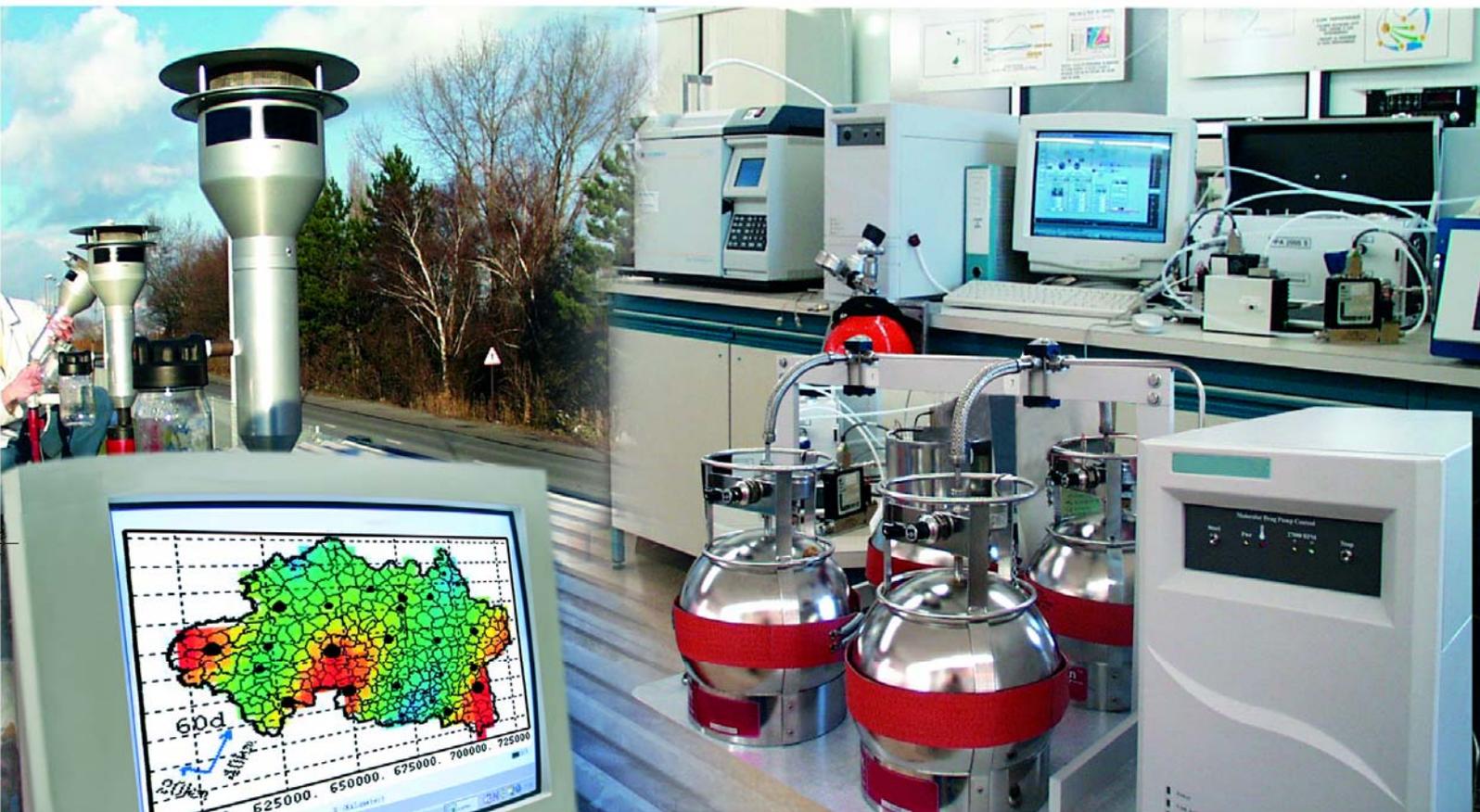




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude : Intercomparaison de stations de mesure (1/4)

**Intercomparaison monopolluant 2007 (ozone) à la station
de Creil**

Décembre 2007

Programme 2007

Yves GODET - F MARLIERE





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Écologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

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



Intercomparaison monopolluant 2007 (ozone) à la station de Creil (1/4)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Thème : Assurance Qualité

Programme financé par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

2007

AUTEURS : Y. GODET (INERIS), F. MARLIERE (INERIS), N. BOCQUET (INERIS), B. ROCQ (ATMO-PICARDIE)

Ce document comporte 31 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Y.GODET F. MARLIERE	J POULLEAU	M.RAMEL
Qualité	Ingénieurs Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable du LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUME	5
2. INTRODUCTION	7
3. DEROULEMENT DE L'EXERCICE	7
4. INTERCOMPARAISON MONOPOLLUANT – OZONE	8
4.1 Installation sur le site de CREIL	8
4.2 Caractéristiques des lignes d'échantillonnage	10
4.3 Caractéristiques des gaz mis en œuvre par l'INERIS	10
4.3.1 Gaz d'étalonnage.....	10
4.3.2 Gaz haute concentration.....	11
4.3.3 Circulation de gaz	11
4.3.3.1 Circulation de gaz en début de campagne	12
4.3.3.2 Circulation de gaz en fin de campagne.....	13
4.4 Chronologie des dopages.....	14
5. DESCRIPTION DE L'ANALYSE STATISTIQUE	15
5.1 Elimination des valeurs aberrantes	15
5.1.1 Test de Cochran	15
5.1.2 Test de Grubbs	15
5.2 Intervalle de confiance.....	16
5.3 Z-scores.....	17
5.4 Résultats.....	18
5.4.1 Suivi temporel des mesures	18
5.4.2 Intervalle de confiance	18
5.4.3 z-scores	21
5.4.4 Ecart-type de répétabilité des participants.....	26
5.4.5 Epreuve de la réaction de l'ozone et du NO	27
5.4.5.1 Intervalle de confiance à 36 ppb de NO en entrée de ligne.....	27
5.4.5.2 Intervalle de confiance à 72 ppb de NO en entrée de ligne.....	28
5.4.5.3 Intervalle de confiance à 72 ppb de NO en entrée de ligne.....	28
6. CONCLUSION.....	30
7. LISTE DES ANNEXES.....	31

1. RESUME

La Directive 2002/3/CE du 12 février 2002 dédiée à la qualité de l'air appelle au respect de valeurs limites, en leur associant une exigence en terme d'incertitude maximale sur la mesure.

Les organismes agréés de surveillance de la qualité de l'air sont tenus de participer aux essais d'intercomparaison mis en place par le ministère chargé de l'écologie et du développement durable, notamment dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (Article 9 de l'arrêté du 17 mars 2003)

Dans l'objectif de vérifier le respect de la Directive 2002/3/CE, le LCSQA en association avec Atmo Picardie propose annuellement aux AASQA une intercomparaison monopolluant à différents niveaux de concentration jusqu'au voisinage des valeurs limites horaires. Cet exercice est réalisé dans la station fixe de Creil aménagée à cet effet.

L'exercice d'intercomparaison 2007 a porté sur l'ozone et a regroupé 8 participants :

- ISSEP (Belgique – région wallonne)
- Air Normand
- Atmo Picardie
- Atmo Nord/Pas-de-Calais
- Lig'air
- Atmo PC
- Air Breizh
- LCSQA/INERIS

Durant cet exercice, un système de génération d'air dopé à l'O₃ permettant une distribution homogène à l'ensemble des participants a été mis en œuvre et validé au préalable par l'INERIS.

Parmi les 16 analyseurs ainsi réunis, nous avons constaté deux dysfonctionnements, corrigés rapidement : une dérive due à un problème de pompe réglé par l'intervention du technicien et un défaut de communication numérique.

Lors de la circulation de gaz pour étalonnage en aveugle, des écarts peu élevés dans l'ensemble (0 à 3 %) ont été relevés en début de campagne, y compris pour le participant extérieur au dispositif national de mesures. On aura également constaté une très faible dérive de l'ensemble des analyseurs sur deux semaines.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de reproductibilité ont été déterminés pour chaque niveau de concentration et ont conduit à une valeur proche de 5 %, notamment au niveau de la valeur limite respective horaire (120 ppb), vérifiant ainsi le respect, pour le groupe de participants, de l'exigence des 15 % de la Directive européenne.

Les résultats du traitement statistique conduisant aux z-scores déterminés pour chaque palier de concentration et chaque participant sont globalement

satisfaisants, puisque seulement deux paliers z-scores supérieur à 2 ont été relevés pour un seul participant.

L'intervalle de confiance de répétabilité des participants est très bon et varie de 2.8 % à 6.8 % selon les appareils, au voisinage de la valeur limite horaire.

Au global, les résultats de cette intercomparaison montrent une bonne qualité de mise en œuvre des mesurages en O₃ par les AASQA.

2. INTRODUCTION

Les directives européennes 1999/30/CE du 22 avril 1999, 2000/69/CE du 16 novembre 2000, 2002/3/CE du 12 février 2002 dédiées à la qualité de l'air appellent au respect de valeurs limites, en leur associant une exigence en terme d'incertitude maximale sur la mesure.

Les organismes agréés de surveillance de la qualité de l'air sont tenus de participer aux essais d'intercomparaison mis en place par le ministère chargé de l'environnement, notamment dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air ou par les autres organismes désignés par lui à cet effet (Article 9 de l'arrêté du 17 mars 2003)

A ce titre, un travail spécifique effectué en 2004 a été dédié à la recherche d'un mode d'intégration de toute station de surveillance fixe française à cette démarche globale selon un principe de comparaison expérimentale. Il a été finalisé en 2005 grâce à la mise au point et la validation d'un système d'enrichissement de la matrice air ambiant permettant de mener la comparaison à des niveaux variés pouvant atteindre les valeurs limites réglementaires.

Dans l'objectif de vérifier le respect des directives européennes, le LCSQA en association avec Atmo Picardie propose annuellement aux AASQA une intercomparaison monopolluant portant sur le mesurage d'un polluant à différents niveaux de concentration. Le domaine de concentration couvert va au delà des valeurs limites horaires. Cet exercice est réalisé dans la station fixe de Creil aménagée à cet effet.

Le programme 2007 des intercomparaisons prévoyait initialement la réalisation d'un exercice portant sur les analyseurs de poussières TEOM (PM10). Toutefois, face aux difficultés rencontrées dans la phase de développement d'un outil de génération de particules, il a été reporté en 2008 et remplacé par un exercice portant sur l'ozone, polluant pour lequel les AASQAs ont manifesté leur intérêt.

La présente étude rapporte le déroulement de l'exercice 2007.

3. DEROULEMENT DE L'EXERCICE

L'exercice à réunit une dizaine d'analyseurs appartenant à plusieurs AASQA, chacune apportant une paire d'analyseurs, afin de permettre le traitement statistique des données selon les normes ISO 43-1 et ISO 43-2.

Avant de procéder à l'intercomparaison, chaque participant procède à son propre calibrage en ozone avec des gaz raccordés au niveau 2 ou 1 selon l'organisation de la chaîne nationale d'étalonnage.

L'intérêt de l'exercice d'intercomparaison pouvant se trouver limité si les concentrations rencontrées dans l'air ambiant lors des périodes de mesure sont trop faibles et peu variable, un dispositif d'alimentation conçu de façon à garantir à chacun :

- une alimentation en gaz de caractéristiques identiques (même temps de séjour des gaz) à partir d'une matrice air ambiant naturelle enrichie par dopage, jusqu'au niveau des valeurs limites réglementaires.
- d'assurer l'exploration d'un domaine étendu de concentrations et pouvoir déterminer une incertitude de mesure globale et par participant sur toute la plage de mesure,

tout en conservant la représentativité des résultats, le travail étant réalisé en matrice réelle (interférents, humidité, etc...)

Les essais consistent à procéder à des dopages par palier d'une demi-journée.

La campagne d'essais s'est déroulée sur une quinzaine de jours afin de pouvoir juger de la dérive des analyseurs.

L'exploitation des données s'est effectuée sur les moyennes quart-horaires des mesures. L'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme ISO 5725 qui permet de déterminer :

- l'intervalle de confiance de répétabilité,
- l'intervalle interlaboratoires
- l'intervalle de confiance de reproductibilité associé aux mesures fournies par l'ensemble des participants (norme ISO 5725),

Le traitement des données s'est ensuite poursuivi par la détermination de « z-scores » selon la norme ISO 13 528. Un « z-score » par palier de concentration est calculé pour chaque participant.

4. INTERCOMPARAISON MONOPOLLUANT – OZONE

L'exercice d'intercomparaison s'est déroulé du 10 septembre au 24 septembre 2007. Il a regroupé 8 participants (dont un invité extérieur au territoire national) et un total de 16 analyseurs d'ozone :

- ISSEP (Belgique – région wallonne)
- Air Normand
- Atmo Picardie
- Atmo Nord/Pas-de-Calais
- Lig'air
- Atmo PC
- Air Breizh
- LCSQA/INERIS

4.1 INSTALLATION SUR LE SITE DE CREIL

La station de Creil dispose de 2 têtes de prélèvements aménagées pour l'accueil des exercices d'intercomparaison monopolluant. Elles sont dénommées « tête A » et « tête B ». Chaque tête a été coiffée par le dispositif d'enrichissement de la

matrice ambiante développé par le LCSQA/INERIS. Le tableau suivant présente la configuration de l'installation des différents participants. On notera que chaque participant procède à des mesures au niveau des deux têtes faisant l'objet du dopage.

Nom du Participant	Tête	Ligne échantillon	Analyseur		
			Marque	Modèle	N° Série
Air Normand	A	PFA	ESA	O342M	343
	B	PFA	ESA	O341M	963
LIGAIR	A	PFA	ESA	O341M	1334
	B	PFA	ESA	O342M	434
Atmo NPDC	A	PTFE	ESA	O341M	1239
	B	PTFE	ESA	O341M	1276
INERIS	A	PFA	TEI	49I	710721463
	B	PFA	TEI	49C	74669377
ISSeP	A	PFA	API	400E	700
	B	PFA	API	400A	509
Atmo PC	A	PFA	TEI	49I	701820072
	B	PFA	ESA	O341M	842
Air Breizh	A	PFA	ESA	O341M	858
	B	PFA	ESA	O341M	889
Atmo Picardie	A	PFA	ESA	O341M	1176
	B	PFA	ESA	O342M	201

La figure n°1 ci-dessous illustre l'implantation en toiture de la station du dispositif de dopage et de distribution de l'air ambiant dopé sur chaque tête de prélèvement.



Figure 1

4.2 CARACTERISTIQUES DES LIGNES D'ÉCHANTILLONNAGE

Les analyseurs ont été reliés individuellement à l'extrémité de la tête de prélèvement grâce à des lignes d'échantillonnage individuelles en respectant un temps de séjour bien inférieur à 5 secondes.

Le tableau ci dessous présente les caractéristiques de chaque ligne d'échantillonnage.

Nom du Participant	Tête	appareil	longueur ligne échantillon (m)	section de la ligne échantillon (mm)	débit de prélèvement (L/min)	temps de résidence (s)
Air Normand	A	O342M	4.00	3	0.89	1.9
	B	O341M	6.00	3	1.49	1.7
LIGAIR	A	O341M	3.5	4	1.78	1.5
	B	O342M	2.50	4	0.95	2.0
Atmo NPDC	A	O341M	3.50	4	1.74	1.5
	B	O341M	3.50	4	1.83	1.4
INERIS	A	49I	3.50	3.2	1.44	1.2
	B	49C	3.50	3.2	1.24	1.4
ISSeP	A	400E	2.50	3	0.73	1.5
	B	400A	2.50	3	0.75	1.4
Atmo PC	A	49I	4.00	3	1.37	1.2
	B	O341M	7.00	3	1.56	1.9
Air Breizh	A	O341M	4.00	4	1.85	1.6
	B	O341M	4.00	4	1.77	1.7
Atmo Picardie	A	O341M	7.00	3	1.58	1.9
	B	O342M	4.00	3	0.99	1.7

4.3 CARACTERISTIQUES DES GAZ MIS EN ŒUVRE PAR L'INERIS

4.3.1 GAZ D'ÉTALONNAGE

Le générateur d'ozone étalon N° d'identification 74908-378 utilisé par l'INERIS pour les calibrages est raccordé métrologiquement chaque année. Le P.V. a été édité par le LNE le 19 mars 2007 sous le n° H015223/102. Les résultats sont les suivants :

Valeur de consigne en (10 ⁻⁹ mol/mol)	Concentration en ozone fournie en (10 ⁻⁹ mol/mol)	Valeur de consigne en (10 ⁻⁹ mol/mol)
0	0.1	1.0
25	24.9	1.1
50	49.6	1.3
100	99.1	2.0
150	148.8	2.6
200	198.3	3.4
300	297.4	5.0
400	396.2	6.6

4.3.2 GAZ HAUTE CONCENTRATION

Le générateur d'ozone 'haute concentration' SONOMIX SX7121 n° M-CE- 15504 utilisé pour les dopages a été raccordé par LNI en débit. Le certificat d'analyse du fournisseur mentionne les débits de deux circuits de production de l'ozone : 350 cc/min et 900 cc/min, permettant d'utiliser deux échelles de concentrations. Ensuite, ces débits sont dilués dans un rapport 1/1000 environ à l'aide d'un ventilateur débitant environ 100 m³/h, permettant de générer des concentrations de zéro à 180 10⁻⁹ vol/vol.

Un cylindre de NO à 1007 ppm a été utilisé en fin d'exercice afin de mettre en œuvre la réaction appelée « titration en phase gaseuse » dans les lignes.

Cette expérience avait pour but d'observer le résultat sur l'intervalle de confiance.

N° bouteille	Date de validité	N° emballage	Concentration et incertitude
526060500993	30/05/2008	5261	1007 ppm NO +N2 QS ± 2 %

4.3.3 CIRCULATION DE GAZ

En début et fin de campagne, le photomètre de référence modèle TEI 49CPS appelé aussi transfert, dont les concentrations produites ont été raccordées au LNE, a été mise en circulation par Atmo Picardie sur l'ensemble des analyseurs afin de déterminer d'une part les écarts entre les participants en début d'exercice et d'autre part la dérive des analyseurs pendant la durée de l'exercice. Le tableau ci après regroupe les résultats relevés pour les différents analyseurs.

4.3.3.1 CIRCULATION DE GAZ EN DEBUT DE CAMPAGNE

Nom du Participant	analyseur	concentration au zéro		concentration milieu d'échelle			concentration haut d'échelle				
		attendue (ppb)	mesurée (ppb)	matériel utilisé	attendue (ppb)	mesurée (ppb)	écart de réponse en %	matériel utilisé	attendue (ppb)	mesurée (ppb)	écart de réponse en %
		O3	O3		O3	O3					
Air Normand	O342M	0	0	49CPS 378	99	99	0.00%	49CPS 378	198	200	1.01%
	O341M	0	0	49CPS 378	99	97	-2.02%	49CPS 378	198	196	-1.01%
LIGAIR	O341M	0	0	49CPS 378	99	102	3.03%	49CPS 378	198	203	2.53%
	O342M	0	0	49CPS 378	99	101	2.02%	49CPS 378	198	204	3.03%
Atmo NPDC	O341M	0	0	49CPS 378	99	99	0.00%	49CPS 378	198	196	-1.01%
	O341M	0	-1	49CPS 378	99	98	-1.01%	49CPS 378	198	196	-1.01%
INERIS	49I	0	0	49CPS 378	99	99	0.00%	49CPS 378	198	197	-0.51%
	49C	0	0	49CPS 378	99	99	0.00%	49CPS 378	198	198	0.00%
ISSeP	400E	0	1	49CPS 378	99	98	-1.01%	49CPS 378	198	197	-0.51%
	400A	0	1	49CPS 378	99	99	0.00%	49CPS 378	198	198	0.00%
Atmo PC	49I	0	0	49CPS 378	99	98	-1.01%	49CPS 378	198	198	0.00%
	O341M	0	0	49CPS 378	99	99	0.00%	49CPS 378	198	197	-0.51%
Air Breizh	O341M	0	0	49CPS 378	99	96	-3.03%	49CPS 378	198	194	-2.02%
	O341M	0	0	49CPS 378	99	96	-3.03%	49CPS 378	198	194	-2.02%
Atmo Picardie	O341M	0	0	49CPS 379	99	100	1.01%	49CPS 379	198	200	1.01%
	O342M	0	0	49CPS 380	99	98	-1.01%	49CPS 380	198	199	0.51%

4.3.3.2 CIRCULATION DE GAZ EN FIN DE CAMPAGNE

Nom du Participant	mesures effectuées en fin de campagne											
	appareil	concentration zéro en ppb			concentration en milieu d'échelle en ppb				concentration en haut d'échelle en ppb			
		matériel utilisé	attendue	mesurée	matériel utilisé	attendue	mesurée	écart de réponse	matériel utilisé	attendue	mesurée	écart de réponse
			O3	O3		O3	O3			O3	en %	
Air Normand	O342M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	101	2.02%	CPS 378	198	202	2.02%
	O341M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	103	4.04%	CPS 378	198	205	3.54%
LIGAIR	O341M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	102	3.03%	CPS 378	198	203	2.53%
	O342M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	103	4.04%	CPS 378	198	205	3.54%
Atmo NPDC	O341M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	100	1.01%	CPS 378	198	200	1.01%
	O341M	CPS 378	0	-1	CPS 378	99	99	0.00%	CPS 378	198	196	-1.01%
INERIS	49I	CPS 378	0	0	CPS 378	99	98	-1.01%	CPS 378	198	198	0.00%
	49C	CPS 378	0	0	CPS 378	99	99	0.00%	CPS 378	198	199	0.51%
ISSeP	400E	CPS 378	0	1	CPS 378	99	99	0.00%	CPS 378	198	196	-1.01%
	400A	CPS 378	0	1	CPS 378	99	100	1.01%	CPS 378	198	198	0.00%
Atmo PC	49I	CPS 378	0	0	CPS 378	99	100	1.01%	CPS 378	198	200	1.01%
	O341M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	101	2.02%	CPS 378	198	199	0.51%
Air Breizh	O341M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	98	-1.01%	CPS 378	198	195	-1.52%
	O341M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	97	-2.02%	CPS 378	198	192	-3.03%
Atmo Picardie	O341M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	101	2.02%	CPS 378	198	200	1.01%
	O342M	CPS 378	0	0	CPS 378	99	100	1.01%	CPS 378	198	197	-0.51%

On note des écarts entre résultats peu élevés dans l'ensemble.

Il varie de 0 à 3 %, en début de campagne, y compris pour le participant extérieur au dispositif national de mesures. On ne remarque pas d'écart au niveau du zéro.

En fin de campagne, les écarts varient selon les participants de 0 à 3,5.

Le plus fort écart provient de l'appareil O341M (participant « Air Normand ») provenant d'une membrane de pompe défectueuse. Une intervention du technicien sur l'appareil a d'ailleurs été nécessaire le 14/09/2007.

Les « transferts ozone » utilisés en France et en Belgique permettant le raccordement des analyseurs, conduisent à des résultats identiques à 1 % près.

4.4 CHRONOLOGIE DES DOPAGES

Le tableau ci-dessous reprend les différents dopages réalisés en précisant les dates et heures de début et fin de palier.

palier à 100 ppb	10/09/07 14 :45
	11/09/07 18:30
palier à 125 ppb	11/09/07 18:30
	12/09/07 07:00
palier à 110 ppb	12/09/07 07:15
	12/09/07 18:15
palier à 140 ppb	12/09/07 18:30
	13/09/07 08:00
Palier à 150 ppb	13/09/07 08:15
	13/09/07 18:15
Palier à 150 ppb	13/09/07 18:45
	14/09/07 08:00
palier à 175 ppb	14/09/07 09:45
	14/09/07 18:15
Palier à air ambiant	14/09/07 18:45
	17/09/07 07:45
palier à 80 ppb	17/09/07 08:15
	17/09/07 22:00
palier à air ambiant	17/09/07 22:30
	18/09/07 07:45
palier à 60 ppb	18/09/07 08:15
	18/09/07 20:00
palier à 75 ppb	18/09/07 20:15
	19/09/07 20:00
palier à 100 ppb	20/09/07 09:00
	21/09/07 08:00
palier à 70 ppb	21/09/07 08:15
	21/09/07 20:00
Palier à 40 ppb	21/09/07 20:15
	22/09/07 04:00
Palier à 40 ppb + 36 ppb de NO	21/09/07 20:15
	22/09/07 04:00

Palier à 40 ppb + 36 ppb de NO	22/09/07 04:15
	22/09/07 12:15
Palier à 40 ppb + 72 ppb de NO	22/09/07 12:30
	22/09/07 20:15
Palier à 40 ppb + 108 ppb de NO	22/09/07 20:30
	23/09/07 04:00
Palier à 75 ppb + 36 ppb de NO	23/09/07 04:15
	23/09/07 12:00
Palier à 75 ppb + 108 ppb de NO	23/09/07 12:30
	23/09/07 17:30
Palier à 75 ppb + 0 ppb de NO	23/09/07 17:45
	23/09/07 20:30
Palier à 75 ppb + 0 ppb de NO	23/09/07 20:45
	24/09/07 00:00

5. DESCRIPTION DE L'ANALYSE STATISTIQUE

5.1 ELIMINATION DES VALEURS ABERRANTES

Dans un premier temps les résultats bruts de chaque participant ont été examinés afin de détecter et éliminer les valeurs quart-horaires aberrants car associées à des dysfonctionnements constatés lors des essais, notamment au début (période de zéro réf. par exemple, dérive importante constatée et liée à un problème de pompe, problème de liaison numérique au démarrage)

Puis deux tests statistiques ont été mis en œuvre : les tests de Cochran et de Grubbs, le premier testant la dispersion, le second la justesse des résultats d'un participant (ou laboratoire). Ils consistent en la recherche de valeurs aberrantes conformément à la norme NF ISO 5725-2.

5.1.1 TEST DE COCHRAN

Il permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de dispersion (écart-type)

A partir des écart-types S_i (classés par ordre croissant) des résultats de l'ensemble des laboratoires pour un même polluant, la statistique C du test est

calculée pour le candidat présentant l'écart-type le plus élevé :

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}$$

La valeur de C est ensuite comparée aux valeurs du test de Cochran tabulées dans la norme NF ISO 5725-2 :

- Si $C \leq$ valeur théorique à 5%, le « candidat » est considéré à la vue de ses résultats comme correct pour le paramètre étudié.
- Si $C >$ valeur théorique à 5% et si $C \leq$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme douteux et est isolé.
- Si $C >$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme aberrant et est exclu.

Ce test est réalisé de manière itérative jusqu'à ce qu'aucun aberrant ou douteux ne soit plus détecté. Ainsi, à chaque nouvelle itération, la population est réduite d'un participant. L'écart-type S de la population est ensuite construit après élimination des douteux et aberrants, et traduit la variabilité intra-laboratoire (répétabilité).

5.1.2 TEST DE GRUBBS

Ce test permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de moyenne. Il s'agit donc d'un test de justesse. A partir des moyennes X_i de la population, classées par ordre croissant, la statistique de Grubbs est calculée pour la plus petite et la plus grande des moyennes (X_{\min} et X_{\max}) :

$$G = \frac{X_{i \max} - \bar{X}}{S}$$

avec \bar{X} = moyenne des X_i et S = écart-type sur la population des X_i

La valeur G est ensuite comparée aux valeurs données dans les tables :

- Si $G \leq$ valeur théorique à 5%, le « candidat » est considéré comme correct pour le paramètre étudié.
- Si $G >$ valeur théorique à 5% et si $C \leq$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme douteux et est isolé.
- Si $G >$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme aberrant et est exclu.

Les valeurs dont on a montré le caractère aberrant par le test de Cochran ne sont pas incluses dans ce test. Ce dernier est réalisé de façon itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucun résultat aberrant ou douteux ne soit détecté. La moyenne M de la population est construite après élimination des résultats d'analyse douteux et aberrants.

5.2 INTERVALLE DE CONFIANCE

Les intervalles de confiance interne (répétabilité), interlaboratoire et externe (reproductibilité) ont été déterminés suivant la norme ISO 5725-2 « Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » sur l'ensemble des moyennes horaires avant et après élimination des données aberrantes.

L'intervalle de confiance externe (ou reproductibilité) est obtenu en sommant les variances de répétabilité et interlaboratoire : $S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$

d'où l'intervalle de confiance externe $I_{CR} = t_{(1-\alpha/2)} \cdot S_{Rj}^2$

avec $t_{(1-\alpha/2)}$ le fractile de la loi de student à $np-1$ degré de liberté et ici $\alpha = 0,05$

S_{Rj}^2 la variance de reproductibilité

$$\text{où } S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$$

S_{rj}^2 la variance de répétabilité

$$\text{où } S_{rj} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}}$$

S_{Lj}^2 la variance interlaboratoire

$$\text{où } S_{Lj}^2 = \frac{S_{dj}^2 - S_{rj}^2}{n_j}$$

$$\text{avec } S_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} (\bar{y}_{ij})^2 - (\bar{y}_i)^2 \sum_{i=1}^p n_{ij} \right]$$

- où i est le nombre de participants variant de 1 à p
- où j est le nombre d'échantillons

\bar{y}_j la moyenne générale

$$\text{avec } \bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \bar{y}_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$$

p le nombre de participants

$$\text{et } n_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

5.3 Z-SCORES

Le traitement statistique habituel consistant à déterminer les intervalles de confiance de reproductibilité a été complété d'un calcul de z-scores. Le Z-score est le critère d'évaluation de la performance d'un candidat le plus souvent utilisé. Dans le traitement des données, il a été déterminé pour chaque participant et chaque palier de polluant à partir de la formule suivante :

$$Z_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{S}$$

où \bar{X} et S = moyenne et écart-type déterminés pour la population après élimination des valeurs douteuses et aberrantes selon l'algorithme A de la norme ISO 13528.

et \bar{X}_i = moyenne obtenue par le laboratoire i.

Il est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais de laboratoire. Son interprétation est simple :

- $Z_i < 2$: score satisfaisant.

- $2 \leq Z_i \leq 3$: score discutable nécessitant une surveillance ou une action préventive.
- $3 < Z_i$: score insatisfaisant nécessitant une action corrective.

5.4 RESULTATS

5.4.1 SUIVI TEMPOREL DES MESURES

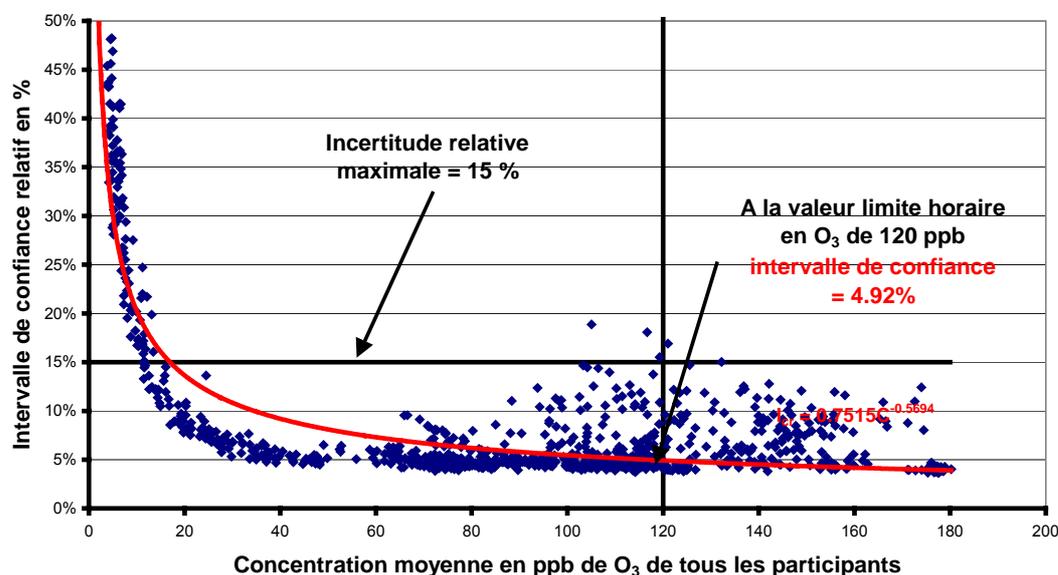
Les graphiques de suivi temporel des différents niveaux de dopage sont présentés en annexe.

5.4.2 INTERVALLE DE CONFIANCE

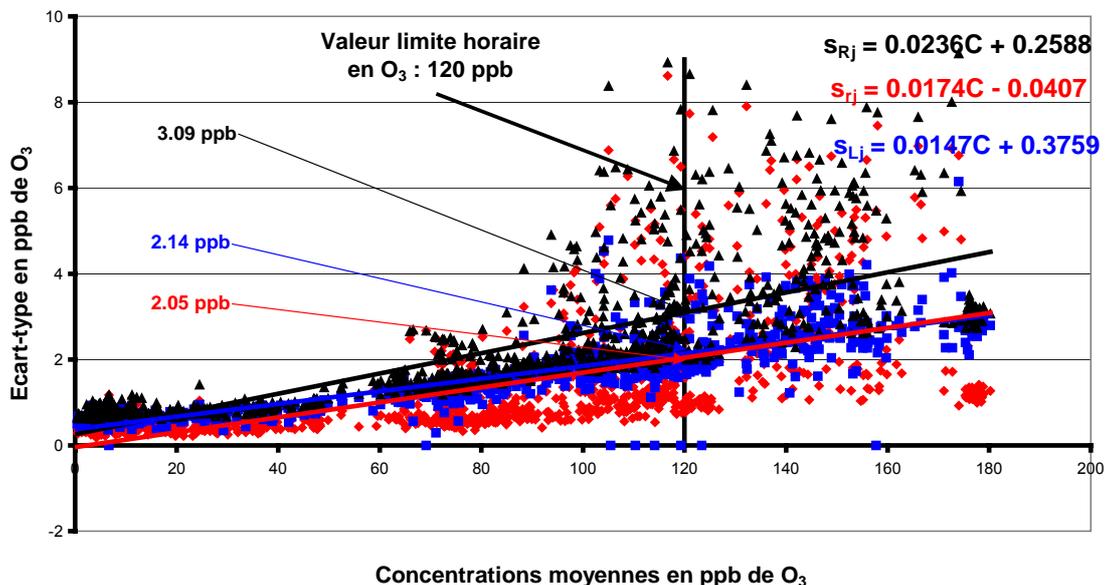
Les graphiques qui suivent présentent le tracé de l'écart type de reproductibilité et de ces composants (écart type de répétabilité et interlaboratoire) en fonction de la concentration d'O₃ avant et après élimination des valeurs aberrantes par les tests statistiques ce qui permet de juger de l'impact de ces valeurs sur les résultats obtenus. Le tracé de l'intervalle de confiance de reproductibilité globale est également présenté.

Le seuil d'alerte est défini à 120 ppb selon la Directive 2002 3 EC OZONE.

Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
avant tests de Cochran & Grubbs



Ecart-type de répétabilité interlaboratoires et de reproductibilité en O₃ avant tests de Cochran & Grubbs

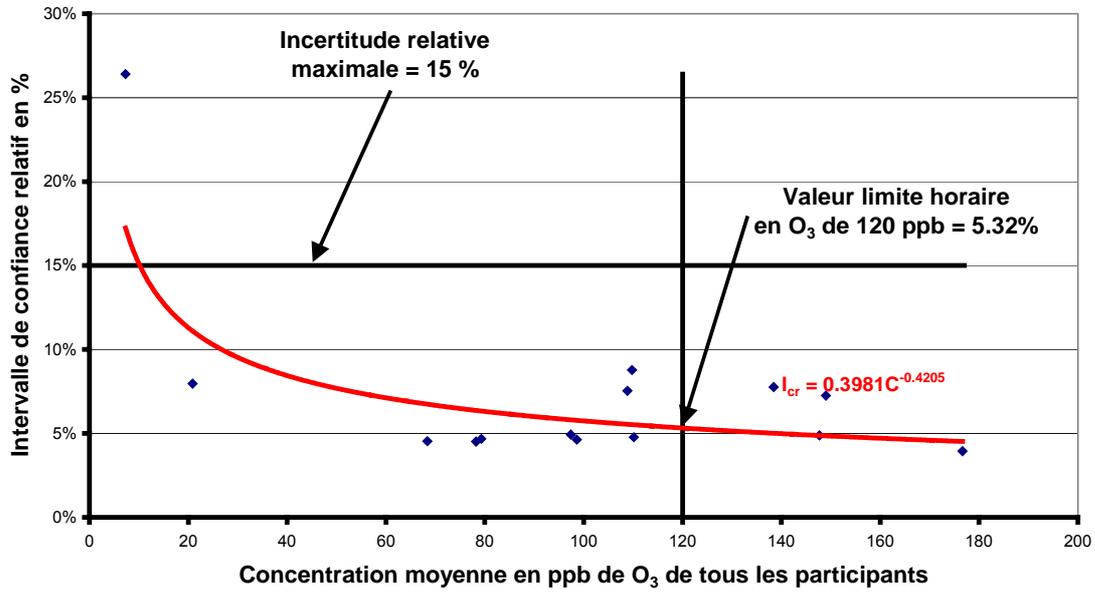


On constate que l'écart de répétabilité est faible et du même ordre que l'écart-type interlaboratoires, soit 2 % maximum.

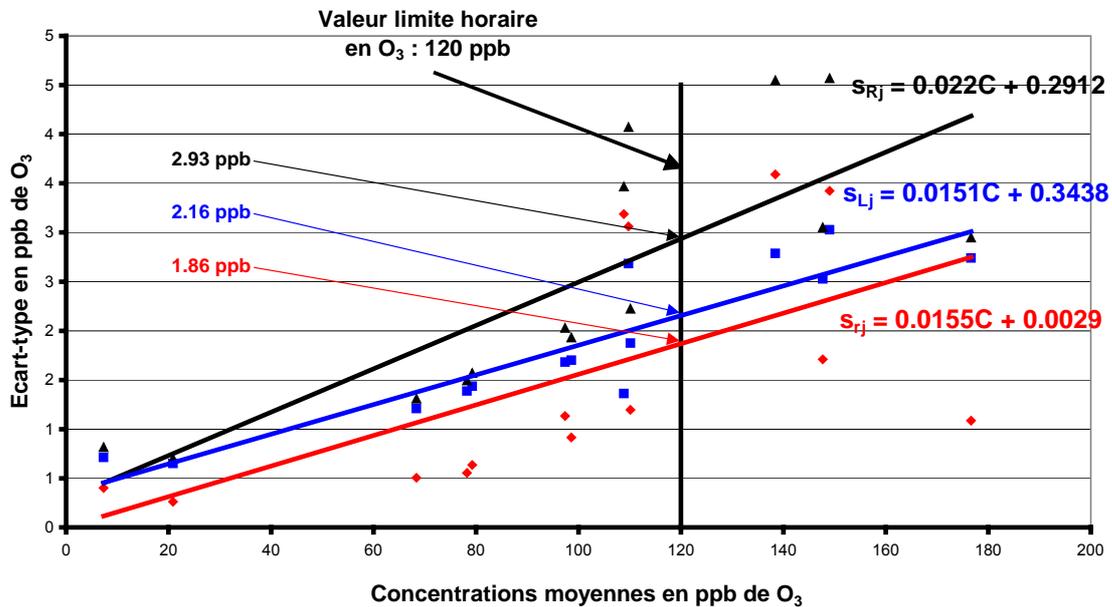
On constate aussi qu'un certain nombre de points autour de 120 et 150 ppb, dispersés donnent des écart-type supérieurs. Cela proviendrait d'une contamination aléatoire de l'air de dopage par la lampe U.V du générateur de dopage lors des premiers essais. Ce dernier était situé trop près de l'entrée de l'air de dopage. Voir instabilité de la courbe de suivi minute visible sur les paliers 3 à 6.

L'application des tests de Cochran et Grubbs conduit à 8 exclusions de quart-horaires sur 1016 quart-horaires examinés: 7 en raison d'une dispersion trop importante d'un couple de mesures d'un participant, et 1 en raison de l'éloignement trop important d'une mesure par rapport aux autres. L'élimination de ces valeurs du traitement des données conduit à des intervalles de confiance et écarts types par paliers de concentration qui sont présentés ci-dessous.

**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
après tests de Cochran & Grubbs**



**Ecart-type de répétabilité interlaboratoires et de reproductibilité
en O₃ après tests de Cochran & Grubbs**

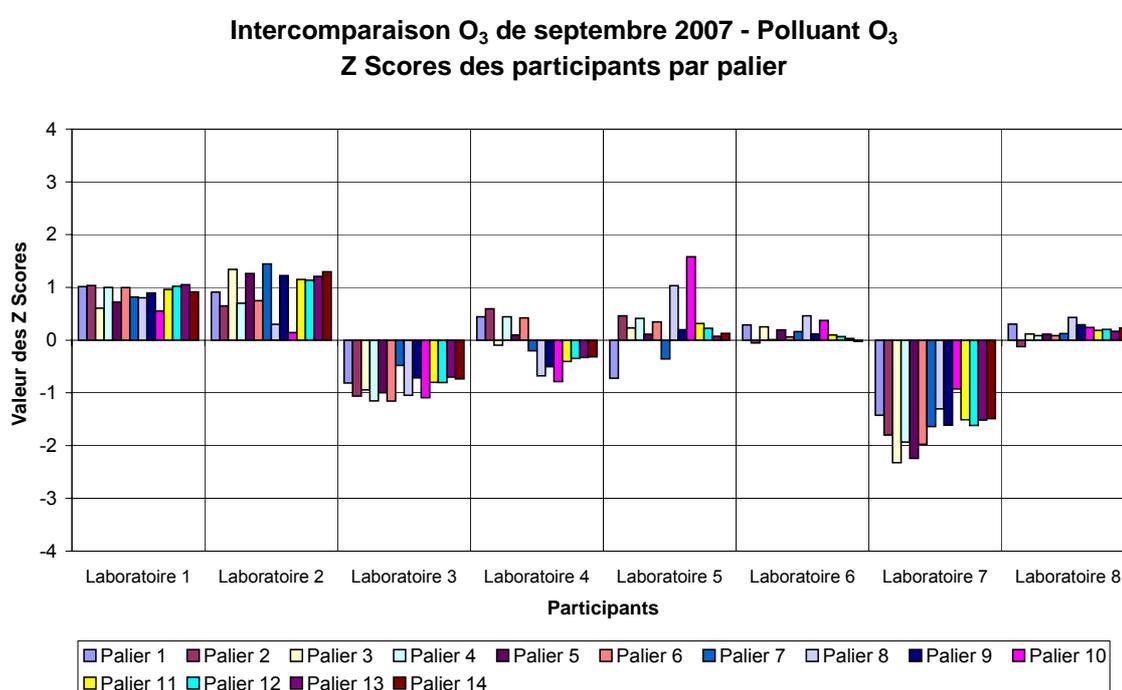


On peut constater que la qualité des mesures respecte les recommandations des exigences des Directives européennes puisque leurs sont associées un intervalle de confiance nettement inférieur à 15 % à la valeur limite horaire. Cette remarque s'applique également de part et d'autre de cette concentration, avec une limite basse située vers 20 ppb.

On notera également que les valeurs aberrantes influent peu sur la valeur de l'intervalle de confiance de reproductibilité. Certains points à 110 et 140 ppb donnent des écart-types supérieurs au modèle. Ces points proviennent de la contamination de l'air de dopage par la lampe U.V.

5.4.3 Z-SCORES

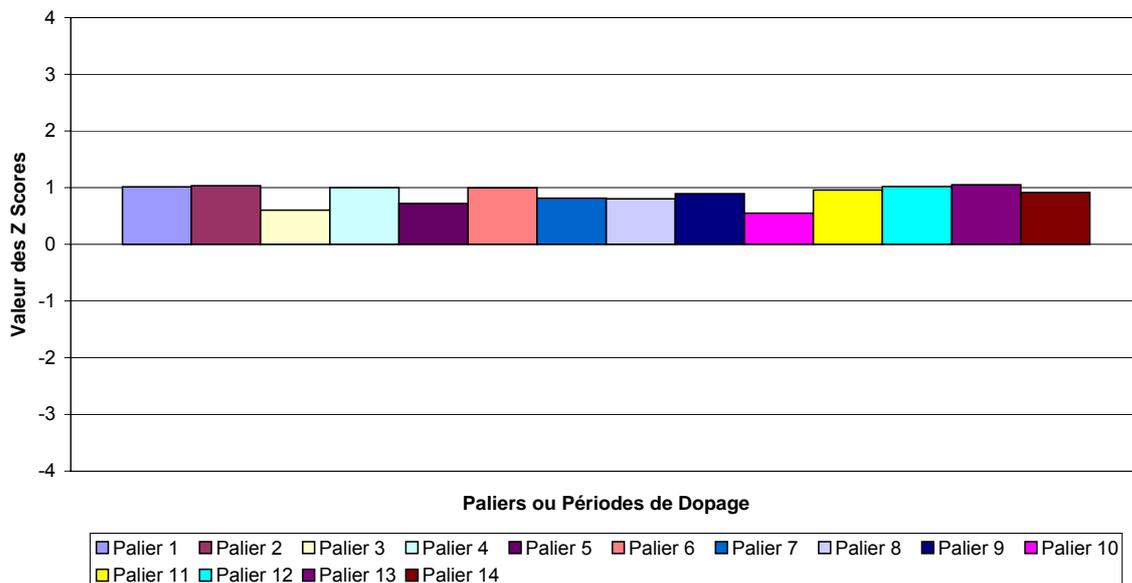
Les graphiques suivants présentent les z-scores obtenus par les différents participants pour chaque palier de concentration après élimination des moyennes horaires aberrantes. Les numéros des paliers correspondent à l'ordre chronologique des niveaux de dopages réalisés dans le tableau des dopages (voir chapitre 4.4.)



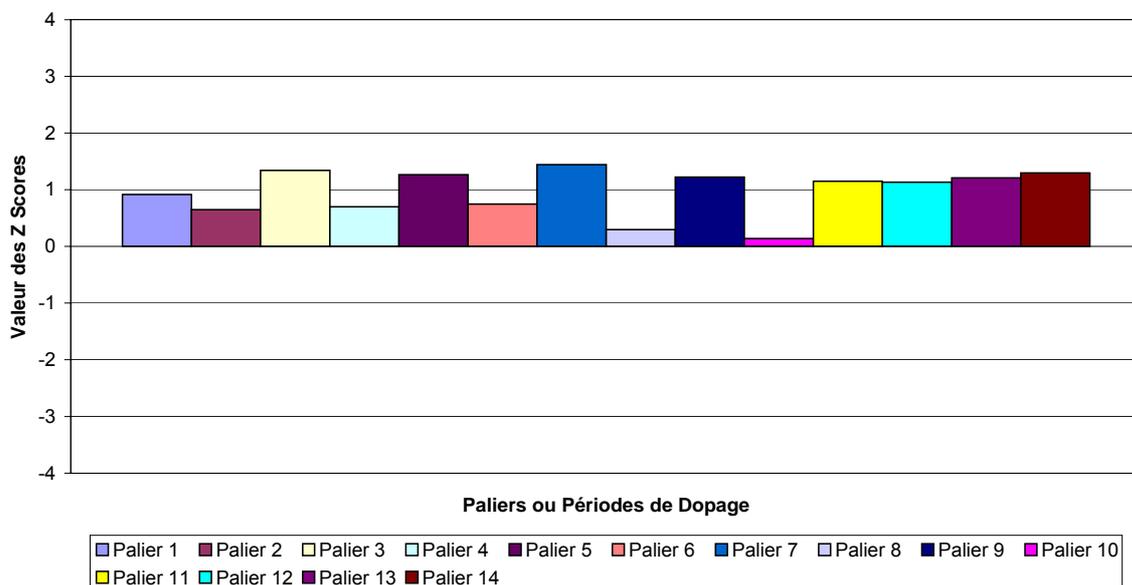
L'ensemble des z-scores se situe entre +2 et -2 ce qui traduit la bonne qualité des mesures du O₃ par les participants. Deux paliers d'un même participant dépassent légèrement : -2

A titre indicatif, les z-scores des participants sont repris individuellement dans les graphiques ci-après.

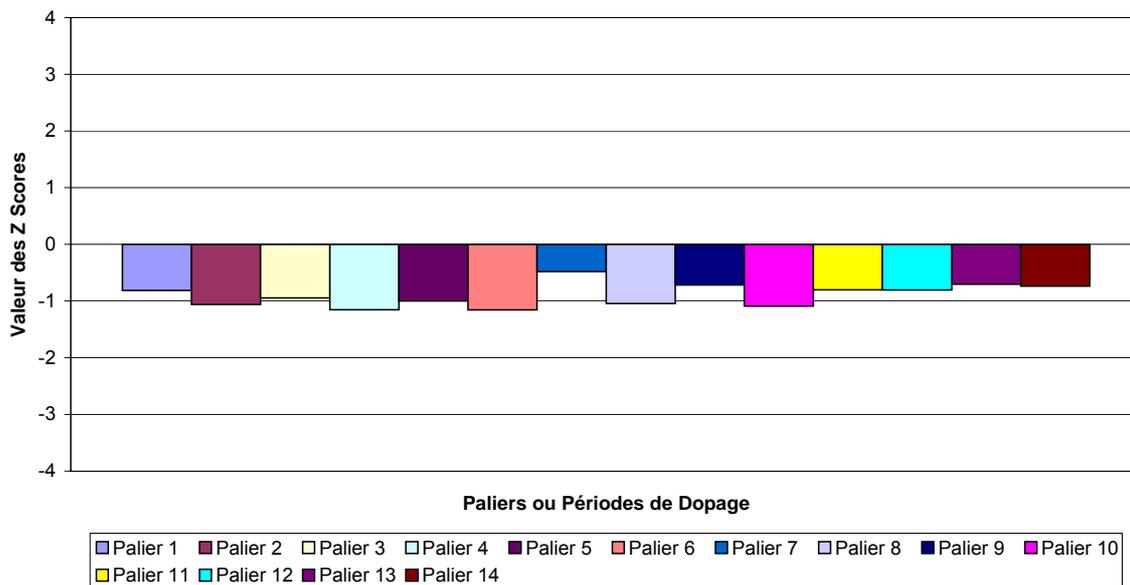
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Z Scores par palier du participant Laboratoire 1**



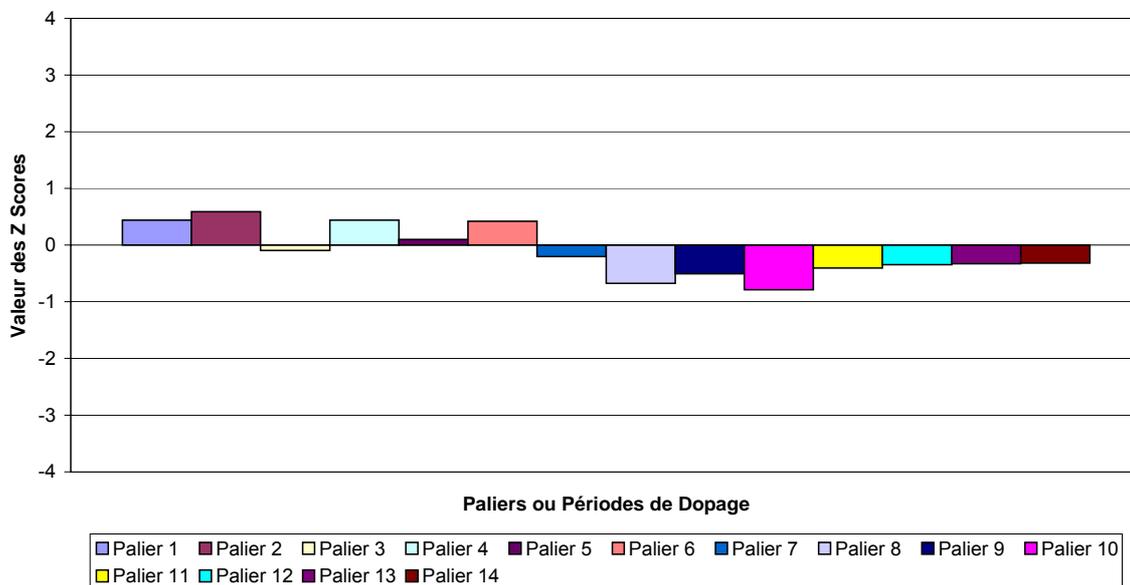
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Z Scores par palier du participant Laboratoire 2**



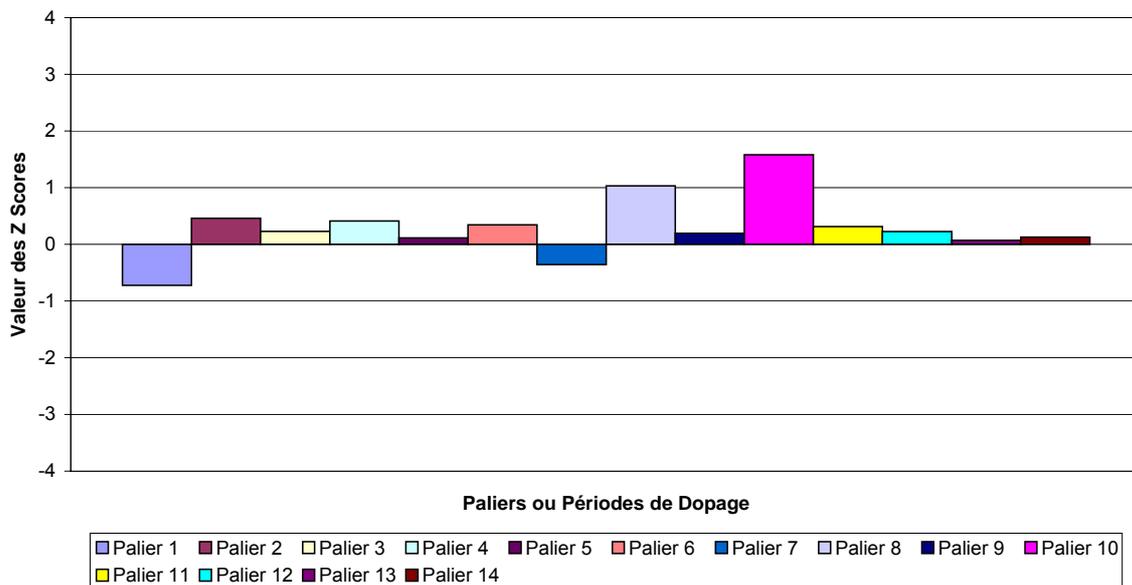
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Z Scores par palier du participant Laboratoire 3**



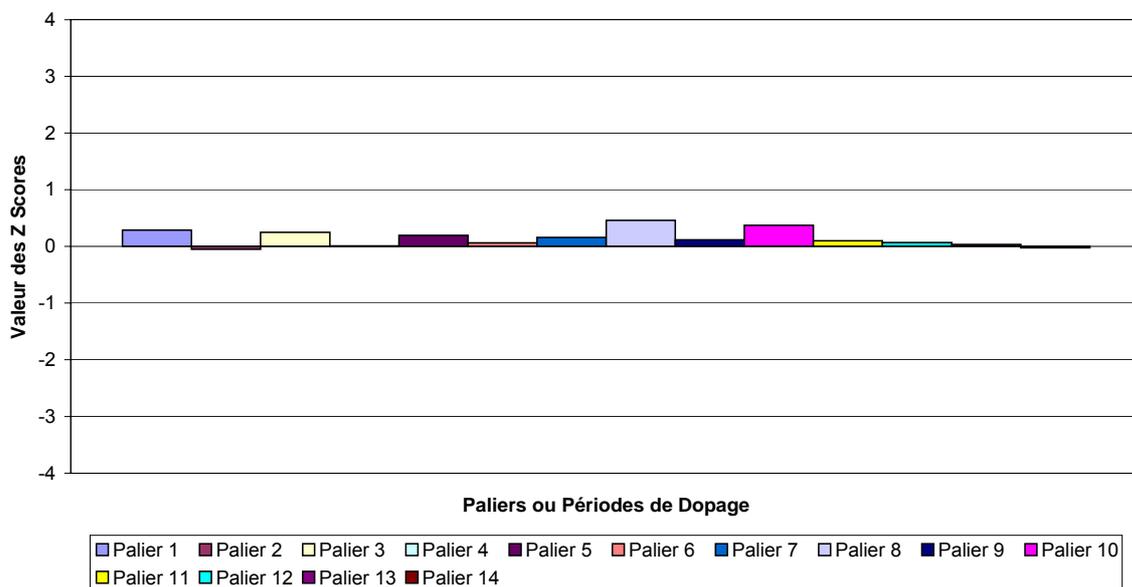
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Z Scores par palier du participant Laboratoire 4**



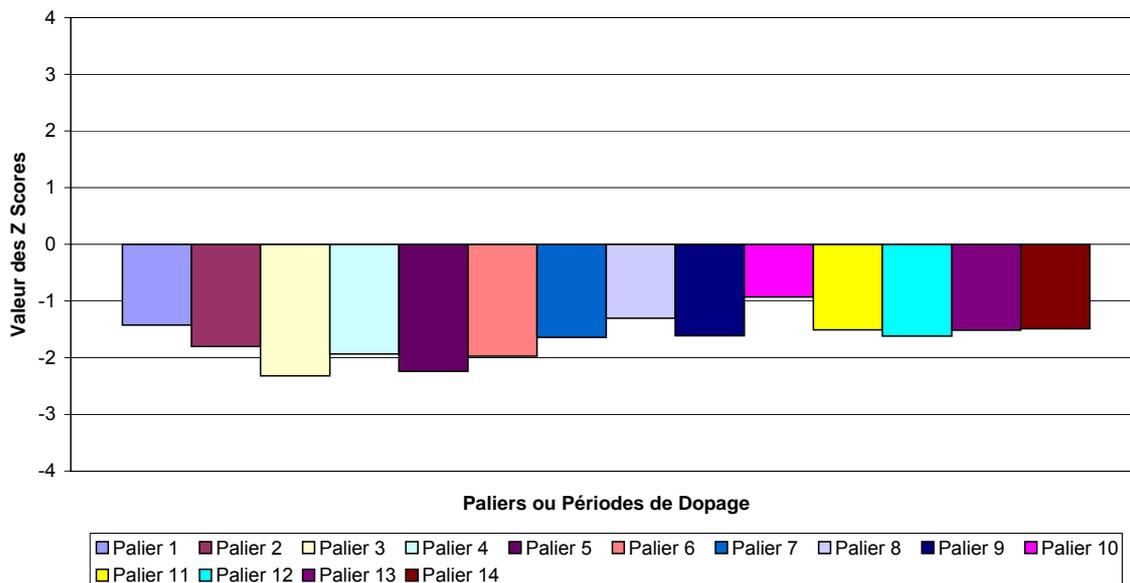
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Z Scores par palier du participant Laboratoire 5**



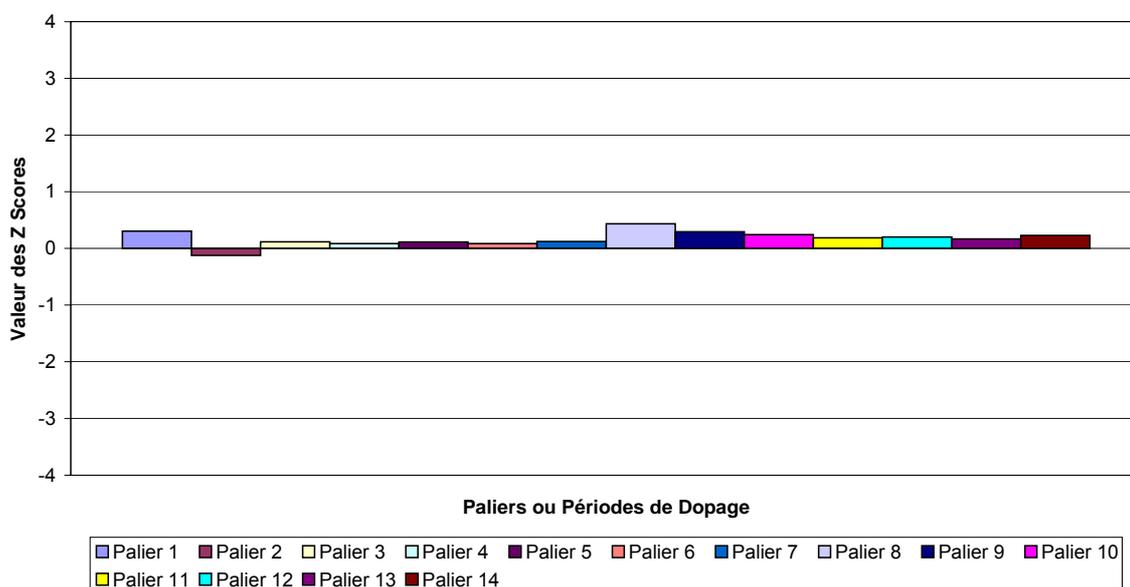
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Z Scores par palier du participant Laboratoire 6**



**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Z Scores par palier du participant Laboratoire 7**



**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Z Scores par palier du participant Laboratoire 8**



5.4.4 ECART-TYPE DE REPETABILITE DES PARTICIPANTS

Le tableau qui suit présente les résultats des calculs des écart-type de répétabilité calculés selon la norme XP X 43-331.

$$IC_R = t_{1-\frac{\alpha}{2}} S_R / \bar{X}$$

IC_R = Intervalle de confiance de répétabilité (interne)

$t_{1-\frac{\alpha}{2}}$ est le fractile d'ordre $1 - \frac{\alpha}{2}$ de la loi de Student à np-1 degré de liberté et à un

niveau de signification $\alpha = 0.05(1 - \frac{\alpha}{2} = 0.975)$. (La valeur prise égale à 2 pour 60 valeurs)

S_R = Ecart-type de répétabilité

\bar{X} = moyenne robuste

Les paliers 1 à 6 n'ont pas été pris en compte dans le calcul de la moyenne de l'écart-type de répétabilité relatif. En effet nous avons constaté une instabilité du dopage liée à la contamination du système de dopage par les rejets (excès) du générateur d'ozone haute teneur situés trop près du ventilateur.

De même le palier du week-end, trop bas par rapport à la limite horaire, n'a pas été pris en compte.

Polluant : O3

Intervalle de confiance relatifs: (2° Icr en %)								Moyenne Robuste des moyennes ci-contre	Moyenne générale des mesures hors exclus	
Laboratoire 1	Laboratoire 2	Laboratoire 3	Laboratoire 4	Laboratoire 5	Laboratoire 6	Laboratoire 7	Laboratoire 8			
Palier 7	5.9	2.4	4.3	0.4	0.8	2.6	3.1	0.7	176.694	176.639
Palier 8	9.4	7.7	9.6	9.8	5.7	4.4	8.5	8.8	20.854	20.854
Palier 9	5.6	1.8	4.5	1.2	0.9	2.1	4.3	2.1	78.263	78.241
Palier 10	27.7	33.5	34.5	47.6	18.4	20.5	53.5	31.2	7.308	7.317
Palier 11	6.0	2.8	4.0	2.1	1.2	2.5	4.6	3.2	68.380	68.379
Palier 12	5.6	2.8	4.3	2.5	2.7	3.0	5.5	2.9	79.308	79.284
Palier 13	6.6	3.2	5.6	3.1	4.0	3.8	6.0	2.3	98.613	98.608
Palier 14	8.5	2.6	6.2	3.4	4.5	5.1	7.2	3.2	97.386	97.386

moyenne= 6.8 3.3 5.5 3.2 2.8 3.4 5.6 3.3
 paliers 7 à 9 et 11 à 14 paliers 7 à 9 et 11 à 14

le palier n° 10 durant le W.E. sans dopage, trop bas, n'a pas été pris en compte dans le calcul de la moyenne.

Dans l'ensemble nous observons un intervalle de confiance de répétabilité compris entre 2,8 à 6,8 % au voisinage de la valeur limite horaire. La meilleure valeur est obtenue avec les deux analyseurs API. Les analyseurs Environnement SA, majoritairement représenté lors de l'exercice (11 sur 16), présentent des intervalles variant de 3,3 à 6,8 %. Quant aux deux analyseurs TEI, leur intervalle de répétabilité est de 3,2 %.

5.4.5 EPREUVE DE LA REACTION DE L'OZONE ET DU NO

Dans le contexte de l'assurance qualité des normes européennes, notamment concernant la norme ozone EN 14625, un essai a été effectué avec différentes concentrations de NO mélangées à l'ozone à l'entrée de la ligne d'échantillonnage, afin de mettre en évidence l'effet sur l'intervalle de confiance.

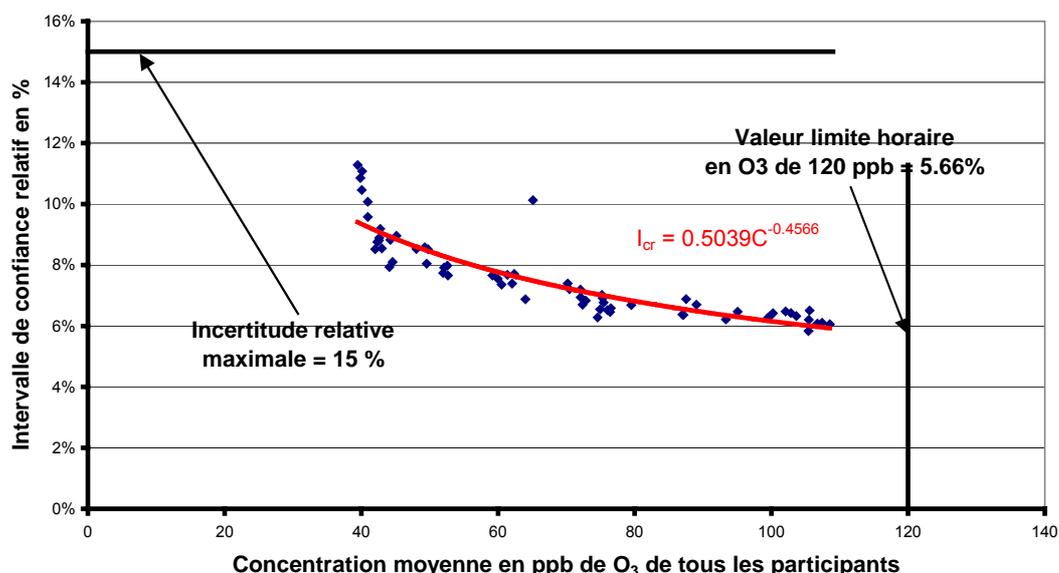
Les 3 concentrations injectées à l'entrée de la ligne ont été les suivantes : 36 ; 72 ; 108 ppb de NO. Il n'a pas été possible de mesurer la concentration en NO en bas de ligne faute de disposer d'assez de voies numériques.

Les temps de résidence dans les lignes étaient très courts et compris entre 1,2 et 2 secondes.

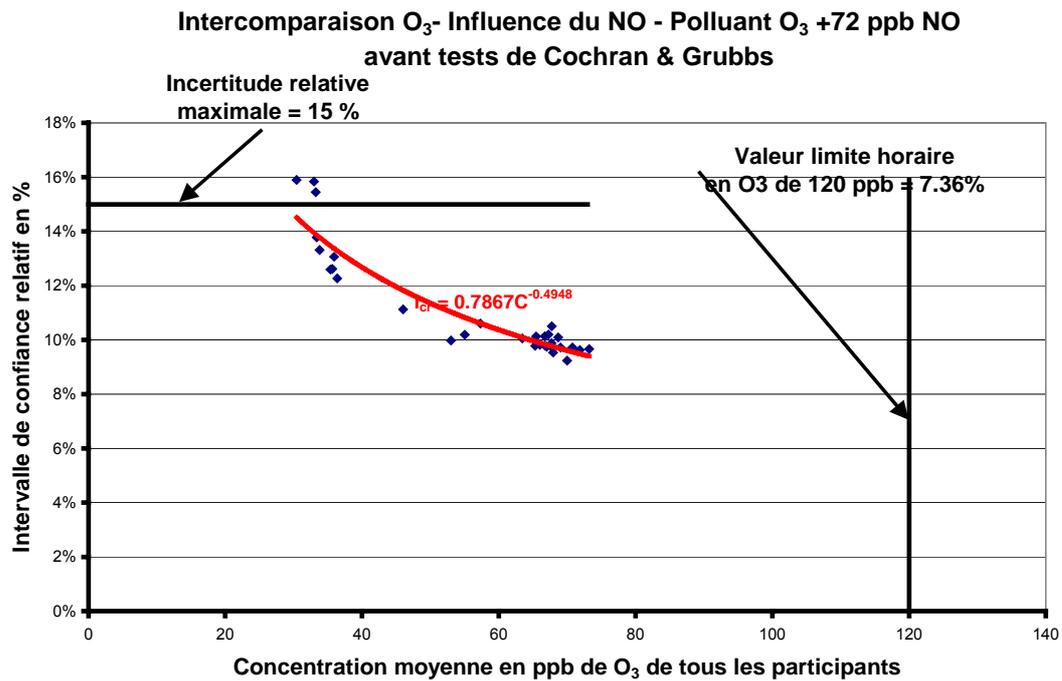
Trois calculs d'intervalle de confiance ont alors été effectués sur l'ensemble des mesures d'ozone obtenues par tous les participants.

5.4.5.1 INTERVALLE DE CONFIANCE A 36 PPB DE NO EN ENTREE DE LIGNE

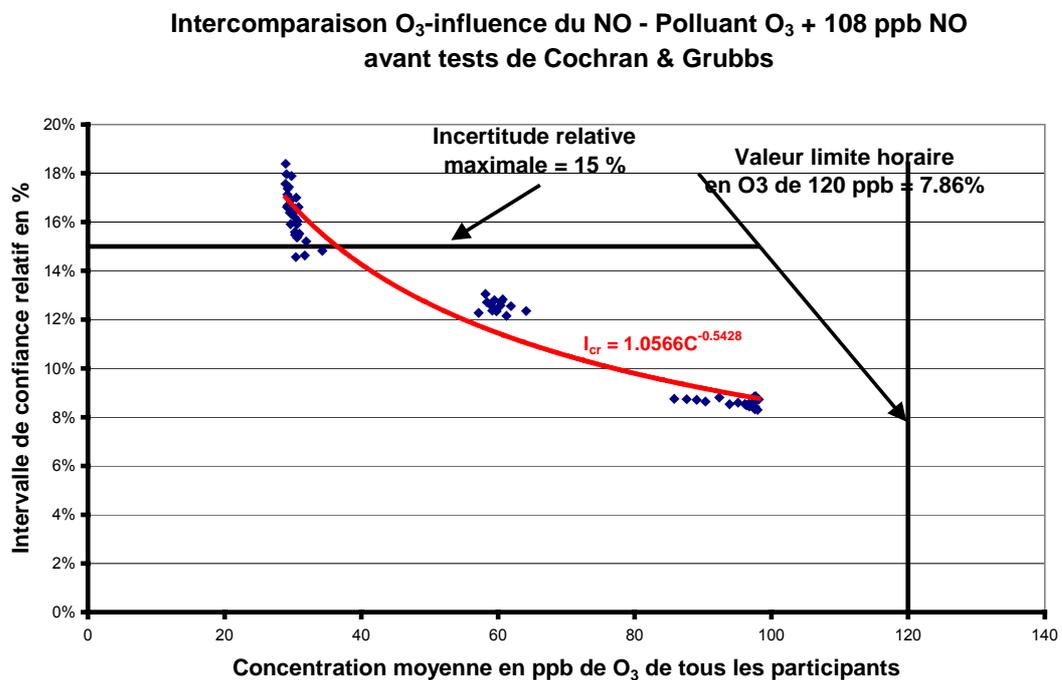
Intercomparaison O₃- Influence du NO - Polluant O₃ + 36 ppb NO avant tests de Cochran & Grubbs



5.4.5.2 INTERVALLE DE CONFIANCE A 72 PPB DE NO EN ENTREE DE LIGNE



5.4.5.3 INTERVALLE DE CONFIANCE A 108 PPB DE NO EN ENTREE DE LIGNE



Nous observons les résultats suivants, extrapolés à la valeur limite horaire de 120 ppb :

Concentration de NO à l'entrée de la ligne d'échantillonnage en ppb	Intervalle de confiance de reproductibilité selon l'ISO 5725-2 en %	Temps de résidence en secondes de tous les participants
0	4.92	1.2 à 2
36	5.66	1.2 à 2
72	7.36	1.2 à 2
108	7.86	1.2 à 2

Nous constatons une augmentation de l'intervalle de confiance de reproductibilité liée à l'augmentation de la concentration de NO dans l'air ambiant chargé en ozone, même avec des temps de résidence très faibles.

6. CONCLUSION

Un essai d'intercomparaison monopolluant portant sur l'ozone a été réalisé en septembre 2007 sur la station fixe de Creil. Il a réuni 8 participants dont un extérieur au territoire français, constituant ainsi un parc de 16 analyseurs.

Au global, les résultats de cette intercomparaison permettent de montrer une bonne qualité de mise en œuvre des mesures de O₃ par les AASQA.

Durant cet exercice, un système de dopage validé au préalable par l'INERIS et permettant une distribution homogène des gaz a été mis en œuvre sur deux distributeurs.

Une panne d'analyseur a été constatée en début de campagne. Il a été constaté un seul dysfonctionnement d'un appareil O341M (dérive importante) en cours de la campagne, ce qui a conduit à l'intervention du technicien sur un analyseur de l'exercice. Un autre problème de communication numérique sur un modèle API 400E en début d'exercice a été vite résolu par l'intervention du technicien.

Lors de la circulation de gaz en aveugle, des écarts de résultats peu élevés dans l'ensemble (0 à 3 %) ont été relevés en début de campagne, y compris pour le participant extérieur au dispositif national. On aura noté un seul écart supérieur à 4 %. On aura également remarqué la très faible dérive à 2 semaines de 15 analyseurs.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité ont été déterminés pour chaque niveau de concentration. On signalera peu de valeurs éliminées par les tests statistiques de Cochran et Grubbs (8 sur 1016 Q.H. soit 0.79 %).

Cet exercice aura permis de vérifier, pour le groupe de participants, que les mesurages ont une qualité qui respectent les recommandations des Directives européennes puisqu'elles présentent des intervalles de confiance nettement inférieurs à 15 % notamment au niveau de la valeur limite respectives horaires (120 ppb) : soit 4.9 % sur la totalité des Q.H. avant tests de Grubbs et Cochran et 5.3 % sur l'examen des 14 paliers après les tests. Le traitement sur les moyennes des paliers donne une valeur d'intervalle de confiance très légèrement supérieure au calcul sur les Q.H.

Les résultats du traitement statistique conduisant aux z-scores pour chaque palier de concentration permettent aux participants de se situer par rapport aux autres participants et à la moyenne générale.

Ces résultats traduisent un bon niveau de qualité des mesurages dans le dispositif national avec le système de raccordement actuel.

Les essais avec du NO en présence d'ozone à l'entrée de la ligne d'échantillonnage font apparaître une augmentation de l'intervalle de confiance de reproductibilité de 4.9 % à 7.9 % lorsque le niveau de NO passe de 0 ppb à 108 ppb. La présence de NO dans la ligne d'échantillonnage avec l'ozone ambiant fait augmenter sensiblement l'intervalle de confiance.

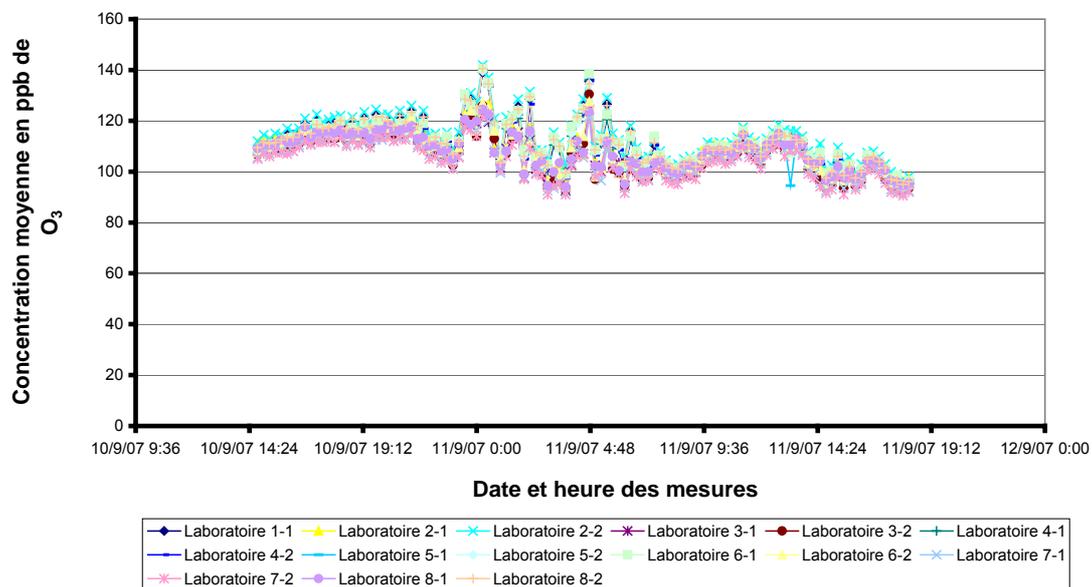
7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Courbes de suivi chronologique des différents paliers	14
Annexe 2	Fiche descriptive de l'étude	3

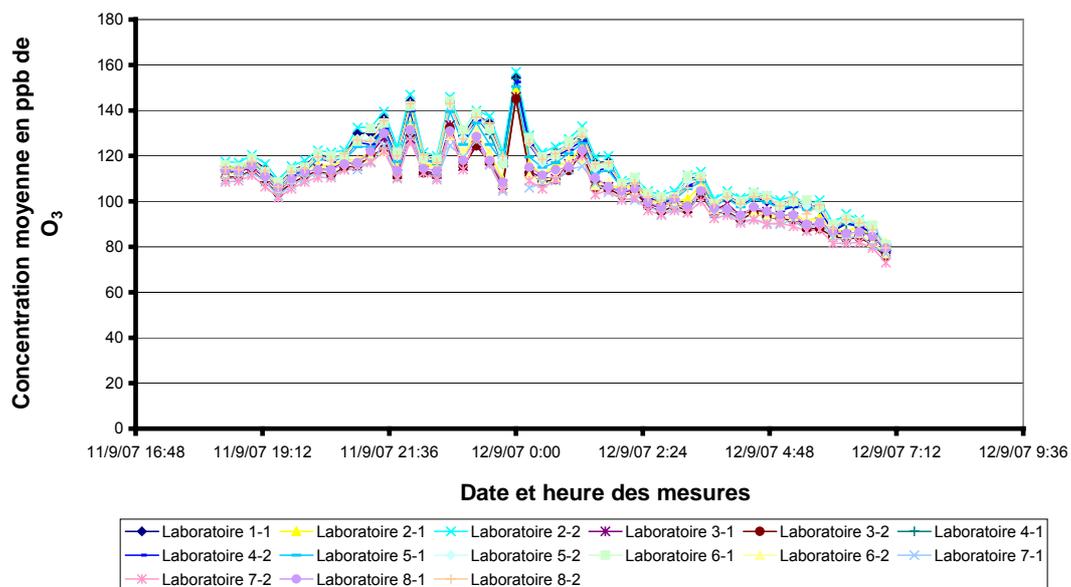
ANNEXE 1

Courbes de suivi temporel

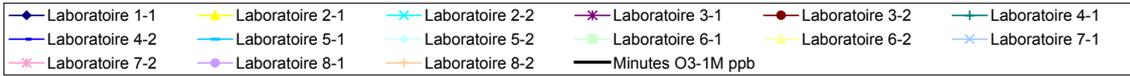
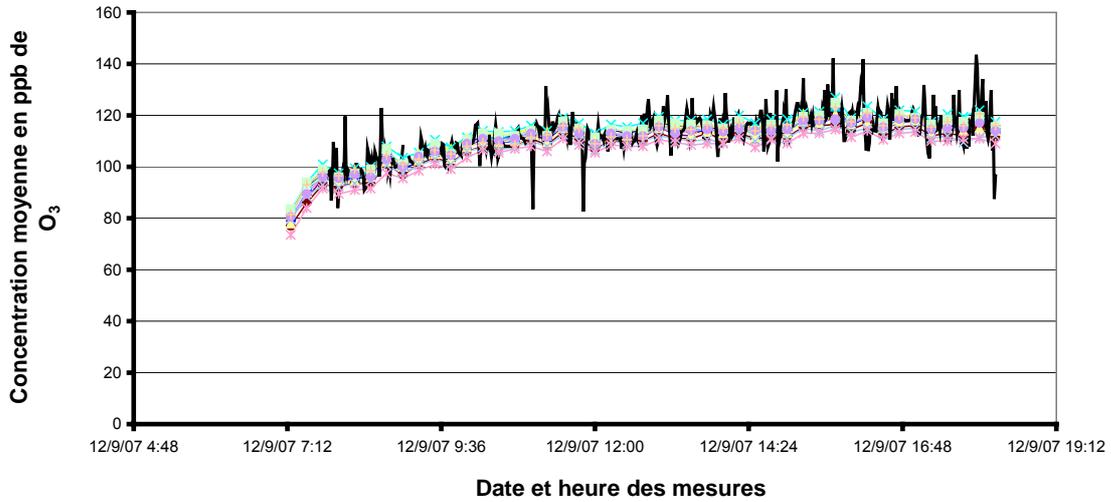
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 1/14 et données minute par minute**



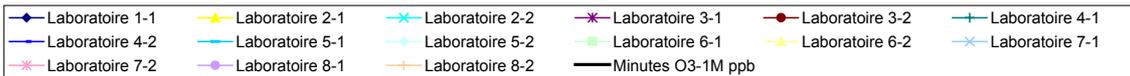
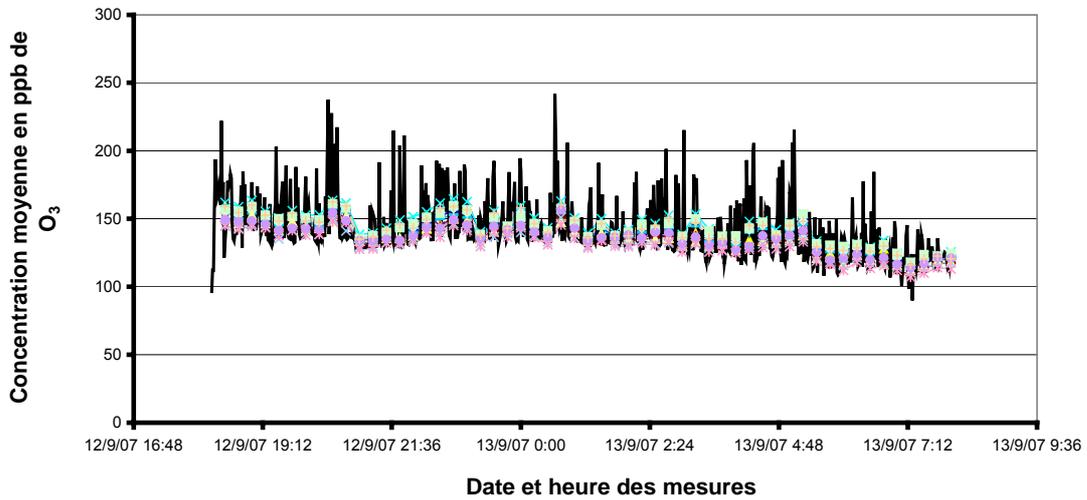
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 2/14 et données minute par minute**



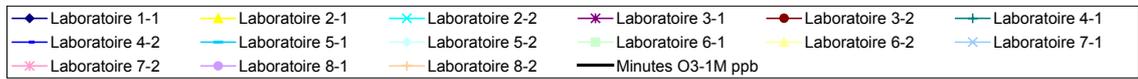
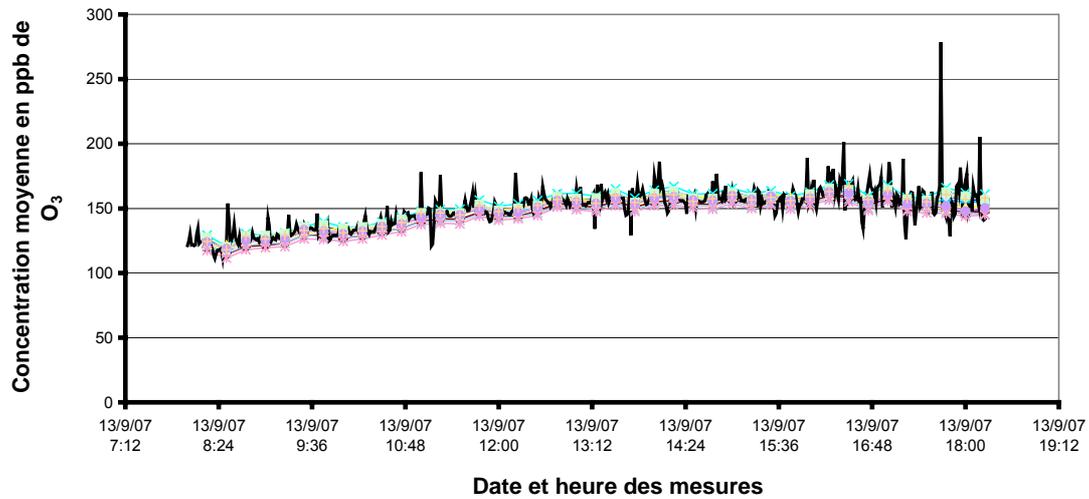
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 3/14 et données minute par minute**



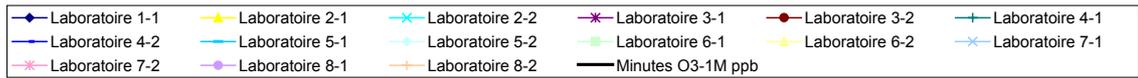
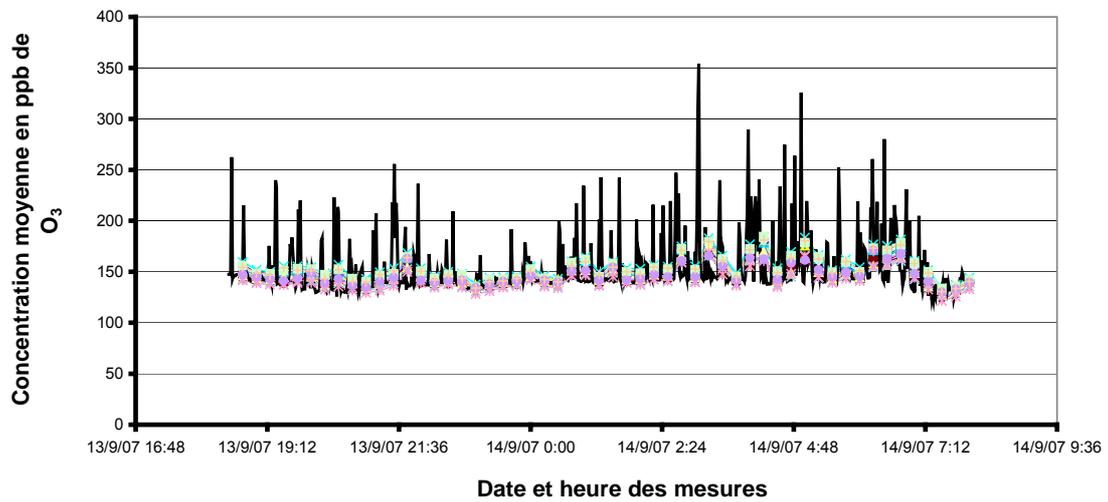
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 4/14 et données minute par minute**



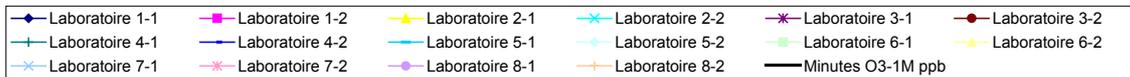
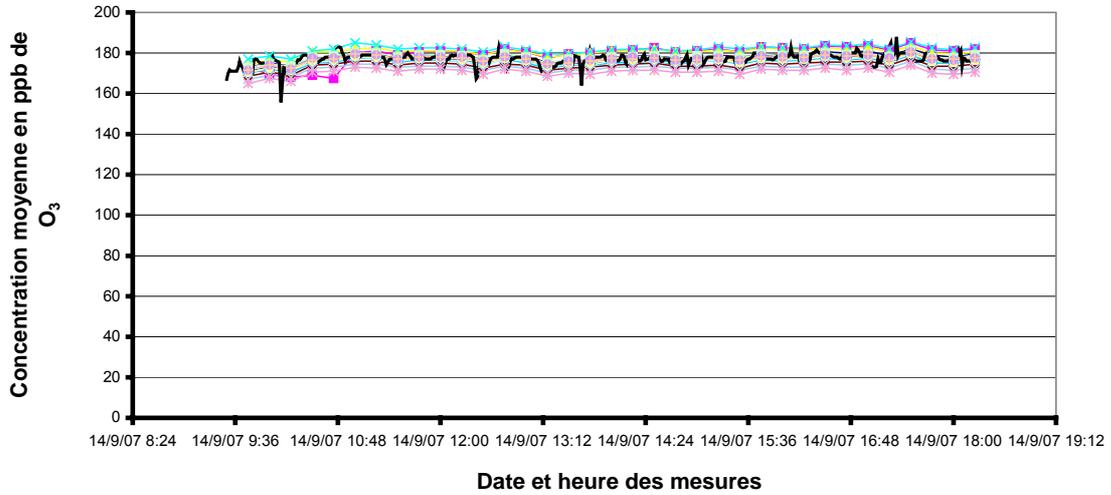
Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 5/14 et données minute par minute



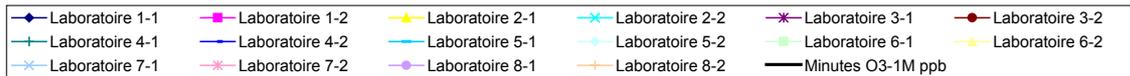
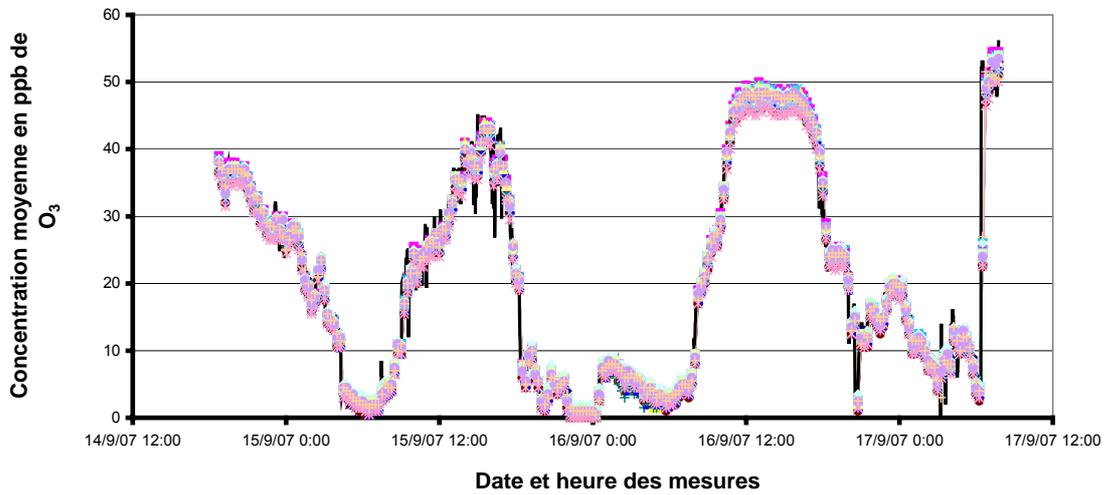
Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 6/14 et données minute par minute



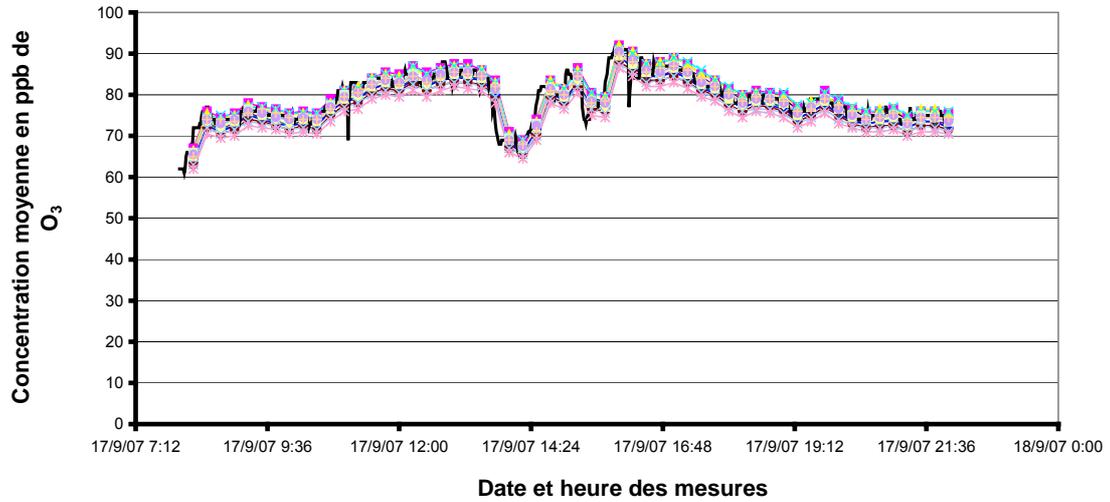
**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 7/14 et données minute par minute**



**Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 8/14 et données minute par minute**

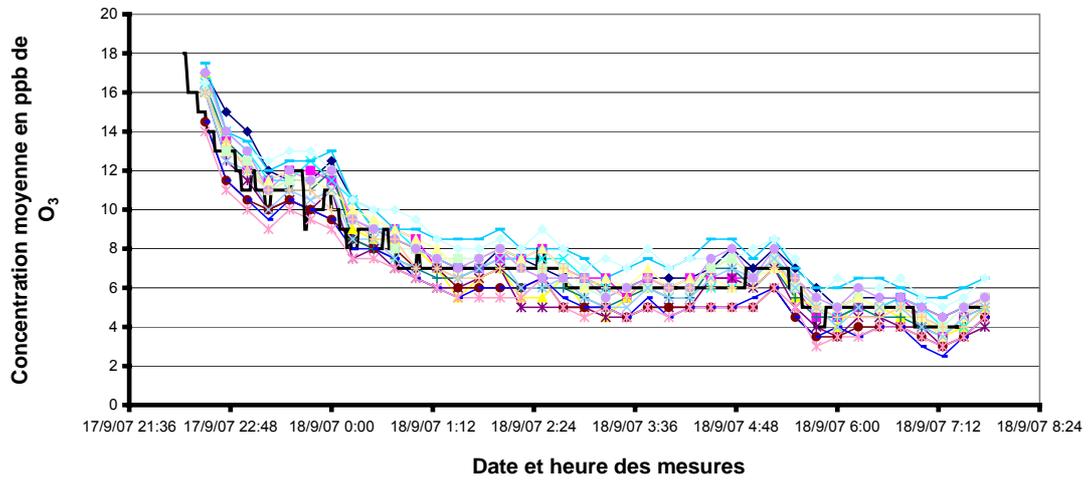


Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 9/14 et données minute par minute



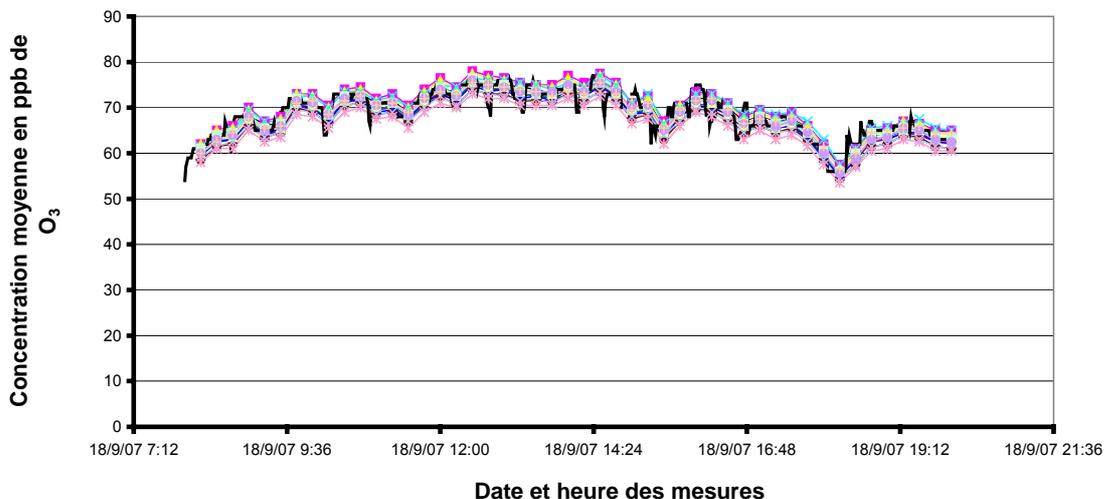
◆ Laboratoire 1-1	■ Laboratoire 1-2	▲ Laboratoire 2-1	◆ Laboratoire 2-2	✱ Laboratoire 3-1	● Laboratoire 3-2
◆ Laboratoire 4-1	◆ Laboratoire 4-2	◆ Laboratoire 5-1	◆ Laboratoire 5-2	■ Laboratoire 6-1	▲ Laboratoire 6-2
◆ Laboratoire 7-1	✱ Laboratoire 7-2	● Laboratoire 8-1	◆ Laboratoire 8-2	— Minutes O3-1M ppb	

Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 10/14 et données minute par minute



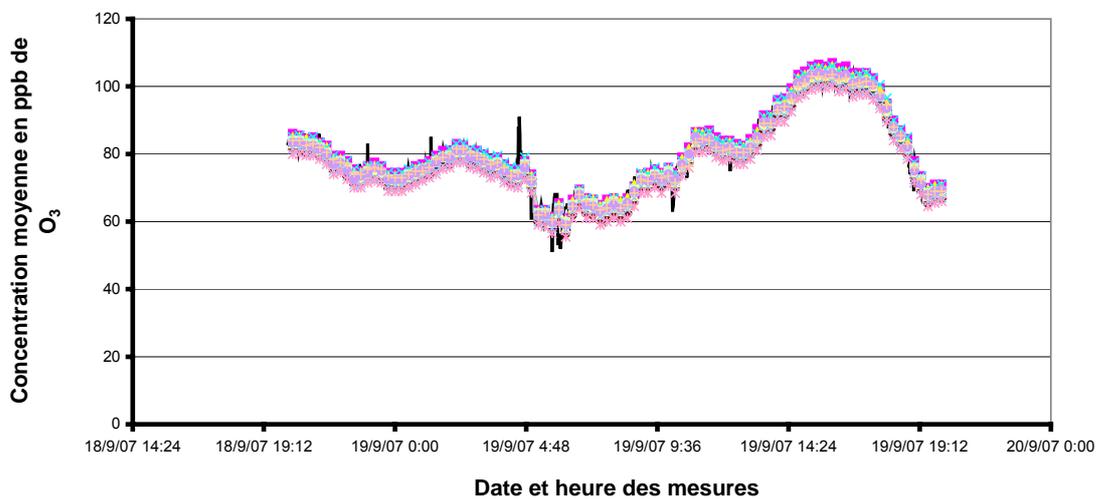
◆ Laboratoire 1-1	■ Laboratoire 1-2	▲ Laboratoire 2-1	◆ Laboratoire 2-2	✱ Laboratoire 3-1	● Laboratoire 3-2
◆ Laboratoire 4-1	◆ Laboratoire 4-2	◆ Laboratoire 5-1	◆ Laboratoire 5-2	■ Laboratoire 6-1	▲ Laboratoire 6-2
◆ Laboratoire 7-1	✱ Laboratoire 7-2	● Laboratoire 8-1	◆ Laboratoire 8-2	— Minutes O3-1M ppb	

Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 11/14 et données minute par minute



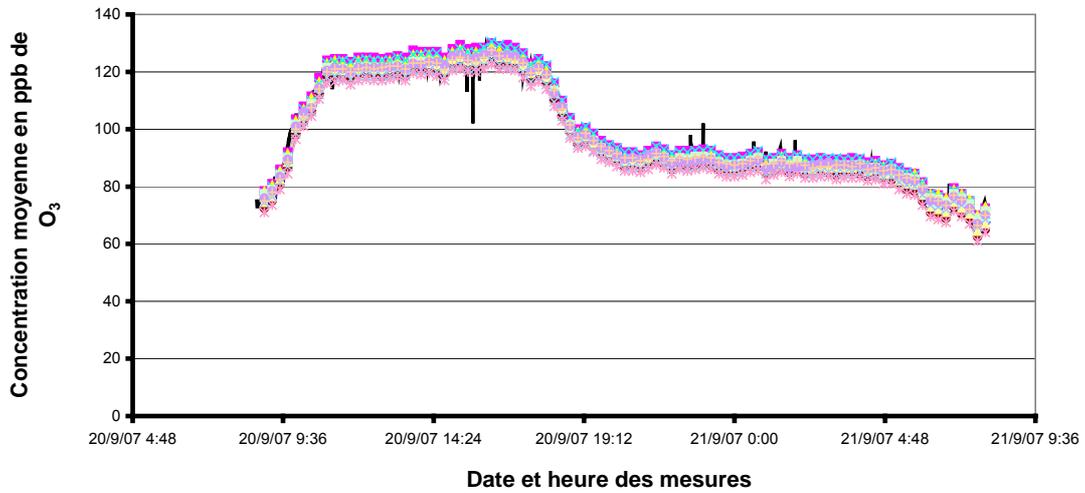
◆ Laboratoire 1-1	■ Laboratoire 1-2	▲ Laboratoire 2-1	✕ Laboratoire 2-2	✱ Laboratoire 3-1	● Laboratoire 3-2
◆ Laboratoire 4-1	■ Laboratoire 4-2	▲ Laboratoire 5-1	✕ Laboratoire 5-2	✱ Laboratoire 6-1	● Laboratoire 6-2
◆ Laboratoire 7-1	■ Laboratoire 7-2	▲ Laboratoire 8-1	✕ Laboratoire 8-2	✱ Minutes O3-1M ppb	

Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 12/14 et données minute par minute



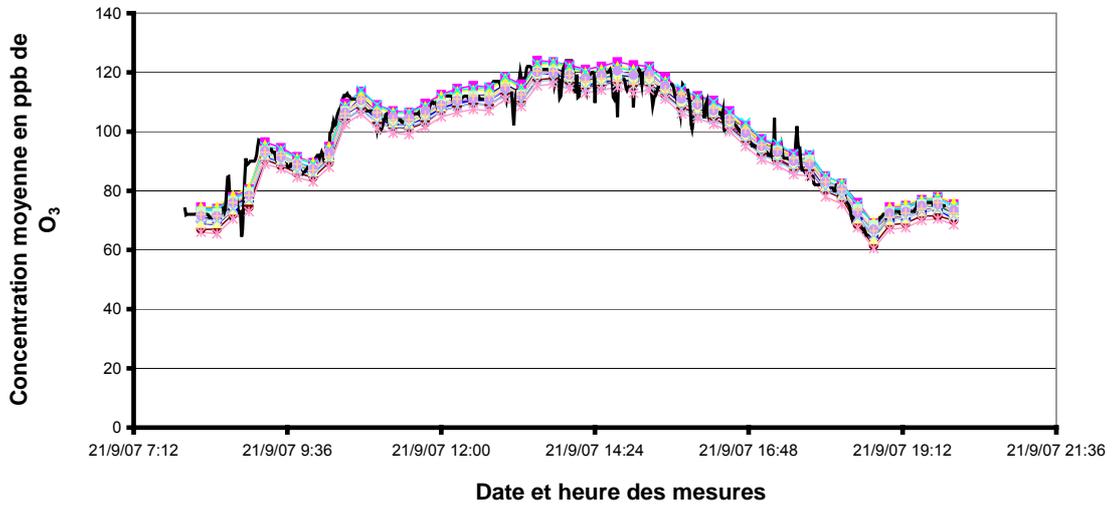
◆ Laboratoire 1-1	■ Laboratoire 1-2	▲ Laboratoire 2-1	✕ Laboratoire 2-2	✱ Laboratoire 3-1	● Laboratoire 3-2
◆ Laboratoire 4-1	■ Laboratoire 4-2	▲ Laboratoire 5-1	✕ Laboratoire 5-2	✱ Laboratoire 6-1	● Laboratoire 6-2
◆ Laboratoire 7-1	■ Laboratoire 7-2	▲ Laboratoire 8-1	✕ Laboratoire 8-2	✱ Minutes O3-1M ppb	

Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 13/14 et données minute par minute



◆ Laboratoire 1-1	■ Laboratoire 1-2	▲ Laboratoire 2-1	◆ Laboratoire 2-2	✱ Laboratoire 3-1	● Laboratoire 3-2
◆ Laboratoire 4-1	■ Laboratoire 4-2	▲ Laboratoire 5-1	◆ Laboratoire 5-2	■ Laboratoire 6-1	▲ Laboratoire 6-2
◆ Laboratoire 7-1	✱ Laboratoire 7-2	● Laboratoire 8-1	▲ Laboratoire 8-2	— Minutes O3-1M ppb	

Intercomparaison O₃ de septembre 2007 - Polluant O₃
Période de dopage n° 14/14 et données minute par minute



◆ Laboratoire 1-1	■ Laboratoire 1-2	▲ Laboratoire 2-1	◆ Laboratoire 2-2	✱ Laboratoire 3-1	● Laboratoire 3-2
◆ Laboratoire 4-1	■ Laboratoire 4-2	▲ Laboratoire 5-1	◆ Laboratoire 5-2	■ Laboratoire 6-1	▲ Laboratoire 6-2
◆ Laboratoire 7-1	✱ Laboratoire 7-2	● Laboratoire 8-1	▲ Laboratoire 8-2	— Minutes O3-1M ppb	

ANNEXE 2

Fiche descriptive de l'étude

THEME GENERAL : METROLOGIE – ASSURANCE QUALITE

Etude n° 6 : Intercomparaison des stations de mesures

Responsable de l'étude : INERIS

Objectif

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude limitée. Il est donc essentiel pour les AASQA de disposer d'outils leur permettant de déterminer l'incertitude de mesure. L'INERIS a développé ces outils et organise des campagnes sur sites afin de caractériser le niveau des incertitudes de mesures.

Contexte et travaux antérieurs

Comme dans d'autres domaines, il apparaît nécessaire de mener en parallèle et de manière concertée :

- une approche **par combinaison des incertitudes** (dite méthode GUM) basée sur la détermination des facteurs qui participent à l'incertitude de mesure (exemple des mélanges pour étalonnage, des dérives d'appareil, des interférences etc)
- une approche basée sur l'**expérimentation directe par intercomparaison** de plusieurs moyens d'analyse opérant en parallèle (arrêté du 19 mars 2003 ; Article 8).

Il est donc nécessaire de procéder à des intercomparaisons des moyens de mesure mis en œuvre par les AASQA afin de quantifier les écarts possibles entre stations, sur la base d'un échantillonnage restreint, et de comparer ces écarts aux exigences de la directive, et détecter des problèmes éventuels. Une telle opération réalisée périodiquement permet de détecter d'éventuelles dérives de qualité de mesure.

Le programme 2006 a consisté en :

- une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux avec dopage multipolluant gazeux de l'air ambiant. Elle a été réalisée en collaboration avec ORAMIP. Elle a nécessité l'amélioration du système permettant la distribution homogène de l'air dopé sur l'ensemble des participants de façon à limiter au maximum les longueurs de lignes d'échantillonnage et donc l'influence de l'ensoleillement et des réactions chimiques telles que NO/O₃. Les participants étaient AIRMARAIX, Atmosf'Air Bourgogne, AIRAQ, Atmo Poitou-charente, Air Languedoc-Roussillon, et Principauté d'Andorre en invité extérieur.
- un volet préparatoire à la réalisation en 2007 d'une campagne européenne d'intercomparaison, avec notamment la rencontre de nos homologues européens afin de constituer un panel de participants étrangers suffisant pour un traitement statistique robuste
- un exercice interlaboratoire monopolluant organisé par Atmo-Picardie sur la station dédiée de Creil, avec dopage d'air ambiant en SO₂
- 3 intercomparaisons 2 à 2 « moyen mobile de référence – station fixe » avec dopage multipolluant en partenariat avec ORAMIP, ESPOL et Atmo Poitou-Charente.

Intercomparaison des stations de mesure			
Années	Moyens mobiles	Deux à deux	Monopolluant
2003*	Air Breizh, Ascoparg, Coparly, ASPA, ATMO Champagne-Ardenne, ASQAB, ATMO Auvergne, ATMOSF'Air Bourgogne centre Nord, ESPOL, LIGAIR		
2004		ATMO Picardie (2 stations)	NO/NO ₂ : AIRPARIF, AIRNORMAND, ATMO Picardie
2005	ASPA, AIRPARIF, AIR Pays de la Loire, ASQAB, AIR Languedoc Roussillon, AIRLOR, ATMO Nord Pas de Calais	AIR de l'Ain et des Pays de Savoie	O ₃ : AIRPARIF, ATMO Nord Pas de Calais , ATMO Picardie
2006	ORAMIP, AIR Languedoc Roussillon, AIRMARAIX, AIRAQ, ATMO Poitou Charentes, ATMOSF'Air Bourgogne centre Nord	ORAMIP ESPOL ATMO Poitou-Charentes	SO ₂ : LIGAIR, ATMO Nord Pas de Calais , ATMO Picardie

* sans dopage

Travaux proposés pour 2007

Afin de permettre d'une part, à l'ensemble des AASQA de participer à un exercice d'intercomparaison de moyens mobiles, et d'autre part, aux AASQA volontaires pour accueillir ces exercices, de préparer leurs contributions, un programme d'interventions sur plusieurs années est en cours d'élaboration.

Le programme 2007 sera constitué :

- **d'une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux** avec dopage multipolluant (NO_x, O₃, SO₂, CO) de l'air ambiant. Il sera réalisé en collaboration avec Atmosf'Air Bourgogne sud (site de Chalon/saône) qui accueillera les AASQAs participantes. A cette occasion l'INERIS procèdera à la prise en main du poste central nouvellement acquis et à la prise en charge, par l'équipe informatique du LCSQA du suivi de la configuration des moyens mobiles (communications analyseurs/stations d'acquisition/poste central) et à l'acquisition des mesures pendant l'exercice. Le traitement statistique des données conduira à l'incertitude de mesure collective par polluant à la valeur limite horaire réglementaire européenne et au Z-score de chaque participant (par polluant et niveau de concentration).
- **d'une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles européens** avec dopage multipolluant gazeux (NO_x, O₃, SO₂, CO) de l'air ambiant. Il sera réalisé a priori sur le site de l'INERIS qui accueillera ses homologues européens afin de constituer un panel de participants étrangers auxquels viendront éventuellement s'ajouter quelques représentants français de façon à disposer d'un nombre de participants suffisant pour un traitement statistique robuste. A cette occasion, l'INERIS assurera le rapatriement et la centralisation des données. Le traitement statistique mis en œuvre (selon ISO 5725-2 et ISO 13528) sera identique à celui de l'exercice national.
- **d'un exercice interlaboratoire monopolluant portant sur les PM10**, organisé par Atmo-Picardie sur la station dédiée de Creil.
- **d'une intercomparaison 2 à 2 "moyen mobile de référence INERIS – station fixe"** avec dopage multipolluant sur une station gérée par Atmosf'air Bourgogne.

La mise sous assurance qualité de ces exercices d'intercomparaison sera menée en parallèle en vue de l'obtention de l'accréditation COFRAC (organisation d'essais interlaboratoires) dès 2008.