

Qualité de l'air

PROVENCE - ALPES - CÔTE D'AZUR

Métrologie

Comparaison interlaboratoires ozone 2013



www.airpaca.org

AirPACA
QUALITÉ DE L'AIR

► Résumé : Métrologie – Exercice de comparaison inter laboratoires (ECIL) ozone 2013

Un exercice de comparaison inter laboratoires a été réalisé au laboratoire interrégional d'étalonnage basé à Air PACA en décembre 2013, 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 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.



Principe de l'intercomparaison

L'exercice s'est déroulé en deux phases, la première consacrée à l'évaluation de la répétabilité des générateurs d'ozone au point de réglage de la chaîne nationale d'étalonnage, la seconde à l'exactitude des mesures de l'ozone dans une matrice en air épuré et séché.



La répétabilité au point de réglage de la chaîne nationale d'étalonnage a été évaluée pour deux types de générateurs d'ozone, l'ANSYCO KTO3M et l'API TELEDYNE T703. L'écart-type de répétabilité a été déterminé selon la méthodologie demandée pour l'étalonnage de l'analyseur lors du contrôle qualité en continu dans la norme NF EN 14625.

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.

Résultats de l'ECIL

Exactitude des mesures :

- Valeur assignée :
La valeur assignée considérée pour les essais de justesse correspond à la concentration lue sur l'analyseur de référence du LN2 aux différentes concentrations en O₃. L'incertitude sur la valeur assignée en O₃ est calculée en tenant compte de l'ensemble des facteurs influents.

- 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 E_n est utilisé en complément du score z'.

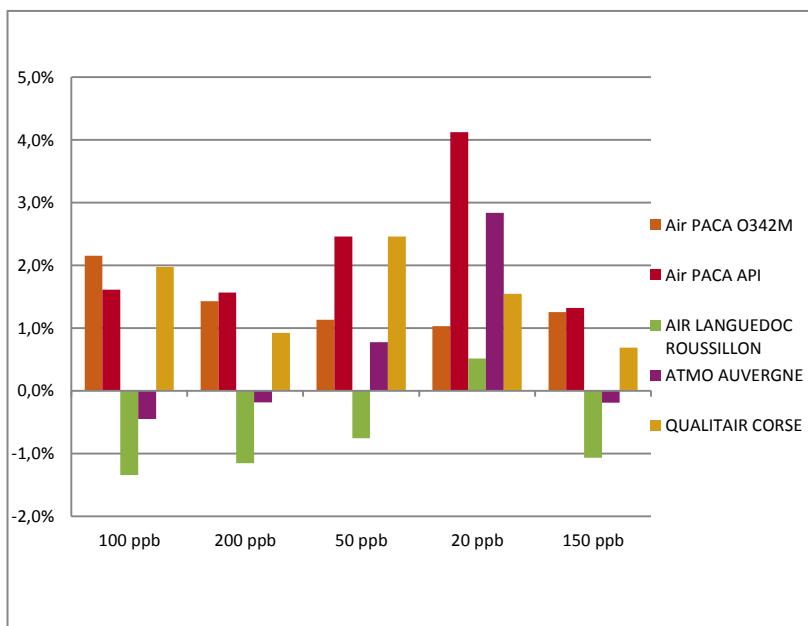


Figure 1 : écart à la valeur de référence

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

Evaluation des générateurs :

Les concentrations générées par l'API TELDYNE ont une dispersion plus faible que celles fournies par les deux ANSYCO KTO3M évalués.

API T703 :

- dérive de concentration sur une journée : entre + 0,2 % et + 0,4 %
- concentrations moyennes « journalières » générées : l'écart maximal entre les journées d'essais est de 0,8 %.

KTO3M :

- dérive de concentration sur une journée : entre + 1,7 % et + 3,2 %.
- concentrations moyennes « journalières » générées : l'écart maximal entre les journées d'essais est de 2,4 %.

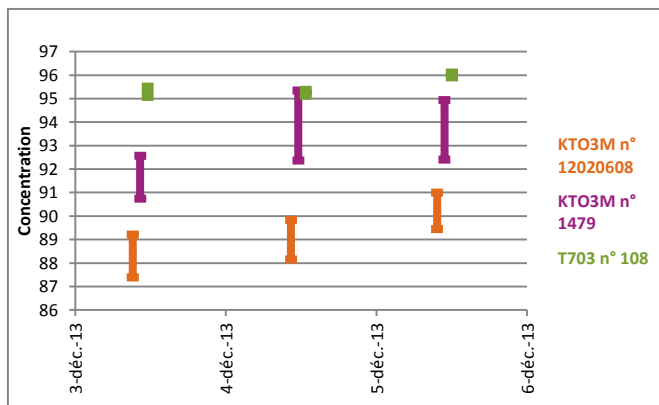


Figure 2 : plage des concentrations générées sur les 3 journées d'essais

La performance des générateurs permet de vérifier l'exigence sur la répétabilité des analyseurs au point de réglage de la chaîne nationale indiquée dans la norme NF EN 14625 de février 2013.

Sommaire

1.	Introduction / Contexte.....	5
2.	Participants.....	6
3.	Organisation de l'exercice	6
3.1.	Chaîne nationale d'étalonnage utilisée par les AASQA pour leurs raccordements en O3 :	6
3.2.	Principe de l'ECIL	6
4.	Protocole de maîtrise des équipements des participants	10
4.1.	Air LANGUEDOC ROUSSILLON	10
4.2.	Air PACA.....	10
4.3.	ATMO AUVERGNE.....	11
4.4.	QUALITAIR CORSE.....	12
5.	Présentation et traitement des résultats	12
5.1.	Evaluation des générateurs d'ozone	12
5.2.	Valeur assignée.....	12
5.3.	Statistiques de performance	13
6.	Résultats.....	15
6.1.	Interprétation des résultats.....	15
6.2.	Essais de justesse.....	19
7.	Conclusion	20

1. Introduction / Contexte

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 la justesse d'une mesure, la performance de matériels, etc.
- améliorer les méthodes.

S'agissant de l'ozone, 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 O₃ 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'ozone sur la gamme de mesure certifiée,
- évaluer la capacité des générateurs étalons de transfert d'ozone 2→3 (ET2→3) à réaliser des essais de répétabilité demandés par la norme CEN NF EN 14625 de février 2013 : « Air ambiant – Méthode normalisée de mesurage de la concentration en ozone par photométrie U.V. »

La gamme des concentrations évaluées se situe entre 0 et 250 ppb ($10^{-9} \text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour les essais de justesse en ozone.

Les essais de répétabilité sont évalués au voisinage de 100 ppb, concentration qui correspond au point national d'étalonnage.

2. Participants

4 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 Romain BOURJOT
- ATMO AUVERGNE représenté par Mathilde BOURLON
- QUALITAIR CORSE représenté par Guillaume GRIGNION et Florent BORDIER

3. Organisation de l'exercice

3.1. Chaîne nationale d'étalonnage utilisée par les AASQA pour leurs raccordements en O_3 :

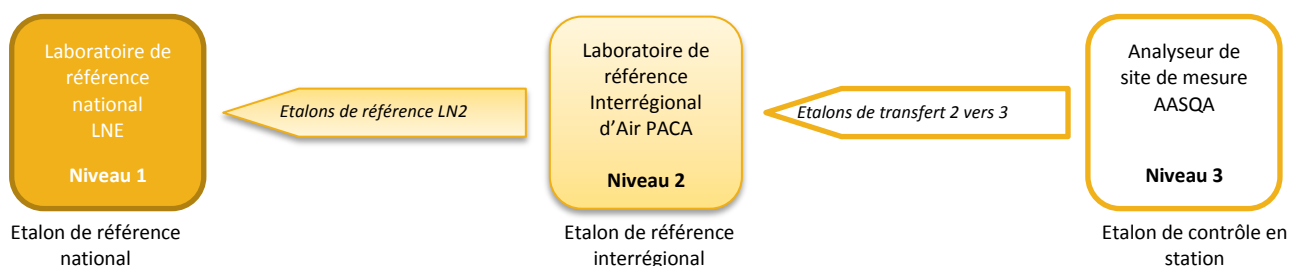


Figure 3 : chaîne nationale d'étalonnage en ozone

3.2. Principe de l'ECIL

Cet ECIL se déroule en deux phases, une dédiée à l'évaluation des étalons de transfert 2→3 (ET 2→3) ozone, puis celle consacrée à la justesse des mesures en O_3 .

3.2.1. Evaluation des ET2→3 ozone

La performance des ET2→3 ozone est évaluée au point national de la chaîne d'étalonnage par un essai de répétabilité.

Le protocole d'essai reprend celui de la norme NF EN 14625 de février 2013 défini au paragraphe §9.5.

Les écarts-types au point d'étalonnage ($s_{r,s}$) sont déterminés sur 10 mesurages élémentaires après la génération d'un mesurage indépendant. Ils sont déterminés comme suit :

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

La performance des ET2→3 ozone sera déterminée selon le déroulé suivant :

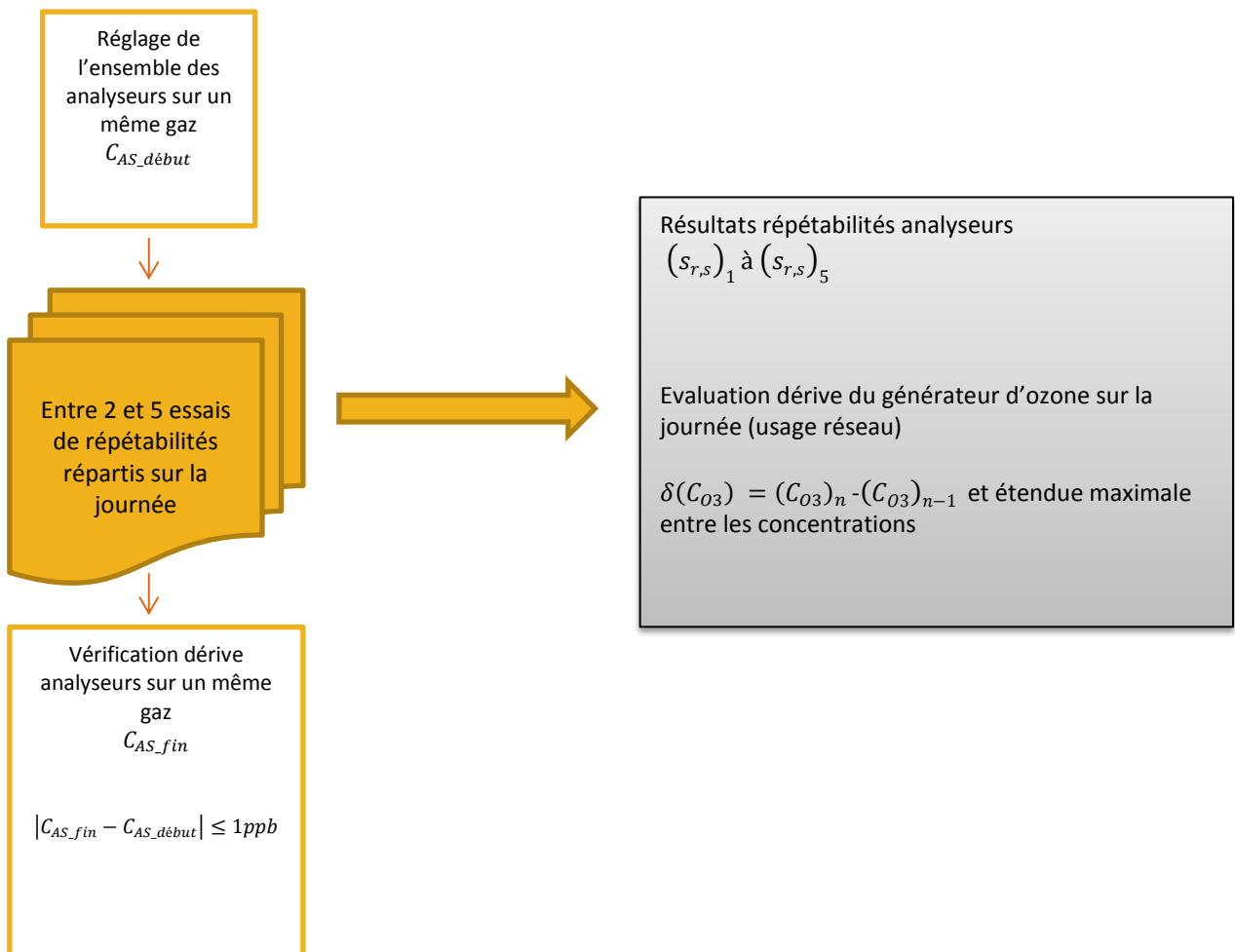


Figure 4 : évaluation des générateurs d'O₃

Le temps de réponse utilisé pour le test de répétabilité pourra être :

- temps maximum fixée dans l'EN 14625 de février 2013 (jours essai n° 1 et 2),
- temps indiqué dans l'approbation de type analyseur ou déterminé par l'AASQA (jour essai n° 3).

Les générateurs sont maintenus sous tension en mode « Stand-by » entre les journées d'essais.

L'ensemble de ces essais ne nécessite pas la présence des participants à l'ECIL.

Les résultats d'essais des analyseurs sont enregistrés à l'aide du logiciel d'acquisition du LN2 d'Air PACA. Les résultats sont acquis par voie numérique selon les protocoles JBUS, MODE4, HESSEN, GESYTEC ou CLINK.

3.2.2. Justesse des mesures en 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 O₃ de la chaîne nationale d'étalonnage.

Des concentrations inconnues en O₃ 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 certifiée 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.

3.2.3. Calendrier de l'ECIL

Tableau 1: calendrier de l'ECIL

Calendrier de l'ECIL		
Le 29/11/2013	Journée	Réception et installation des analyseurs et étalons
La présence des participants n'est pas obligatoire		
Du 03/12/2013 au 05/12/2013	Essais journaliers	Evaluation des générateurs d'ozone des participants
La présence des participants n'est pas obligatoire		
Le 10/12/2013	Avant 10h30	Réglage des analyseurs par les participants
	De 10h30 à 13h	Déroulement de l'ECIL O ₃

3.2.4. 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.

Tableau 2 : concentrations générées

Gaz	Gamme de concentrations	Matrice
O ₃	0 – 250 ppb	Air épuré séché

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 entre le 3 et le 10 décembre ont été les suivantes :

- température : comprise entre 19,9 °C et 21,8 °C.
- hygrométrie relative : comprise entre 35 % et 47 %.

3.2.5. Matériels des participants

Tableau 3 : matériels des participants

Laboratoire	Polluant	Analyseur	Etalons
Air PACA LN2 (référence)	Air zéro		Bouteille Praxair B20 n° BV11986F validé en 10/2012
	O ₃	HORIBA APOA370 n° VTM1YKMB, écart maximum sur la linéarité 0,3 %	TEI 49/PS n° 932738796 étalonné le 28/10/2013
AIR LANGUEDOC ROUSSILLON	Air zéro		épuration chimiques (KTO3M) vérifiés le 19/11/2013
	O ₃	API400E n° 2265, résidu maximum de linéarité 0,6 %	KT03M n° 1479 étalonné le 19/11/2013
Air PACA	Air zéro		Bouteille AL N57 B11 n° Z13-HOLEDXH étalonné le 23/08/2013
	O ₃	ESA O342M n° 458, résidu maximum de linéarité non évalué (approbation de type : -1,8 %)	KT03M n° 12020608 étalonné le 21/11/2013
	Air zéro		Bouteille AL N57 B11 n° Z13-HOLAKMA étalonné le 01/11/2013
	O ₃	API400E n° 2966, résidu maximum de linéarité 0,6 %	API T703 n° 108 étalonné le 21/11/2013
ATMO AUVERGNE	Air zéro		épuration chimiques (KTO3M)
	O ₃	ESA O342M n° 992, résidu maximum de linéarité 0,88 %)	KT03M n° 15371013 étalonné le 03/12/2013
QUALITAIR CORSE	Air zéro		épuration chimique (KTO3M)
	O ₃	TEC 49i n° 1323458761, résidu maximum de linéarité 0,92 %	KT03M n° ANS_1005 étalonné le 14/08/2013

4. Protocole de maîtrise des équipements des participants

4.1. Air LANGUEDOC ROUSSILLON

4.1.1. Etalonnage de l'analyseur

- 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 filtres en ligne sont remplacés trimestriellement.
- Mode opératoire d'étalonnage : étalonnage de l'analyseur en 2 points selon la procédure suivante :
 - **Etalonnage 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.
 - **Etalonnage au point de réglage de la chaîne nationale** :
 - au préalable, l'étalon génère une concentration d'environ 250 ppb durant 2 minutes environ 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.

4.1.2. 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

- évaluation de la stabilité sur 1 heure,
- évaluation des temps de réponse,
- évaluation de la dérive à court terme,
- évaluation de la répétabilité à deux concentrations,
- évaluation de la linéarité selon la norme NF EN 14625.

4.2. Air PACA

4.2.1. Etalonnage de l'analyseur

- 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).

Génération à 250 ppb d'ozone durant 10 minutes avant raccordement à 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 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.

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 14625.

4.3. ATMO AUVERGNE

4.3.1. Etalonnage de l'analyseur

- Conditionnement de l'étalon

Le générateur est toujours conservé sous tension 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 d'étalonnage : étalonnage de l'analyseur en 2 points selon la procédure suivante :
 - **Etalonnage en zéro** : Injection du gaz de zéro fourni par le générateur d'ozone pendant 10 minutes (attente d'un palier de stabilité de la mesure de ± 2 ppb).
→ Réglage de l'analyseur si sa réponse n'est pas comprise dans la plage ± 2 ppb.
 - **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 de l'analyseur s'il sort de la plage « étalon \pm incertitude ».

4.3.2. Maîtrise métrologique de l'analyseur

Évaluation des répétabilités à 2 niveaux de concentrations 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.

4.4. QUALITAIR CORSE

4.4.1. Etalonnage de l'analyseur

- 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 d'étalonnage : 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.

4.4.2. 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

5.1. Evaluation des générateurs d'ozone

Les résultats d'essais des générateurs ET2→3 ozone seront uniquement présentés avec une déclaration de conformité aux niveaux de performance suivant :

$$s_{r,s} < 2 \% \text{ de la concentration générée}$$

5.2. Valeur assignée

Le traitement des résultats de justesse sur la mesure d'ozone reposent sur l'ISO DIS 13528.

La valeur assignée considérée pour les essais de justesse correspond à la concentration lue sur l'analyseur de référence du LN2 aux différentes concentrations en O₃. L'incertitude sur la valeur assignée en O₃ est calculée en tenant compte de l'ensemble des facteurs influents.

5.3. Statistiques de performance

5.3.1. Justesse des mesures

- **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 § 5.2.)

Dans le cas des concentrations voisines de zéro la différence $D_i = x - X$ 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 et de la qualité de leur application, ainsi que de la qualité et la maîtrise des étalons engagés. La norme NF EN 14625 de février 2013 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.

- **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 :

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

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 :

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}}$$

où :

- x est la valeur du participant
- X est la valeur assignée
- U_x est l'incertitude élargie sur la valeur du participant
- U_X est l'incertitude élargie sur la valeur assignée

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' discutable ou insatisfaisant :

- $E_n \leq 1$ 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.
- $E_n > 1$ le résultat est discutable ou ne satisfait pas les exigences normatives et l'écart est statistiquement significatif par rapport à la valeur assignée.

6. Résultats

6.1. Interprétation des résultats

6.1.1. Evaluation des ET2→3 d'ozone

Deux types de générateurs d'ozone ont été évalués :

- ANSYCO KTO3M avec et sans sécheur externe,
- API TELEDYNE T703.

Tableau 4 : Générateurs d'ozone évalués

Générateur évalué	Analyseur associé
ANSYCO KTO3M n°12020608	Environnement SA O342M n° 458
ANSYCO KTO3M n°1479	API TELEDYNE API400E n° 2265
API TELEDYNE T703 n° 108	API TELEDYNE API400E n° 2966

Le schéma de principe des générateurs est indiqué en annexe 1.

6.1.2. Répétabilité des générateurs

La norme NF EN 14625 de février 2013 fixe un écart-type limite $\leq 2\%$ de la concentration générée.

Les essais sont réalisés au voisinage de 100 ppb qui correspond au point de réglage de la chaîne nationale d'étalonnage. L'écart-type de répétabilité des générateurs doit donc être inférieur à 2 ppb.

Les écart-types ont été calculés à partir du temps de réponse maximal de la norme fixé à 180 s durant les essais des 3 et 04/12/2013, puis à partir du temps de réponse propre à l'analyseur lors des essais du 5/12/2013 sur les KTO3M :

- Environnement SA O342M : 15 s (donnée d'approbation de type),
- API TELEDYNE n° 2265 : 29 s (évaluation Air LR).

La répétabilité de l'API T703 a uniquement été évaluée à partir du temps de réponse maximal de l'analyseur étant donné son niveau très faible.

Tableau 5 : répétabilités des générateurs d'ozone

date	KTO3M n° 12020608		KTO3M n° 1479		T703 n° 108	
	heure	répétabilité	heure	répétabilité	heure	répétabilité
3/12/2013	10:17	0,55	10:16	0,48	10:17	0,32
	12:28	0,29	12:28	0,37	12:28	0,36
4/12/2013	9:46	0,25	9:46	0,53	9:46	0,36
	12:52	0,21	12:52	0,45	12:52	0,31
	15:05	0,15	15:05	0,32	15:05	0,16
5/12/2013	8:50	0,12	9:02	0,22	8:50	0,30
	11:05	0,25	11:05	0,41	12:31	0,20
	12:10	0,15	12:10	0,38	/	/
	13:16	0,13	13:21	0,35	/	/
	13:27	0,10	13:34	0,27	/	/

L'ensemble des générateurs respectent largement l'exigence de la norme NF EN 14625 sur la répétabilité au point d'échelle.

L'écart-type de répétabilité a tendance à légèrement diminuer à chaque nouvelle injection.

6.1.3. Dérive des générateurs

Les dérives constatées sur les concentrations générées durant les journées d'essais de répétabilité montrent un comportement différent entre les deux types de générateur.

- Dérives journalières constatées sur les ANSYCO KTO3M :
 - KTO3M n° 12020608 : dérive comprise entre + 1,7 % et + 2,1 %,
 - KTO3M n° 1479 : dérive comprise entre + 2,0 % et + 3,2 %.
- Dérives journalières constatées sur l'API TELEDYNE T703 :
 - T703 n° 108 : dérive comprise entre + 0,2 % et + 0,4 %.

Par ailleurs, les concentrations moyennes générées entre les journées d'essais évoluent également :

- KTO3M n° 12020608 : la concentration moyenne « journalière » a augmenté de 2,2 % sur les trois journées d'essais,
- KTO3M n° 1479 : l'écart maximal entre les concentrations moyennes « journalières » est de 2,4 %.
- T703 n° 108 : l'écart maximal entre les concentrations moyennes « journalières » est de 0,8 %.

Le détail des concentrations relevées est indiqué en annexe 2.

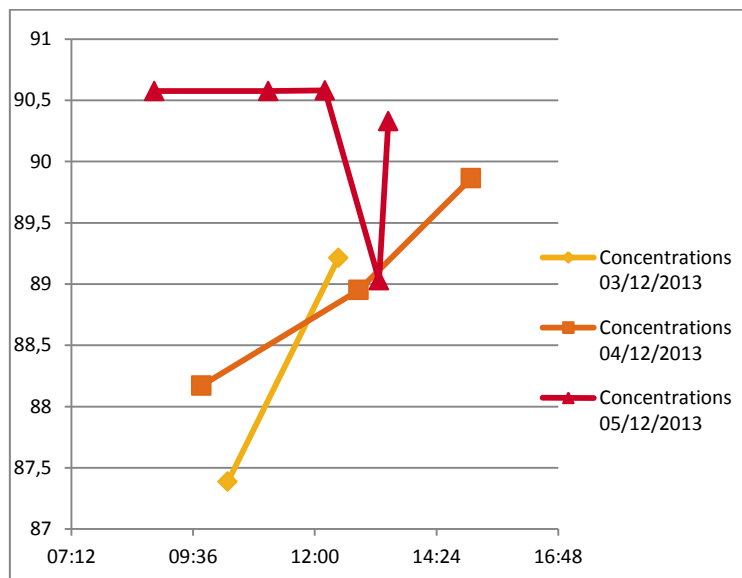


Figure 5 : évolution des concentrations générées par le KTO3M n° 12020608

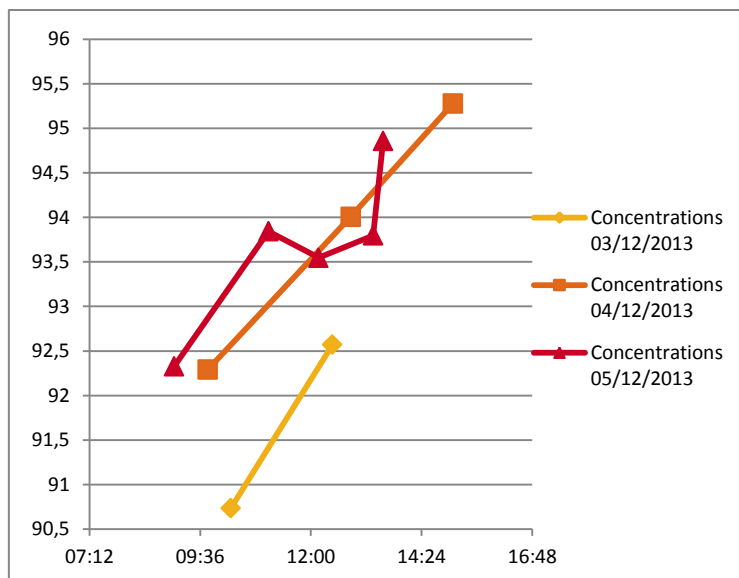


Figure 6 : évolution des concentrations générées par le KTO3M n° 1479

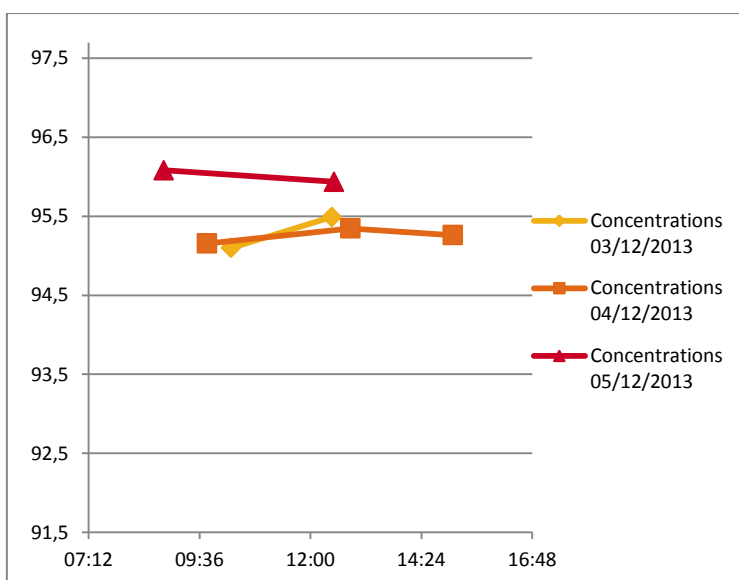


Figure 7 : évolution des concentrations générées par le T703 n° 108

Le temps de génération des KTO3M a été réduit lors des essais du 5/12/2013 en correspondance avec les temps de réponse des analyseurs.

La réduction du temps de génération semble diminuer la dérive sur le KTO3M n° 12020608 mais ce n'est pas constaté sur le KTO3M n° 1479.

La concentration la plus proche des conditions de raccordement au laboratoire d'étalonnage de niveau 2 d'Air PACA est la première concentration générée le 3/12/2013.

Des précautions devront être prises pour l'utilisation des ANSYCO KTO3M lors du réglage des analyseurs.

6.1.4. Efficacité des sécheurs des générateurs

Le générateur ANSYCO n° 12020608 ainsi que l'API TELEDYNE n° 108 sont équipés d'un sécheur externe permettant la génération de gaz « secs ». Ce sécheur est réalisé avec du gel de silice contenu dans une cartouche. Un média filtrant en sortie de cartouche limite l'entrée de particules à l'intérieur du générateur.

L'efficacité du séchage a été évaluée directement sur le gaz de sortie de ces matériels.

Le tableau suivant indique les conditions d'humidité relative et de température relevée en sortie du générateur du LN2, des générateurs en essais et de l'environnement du LN2.

Tableau 6 : températures et humidité relative durant les essais de générateurs

Date	Air ambiant LN2	Génération LN2	KTO3M n° 12020608	KTO3M n° 1479	T703 n° 108
4/12/2013	40 - 45 % 21,8 °C	<1% 21,8 °C	31 % 21,2°C	32-33 % 21,4%	38 % 21,6°C
5/12/2013	39,5 - 43 % 21,6 °C	<1% 21,6°C	32 % 21,0°C	34% 20,9%	39 % 21,0°C

Les deux générateurs équipés d'un sécheur ne génère pas un gaz plus sec que celui généré par le KTO3M balayé en air ambiant.

La préconisation d'API TELDYNE pour l'alimentation en air de son T703 est de – 20 °C en point de rosée. Cette recommandation n'est pas respectée (environ + 6 °C de point de rosée constaté).

La coloration du gel de silice utilisé dans ces dessiccants indique un taux de saturation en eau très faible, le média filtrant est à l'origine de ces niveaux d'humidité important.

La capacité de séchage de ces sécheurs utilisés dans un air ambiant plus humide n'est pas connue.

Le remplacement du média filtrant du sécheur raccordé au T703 par un média filtrant usagé du LN2 permet d'abaisser immédiatement l'humidité relative en-dessous de 20 %.

Afin de garantir l'efficacité des sécheurs utilisés, le média filtrant doit être remplacé périodiquement.

6.2. Essais de justesse

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

Les tableaux suivants précisent les valeurs des deux estimateurs utilisés pour le traitement des résultats de l'ECIL.

Tableau 7 : écarts normalisés sur les résultats de l'ECIL

Concentration O ₃ (en ppb)	En				
	Air PACA O342M	Air PACA API	AIR LANGUEDOC ROUSSILLON	ATMO AUVERGNE	QUALITAIR CORSE
0	/	/	/	/	/
20 ppb	0,09	0,36	0,04	0,14	0,07
50 ppb	0,19	0,47	-0,15	0,10	0,27
100 ppb	0,41	0,38	-0,31	-0,10	0,34
150 ppb	0,24	0,31	-0,20	-0,05	0,13
200 ppb	0,27	0,36	-0,18	-0,05	0,19

Tableau 8 : scores z' sur les résultats de l'ECIL

Concentration O ₃ (en ppb)	z'				
	Air PACA O342M	Air PACA API	AIR LANGUEDOC ROUSSILLON	ATMO AUVERGNE	QUALITAIR CORSE
0	-0,16	0,27	0,05	0,40	0,05
20 ppb	0,28	1,10	0,14	0,76	0,41
50 ppb	0,46	1,00	-0,31	0,32	1,00
100 ppb	0,99	0,74	-0,62	-0,21	0,91
150 ppb	0,57	0,60	-0,49	-0,09	0,32
200 ppb	0,65	0,71	-0,52	-0,08	0,42

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

Les résultats sont précisés en annexe 3, les graphes en annexe 4.

7. Conclusion

- Essais de justesse

Cet ECIL permet de démontrer :

- la maîtrise du réglage des analyseurs destinés à la mesure de l’ozone par les participants,
- l’amélioration de la maîtrise métrologique sur la mesure.

Cette amélioration est particulièrement visible au niveau des incertitudes de mesure. L’ensemble des participants associe désormais une incertitude aux concentrations mesurées. Les calculs d’incertitudes reposent sur le modèle LCSQA qui a été revu et adapté par les participants dans le cadre du groupe de travail interrégional sur les incertitudes animé par le laboratoire de niveau 2 d’Air PACA en 2013.

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

- Evaluation des générateurs d’ozone

Les partenaires utilisent principalement des générateurs d’ozone ANSYCO KTO3M pour le réglage de leurs analyseurs d’ozone. Le générateur API TELEDYNE T703 est utilisé pour réaliser des tests de linéarité mais peut être également envisagé pour l’étalonnage des analyseurs.

Ces deux types de générateurs respectent le critère de la norme NF EN 14625 sur l’écart-type au point de réglage de la chaîne nationale d’étalonnage.

L’API TELEDYNE présente une dérive plus faible que celle des deux ANSYCO KTO3M évalués. Des essais d’utilisation de l’API TELEDYNE T703 pour le réglage des analyseurs sur site seront réalisés par Air PACA en 2014, ils permettront d’évaluer sa mise en œuvre et son adéquation à l’usage terrain.

Les essais ont également montré la nécessité d’assurer le renouvellement du media filtrant des sécheurs associés aux générateurs d’ozone pour garantir une efficacité correcte du séchage et respecter le critère demandé pour l’API TELEDYNE T703.

► Annexe 1 : Schémas de principe

API TELEDYNE T703 et ANSYCO KTO3M

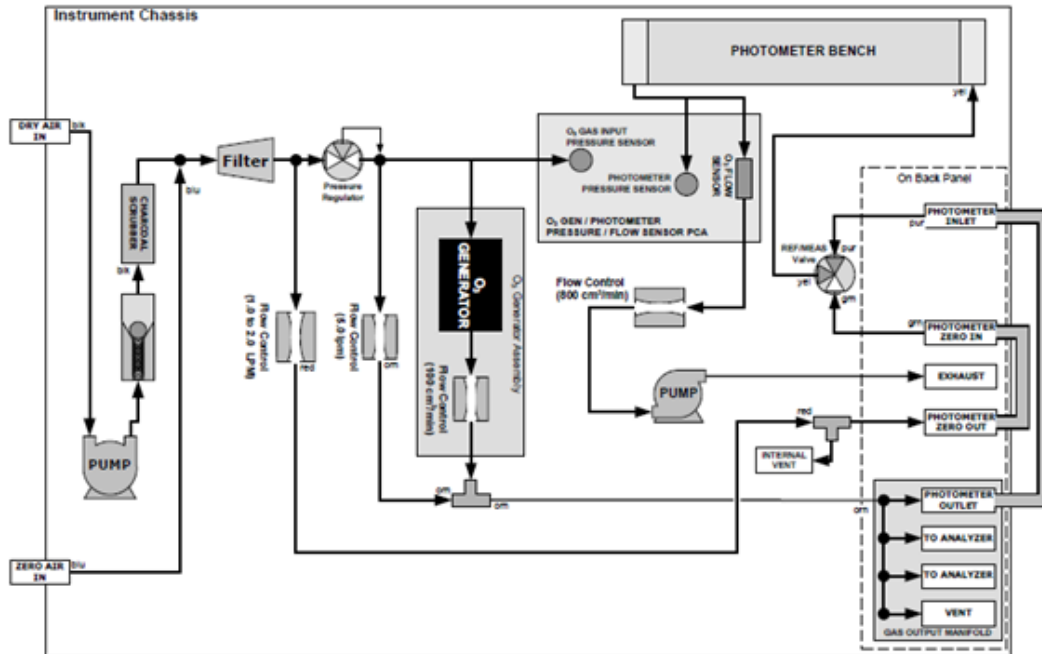


Figure 8 : schéma de principe de l'API TELEDYNE T703

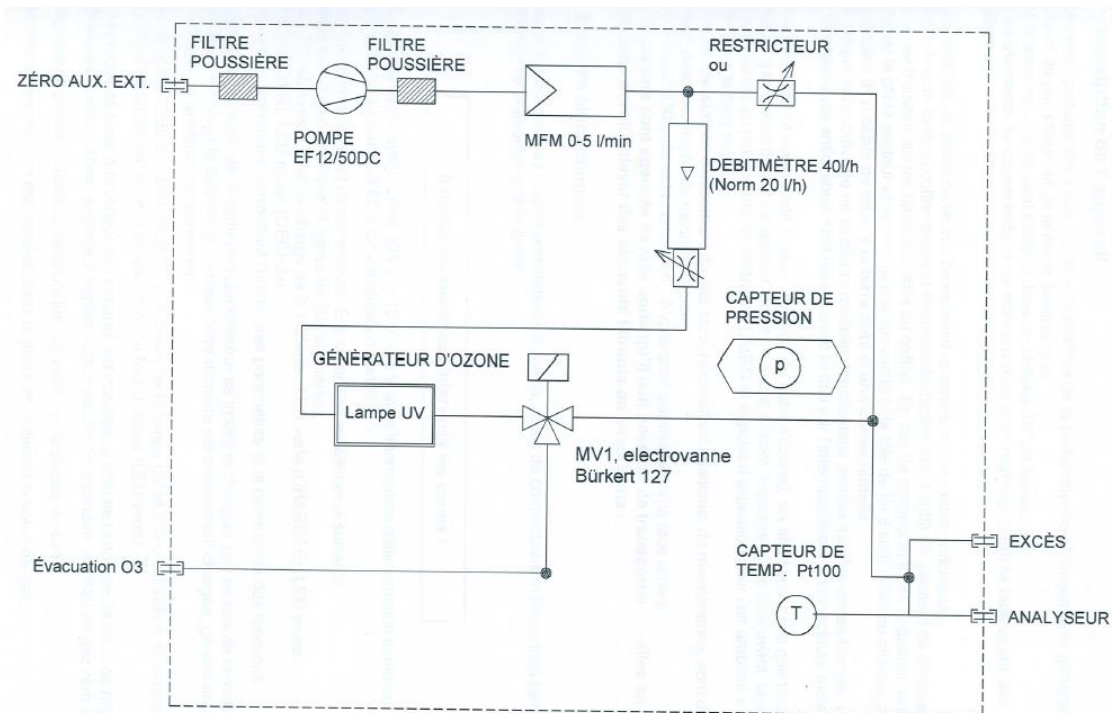


Figure 9 : schéma de principe de l'ANSYCO KTO3M

► Annexe 2 : Concentrations moyennes générées durant les essais de répétabilité

Tableau 9 : concentrations générées durant les essais de répétabilité

	KTO3M n° 12020608		KTO3M n° 1479		T703 n° 108	
date	heure	Concentration générée	heure	Concentration générée	heure	Concentration générée
3/12/2013	10:17	87,4	10:16	90,7	10:17	95,1
	12:28	89,2	12:28	92,6	12:28	95,5
4/12/2013	9:46	88,2	9:46	92,3	9:46	95,2
	12:52	89,0	12:52	94,0	12:52	95,3
	15:05	89,9	15:05	95,3	15:05	95,3
5/12/2013	8:50	90,6	9:02	92,3	8:50	96,1
	11:05	90,6	11:05	93,8	12:31	95,9
	12:10	90,6	12:10	93,5	/	/
	13:16	89,0	13:21	93,8	/	/
	13:27	90,3	13:34	94,9	/	/

► Annexe 3 : Résultats de l'ECIL sur les essais de justesse

Tableau 10 : concentrations relevées durant l'ECIL

Participant	100 ppb		200 ppb		0 ppb		20 ppb		50 ppb		150 ppb	
	Concentration (en ppb)	Incertitude (en ppb)	Concentration (en ppb)	Incertitude (en ppb)	Concentration (en ppb)	Incertitude (en ppb)	Concentration (en ppb)	Incertitude (en ppb)	Concentration (en ppb)	Incertitude (en ppb)	Concentration (en ppb)	Incertitude (en ppb)
Air PACA LN2 (Concentration de référence)	111,5	3,1	217	6,2	-0,1	1,6	19,4	1,3	52,9	1,9	159,2	4,5
Air PACA O342M	113,9	5,0	220,1	9,9	-0,4	2,2	19,6	1,9	53,5	2,5	161,2	7,1
Air PACA API	113,3	3,5	220,4	7,1	0,4	2,2	20,2	1,8	54,2	2,0	161,3	5,0
AIR LANGUEDOC ROUSSILLON	110,0	3,8	214,5	12,6	0,0	2,5	19,5	2,0	52,5	4,5	157,5	8,7
ATMO AUVERGNE	111,0	6,6	216,6	11,4	0,22	/	19,95	3,70	53,31	4,50	158,9	8,7
QUALITAIR CORSE	113,7	5,7	219	8,7	0	/	19,7	4,1	54,2	4,5	160,3	6,9

► Annexe 4 : Courbes des résultats (exprimés en ppb)

Injection 1 : 100 ppb

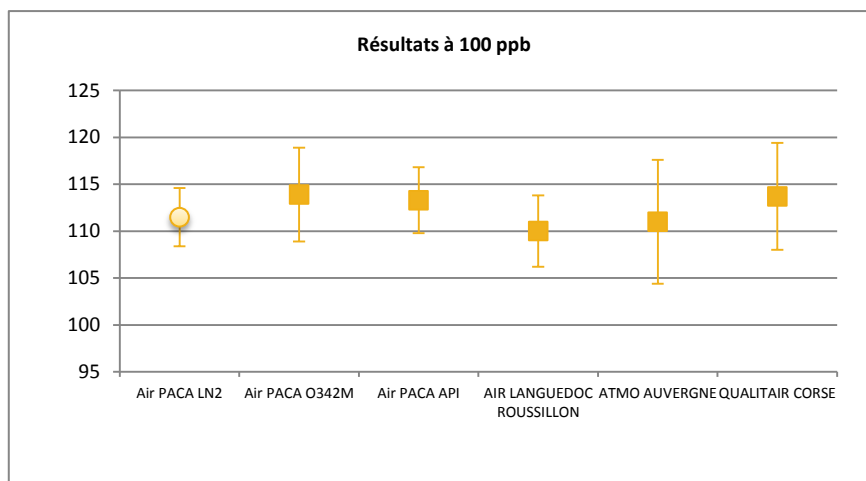


Figure 10 : concentrations relevées lors de l'essai à 100 ppb

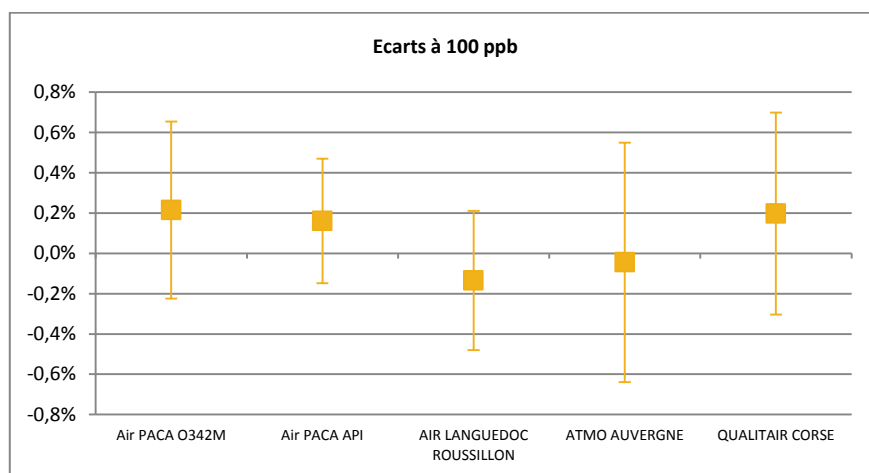


Figure 11 : écarts à la valeur de référence à 100 ppb

Injection 2 : 200 ppb

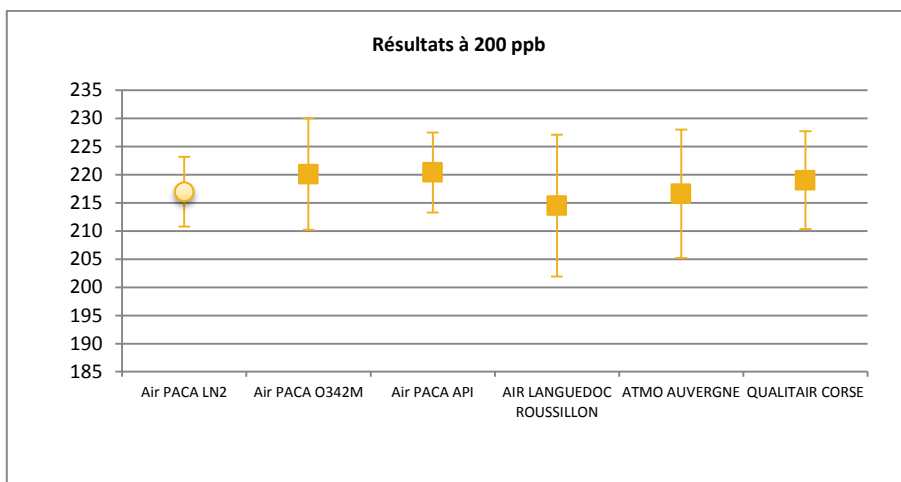


Figure 12 : concentrations relevées lors de l'essai à 200 ppb

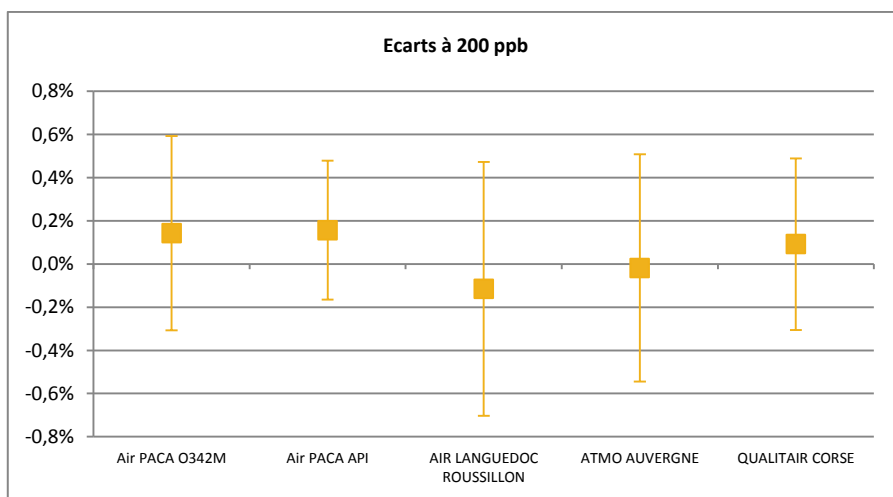


Figure 13 : écarts à la valeur de référence à 200 ppb

Injection 3 : 0 ppb

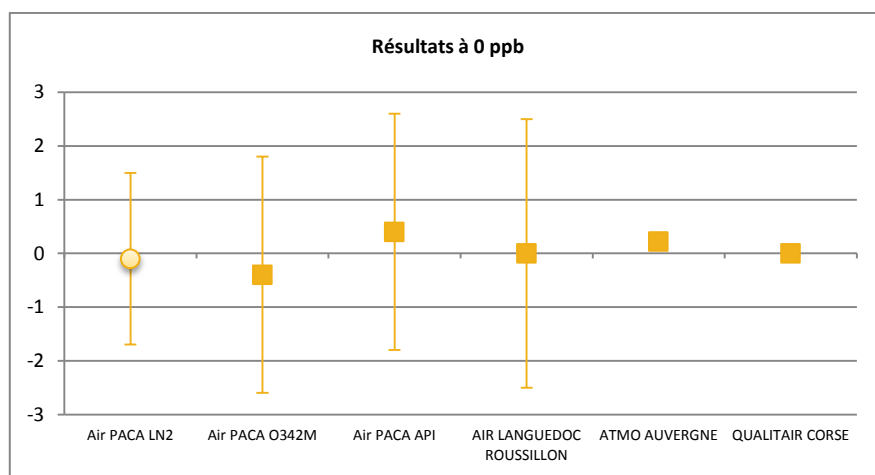


Figure 14 : concentrations relevées lors de l'essai à 0 ppb

Injection 4 : 20 ppb

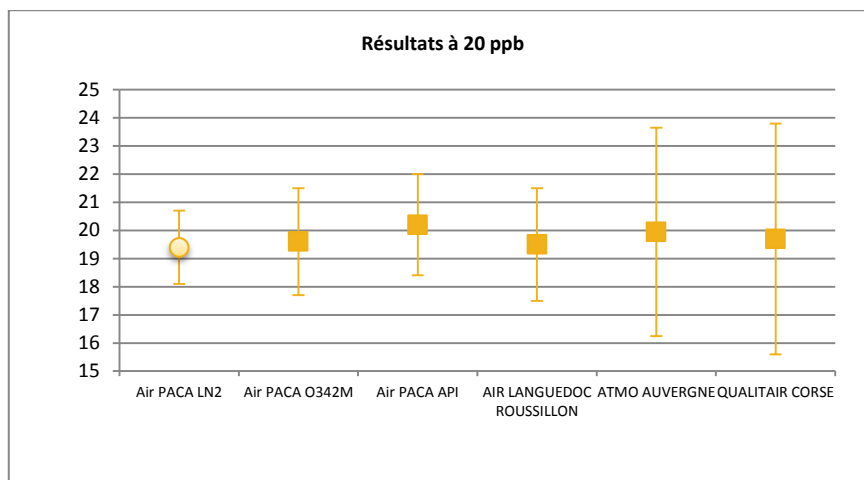


Figure 15 : concentrations relevées lors de l'essai à 20 ppb

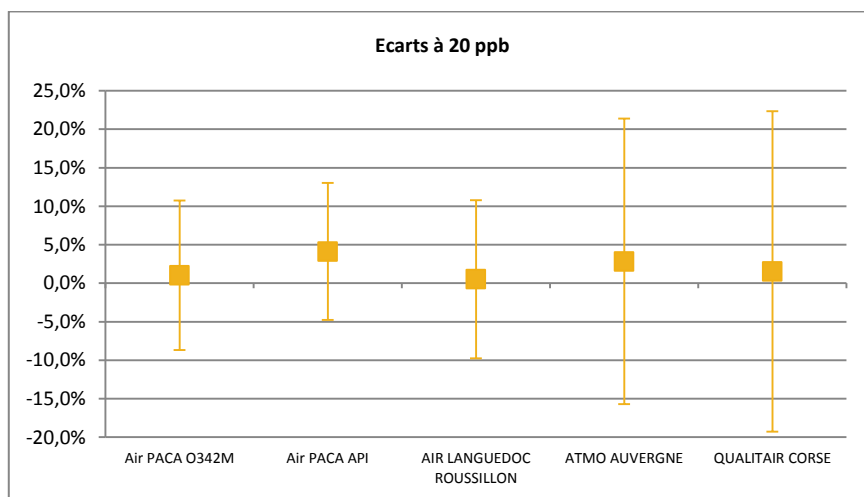


Figure 16 : écarts à la valeur de référence à 20 ppb

Injection 5 : 50 ppb

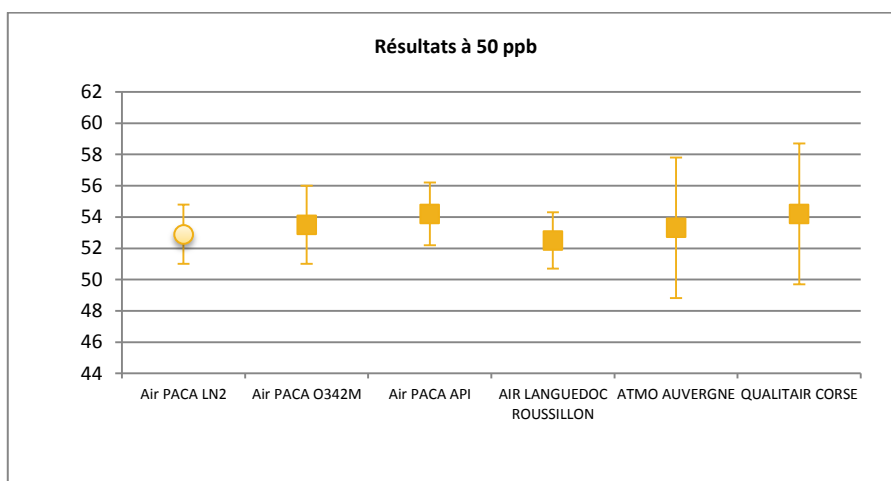


Figure 17 : concentrations relevées lors de l'essai à 50 ppb

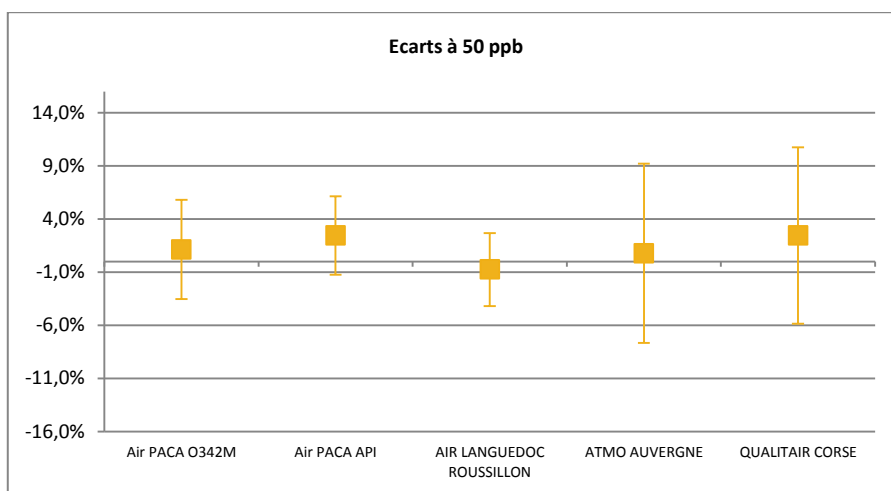


Figure 18 : écarts à la valeur de référence à 50 ppb

Injection 6 : 150 ppb

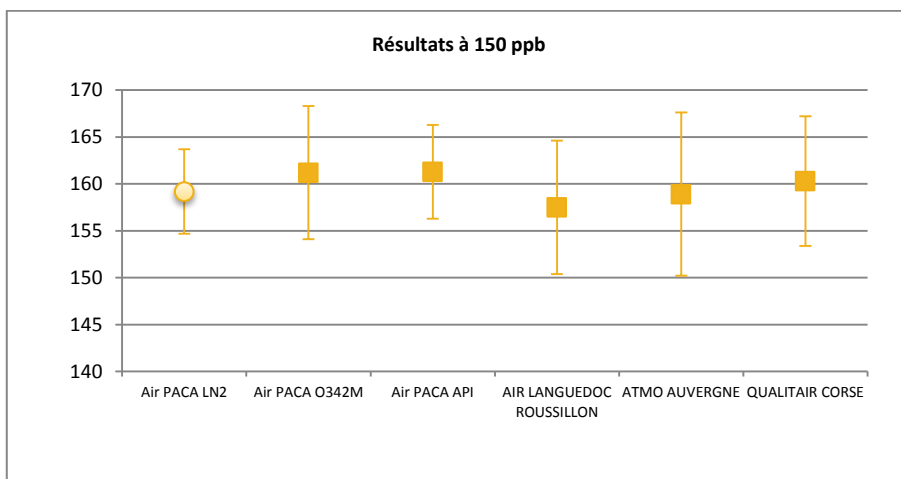


Figure 19 : concentrations relevées lors de l'essai à 150 ppb

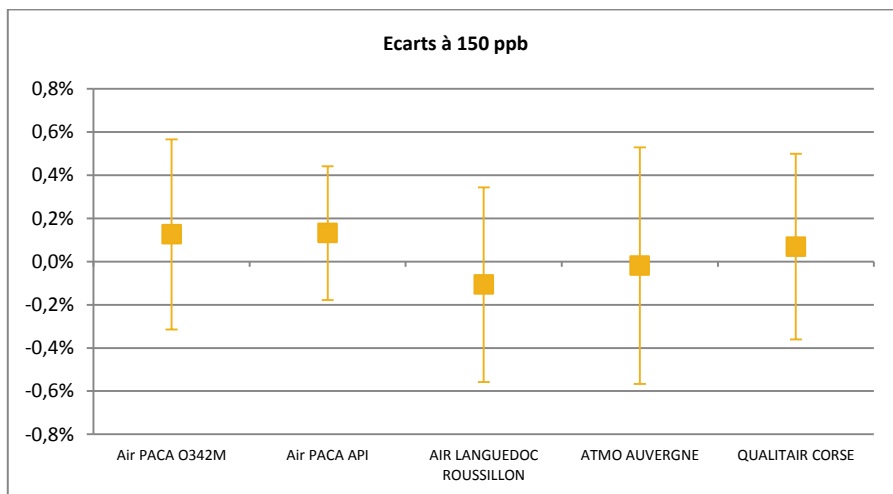


Figure 20 : écarts à la valeur de référence à 150 ppb



Comparaison inter laboratoires ozone 2013

Un exercice de comparaison inter laboratoires a été organisé par le LN2 d'Air PACA en décembre 2013 sur la mesure de l'ozone.

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 de l'ozone 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 de montrer :

- un réglage maîtrisé des analyseurs par les participants,
- la maîtrise des calculs d'incertitudes des participants,
- l'adéquation des générateurs d'ozone pour l'évaluation de la répétabilité des analyseurs selon la norme NF EN 14625.



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

