



QUALITÉ DE L'AIR

Métrologie

Comparaison ozone 2011

Rapport

Janvier 2012
Atmo PACA et AIRFOBEP deviennent
Air PACA

www.airfobep.org



EIL 2011 : Ozone et interférents

Un exercice de comparaison interlaboratoires a été réalisé au laboratoire interrégional d'étalonnage basé à AIRFOBEP en novembre 2011, concernant la mesure de l'ozone.



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 ainsi qu'un laboratoire privé ont participé à l'intercomparaison :

- AIRFOBEP LN2 en qualité de laboratoire de référence et de participant,
- AÉROPORTS DE PARIS,
- AIRFOBEP réseau de mesure,
- AIR LANGUEDOC ROUSSILLON,
- ATMO PACA,
- QUALITAIR CORSE.

Principe de l'intercomparaison

L'exercice s'est déroulé sur deux journées, la première consacrée à l'évaluation de la sensibilité des analyseurs lors de mesures d'ozone en présence d'interférents, la seconde à l'exactitude des mesures de l'ozone dans une matrice en air épuré et séché.

L'exercice concernant l'exactitude des mesures se déroule en quatre étapes :

1. Chaque participant règle son analyseur avec ses propres moyens et méthodes.
2. Le LN2 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 d'ozone dans la gamme de mesure des analyseurs ont été générées et mesurées par les participants.

Des concentrations de toluène et de méta-xylène ont été ajoutées afin d'évaluer leur influence sur les mesures d'ozone réalisées par les différents types d'analyseurs des participants.

Ces composés sont considérés comme des interférents dans le projet de révision de la norme NF EN 14625.

L'effet des interférents a été évalué à partir d'une séquence de tests automatique permettant de faire varier la concentration en interférents et son temps d'injection dans les analyseurs.

L'influence combinée de ces interférents est évaluée dans le cas le plus favorable car l'essai est réalisé en tenant compte du temps de réponse maximum de l'analyseur autorisé dans la norme NF EN 14625.

Résultats de l'intercomparaison

Valeur assignée :

Il est convenu que la valeur assignée est :

O₃ sans ajout d'interférents : la concentration lue sur l'analyseur de référence du LN2 aux différentes concentrations en O₃. L'incertitude sur la valeur assignée est calculée en tenant compte de l'ensemble des facteurs influents (incertitude sur les étalons, débits, dérives, linéarité,...)

O₃ avec ajout d'interférents : l'information recherchée est l'influence combinée des interférents toluène et méta-xylène sur la mesure d'ozone obtenue par l'analyseur du participant, la valeur assignée est donc propre au participant et correspond à la concentration d'ozone considérée en l'absence d'interférents.

- Données aberrantes :

Les mesures considérées comme aberrantes par le test de Grubbs sont écartées de l'analyse des concentrations d'ozone en l'absence d'interférents.

- 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' pour les participants fournissant une incertitude de mesure (AIRFOBEP, AEROPORTS DE PARIS et QUALITAIR CORSE).

Conclusion de l'intercomparaison

- Sans interférents :

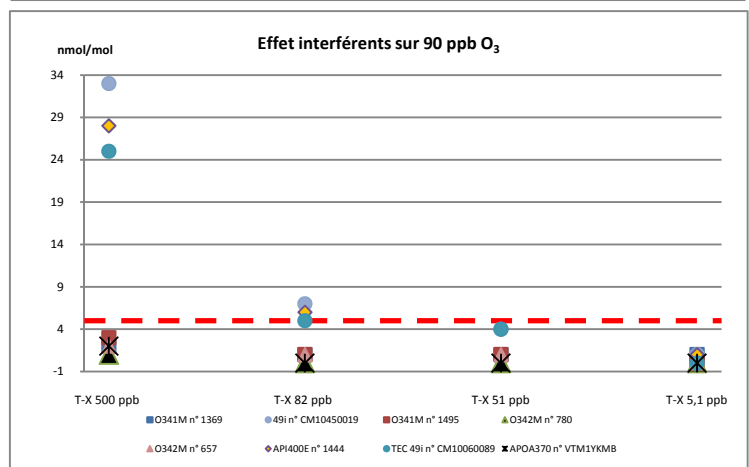
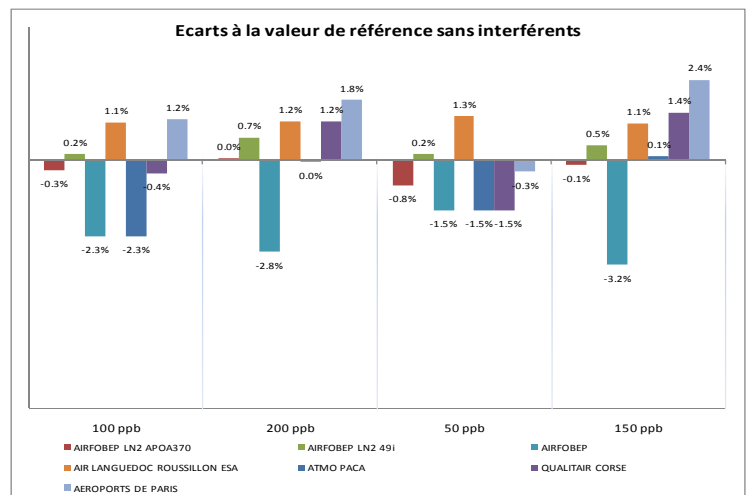
Les scores sont satisfaisants pour l'ensemble des participants.

- Avec interférents :

Trois analyseurs approuvés selon la NF EN 14625 (deux TEC 49i et un TELEDYNE API 400E) ne respectent pas le critère normatif maximum de ± 5 nmol/mol fixé pour l'influence des interférents sur la mesure de l'ozone.

Les analyseurs ESA O342M et O341M ainsi que HORIBA APOA 370 ont respecté l'exigence normative.

La sensibilité de l'ensemble des analyseurs est inférieure à ± 5 nmol/mol pour les essais d'interférents aux concentrations 51 nmol/mol et 5,1 nmol/mol.



1. Introduction

Cet exercice de comparaison inter laboratoires (EIL) réalisé au Laboratoire Niveau 2 d'AIRFOBEP les 29 et 30 novembre 2011, porte sur l'ozone seul et avec ajout du Toluène et du méta-xylène cités comme interférents dans le projet de révision de la norme NF EN 14625 sur l'ozone.

Cette intercomparaison vise à valider les méthodes et les étalons utilisés par les différents participants pour le raccordement et l'évaluation périodique de leurs analyseurs d'ozone ainsi qu'à évaluer la sensibilité d'un échantillon d'analyseurs au toluène et méta-xylène combiné.

La gamme de mesure évaluée se situe entre 0 et 200 nmol/mol pour l'O₃, entre 5 et 500 nmol/mol pour les interférents Toluène et méta-xylène. Ces plages tiennent compte aux étendues de mesure certifiées pour les essais d'approbation de type définies dans la norme européenne NF EN 14625.

Cette intercomparaison complète celle de 2010 durant laquelle la sensibilité aux interférents de certains analyseurs ne respectait pas les critères normatifs européens.

2. Participants

6 laboratoires représentant 4 associations et un laboratoire privé participe à cette intercomparaison

Organisation – laboratoire de référence

- **AIRFOBEP laboratoire niveau 2** représenté par M. Frédéric MARTY

Laboratoires participants

- **AIRFOBEP laboratoire niveau 2** représenté par M. Frédéric MARTY
- **AEROPORTS DE PARIS** Représenté par M. Arnaud MEYNIEL et M. Alexandre PINTO
- **AIRFOBEP réseau de mesure** Représenté par M. Sébastien MANOUKIAN
- **AIR LANGUEDOC ROUSSILLON** Représenté par Mme Corinne MARZOLF et M. Kamel MOUELLEF
- **ATMO PACA** Représenté par M. Hugo BOYER
- **QUALITAIR CORSE** Représenté par M. Guillaume GRIGNION

3. Organisation de l'exercice :

3.1. Rappel de la chaîne nationale d'étalonnage utilisée par les AASQA¹ pour leurs raccordements en O₃ :

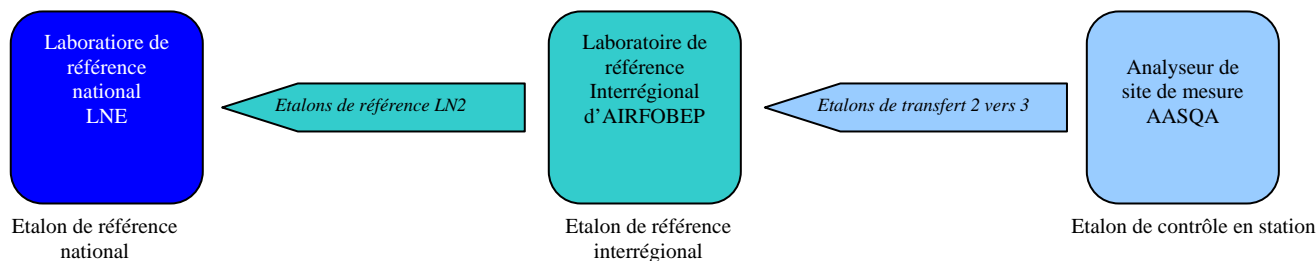


Figure 1 : chaîne nationale d'étalonnage

3.2. Panorama des exercices inter-laboratoires (EIL)

Les EIL organisés au niveau national permettent d'évaluer tous les deux ans le réglage en O₃ des analyseurs au voisinage du point d'étalonnage de la chaîne nationale.

Cet EIL interrégional complète efficacement ceux organisés au niveau national car il permet d'évaluer une partie de la gamme de mesure des analyseurs d'ozone, et d'estimer l'effet combiné des interférents cités dans le projet de révision de la NF EN 14625 sur les analyseurs utilisés pour la surveillance réglementaire de l'ozone.

Cet exercice permet de confirmer les méthodes et les équipements mis en œuvre pour garantir la maîtrise métrologique des analyseurs d'ozone.

3.3. Principe de l'EIL

Cet EIL se déroule en deux phases, une dédiée à l'évaluation de la sensibilité des analyseurs aux interférents, puis celle consacrée à la justesse des mesures de l'ozone dans une matrice en air épuré et séché.

3.3.1. Sensibilité des analyseurs aux interférents

La sensibilité des analyseurs est évaluée à partir d'une séquence de génération combinant de l'air zéro sec, de l'ozone et des interférents méta-xylène et toluène.

La séquence d'essais se déroule automatiquement et alimente simultanément les analyseurs des participants en gaz via un manifold.

La génération d'ozone est constante et se situe autour du seuil d'information 90 nmol/mol

Différentes concentrations d'interférents sont ajoutées à l'ozone sur des durées différentes afin d'évaluer la sensibilité des analyseurs et l'impact des interférents sur la mesure de l'ozone.

Ces essais nécessitent le réglage préalable des analyseurs sur une même concentration d'ozone et l'enregistrement en continu des mesures réalisées par les différents analyseurs des participants.

Le réglage de l'analyseur permet une meilleure appréciation des différences de fonctionnement des analyseurs et n'intervient pas significativement sur l'évaluation de leur sensibilité aux interférents. Ce réglage peut donc être réalisé par le laboratoire organisateur.

Le système d'acquisition numérique du coordonnateur a été utilisé pour l'enregistrement des mesures effectuées des analyseurs afin de faciliter leur traitement ultérieur. Ce système s'articule autour d'une station d'acquisition et une interface logicielle métier.

¹ : Association agréée de surveillance de la qualité de l'air.

3.3.2. Justesse des mesures de l'ozone

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 de la chaîne nationale d'étalonnage.

Des concentrations inconnues 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.

3.3.3. Calendrier de l'EIL

Le 28/11/2010 La présence des participants n'est pas obligatoire	avant 16 h :	mise en chauffe des analyseurs et éventuellement des étalons (selon procédures des participants). Connexion des analyseurs au système d'acquisition du coordonnateur. L'installation des analyseurs peut être réalisée par le LN2.
Le 29/11/2011 La présence des participants n'est pas obligatoire	à partir de 9h :	lancement de la séquence d'EIL avec interférents
Le 30/11/2010	avant 10h30 :	réglage des analyseurs par les participants
	de 10h30 à 12h30 :	déroulement de l'EIL ozone sans interférents

Tableau 1 : calendrier de l'EIL

3.3.4. Equipements mis en œuvre

Les concentrations en ozone seront générées par un diluteur / TPG du LN2 alimenté en gaz diluant (air de zéro) obtenu à partir d'un air comprimé sec et filtré à l'aide d'épurateurs chimiques. L'ensemble associé à un diluteur de gaz supplémentaire permet de générer une concentration d'ozone stabilisée à un débit voisin de 12L/min.

Gaz	Gamme de concentration	Matrice
O ₃	0 – 200 nmol/mol	Air
Toluène + méta-xylène	5 – 500 nmol/mol	Air

Tableau 2 : concentrations générées

Matériel	Gaz généré	Débit généré
T.E.I. 146t n° 42663-267	O ₃ de 0 nmol/mol à 200 nmol/mol	10 l/min
ALYTECH GASMIX n° 10-032	Air zéro et mélange Toluène, méta-xylène	3 régulateurs de débit massique pour des débit compris entre 20 sccm et 2,5 slm
Compresseur JUN AIR OF302-25MD2 n° 613439 (équipé d'un sécheur à tamis moléculaires)	Air zéro	38 l/min sous 8 bars
B10 PRAXAIR <ul style="list-style-type: none"> - Toluène (3,1 µmol/mol) - méta-xylène (3,1 µmol/mol) 	De 5 ppb à 500 ppb	

Tableau 3 : caractéristiques des matériels du laboratoire d'AIRFOBEP mis en œuvre

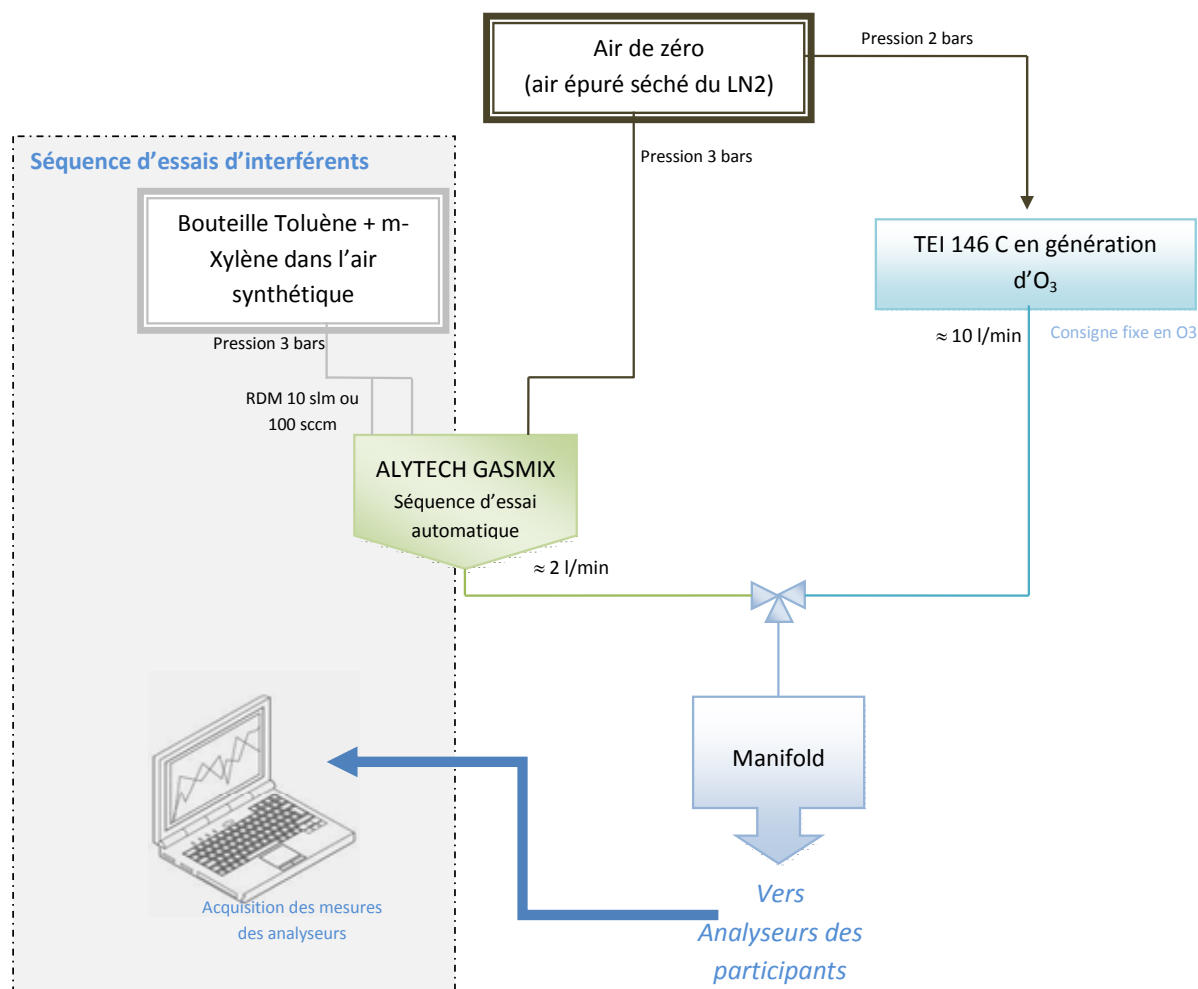


Figure 2: mise en œuvre des gaz d'essais

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'humidité relative des gaz générés n'a pas dépassée 1% sur l'ensemble des gaz générés.

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

Les conditions environnementales du Laboratoire Niveau 2 les 29 et 30 novembre ont été les suivantes :

- Température : comprise entre 21,3°C et 22,3°C.
- Hygrométrie relative : comprise entre 43 % et 57 %.

3.3.5. Matériels des participants

Laboratoire	Polluant	Analyseur	Etalons
AIRFOBEP LN2 (référence)	Air zéro		Bouteille Praxair B50 n° BD41981F validé en 09/2011
	O3	O341M n° 1369, écart maximum sur la linéarité <1%	TEI 49iPS n° 932738796 étalonné le 25/10/2011
AIRFOBEP LN2 (participant)	Air zéro		Bouteille Praxair B10 n° BI23422F validé en 09/2011
	O3	TEC 49i n° CM10450019, résidu maximum de linéarité 1,1%	KT03M n° 802 étalonné le 24/11/2011
AIRFOBEP LN2 (participant)	Air zéro		Bouteille Praxair B10 n° BI23422F validé en 09/2011
	O3	HORIBA APOA370 n° VTM1YKMB, résidu maximum de linéarité 0,3%	KT03M n° 802 étalonné le 24/11/2011
AEROPORTS DE PARIS	Air zéro		Bouteille AL B11 n° AA7060
	O3	O342M n° 657, résidu maximum de linéarité 1,6%	TEI 49iPS n° 703220484 étalonné en août 2011
AIRFOBEP	Air zéro		Bouteille AL B11 n° Z 11-92664 étalonné le 22/08/2011
	O3	O341M n° 1495, écart maximum de linéarité 3,1%	KT03M n° 804 étalonné le 15/11/2011
AIR LANGUEDOC ROUSSILLON	Air zéro		épurateurs chimiques
	O3	O342M n° 780, résidu maximum de linéarité <1%	KT03M n° 1001 étalonné le 23/11/2011
ATMO PACA	Air zéro		épurateurs chimiques
	O3	API400E n° 1444, résidus maximum de linéarité 0,77%	KT03M n° 12020608 étalonné le 15/11/2011
QUALITAIR CORSE	Air zéro		épurateurs chimique (KT O3M)
	O3	TEC 49i n° CM10060089, résidu maximum de linéarité -0,98%	KT03M n° 1421 étalonné le 28/11/2011

Tableau 4 : matériels des participants

4. Protocoles d'étalonnage des participants

AEROPORTS DE PARIS

- Conditionnement de l'étalon :
 - Le générateur accrédité COFRAC tous les 6 mois (EMT = 3% sur 9 points de consignes entre 50 et 250 nmol/mol) est transporté hors tension. Il est utilisé après une période de mise en chauffe permettant une stabilisation des paramètres critiques

(températures des différents organes de l'analyseur) dans les plages préconisées par le constructeur.

- Mode opératoire : étalonnage de l'analyseur en 2 points selon la procédure suivante :
 - **Étalonnage en zéro** :
 - utilisation d'une bouteille d'air synthétique de qualité AlphaGaz 1 en injection sur la voie échantillon de l'analyseur. Attente d'un palier de stabilité de la mesure de 10 minutes
 - Réglage de l'analyseur si sa réponse présente un écart $> \pm 2$ ppb par rapport à la valeur de la bouteille étalon.
 - **Étalonnage au point de réglage** :
 - Injection de 180 ppb d'ozone, après stabilisation du niveau affiché sur le générateur. Attente d'un palier de stabilité de la mesure de 10 minutes
 - Réglage de l'analyseur si sa réponse présente un écart $> \pm 5$ % par rapport à la consigne du générateur.
- Maîtrise métrologique de l'analyseur : évaluation annuelle de la répétabilité (à 2 niveaux de concentration), de la linéarité (à 6 niveaux de concentration) et de la dérive à court terme, aux niveaux préconisés par la norme NF EN 14625 pour la détermination des caractéristiques de performance pendant l'essai en laboratoire.

AIRFOBEP

- Conditionnement de l'étalon :
 - Le générateur est conservé sous tension depuis au moins la veille de son utilisation et est alimenté via sa batterie interne durant son transport sur le site de mesure (ou si besoin sur l'alimentation du véhicule)
- Mode opératoire : étalonnage de l'analyseur en 2 points selon la procédure suivante :
 - Injection de 250 ppb d'ozone durant 10 minutes dans l'analyseur
 - **Étalonnage 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
 - **Étalonnage au point de réglage de la chaîne nationale** :
 - Injection de l'étalon dans l'analyseur 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 sur la concentration de l'étalon, confirmation du réglage de l'analyseur \pm sa résolution.
- Maîtrise métrologique de l'analyseur : évaluation des répétabilités à 3 niveaux de concentration et de la linéarité en 6 points à la fréquence indiquée dans la norme NF EN 14625. Les écarts de linéarité sont calculés par rapport aux concentrations réelles de l'étalon et non à celles déterminées à partir de la droite d'étalonnage de l'étalon.

AIR LANGUEDOC ROUSSILLON

- Conditionnement de l'étalon :
 - Le générateur est conservé sous tension même durant son transport sur le site de mesure (alimentation par batteries internes et via la batterie du véhicule si nécessaire)
 - Les consommables du générateur peuvent être remplacés avant son utilisation (à l'appréciation du technicien), les filtre en ligne sont remplacés trimestriellement.
- Mode opératoire : étalonnage de l'analyseur en 2 points selon la procédure suivante :
 - **Étalonnage en zéro** : attente d'un palier de stabilité de la mesure de 5 minutes à ± 1 ppb, réglage de l'analyseur si sa réponse présente un écart $> \pm 1$ ppb par rapport à la valeur de l'étalon
 - **Étalonnage au point de réglage de la chaîne nationale** :
 - au préalable, l'étalon génère une concentration d'environ 300 ppb durant 5 minutes dans l'analyseur

- Injection de l'étalon dans l'analyseur dans sa configuration nominale (celle de son raccordement au LN2), attente d'un palier de stabilité de la mesure de 10 minutes à ± 1 ppb
 - réglage systématique de l'analyseur sur la concentration de l'étalon
- Maîtrise métrologique de l'analyseur : la périodicité des tests suivants repose sur celle découlant de l'essai de linéarité selon la norme NF EN 14625
 - Evaluation de la stabilité sur 1 heure.
 - Evaluation des temps de réponse.
 - Evaluation de la dérive à court terme.
 - Evaluation de la répétabilité à deux concentrations.
 - Evaluation de la linéarité selon la norme NF EN 14625.

ATMO PACA

- Conditionnement de l'étalon :
 - Le générateur est conservé sous tension même durant son transport sur le site de mesure (alimentation via la batterie du véhicule)
- Vérification de l'étalon en laboratoire : l'étalon est vérifié par rapport à un autre étalon fixe de même niveau sur un analyseur réglé sur ce dernier.
 - Contrôle avant départ sur le site d'utilisation : Le générateur ne doit pas présenter d'erreur de plus de 3 ppb avec la concentration indiquée sur le certificat d'étalonnage
 - Contrôle au retour du site d'utilisation : Le générateur ne doit pas présenter d'erreur de plus de 5 ppb avec la concentration indiquée sur le certificat d'étalonnage
- Mode opératoire : étalonnage de l'analyseur en 2 points selon la procédure suivante :
 - Changement filtre échantillon de l'analyseur
 - Injection de 300 ppb d'ozone durant 10 minutes dans l'analyseur
 - Raccordement de l'analyseur à l'étalon de transfert 2-3 :
 - **Etalonnage en zéro** : réglage de l'analyseur après stabilisation de la mesure pendant 10 minutes à ± 1 ppb si sa réponse est ≤ 2 ppb
 - **Etalonnage au point de réglage de la chaîne nationale** : réglage de l'analyseur après stabilisation de la mesure pendant 10 minutes à ± 2 ppb si l'erreur relative par rapport à la concentration de l'étalon est $\leq 10\%$
- Maîtrise métrologique de l'analyseur : l'évaluation de la linéarité est réalisée selon la norme NF EN 14625.

QUALITAIR CORSE

- Conditionnement de l'étalon :
 - Le générateur d'ozone (étalon de transfert 2→3) est conservé sous tension depuis au moins la veille de son utilisation. Il est alimenté par sa batterie interne durant son transport sur le site de mesure (si besoin sur l'alimentation du véhicule)
- Mode opératoire : étalonnage de l'analyseur en 2 points selon la procédure suivante :
 - **Etalonnage en zéro** : Utilisation du générateur d'ozone en mode ZERO. Attente d'un palier de stabilité de la mesure de 10 minutes à ± 2 ppb. Réglage systématique
 - **Etalonnage au point de réglage de la chaîne nationale** :
 - 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.
 - Changement du filtre échantillon
 - Invalidation de la demi-heure suivant l'étalonnage
- Maîtrise métrologique de l'analyseur : évaluation annuelle de la répétabilité à deux niveaux de concentration et de la linéarité selon la norme NF EN 14625.

5. Présentation et traitement des résultats

Les informations ci-dessous reposent sur l'ISO DIS 13528.

5.1. Valeur assignée

La valeur assignée considérée est obtenue de la façon suivante :

- Concentration O₃ sans ajout d'interférents : la valeur assignée correspond à la concentration lue sur l'analyseur de référence du LN2 aux différentes concentrations en O₃. L'incertitude sur la valeur assignée est calculée en tenant compte de l'ensemble des facteurs influents.
- Concentration O₃ avec ajout d'interférents : l'information recherchée est l'influence combinée des interférents toluène et méta-xylène sur la mesure d'ozone faite par l'analyseur du participant, la valeur assignée est donc propre au participant et correspond à la concentration d'ozone considérée en l'absence d'interférents

5.2. Statistiques de performance

5.2.1. Justesse des mesures de l'ozone

- 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'ozone dépend des procédures utilisées, de leur application correcte ainsi que de la qualité et la maîtrise des étalons engagés. La norme NF EN 14625 d'avril 2005 fixe un seuil d'action sur l'analyseur si sa réponse est supérieure ou égale à ± 5 nmol/mol à zéro ou présente une dérive au point d'échelle supérieure ou égale 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.

▪ 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'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude $\hat{\sigma}$ est calculé comme suit :

⇒ Exemple à une concentration générée de 100 ppb : l'écart-type d'évaluation de l'aptitude est déterminé comme suit :

$$\hat{\sigma} = \frac{0,05 \times 100}{3} = 1,67 \text{ ppb, le facteur 3 correspond à la valeur critique dans l'interprétation du score } z'.$$

Le score z' est préféré au score z car l'incertitude sur la valeur assignée n'est pas négligeable par rapport à l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude.

En effet, pour l'ensemble des concentrations considérées, on obtient :

$$u_x > 0,3\hat{\sigma}$$

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

$$\begin{aligned} |z'| \leq 2 &= \text{satisfaisant} \\ 2 < |z'| \leq 3 &= \text{discutable} \\ |z'| > 3 &= \text{insatisfaisant} \end{aligned}$$

Avant le traitement des résultats, un test de Grubbs est réalisé pour identifier les mesures considérées comme aberrantes.

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 :

- Cas d'un score z' satisfaisant :
 - $E_n \leq 1$ le résultat est considéré comme satisfaisant
 - $E_n > 1$ le résultat est satisfaisant mais l'incertitude estimée ne tient pas compte de toutes les contributions
- Cas d'un score z' discutabile ou insatisfaisant :
 - $E_n \leq 1$ le résultat est discutabile 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.
 - $E_n > 1$ le résultat est discutabile ou ne satisfait pas les exigences normatives et l'écart est statistiquement significatif par rapport à la valeur assignée.

5.2.2. Interprétation des résultats avec interférents

La norme NF EN 14625 exige qu'en présence d'une teneur de 500 nmol/mol de Toluène et de méthylène dans l'air ambiant durant 8 TR² des analyseurs, la réponse des analyseurs approuvés ne présente pas une variation supérieure à 5 nmol/mol sur la concentration d'ozone mesurée.

Deux exploitations sont réalisées sur les résultats en présence d'interférents :

- Evaluation de la sensibilité de l'analyseur après une durée définie d'injection d'ozone en présence d'interférents
- Evaluation de l'effet des interférents sur la concentration moyenne ¼ horaire d'ozone

5.2.2.1. Sensibilité des analyseurs

Les résultats des laboratoires participants seront considérés indépendamment, en calculant l'écart suivant sur chaque analyseur :

$$X_{int,O_3} = C_{int,O_3} - C_{O_3}$$

Où :

X_{int,O_3} est l'influence en nmol/mol de l'interférent sur une concentration d'ozone,

C_{int,O_3} est la concentration lue par le participant sur son analyseur balayé par une concentration d'ozone en présence d'interférents,

C_{O_3} est la concentration lue par le participant sur son analyseur balayé par une concentration d'ozone.

Les résultats X_{int,O_3} doivent être inférieurs ou égal à 5 nmol/mol pour être déclarés conformes.

5.2.2.2. Effet des interférents sur la moyenne ¼ horaire d'ozone

Les résultats des laboratoires participants seront considérés indépendamment, en calculant l'écart suivant sur chaque analyseur :

$$X_{int,\frac{1}{4}O_3} = \bar{C}_{int,\frac{1}{4}O_3} - C_{O_3}$$

Où :

$X_{int,\frac{1}{4}O_3}$ est l'influence en nmol/mol de l'interférent sur une concentration d'ozone,

$\bar{C}_{int,\frac{1}{4}O_3}$ est la concentration moyenne d'ozone sur ¼ h obtenus à partir des mesures 10s réalisées par l'analyseur,

C_{O_3} est la concentration acquise sur l'analyseur alimenté par une concentration d'ozone sans interférent.

Les résultats $X_{int,\frac{1}{4}O_3}$ doivent être inférieurs ou égal à 5 nmol/mol pour être déclarés conformes.

5.2.3. Rapport d'intercomparaison

Durant l'EIL, il est convenu d'un commun accord entre les participants et le coordonnateur que les résultats ne sont pas anonymes. Le présent rapport est diffusé au format PDF aux participants.

Ce rapport sera en accès libre sur notre site internet.

² : Temps de réponse des analyseurs. Celui-ci est fixé à 3 min pour l'ensemble des analyseurs de l'EIL.

6. Résultats

6.1. Interprétation des résultats

6.1.1. Résultats sans interférents

Le test de Grubbs n'a détecté aucun résultat aberrant.

Concentration O ₃ (en nmol/mol)	E _n					score z'						
	AIRFOBEP LN2 APOA370	AIRFOBEP LN2 49i	AIRFOBEP	QUALITAIR CORSE	AEROPORTS DE PARIS	AIRFOBEP LN2 APOA370	AIRFOBEP LN2 49i	AIRFOBEP	AIR LANGUEDOC ROUSSILLON ESA	ATMO PACA	QUALITAIR CORSE	AEROPORTS DE PARIS
0	-0,18	-0,11	0,37	-0,78	/	-0,27	-0,16	0,54	0,00	-0,54	-1,08	0,09
50	-0,14	0,04	-0,21	-0,20	-0,02	-0,31	0,08	-0,62	0,54	-0,62	-0,62	-0,15
100	-0,06	0,04	-0,33	-0,05	0,13	-0,13	0,08	-1,02	0,51	-1,02	-0,17	0,68
150	-0,03	0,10	-0,46	0,20	0,27	-0,06	0,20	-1,36	0,48	0,06	0,62	1,19
200	0,01	0,14	-0,38	0,16	0,17	0,02	0,30	-1,19	0,51	-0,02	0,51	0,72

Tableau 5 : scores des participants

L'ensemble des résultats est satisfaisant pour tous les participants.

Les résultats sont précisés en annexe 1, les graphes en annexe 2

6.1.2. Résultats avec interférents

6.1.2.1. Effet interférent évalué en fin de durée d'injection

Concentration en interférents	O342M n°657 (en nmol/mol)	O342M n°780 (en nmol/mol)	49i n°CM10060089 (en nmol/mol)	O341M n°1369 (en nmol/mol)	HORIBA n°VTM1YKMB (en nmol/mol)	49i n°CM10450019 (en nmol/mol)	O341M n° 1495 (en nmol/mol)	API400 n° 1444 (en nmol/mol)
512 ppb durant 24 min	2,0	1,0	25,0	2,0	2,0	33,0	3,0	28,0
512 ppb durant 5 min	4,0	1,0	40,0	2,0	3,0	43,0	10,0	45,0
82 ppb durant 5 min	1,0	0,0	7,0	1,0	1,0	7,0	2,0	8,0
82 ppb durant 10 min	1,0	0,0	7,0	1,0	1,0	7,0	2,0	6,0
82 ppb durant 24 min	1,0	0,0	5,0	1,0	0,0	7,0	1,0	6,0
51 ppb durant 24 min	1,0	0,0	4,0	1,0	0,0	4,0	1,0	4,0
5,1 ppb durant 24 min	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0

Tableau 6 : sensibilité des analyseurs aux interférents

Les résultats obtenus sur les analyseurs O342M n°657 et n° 780, O341M n° 1369 et AOPA370 n° VTM1YKMB sont conformes.

La sensibilité de l'O341M n° 1495 pour une injection de 512 nmol/mol d'interférents pendant 5 min est supérieure à ± 5 nmol/mol. Sa sensibilité est conforme pour l'ensemble des autres injections.

Les résultats obtenus sur les 49i n° CM10060089 et CM10450019 ainsi que sur l'API400 n° 1444 respectent l'exigence de ± 5 nmol/mol pour les concentrations en interférents de 51 nmol/mol et 5.1 nmol/mol.

Pour les concentrations en interférents de 82 nmol/mol et 512 nmol/mol, le critère de ± 5 nmol/mol n'est pas respecté.

6.1.2.2. Effet des interférents sur la concentration moyenne 1/4h d'ozone

Concentration en interférents	Augmentation moyenne 1/4h O342M n°657 (en nmol/mol)	Augmentation moyenne 1/4h O342M n°780 (en nmol/mol)	Augmentation moyenne 1/4h 49i n°CM10060089 (en nmol/mol)	Augmentation moyenne 1/4h O341M n°1369 (en nmol/mol)	Augmentation moyenne 1/4h HORIBA n°VTM1YKMB (en nmol/mol)	Augmentation moyenne 1/4h 49i n°CM10450019 (en nmol/mol)	Augmentation moyenne 1/4h O341M n° 1495 (en nmol/mol)	Augmentation moyenne 1/4h API400 n° 1444 (en nmol/mol)
512 ppb durant 24 min	4,8	2,7	35,7	2,0	3,7	38,9	7,5	38,8
512 ppb durant 5 min	0,4	0,2	10,2	0,7	1,8	13,5	1,8	13,1
82 ppb durant 5 min	-0,3	-0,3	1,7	0,3	0,7	2,3	0,4	2,2
82 ppb durant 10 min	0,4	-0,2	4,4	0,7	1,3	4,7	1,3	4,9
82 ppb durant 24 min	1,2	0,0	6,5	0,2	1,6	6,7	2,0	6,8
51 ppb durant 24 min	0,9	0,0	4,3	0,9	1,2	4,6	1,3	3,7
5,1 ppb durant 24 min	0,0	0,0	-0,1	0,6	0,0	0,9	0,0	0,6

Tableau 7 : effet des interférents sur la concentration 1/4h d'ozone

L'influence des interférents sur les concentrations moyennes ¼ h d'ozone pour les analyseurs O342M n°657 et n° 780, O341M n° 1369 et AOPA370 n° VTM1YKMB est systématiquement inférieure à ± 5 nmol/mol.

L'influence des interférents sur les concentrations moyennes ¼ h d'ozone pour l'O341M n° 1495 respectent le critère de ± 5 nmol/mol exception faite à la concentration de 512 nmol/mol d'interférents injecté durant 24 minutes.

L'influence des interférents sur les concentrations moyennes ¼ h d'ozone obtenus sur les 49i n° CM10060089 et CM10450019 ainsi que sur l'API400 n° 1444 respectent l'exigence de ± 5nmol/mol pour les concentrations en interférents de 82 nmol/mol injectées durant 5 et 10 min, de 51 nmol/mol et 5 nmol/mol.

Pour les concentrations en interférents de 82 nmol/mol durant 24 min et 512 nmol/mol quel que soit le temps d'injection, le critère de ± 5 nmol/mol n'est pas respecté.

ANNEXE 1 : résultats de l'EIL (en nmol/mol)

Essais sans interférents

	Injection 1	Incertitude 1	Injection 2	Incertitude 2	Injection 3	Incertitude 3	Injection 4	Incertitude 4	Injection 5	Incertitude 5
AIRFOBEP LN2 O341M (concentration de référence)	104,4	3,2	202,6	6,6	52,8	1,9	0,0	1,6	151,8	4,9
AIRFOBEP LN2 APOA370	104,1	3,8	202,7	7,4	52,4	2,1	-0,5	2,2	151,6	5,5
AIRFOBEP LN2 49i	104,6	3,8	204,0	7,4	52,9	2,1	-0,3	2,2	152,5	5,5
AIRFOBEP	102,0	6,5	197	13	52,0	3,4	1,0	2,2	147,0	9,3
AIR LANGUEDOC ROUSSILLON ESA	105,6	/	205	/	53,5	/	0	/	153,5	/
ATMO PACA	102	/	202,5	/	52	/	-1	/	152	/
QUALITAIR CORSE	104,0	7,0	205	14	52,0	3,6	-2,0	2,0	154	10
AEROPORTS DE PARIS	106	12	206	19	52,6	7,9	0,16	/	156	15

Tableau 8 : résultats en nmol/mol des participants durant l'EIL sans interférents

Essais avec interférents

- Sensibilité des analyseurs lors de mesures d’ozone autour de 90 nmol/mol en présence d’interférents présentant des niveaux et des durées d’injection différents :

Interférents	512 ppb durant 24 min		512 ppb durant 5 min		82 ppb durant 5 min		82 ppb durant 10 min		82 ppb durant 24 min		51 ppb durant 24 min		5,1 ppb durant 24 min	
	O3 avant injection interférents	O3 fin d'injection interférents	O3 avant injection interférents	O3 fin d'injection interférents	O3 avant injection interférents	O3 fin d'injection interférents	O3 avant injection interférents	O3 fin d'injection interférents	O3 avant injection interférents	O3 fin d'injection interférents	O3 avant injection interférents	O3 fin d'injection interférents	O3 avant injection interférents	O3 fin d'injection interférents
Analyseur														
O342M n°657 (en nmol/mol)	101,0	103,0	101,0	105,0	101,0	102,0	101,0	102,0	101,0	102,0	101,0	102,0	101,0	101,0
O342M n°780 (en nmol/mol)	100,0	101,0	100,0	101,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
49i n°CM10060089 (en nmol/mol)	87,0	112,0	88,0	128,0	87,0	94,0	87,0	94,0	87,0	92,0	87,0	91,0	88,0	88,0
O341M n°1369 (en nmol/mol)	97,0	99,0	97,0	99,0	97,0	98,0	97,0	98,0	97,0	98,0	96,0	97,0	96,0	97,0
HORIBA n°VTM1YKMB (en nmol/mol)	88,0	90,0	88,0	91,0	88,0	90,0	88,0	89,0	88,0	88,0	88,0	88,0	88,0	88,0
49i n°CM10450019 (en nmol/mol)	88,0	121,0	87,0	130,0	87,0	94,0	87,0	94,0	87,0	94,0	87,0	91,0	87,0	88,0
O341M n° 1495 (en nmol/mol)	100,0	103,0	99,0	109,0	99,0	101,0	99,0	101,0	99,0	100,0	99,0	100,0	99,0	99,0
API400 n° 1444 (en nmol/mol)	88,0	116,0	91,0	136,0	93,0	100,0	94,0	101,0	95,0	101,0	96,0	100,0	96,0	97,0

Tableau 9 : Résultats en nmol/mol des participants durant EIL avec interférents

- Influence des interférents sur des concentrations moyennes ¼ h d’ozone mesurées par les analyseurs des participants :

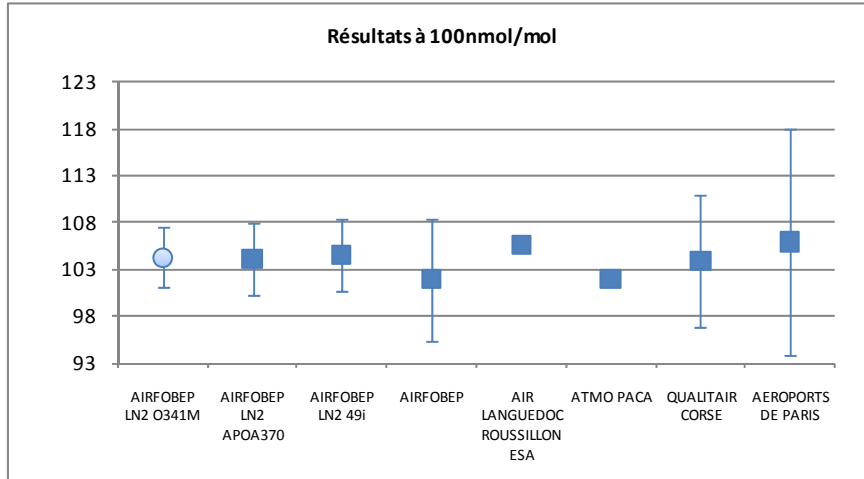
Interférents	512 ppb durant 24 min		512 ppb durant 5 min		82 ppb durant 5 min		82 ppb durant 10 min		82 ppb durant 24 min		51 ppb durant 24 min		5,1 ppb durant 24 min	
	O3 avant injection interférents	1/4h O3 avec interférents	O3 avant injection interférents	1/4h O3 avec interférents	O3 avant injection interférents	1/4h O3 avec interférents	O3 avant injection interférents	1/4h O3 avec interférents	O3 avant injection interférents	1/4h O3 avec interférents	O3 avant injection interférents	1/4h O3 avec interférents	O3 avant injection interférents	1/4h O3 avec interférents
Analyseur														
O342M n°657 (en nmol/mol)	101,0	105,8	101,0	101,4	101,0	100,7	101,0	101,4	101,0	102,2	101,0	101,9	101,0	101,0
O342M n°780 (en nmol/mol)	100,0	102,7	100,0	100,2	100,0	99,7	100,0	99,8	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
49i n°CM10060089 (en nmol/mol)	87,0	122,7	88,0	98,2	87,0	88,7	87,0	91,4	87,0	93,5	87,0	91,3	88,0	87,9
O341M n°1369 (en nmol/mol)	97,0	99,0	97,0	97,7	97,0	97,3	97,0	97,7	97,0	97,2	96,0	96,9	96,0	96,6
HORIBA n°VTM1YKMB (en nmol/mol)	88,0	91,7	88,0	89,8	88,0	88,7	88,0	89,3	88,0	89,6	88,0	89,2	88,0	88,0
49i n°CM10450019 (en nmol/mol)	88,0	126,9	87,0	100,5	87,0	89,3	87,0	91,7	87,0	93,7	87,0	91,6	87,0	87,9
O341M n° 1495 (en nmol/mol)	100,0	107,5	99,0	100,8	99,0	99,4	99,0	100,3	99,0	101,0	99,0	100,3	99,0	99,0
API400 n° 1444 (en nmol/mol)	88,0	126,8	91,0	104,1	93,0	95,2	94,0	98,9	95,0	101,8	96,0	99,7	96,0	96,6

Tableau 10 : concentrations 1/4h d’O3 avec interférents en nmol/mol des participants

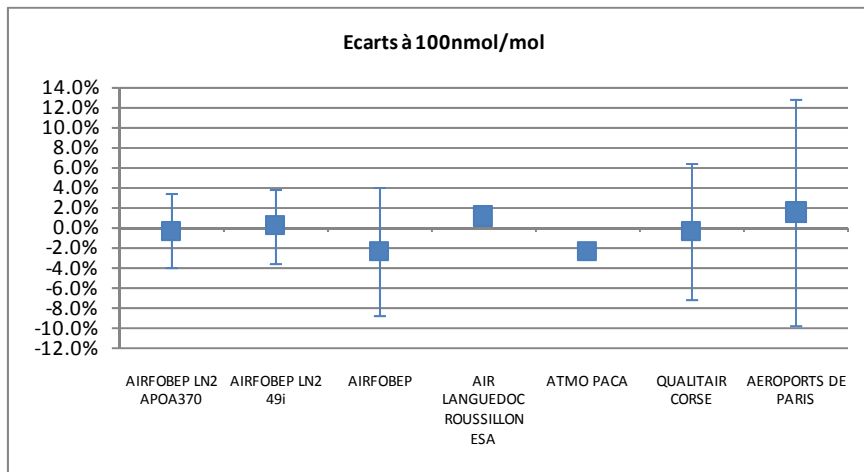
ANNEXE 3 : Courbes des résultats (exprimés en nmol/mol)

Essais sans interférents

- Injection 1 : 100 nmol/mol

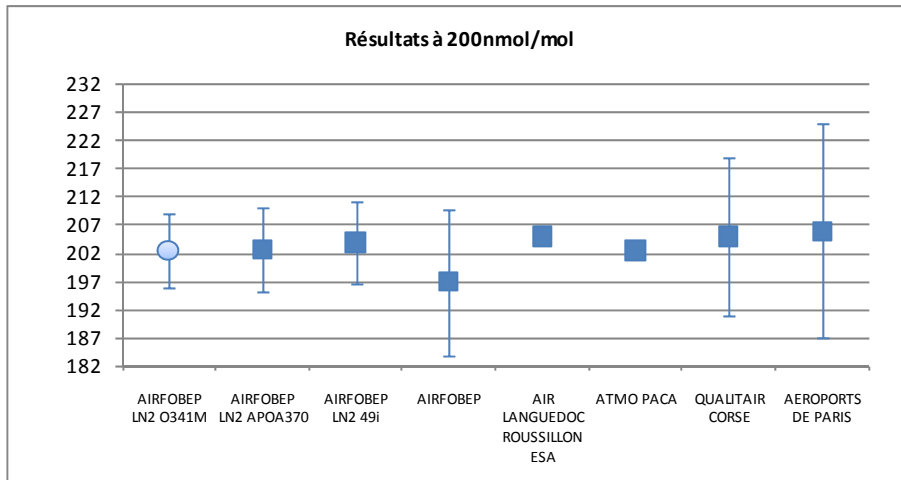


Graphique 1 : Résultats EIL à 100 nmol/mol

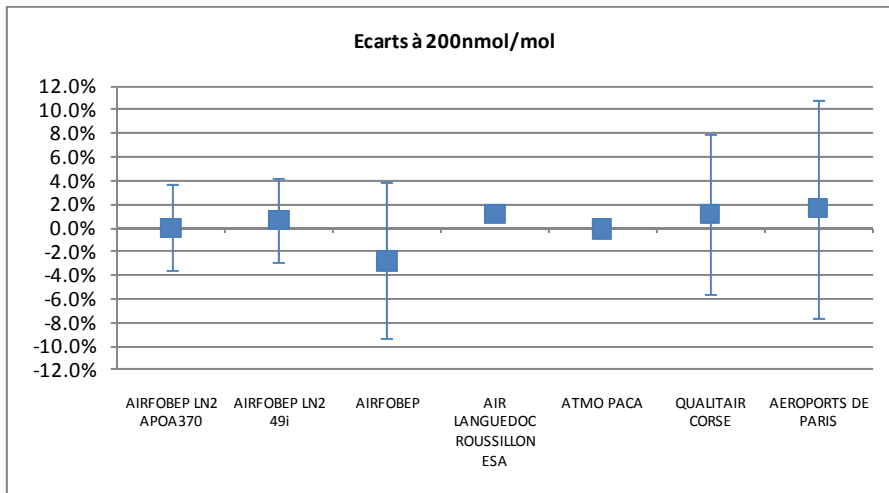


Graphique 2 : écarts à 100 nmol/mol

- Injection 2 : 200 nmol/mol

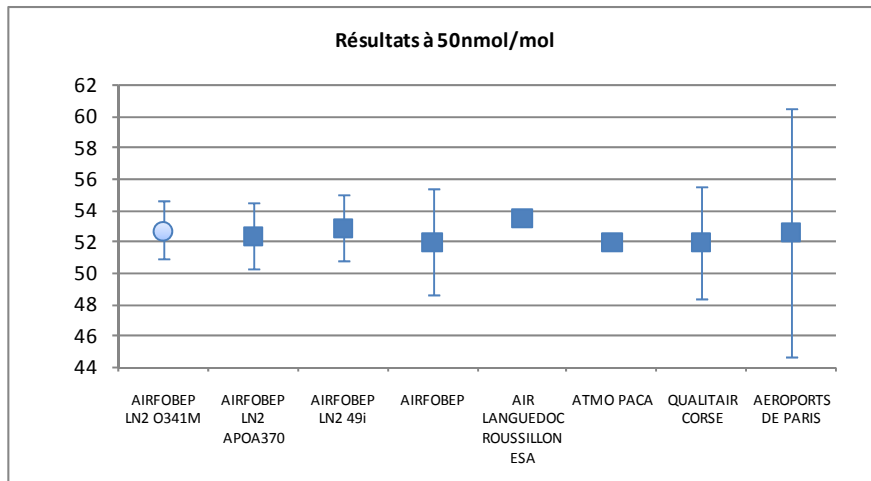


Graphique 3 : résultats EIL à 200nmol/mol

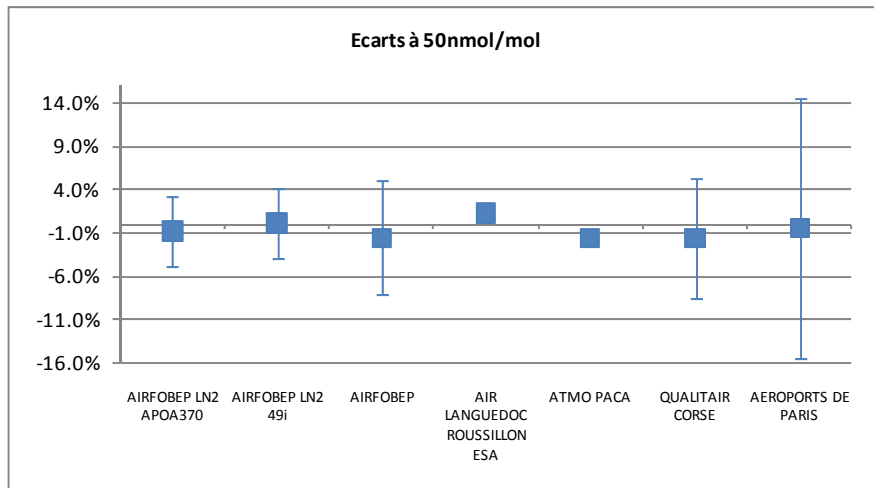


Graphique 4 : écarts à 20 nmol/mol

- Injection 3 : 50 nmol/mol

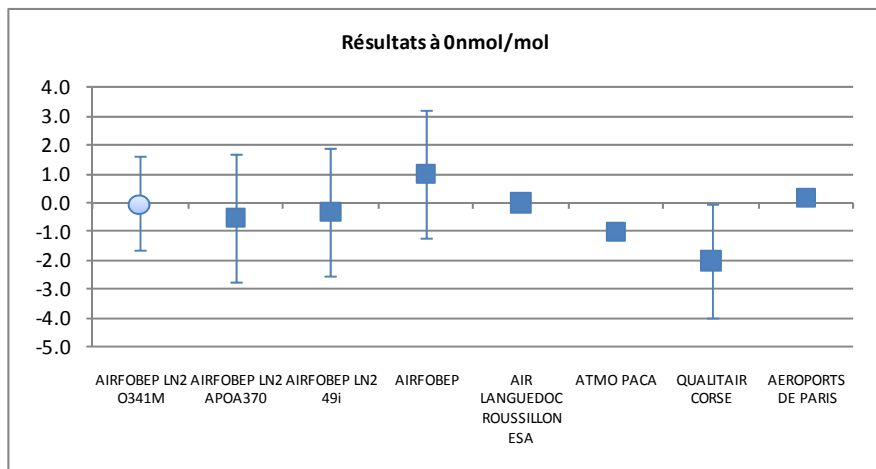


Graphique 5 : résultats EIL à 50 nmol/mol



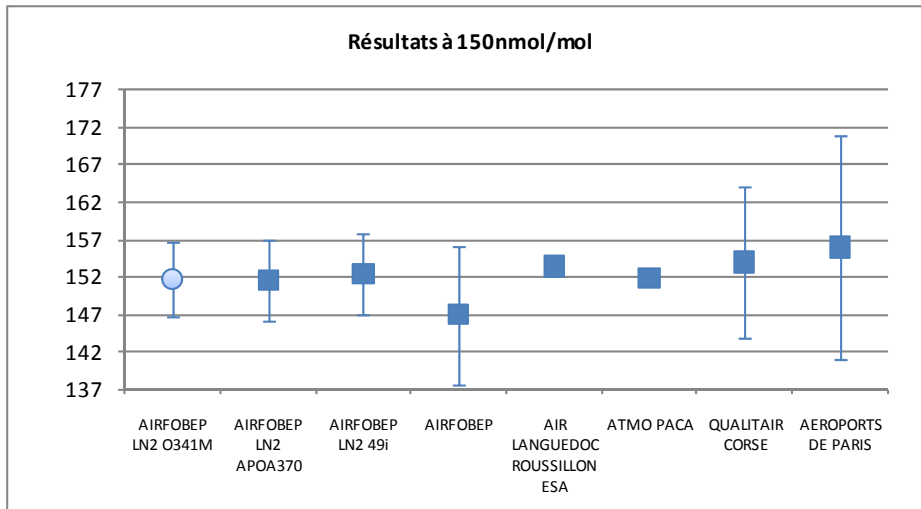
Graphique 6 : écarts à 50 nmol/mol

- Injection 4 : 0 nmol/mol

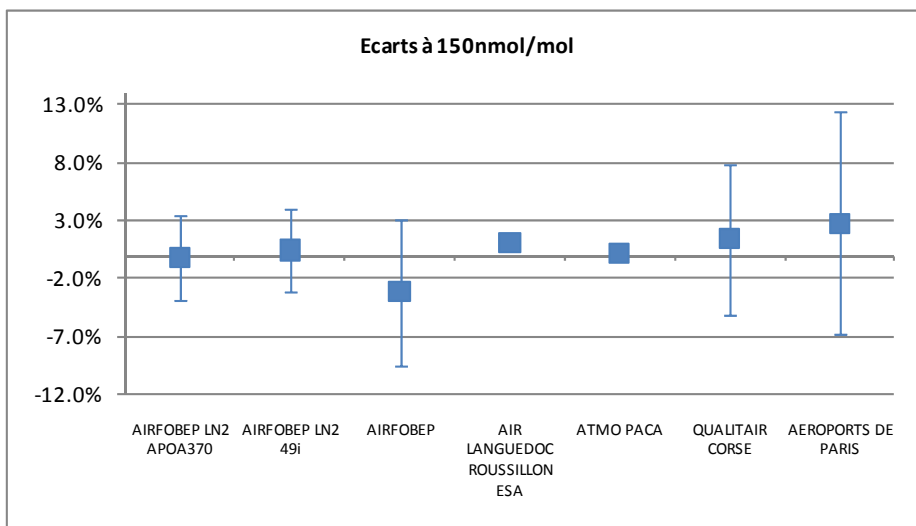


Graphique 7 : écarts à 0 nmol/mol

- Injection 5 : 150 nmol/mol



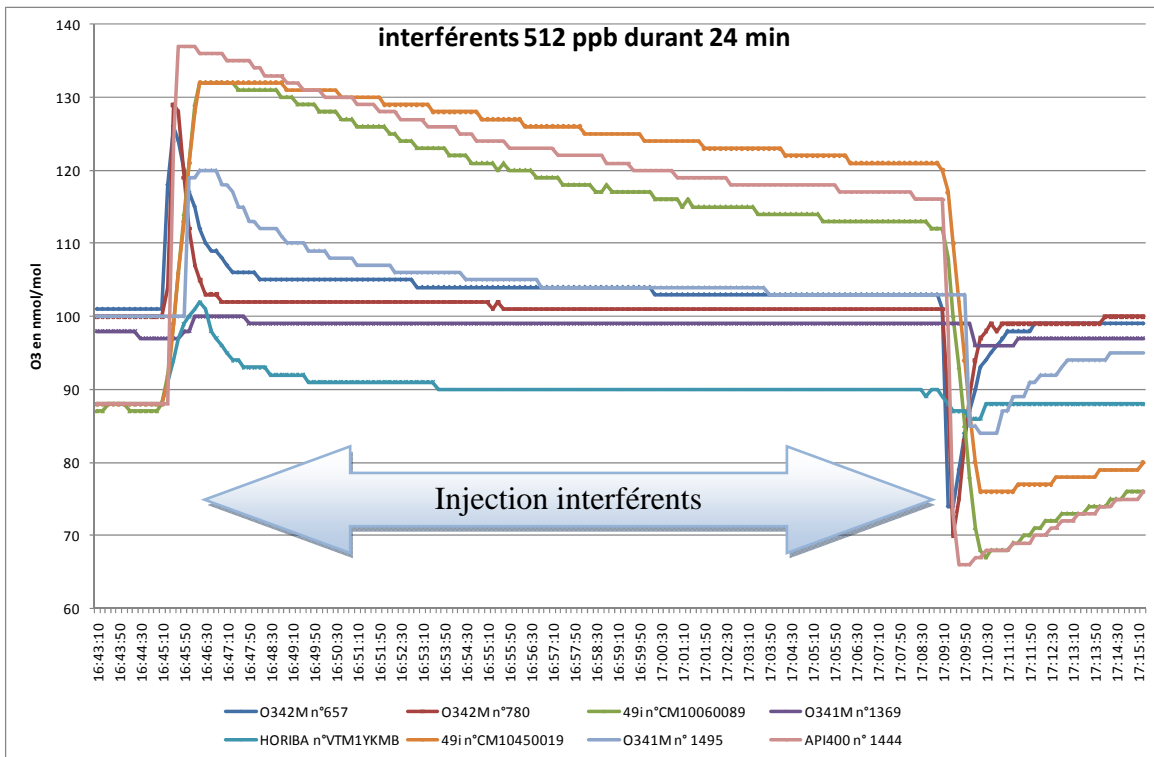
Graphique 8 : résultats EIL à 150 nmol/mol



Graphique 9 : écarts à 150 nmol/mol

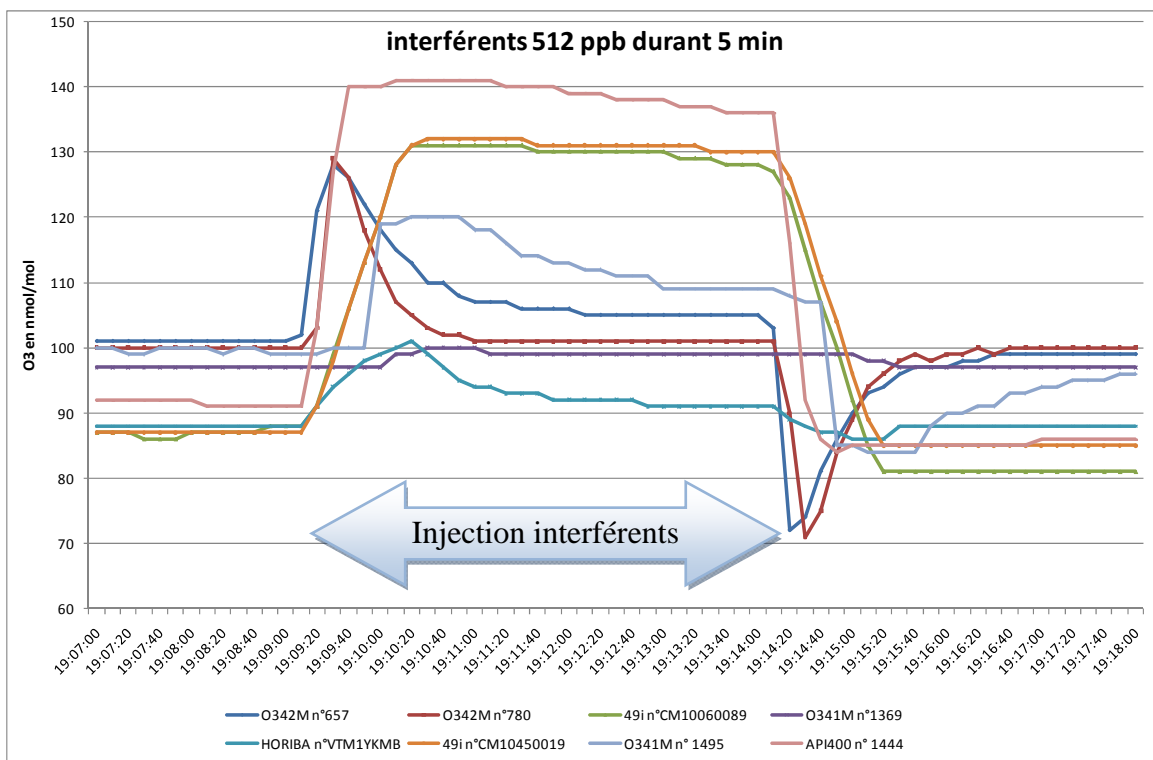
Essais avec interférents

- 512 nmol/mol sur 24 min



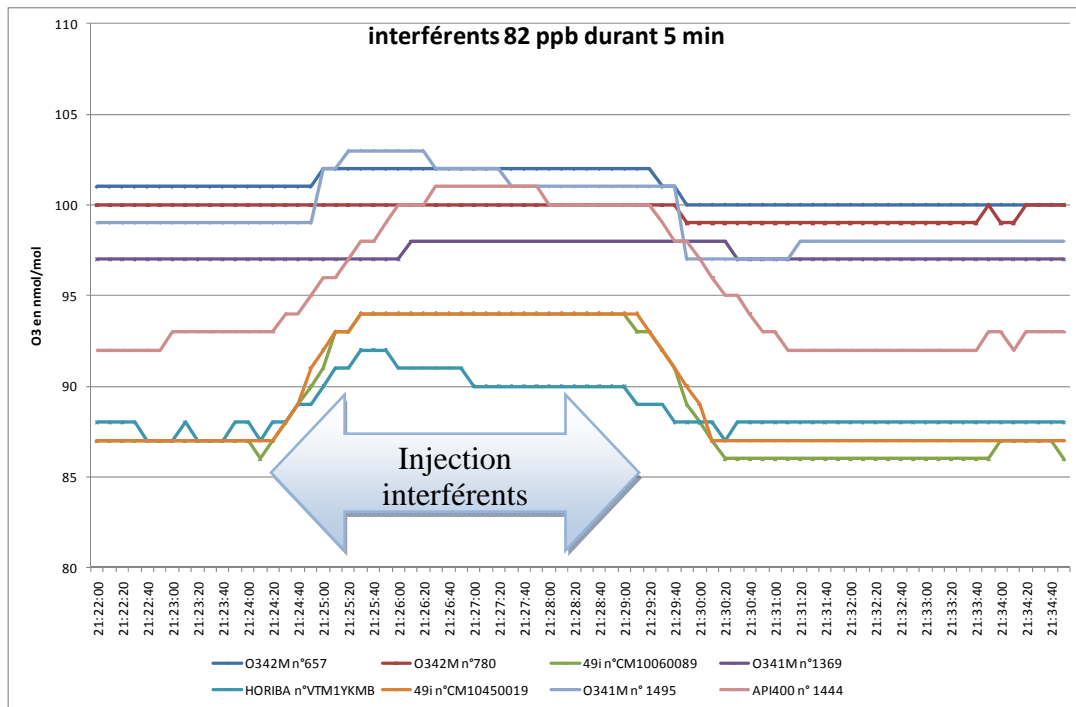
Graphique 10 : réponse analyseurs avec 512 nmol/mol d'interférents durant 24 min

- 512 nmol/mol sur 5 min



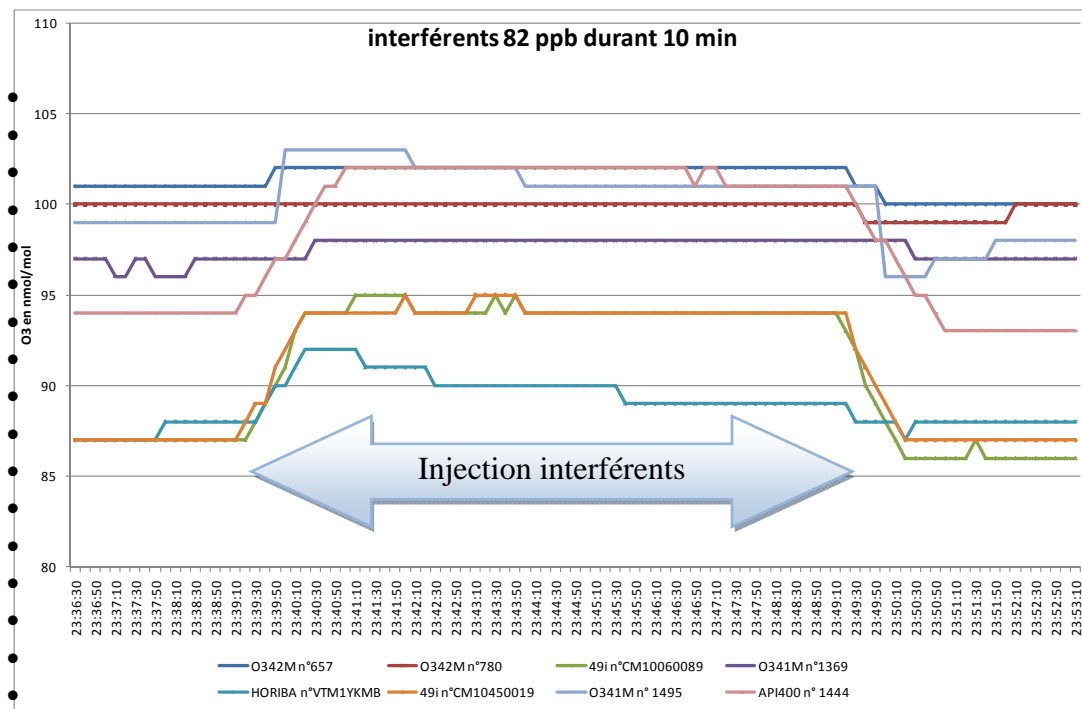
Graphique 11 : réponse analyseurs avec 512 nmol/mol d'interférents durant 5 min

- 82 nmol/mol sur 5 min



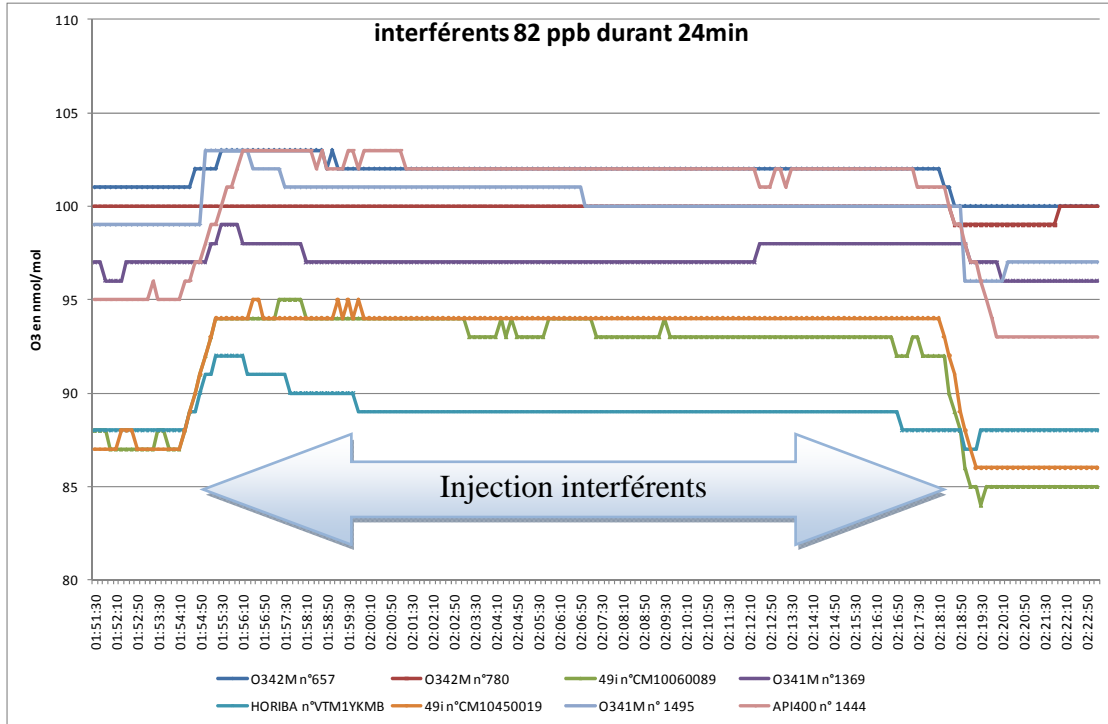
Graphique 12 : réponse analyseurs avec 81 nmol/mol d'interférents durant 5 min

- 82 nmol/mol sur 10 min



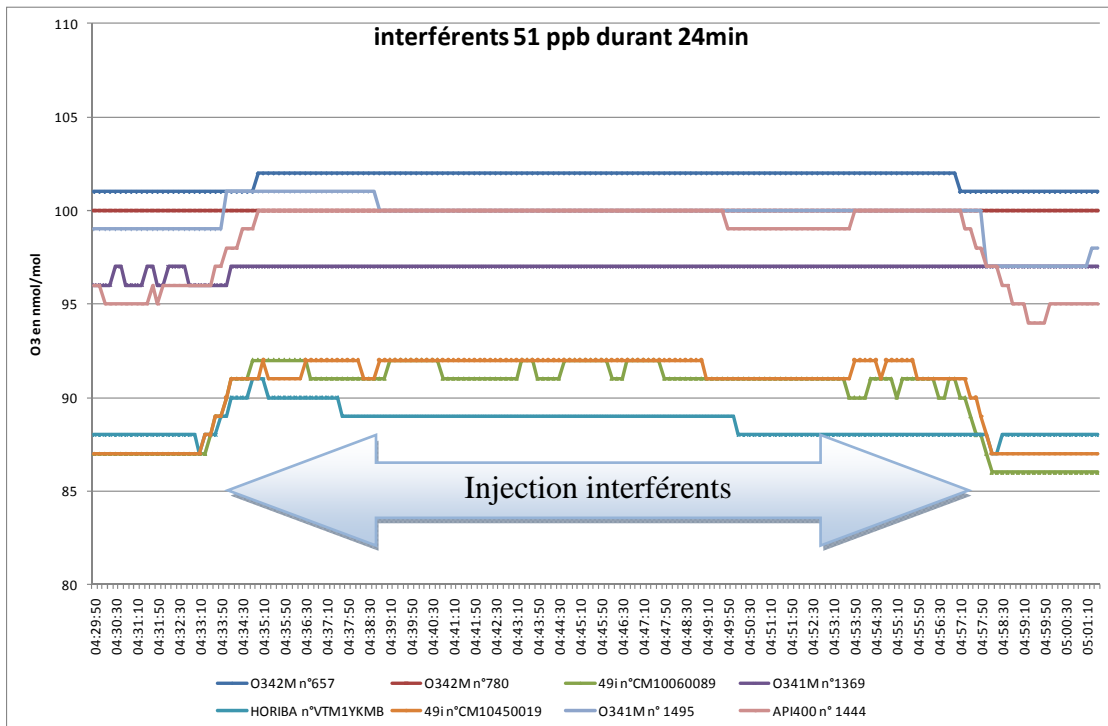
Graphique 13 : réponse analyseurs avec 81 nmol/mol d'interférents durant 10 min

- 82 nmol/mol sur 24 min



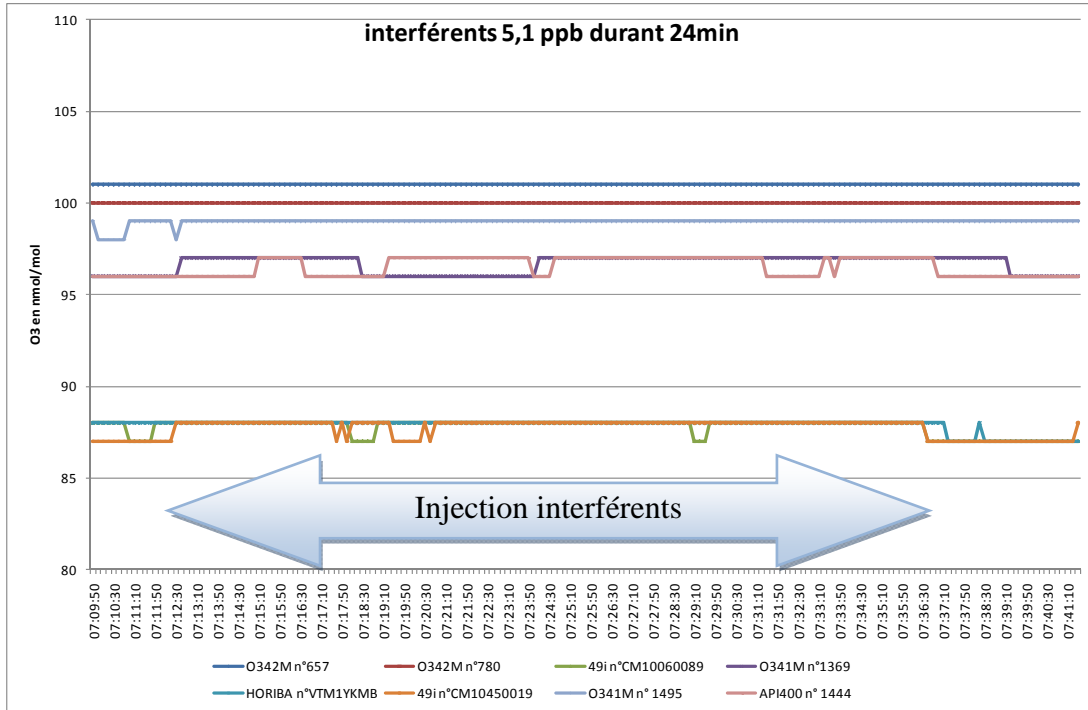
Graphique 14 : réponse analyseurs avec 81 nmol/mol d'interférents durant 24 min

- 51 nmol/mol sur 24 min



Graphique 15 : réponse analyseurs avec 51 nmol/mol d'interférents durant 24 min

- 5,1 nmol/mol sur 24 min



Graphique 16 : réponse analyseurs avec 5,1 nmol/mol d'interférents durant 24 min



*Auteur : Frédéric MARTY
Date de parution : avril 2012
Photos : Archives AIRFOBEP*

Comparaison ozone 2011

Résumé du rapport

Un exercice de comparaison inter laboratoires a été organisé par le LN2 d'AIRFOBEP en novembre 2011 sur la mesure de l'ozone en présence ou non de concentrations combinées de Toluène et méta-xylène considérés comme des interférents.

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

Les laboratoires qui ont participé à cette intercomparaison sont :

- AIRFOBEP LN2 en qualité de laboratoire de référence
- AEROPORTS DE PARIS
- AIRFOBEP réseau de mesure
- AIR LANGUEDOC ROUSSILLON
- ATMO PACA
- QUALITAIR CORSE

Les résultats obtenus durant cet exercice ont permis de montrer :

- Un réglage maîtrisé des analyseurs
- Une hétérogénéité dans la sensibilité des analyseurs aux interférents
- Une influence du Toluène et méta-xylène combiné pouvant être très importante sur certains analyseurs approuvés



Route de la Vierge - 13500 Martigues
Tél. 04 42 13 01 20 - Télécopie 04 42 13 01 29
airfobep@airfobep.org

Qualité de l'air 24 h/24 :
04 42 49 35 35
www.airfobep.org

Membre agréé du réseau
Aimo

