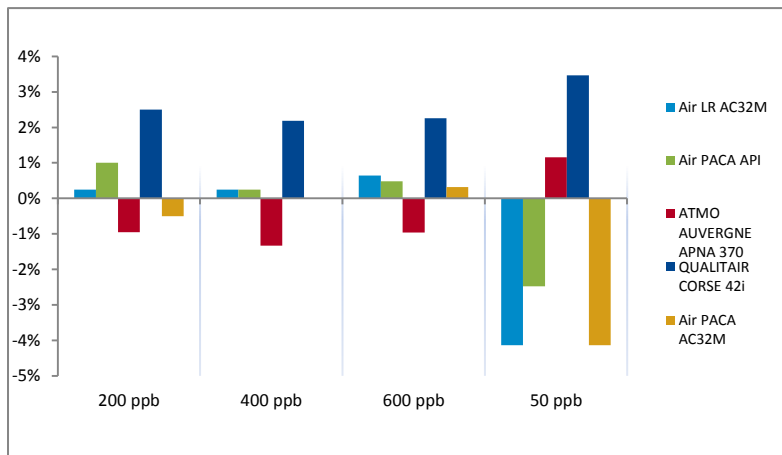


Figure 1: écarts à la valeur de référence NO

Les scores E_n et z' sont satisfaisants pour l'ensemble des participants.

B. Exactitude des mesures en dioxyde d'azote NO₂ :

- Valeur assignée

En l'absence de chaîne nationale d'étalonnage, la valeur assignée considérée est la moyenne robuste des valeurs déterminées par les participants. L'incertitude sur cette valeur assignée est calculée à partir de l'écart-type robuste tel que décrit dans la norme NF ISO 13528.

- Statistique

L'estimateur statistique de performance utilisé pour le traitement des résultats en NO₂ est le score z .

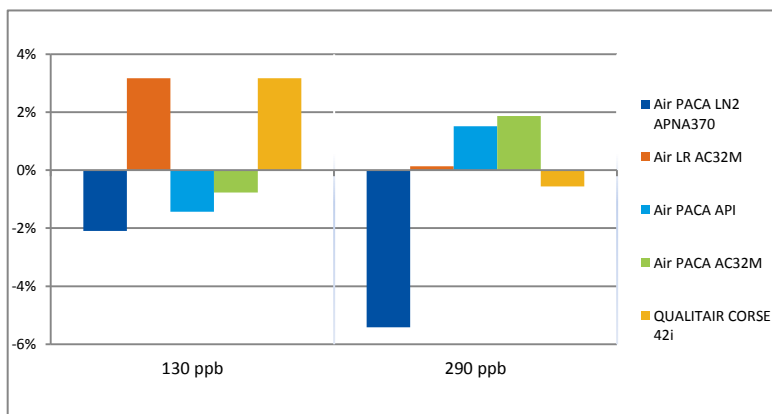


Figure 2 : écarts à la valeur de référence NO₂

C. Rendement des fours de conversion

La norme NF EN 14211 impose une évaluation des rendements de fours de conversion NO_x au voisinage de 50 % et 95 % de la plage de mesure certifiée. Le four d'un analyseur « ancien » est déclaré conforme si son rendement est supérieur à 95 %.

L'ensemble des fours est conforme et obtient un rendement voisin de 100 %.

SOMMAIRE

1	Comparaison inter laboratoires	5
2	Participants	6
3	Organisation de l'exercice.....	6
4	Protocole de maîtrise des équipements des participants	8
4.1	Air LANGUEDOC-ROUSSILLON	8
4.2	Air PACA.....	8
4.3	ATMO AUVERGNE.....	9
4.4	QUALITAIR CORSE	9
5	Présentation et traitement des résultats.....	10
5.1	Valeur assignée.....	10
5.2	Statistiques de performance	10
5.3	Rapport d'ECIL	12
6	Résultats.....	13
6.1	Résultats NO	13
6.2	Résultats en NO ₂	13
6.3	Rendement des fours de conversion.....	13
7	Conclusions de l'exercice	14
8	Annexe 1 : résultats de l'ECIL.....	15
8.1	Exactitude des mesures en NO	15
8.2	Exactitude des mesures en NO ₂	15
9	Annexe 2 : courbes des résultats	17
9.1	Exactitude des mesures en NO.....	17
9.2	Exactitude des mesures en NO ₂	20
	Liste des figures.....	21
	Liste des tableaux.....	21

1 Comparaison inter laboratoires

Les exercices de comparaison inter laboratoire (ECIL) sont des outils performants pour la maîtrise de la qualité des mesures. Ils sont conçus pour :

- confirmer l'aptitude des laboratoires en s'assurant de la qualité de leurs mesures et de leurs incertitudes,
- évaluer la performance d'une caractéristique telle que l'exactitude d'une mesure, la performance de matériels, etc.
- améliorer les méthodes.

S'agissant des oxydes d'azote NO_x, des ECIL bisannuels sont organisés pour les associations de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) au niveau national par le Laboratoire Central de la Qualité de l'Air. Ils permettent d'évaluer le réglage en monoxyde d'azote NO et dioxyde d'azote NO₂ des analyseurs au voisinage du point d'étalonnage de la chaîne nationale.

Cet ECIL interrégional, organisé par le Laboratoire Niveau 2 d'Air PACA, complète efficacement ceux proposés au niveau national car il vise à :

- valider les méthodes et les étalons utilisés par les différents participants pour le raccordement et l'évaluation périodique de leurs analyseurs d'oxydes d'azote sur la gamme de mesure certifiée,
- évaluer le rendement du four de conversion de l'analyseur soumis aux essais.

La gamme des concentrations évaluées se situe :

- entre 0 et 600 nmol/mol pour les essais en NO,
- entre 0 et 300 nmol/mol pour les essais en NO₂.

2 Participants

5 laboratoires représentant 4 associations participent à cet ECIL.

Organisation – Laboratoire de référence

- Air PACA laboratoire niveau 2 représenté par Frédéric MARTY

Laboratoires participants

- AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON représenté par Corinne MARZOLF
- Air PACA représenté par Ludovic LANZI et Simon VAIEDELICH
- ATMO AUVERGNE représenté par Mathilde BOURLON
- QUALITAIR CORSE représenté par Florent BORDIER

3 Organisation de l'exercice

3.1 Rappel de la chaîne nationale d'étalonnage utilisée par les AASQA pour le réglage de leurs analyseurs NOx :

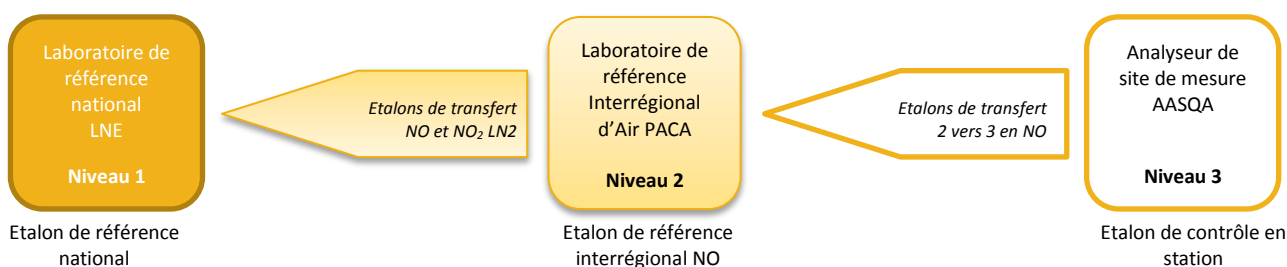


Figure 3 : chaîne nationale d'étalonnage en NO et NO₂

La chaîne NO₂ n'est pas déployée jusqu'au niveau 3 à ce jour. Ceci s'explique par le principe de mesure des analyseurs de NOx utilisés et le mode de réglage associé.

La qualité des mesures en NO₂ est assurée par la maîtrise des fours de conversion NOx (conversion NO₂ en NO).

3.2 Principe de l'ECIL

3.2.1 Exactitude des mesures en NO et NO₂

Chaque participant règle son analyseur à l'aide de ses propres étalons et selon ses procédures internes. Le laboratoire niveau 2 règle son analyseur de référence avec ses étalons de référence zéro et point de réglage NO de la chaîne nationale d'étalonnage.

Des concentrations inconnues en NO et NO₂ sont ensuite injectées simultanément dans les analyseurs des participants par l'intermédiaire d'un manifold. Le zéro, le point de réglage de la chaîne nationale ainsi que différentes concentrations sur la gamme de mesure des analyseurs sont générées.

Le participant relève la mesure faite par son analyseur selon son propre mode opératoire.

Une seule lecture par concentration générée est réalisée par les participants.

Les résultats communiqués par les participants doivent être dans la mesure du possible accompagnés de leur incertitude.

3.2.2 Evaluation du rendement des fours de conversion NOx

L'évaluation du rendement des fours de conversion NOx est réalisée en même temps que l'essai d'exactitude en NO₂. Cette évaluation est faite pour deux niveaux de concentration en NO₂, au voisinage de 130 nmol/mol et de 260 nmol/mol.

3.2.3 Calendrier de l'ECIL

Calendrier de l'ECIL		
Le 10/12/2014	Avant 10h30	Réglage des analyseurs par les participants
	De 10h30 à 13h	Déroulement de l'ECIL NO et NO ₂

Tableau 1 : calendrier de l'ECIL

3.2.4 Equipements mis en œuvre

Les concentrations en NO et NO₂ seront générées par un diluteur / TPG alimenté en gaz diluant (air de zéro) obtenu à partir d'un air comprimé sec et filtré à l'aide d'épurateurs chimiques.

Gaz	Gamme de concentrations	Matrice
NO	0 – 600 nmol/mol	Air épuré séché
NO ₂	0 – 300 nmol/mol	Air épuré séché

Tableau 2 : concentrations générées

Les gaz sont distribués aux participants par l'intermédiaire d'un manifold puis au travers de lignes d'adduction de longueur et matériaux identiques de type PTFE (polytétrafluorure d'éthylène).

L'ensemble des matériels du laboratoire et des participants est alimenté via un onduleur raccordé au secteur EDF.

3.2.5 Matériels des participants

Laboratoire	Polluant	Analyseur	Etalons
Air PACA LN2 (référence)	Air zéro		Bouteille Praxair B20 n° BV10797 validé en 04/2014
	NOx	HORIBA APNA n° W2R2J0A4 écart maximum sur la linéarité 1,3 %	TEI 146t n° 42663-267 + B20 Praxair n° BX13684F étalonné le 12/11/2014
AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON	Air zéro		épurateurs chimiques (purafil + charbon actif)
	NOx	API200E n° 2265, résidu maximum de linéarité 2 %	Bouteille AL n° 89312
Air PACA	Air zéro		Bouteille AL N57 n° Z14-HOLAL50
	NOx	Environnement S.A. AC32M n° 605, résidu maximum de linéarité 1,0 %	Bouteille AL n° NO 14-20869
Air PACA	Air zéro		Bouteille AL N57 n° Z14-27500
	NOx	TELEDYNE API200E n° 4087, résidu maximum de linéarité 0,5 %	Bouteille AL n° NO14-17760
ATMO AUVERGNE	Air zéro		Bouteille MESSER N55 n° D202916 (Zéro-AA-B10-3)
	NOx	HORIBA APNA370 n° P9VWLTHW, résidu maximum de linéarité - 0,9 %	Bouteille MESSER n° NO-AA-B10-10
QUALITAIR CORSE	Air zéro		Bouteille AL AZ_HOLEDK8
	NOx	Thermo Scientific 42i n° 0535513463, résidu maximum de linéarité 0,3 %	Bouteille AL NO_H261HX2

Tableau 3 : matériels des participants

4 Protocole de maîtrise des équipements des participants

4.1 Air LANGUEDOC-ROUSSILLON

4.1.1 Etalonnage de l'analyseur

- Etalons
 - Etalon zéro : épurateurs chimiques (purafil + charbon actif).
 - Etalon point d'échelle : étalon de transfert inscrit dans la chaîne nationale d'étalonnage et raccordée trimestriellement par le LN2.
- Mode opératoire d'étalonnage : étalonnage de l'analyseur en 2 points selon la procédure suivante :

Etalonnage en zéro

Après 5 minutes d'attente on vérifie si la mesure est stable pendant 10 minutes au moins et on relève la valeur du zéro. Si la réponse n'est pas comprise entre -1 et +1 ppb (mais ≥ -3 ppb et $\leq +3$ ppb), on règle l'analyseur à l'aide des coefficients zéro internes.

Etalonnage au point de réglage de la chaîne nationale

Après 5 minutes d'attente, on vérifie si la mesure est stable pendant 10 minutes au moins et on relève la valeur de consigne. On effectue un réglage systématique de l'analyseur à l'aide des coefficients d'étalonnage internes.

4.1.2 Maîtrise métrologique de l'analyseur

Essais réalisés en NO tous les 3 ans : temps de réponse, dérive à court terme, linéarité et répétabilité. Le rendement du four convertisseur est vérifié à un niveau de concentration tous les 3 ans avant remplacement des copeaux de molybdène (validation des données antérieures) et évalué tous les ans à 2 niveaux de concentration (nouvelle détermination du rendement du four convertisseur pour les mesures ultérieures). Les modes opératoires et critères de conformité sont conformes à la norme NF EN 14211.

4.2 Air PACA

4.2.1 Etalonnage de l'analyseur

- Mode opératoire d'étalonnage : étalonnage de l'analyseur en 2 points sur filtre échantillon en cours de prélèvement selon la procédure suivante :

Etalonnage en zéro

Utilisation d'une bouteille d'air synthétique de qualité 5.7. Attente d'un palier de stabilité de la mesure de 10 minutes à ± 2 ppb, réglage systématique de l'analyseur.

Etalonnage au point de réglage de la chaîne nationale

Injection de l'étalon dans l'analyseur, attente d'un palier de stabilité de la mesure de 10 minutes à ± 2 ppb, réglage systématique de l'analyseur sur la concentration de l'étalon, confirmation du réglage de l'analyseur \pm sa résolution. L'étalonnage est systématiquement réalisé en combinaison avec un essai de répétabilité.

4.2.2 Maîtrise métrologique de l'analyseur

Évaluation des répétabilités à 3 niveaux de concentration et de la linéarité en 6 points à la fréquence et selon la méthodologie indiquée dans la norme NF EN 14211.

4.3 ATMO AUVERGNE

4.3.1 Etalonnage de l'analyseur

- Conditionnement de l'étalon

Bouteilles de gaz conservées dans le laboratoire de métrologie

- Mode opératoire d'étalonnage : étalonnage de l'analyseur en 2 points selon la procédure suivante :

Etalonnage en zéro

Utilisation d'une bouteille d'air synthétique de qualité 5.5. Attente d'un palier de stabilité de la mesure de 10 minutes à ± 2 ppb, réglage systématique de l'analyseur.

Etalonnage au point de réglage de la chaîne nationale

Injection dans l'analyseur de l'étalon dans sa configuration nominale (celle de son raccordement au LN2), attente d'un palier de stabilité de la mesure de 10 minutes à ± 2 ppb, réglage systématique de l'analyseur.

4.3.2 Maîtrise métrologique de l'analyseur

Évaluation du rendement de four tous les ans, évaluation des répétabilités à 2 niveaux de concentrations et de la linéarité en 6 points tous les 3 ans ou après une intervention de maintenance importante.

4.4 QUALITAIR CORSE

4.4.1 Etalonnage de l'analyseur

- Conditionnement de l'étalon

Les bouteilles de gaz (gaz zéro, gaz de consigne) sont transportées sur diable ou en flight case depuis le laboratoire jusqu'au site de mesure. Des bouchons ferment les lignes de distribution des étalons.

- Mode opératoire d'étalonnage : réglage de l'analyseur en 2 points (sans filtre ou sur filtre passivé)

Etalonnage en zéro

1. Raccordement de la ligne de l'étalon à l'analyseur
2. Réglage d'un débit de fuite de l'ordre de 0,5 L/min
3. Temps de stabilisation d'au moins 10 minutes
4. Ajustage de l'analyseur à la valeur de l'étalon si la réponse est dans l'intervalle $\pm [0,5-2,0]$ nmol/mol

Etalonnage au point de réglage de la chaîne nationale

1. Raccordement de la ligne de l'étalon à l'analyseur
2. Réglage d'un débit de fuite de l'ordre de 0,5 L/min
3. Temps de stabilisation d'au moins 10 minutes
4. Ajustage de l'analyseur à la valeur de l'étalon si la réponse est dans l'intervalle [[valeur du dernier certificat d'étalonnage] nmol/mol $\pm 5\%$]

4.4.2 Maîtrise métrologique de l'analyseur

L'analyseur est évalué au moins une fois par an en linéarité, répétabilité et rendement de four selon la norme NF EN 14211.

5 Présentation et traitement des résultats

Le traitement des résultats d'exactitude sur la mesure des oxydes d'azote repose sur la norme NF EN 13528.

5.1 Valeur assignée

La valeur assignée considérée pour les essais d'exactitude est obtenue de la façon suivante :

- Concentration NO : la valeur assignée correspond à la concentration lue sur l'analyseur de référence du LN2 aux différentes concentrations en NO. L'incertitude sur la valeur assignée en NO est calculée en tenant compte de l'ensemble des facteurs influents.
- Concentration NO₂ : en l'absence d'une chaîne nationale d'étalonnage, la valeur assignée correspond à la moyenne robuste des concentrations relevées par l'ensemble des participants. La moyenne robuste limite l'influence des valeurs extrêmes. L'incertitude sur la valeur assignée est calculée à partir de l'écart-type robuste.

5.2 Statistiques de performance

5.2.1 Exactitude des mesures

5.2.1.1 Mesures en NO

- Biais des laboratoires participant

Afin de comparer les résultats, l'écart par rapport à la valeur assignée est calculé pour chaque participant de la manière suivante :

$$D_{\%} = \frac{x - X}{X} \times 100$$

où :

- $D_{\%}$ est la différence pour le participant considéré,
- x est la valeur mesurée par le participant,
- X est la valeur de référence (cf. § 4.1.)

Dans le cas des concentrations voisines de zéro la différence $D_1 = x - X$ est considérée.

- Détermination de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude

La qualité de l'étalonnage des analyseurs d'oxydes d'azote dépend des procédures utilisées et de la qualité de leur application, ainsi que de la qualité et la maîtrise des étalons engagés. La norme NF EN 14211 d'octobre 2012 fixe un seuil d'action sur l'analyseur si sa réponse présente une dérive supérieure ou égale à 5 % entre deux contrôles de sa réponse.

L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude, noté $\hat{\sigma}$, est calculé à partir de la méthode par perception en tenant compte de cette limite.

$$\hat{\sigma} = \frac{0,05 * X}{\sqrt{3}}$$

- Interprétation des résultats

La statistique de performance retenue pour l'évaluation des résultats, qu'ils soient indiqués avec ou sans incertitude est le score z' :

$$z' = \frac{x - X}{\sqrt{\hat{\sigma}^2 + u_x^2}}$$

où :

- x est la valeur du participant
- X est la valeur assignée
- $\hat{\sigma}$ est l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude
- u_x est l'incertitude type de la valeur assignée

L'application des scores z' suit les règles suivantes :

- $|z'| \leq 2$ = satisfaisant
- $2 < |z'| \leq 3$ = discutable
- $|z'| > 3$ = insatisfaisant

Cas d'un laboratoire indiquant des incertitudes de mesure

L'écart normalisé E_n est utilisé en complément du score z' pour ce laboratoire. L'interprétation de ce score est réalisée comme suit :

- 1 Cas d'un score z' satisfaisant :
 - 1.1 $E_n \leq 1$ le résultat est considéré comme satisfaisant
 - 1.2 $E_n > 1$ le résultat est satisfaisant mais l'incertitude estimée ne tient pas compte de toutes les contributions
- 2 Cas d'un score z' discutable ou insatisfaisant :
 - 2.1 $E_n \leq 1$ le résultat est discutable ou n'est pas satisfaisant au regard des exigences normatives mais il reste exploitable car l'écart n'est pas significatif par rapport à la valeur assignée.
 - 2.2 $E_n > 1$ le résultat est discutable ou ne satisfait pas les exigences normatives, l'écart est statistiquement significatif par rapport à la valeur assignée.

5.2.1.2 Mesures en NO_2

- Moyenne robuste et écart-type robuste

Le détail du calcul de l'estimation de la moyenne robuste x^* est indiqué dans la norme NF ISO 13528.

L'incertitude-type de la valeur assignée est estimée par :

$$u_x = \frac{1,25 \times s^*}{\sqrt{p}}$$

où :

- u_x est l'incertitude-type de la valeur assignée X
- s^* est l'écart-type robuste des résultats calculés à l'aide de l'algorithme A figurant à l'annexe C indiqué dans la norme NF ISO 13528.

- Interprétation des résultats

L'estimateur statistique de performance utilisé est le score z :

$$z = \frac{(x - X)}{\hat{\sigma}}$$

Où :

x est la valeur du participant

X est la valeur assignée égale à x^* la moyenne robuste.

$\hat{\sigma}$ est l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude dont l'estimation est détaillé au §4.2.1.1

5.2.2 Calcul des rendements de four de conversion

L'estimation des rendements de four est réalisée à partir des résultats obtenus durant les essais en dioxyde d'azote.

Le rendement de four est calculé en deux concentrations de NO_2 , à 50 % et à 95 % de la plage de mesure certifiée soit environ 130 nmol/mol et 260 nmol/mol.

Ces concentrations de NO_2 sont obtenues à partir d'un titrage en phase gazeuse de NO en NO_2 avec de l'ozone, le NO étant en excès.

Le calcul du rendement de conversion est effectué comme suit :

$$E_c = \left(1 - \frac{C_{NOx,init} - C_{NOx,fin}}{C_{NO,init} - C_{NO,fin}} \right) \times 100$$

où :

E_c est le rendement de conversion en % ;

$C_{NOx,init}$ est la concentration initiale en NOx, en nmol/mol ;

$C_{NOx,fin}$ est la concentration résultante en NOx après application de l' O_3 , en nmol/mol ;

$C_{NO,init}$ est la concentration initiale en NO, en nmol/mol ;

$C_{NO,fin}$ est la concentration résultante en NO après application de l' O_3 , en nmol/mol.

Les analyseurs n'étant pas neufs, le plus faible rendement calculé doit être au minimum de 95 % pour être déclaré conforme.

5.3 Rapport d'ECIL

Un rapport sera rédigé et diffusé au format .pdf aux participants. L'anonymat ou non des résultats sera décidé d'un commun accord durant l'EIL.

Ce rapport sera en accès libre sur notre site Internet.

6 Résultats

6.1 Résultats NO

Concentration NO (en nmol/mol)	E _n					score z'				
	Air LR AC32M	Air PACA API	Air PACA AC32M	ATMO AUVERGNE APNA 370	QUALITAIR CORSE 42i	Air LR AC32M	Air PACA API	Air PACA AC32M	ATMO AUVERGNE APNA 370	QUALITAIR CORSE 42i
0	0,00	0,36	0,00	0,50	0,03	0,00	0,33	0,00	0,40	0,03
50	-0,84	-0,62	-0,80	0,33	0,85	-1,30	-0,78	-1,30	0,36	1,09
200	0,07	0,36	-0,17	-0,26	0,96	0,08	0,33	-0,16	-0,31	0,82
400	0,05	0,09	0,00	-0,35	0,56	0,08	0,08	0,00	-0,44	0,72
600	0,11	0,17	0,11	-0,18	0,42	0,21	0,16	0,11	-0,32	0,74

Tableau 4 : score des participants en NO

L'ensemble des résultats est satisfaisant pour tous les participants.
Les résultats sont précisés en annexe 1 et les graphes en annexe 2 du rapport.

6.2 Résultats en NO₂

Concentration NO ₂ (en nmol/mol)	score z				
	Air PACA LN2 APNA370	Air PACA API	Air PACA AC32M	Air LR AC32M	QUALITAIR CORSE 42i
130	-0,72	-0,50	-0,27	1,10	1,10
290	-1,87	0,53	0,65	0,05	-0,19

Tableau 5 : score des participants en NO₂

L'ensemble des résultats est satisfaisant pour tous les participants.
L'HORIBA d'ATMO AUVERGNE n'a pas participé à cet essai, sa stabilité n'était pas satisfaisante pour effectuer un mesurage selon les critères de leur procédure interne.
Les résultats sont précisés en annexe 1 et les graphes en annexe 2 du rapport.

6.3 Rendement des fours de conversion

Participant	Rendement à 50 %	Rendement à 95 %
Air PACA LN2 APNA370	100,7 %	100,0 %
Air PACA API	102,0 %	101,0 %
Air PACA AC32M	100,7 %	101,4 %
Air LR AC32M	100,0 %	99,6 %
QUALITAIR CORSE 42i	100,6 %	99,7 %

Tableau 6 : rendements des fours de conversion

L'ensemble des résultats des participants respecte l'exigence de 95 % d'efficacité.
Les valeurs supérieures à 100 % peuvent être dues à une légère variation de la concentration NO_x générée durant l'essai combinée à une dérive de l'analyseur.
L'HORIBA d'ATMO AUVERGNE n'a pas participé à cet essai, sa stabilité n'était pas satisfaisante pour effectuer un mesurage conformément aux critères de leur procédure interne.
Les résultats sont précisés en annexe 1 du rapport.

7 Conclusions de l'exercice

Les résultats démontrent la maîtrise du réglage des analyseurs d'oxydes d'azote et la maîtrise technique et métrologique de leurs caractéristiques techniques.

L'ensemble des participants a fourni les incertitudes de mesure sur la mesure du NO.

Les incertitudes en NO₂ ne sont toujours pas fournies en l'absence de chaîne nationale étendue jusqu'au niveau 3.

8 Annexe 1 : résultats de l'ECIL

8.1 Exactitude des mesures en NO

	Injection 1	Incertitude 1	Injection 2	Incertitude 2	Injection 3	Incertitude 3	Injection 4	Incertitude 4	Injection 5	Incertitude 5
AIR PACA LN2 APNA370	200,0	3,8	412,0	7,8	621	12	0,0	1,6	60,5	1,6
Air LR AC32M	200,5	5,9	413	17	625	34	0,0	2,7	58,0	2,5
Air PACA API	202,0	4,0	413,0	7,9	624	13	1,0	2,3	59,0	1,8
Air PACA AC32M	199,0	4,3	412,0	8,1	623	13	0,0	2,3	58,0	2,7
ATMO AUVERGNE APNA 370	198,1	6,1	406,5	13,6	615	31	1,2	1,8	61,2	1,4
QUALITAIR CORSE 42i	205,0	3,6	421	14	635	31	0,1	2,4	62,6	1,9

Tableau 7 : résultats en NO (en nmol/mol)

8.2 Exactitude des mesures en NO₂

	Injection 1	Injection 2
Air PACA LN2 APNA370	149	273
Air LR AC32M	157	289
Air PACA API	150	293
Air PACA AC32M	151	294
QUALITAIR CORSE 42i	157	287

Tableau 8 : résultats en NO₂ (en nmol/mol)

Les résultats d'ATMO AUVERGNE ne sont pas retenus car leur analyseur ne présentait pas une stabilité des mesures satisfaisante.

	CNO hors O ₃	CNOx hors O ₃	CNO avec O ₃ 50 %	CNOx avec O ₃ 50 %	CNO avec O ₃ 95 %	CNOx avec O ₃ 95 %
Air PACA LN2 APNA370	456	460	312	461	187	460
Air PACA API	477	476	330	479	186	479
Air PACA AC32M	472	474	324	475	184	478
Air LR AC32M	472	478	321	478	188	477
QUALITAIR CORSE 42i	482	484	328	485	196	483

Tableau 9 : essai rendement du four de conversion (en nmol/mol)

Les résultats d'ATMO AUVERGNE ne sont pas retenus car leur analyseur ne présentait pas une stabilité des mesures satisfaisante.

9 Annexe 2 : courbes des résultats

9.1 Exactitude des mesures en NO

- Injection 1 : 200 nmol/mol

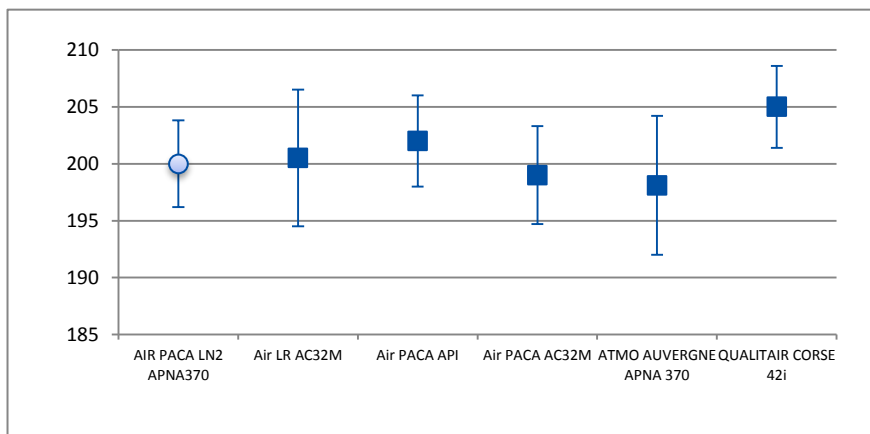


Figure 4: résultats à 200 nmol/mol

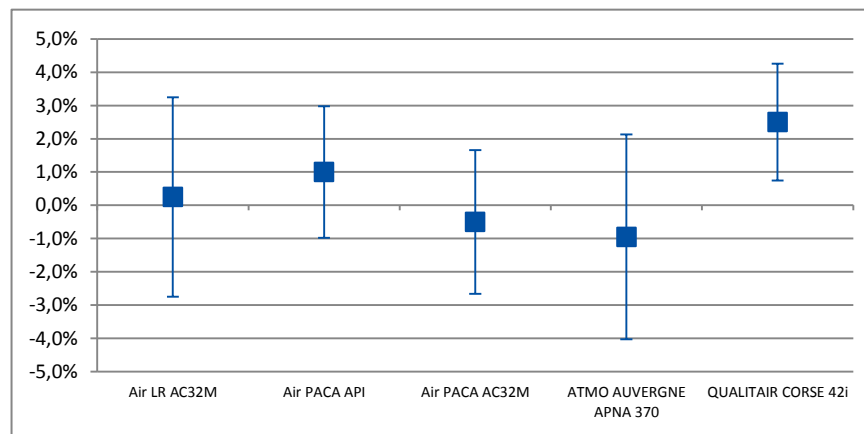


Figure 5: écart à la concentration de référence à 200 nmol/mol

- Injection 2 : 400 nmol/mol

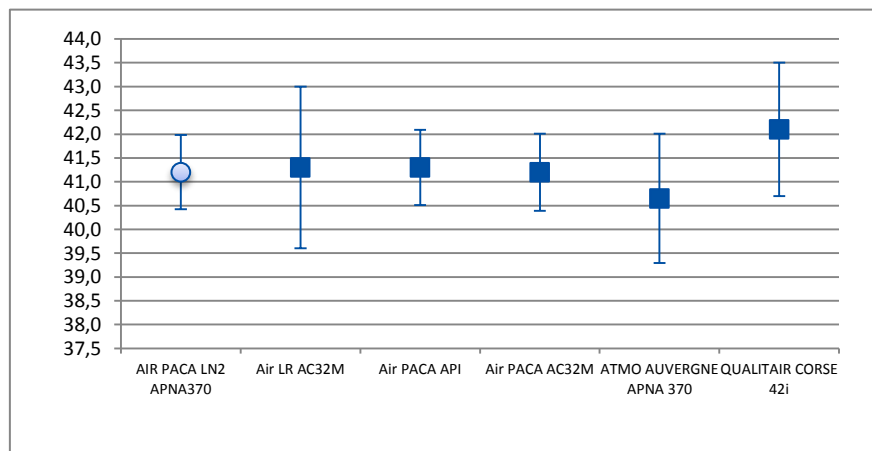


Figure 6: résultats à 400 nmol/mol

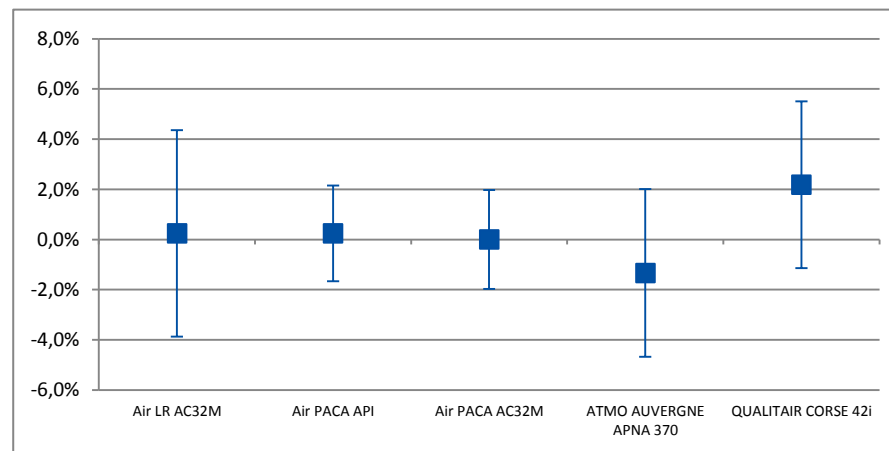


Figure 7: écart à la concentration de référence à 400 nmol/mol

• Injection 3 : 600 nmol/mol

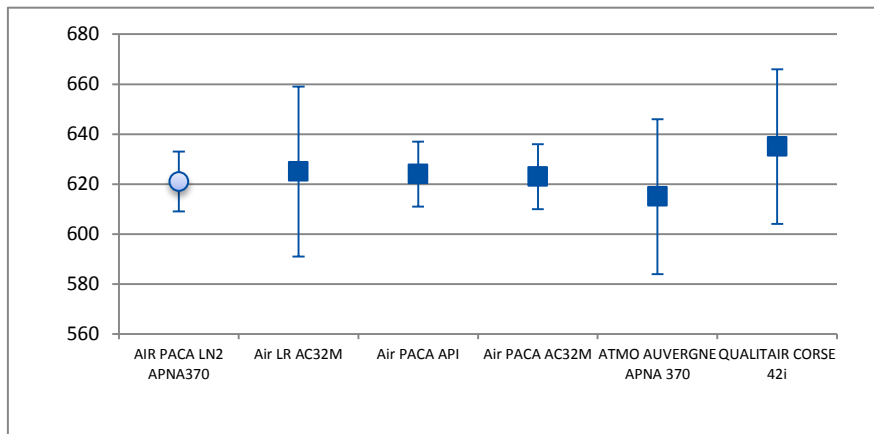


Figure 8: résultats à 600 nmol/mol

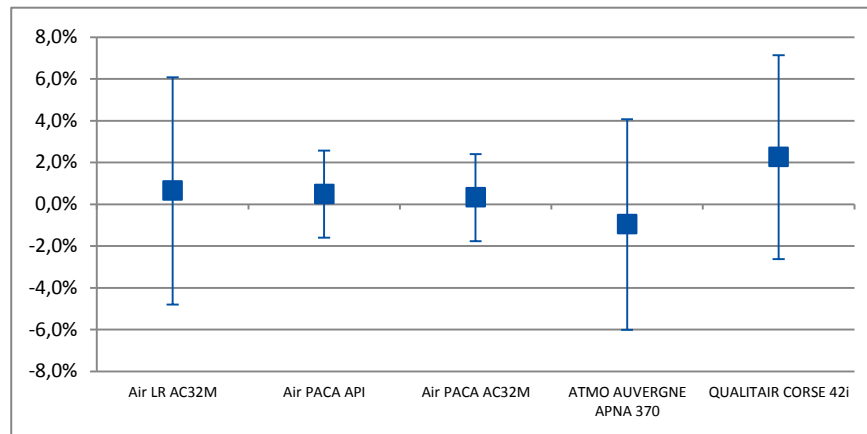


Figure 9: écart à la concentration de référence à 600 nmol/mol

• Injection 4 : 0 nmol/mol

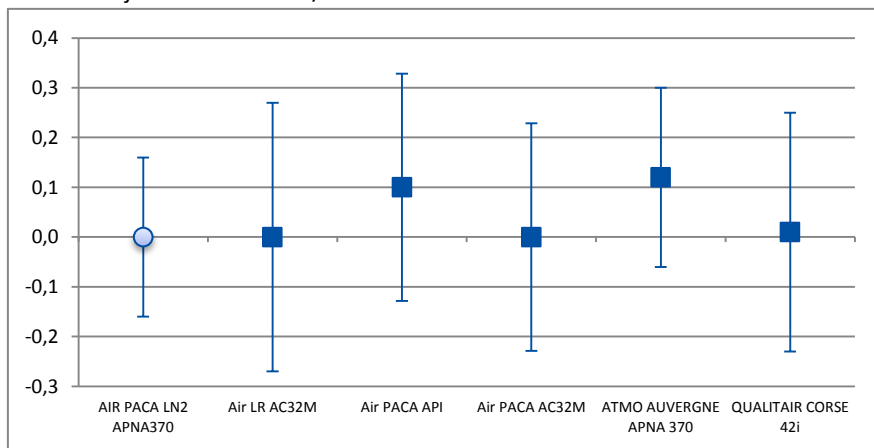


Figure 10: résultats à 0 nmol/mol

- Injection 5 : 50 nmol/mol

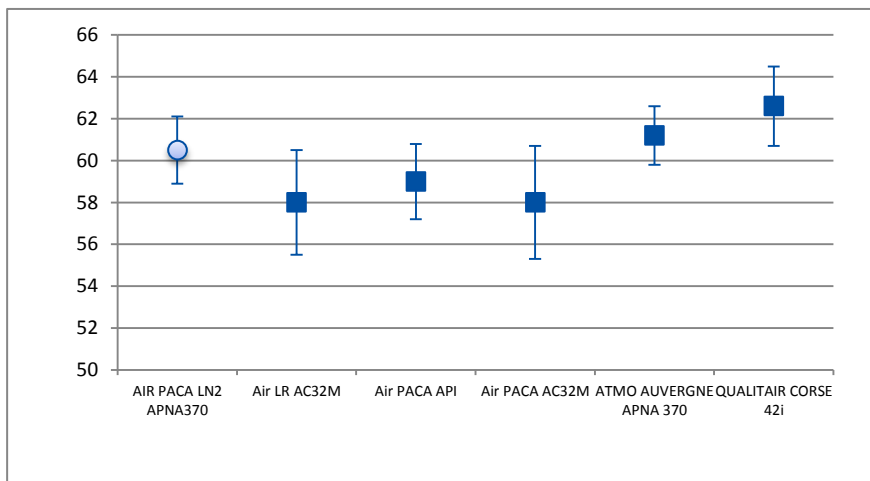


Figure 11: résultats à 50 nmol/mol

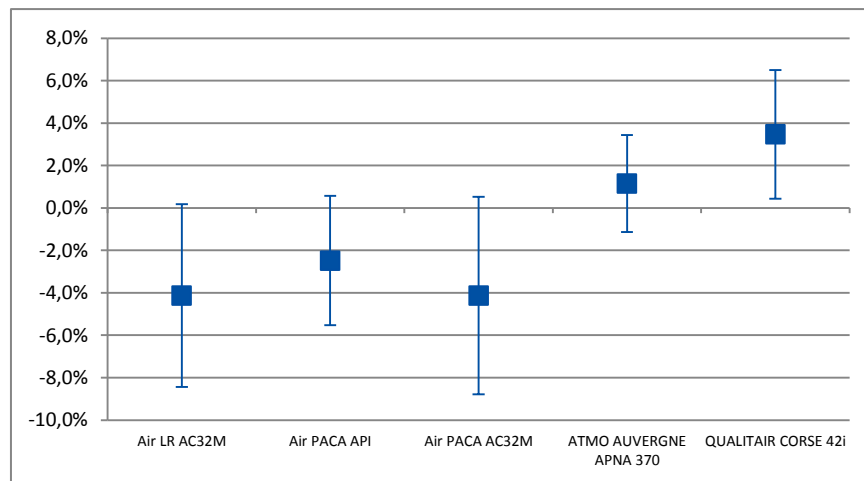


Figure 12: écart à la concentration de référence à 50 nmol/mol

9.2 Exactitude des mesures en NO₂

- Injection n°1 : 130 nmol/mol

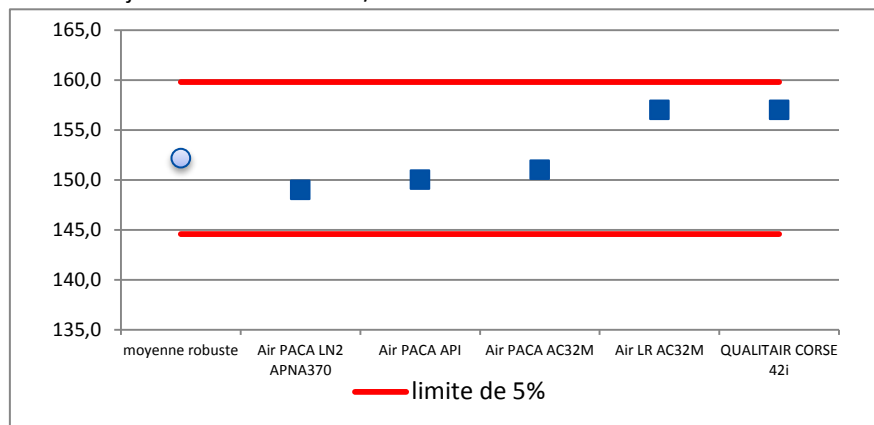


Figure 13 : résultats à 130 nmol/mol

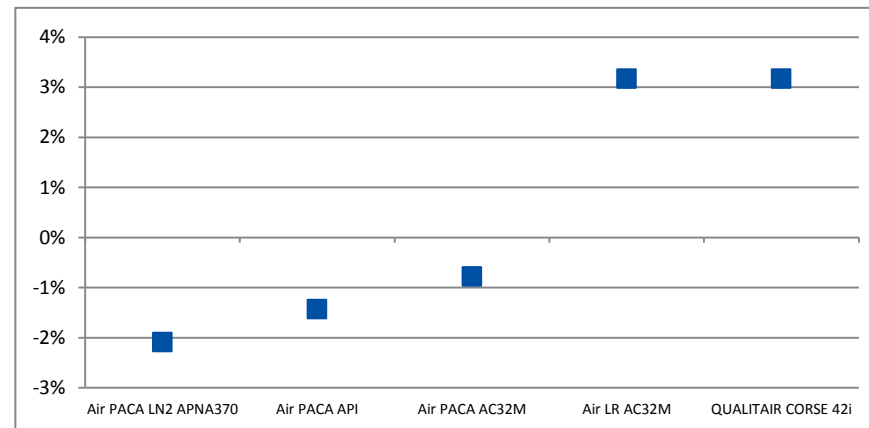


Figure 14 : écart à la concentration de référence à 130 nmol/mol

- Injection n°1 : 260 nmol/mol

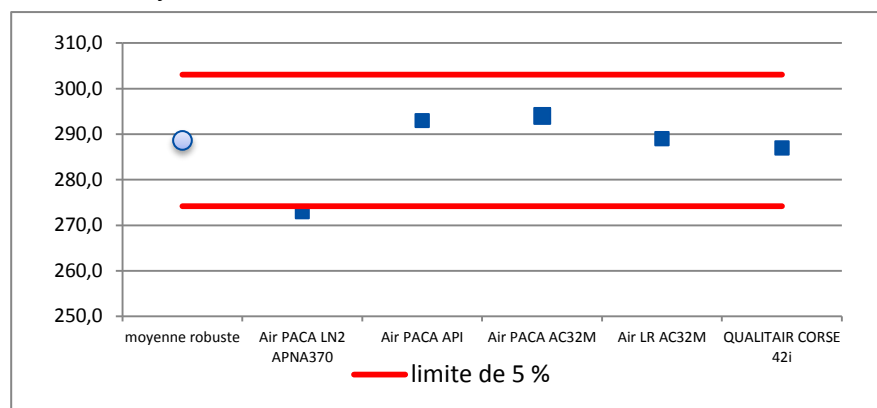


Figure 15: résultats à 260 nmol/mol

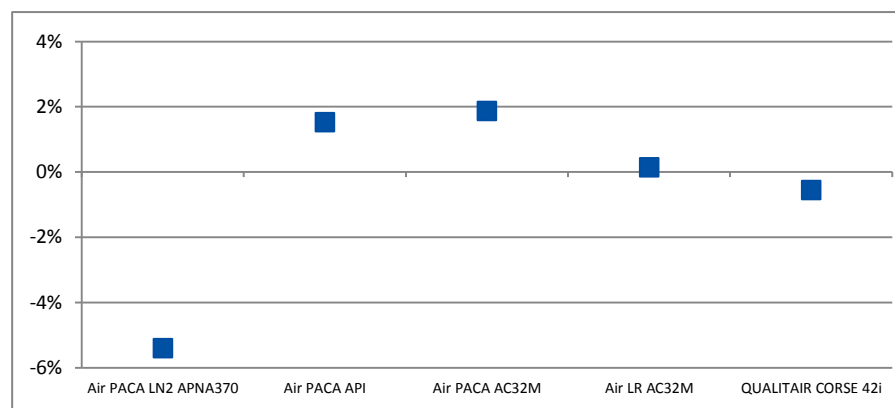


Figure 16 : écart à la concentration de référence à 260 nmol/mol

Liste des figures

Figure 1: écarts à la valeur de référence NO.....	3
Figure 2 : écarts à la valeur de référence NO ₂	3
Figure 3 : chaîne nationale d'étalonnage en NO et NO ₂	6
Figure 4: résultats à 200 nmol/mol.....	17
Figure 5: écart à la concentration de référence à 200 nmol/mol.....	17
Figure 6: résultats à 400 nmol/mol.....	17
Figure 7: écart à la concentration de référence à 400 nmol/mol.....	17
Figure 8: résultats à 600 nmol/mol.....	18
Figure 9: écart à la concentration de référence à 600 nmol/mol.....	18
Figure 10: résultats à 0 nmol/mol.....	18
Figure 12: écart à la concentration de référence à 50 nmol/mol.....	19
Figure 11: résultats à 50 nmol/mol.....	19
Figure 13: résultats à 130 nmol/mol.....	20
Figure 14: écart à la concentration de référence à 130 nmol/mol.....	20
Figure 15: résultats à 260 nmol/mol.....	20
Figure 16: écart à la concentration de référence à 260 nmol/mol.....	20

Liste des tableaux

Tableau 1 : calendrier de l'ECIL.....	7
Tableau 2 : concentrations générées.....	7
Tableau 3 : matériels des participants.....	7
Tableau 4 : score des participants en NO.....	13
Tableau 5 : score des participants en NO ₂	13
Tableau 6 : rendements des fours de conversion.....	13
Tableau 7 : résultats en NO (en nmol/mol).....	15
Tableau 8 : résultats en NO ₂ (en nmol/mol).....	15
Tableau 9 : essai rendement du four de conversion (en nmol/mol).....	16



Comparaison oxydes d'azote 2014

Un exercice de comparaison inter laboratoires a été organisé par le LN2 d'Air PACA en décembre 2014 sur la mesure des oxydes d'azote.

L'objectif de l'exercice est de valider, via une intercomparaison, les méthodes et les étalons mis en œuvre par les laboratoires participants pour la mesure des oxydes d'azote dans l'air ambiant.

Les laboratoires qui ont participé à cette intercomparaison sont :

- Air PACA LN2 en qualité de laboratoire de référence
- Air LANGUEDOC-ROUSSILLON
- Air PACA réseau de mesure
- ATMO AUVERGNE
- QUALITAIR CORSE

Les résultats obtenus durant cet exercice ont permis d'évaluer l'exactitude des mesures d'oxydes d'azote produites par les analyseurs des participants.



Air PACA
QUALITÉ DE L'AIR
www.airpaca.org

Siège social

146, rue Paradis
« Le Noilly Paradis »
13294 Marseille Cedex 06
Tél. 04 91 32 38 00
Télécopie 04 91 32 38 29

Établissement de Martigues

Route de la Vierge
13500 Martigues
Tél. 04 42 13 01 20
Télécopie 04 42 13 01 29

Établissement de Nice

333, Promenade des Anglais
06200 Nice
Tél. 04 93 18 88 00
Télécopie 04 93 18 83 06

