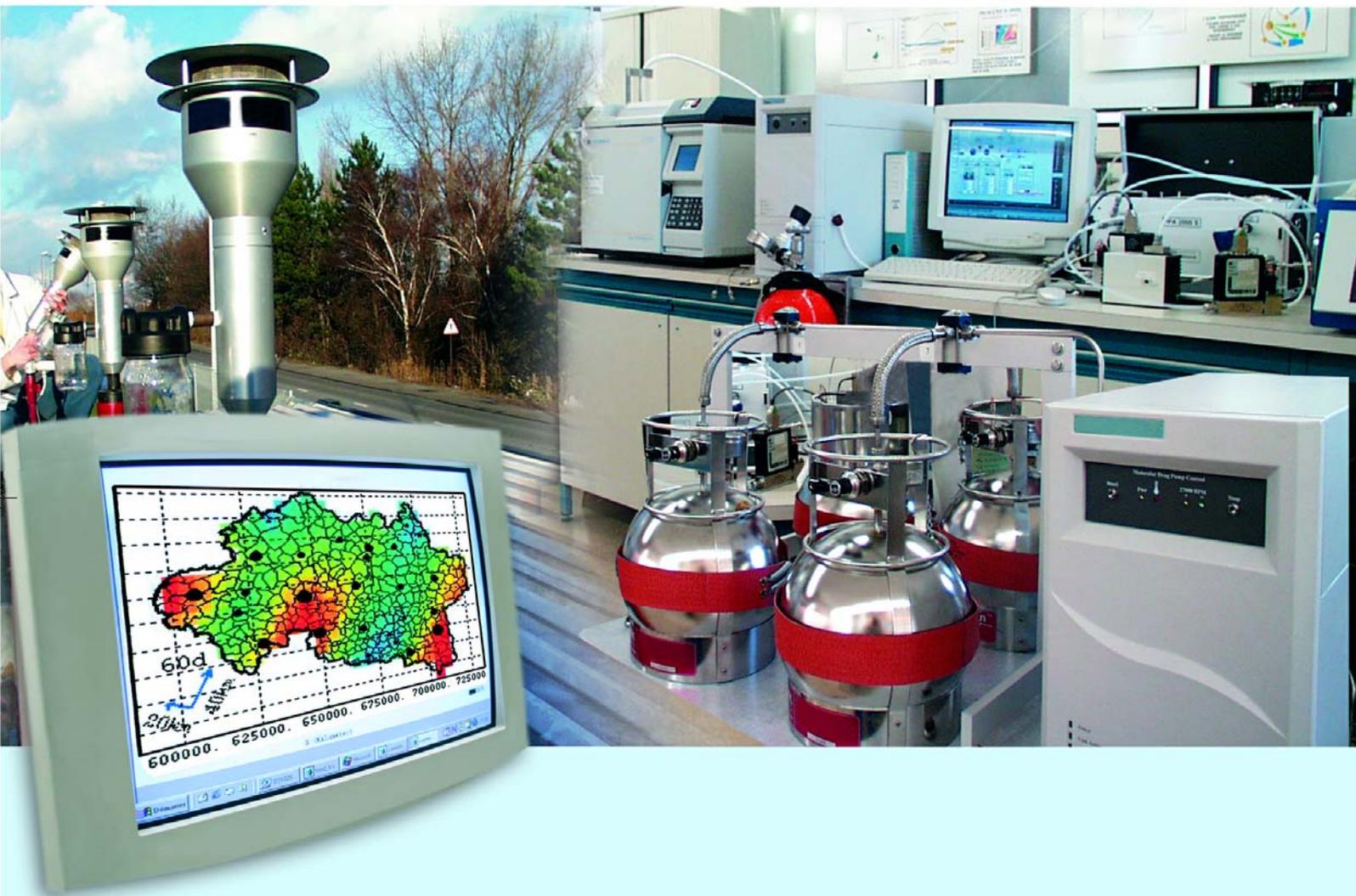




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude : Intercomparaison de stations de mesures (2/4)

**Intercomparaison de moyens de mesures mobiles  
(exercice 2007)**

Décembre 2007

Programme 2007

Yves GODET - Fabrice 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'Ecole 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'Ecologie 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 de moyens de mesures mobiles (exercice 2007)

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

### Thème : Assurance Qualité

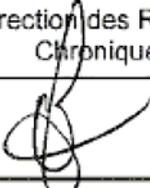
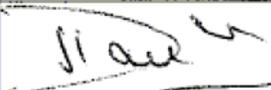
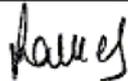
Programme financé par la  
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

Décembre 2007

**Personnes ayant participé à l'étude :**

**Y. GODET – F. MARLIERE – N. BOCQUET – E. GUINARD**

Ce document comporte 53 pages (hors couverture et annexes).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Y.GODET F. MARLIERE	J POULLEAU	M.RAMEL
<b>Qualité</b>	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
<b>Visa</b>			



## TABLE DES MATIERES

<b>1. RESUME.....</b>	<b>5</b>
<b>2. INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
<b>3. PRINCIPE DE L'EXERCICE.....</b>	<b>7</b>
<b>4. PRESENTATION DU DISPOSITIF D'ESSAI.....</b>	<b>8</b>
4.1 Description du dispositif de dopage .....	8
4.2 Mesure du débit et calcul du temps de résidence .....	10
<b>5. DÉROULEMENT DE L'EXERCICE .....</b>	<b>10</b>
5.1 Présentation des participants .....	10
5.2 Chronologie de l'exercice .....	11
5.3 Alimentation des lignes d'échantillonnage et temps de résidence .....	12
5.4 Système d'acquisition numérique.....	13
5.4.1 Gaz pour étalonnages .....	14
5.4.2 Photomètre ozone .....	14
5.4.3 Gaz de dopage haute concentration.....	15
5.5 Tableau des dopages.....	15
5.5.1 Dopage O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>2</sub> .....	16
5.5.2 Dopages NO NO <sub>2</sub> .....	17
5.6 Suivi temporel des données .....	18
<b>6. TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNÉES .....</b>	<b>18</b>
6.1 Traitement des données brutes.....	18
6.2 Elimination des valeurs aberrantes .....	18
6.2.1 Test de Cochran .....	18
6.2.2 Test de Grubbs .....	19
6.3 Intervalle de confiance .....	19
6.4 Z-scores .....	20
<b>7. RÉSULTATS .....</b>	<b>21</b>
7.1 Circulation en aveugle de gaz pour étalonnages .....	21
7.1.1 Circulation du SO <sub>2</sub> .....	21
7.1.2 Circulation du NO .....	22
7.1.3 Circulation des NO <sub>x</sub> .....	23

7.1.4 Circulation du photomètre ozone .....	24
7.1.5 Circulation du CO.....	25
7.1.6 Bilan de la circulation des gaz pour étalonnages .....	26
7.2 Observations spécifiques .....	27
7.3 Intervalle de confiance.....	28
7.3.1 SO <sub>2</sub> .....	29
7.3.2 Ozone .....	31
7.3.3 CO .....	33
7.3.4 NO .....	35
7.3.5 NO <sub>2</sub> en absence de NO .....	37
7.3.6 NO <sub>2</sub> avec NO variable.....	41
7.3.7 Tableau des résultats des valeurs aberrantes .....	42
7.3.8 Bilan des intervalles de confiance de reproductibilité.....	43
7.4 Z-scores .....	43
7.4.1 Z-scores par polluant .....	43
<b>8. CONCLUSION .....</b>	<b>50</b>
<b>9. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>53</b>

## **RESUME**

Les directives européennes 1999/30/CE du 22 avril 1999, 2000/69/CE du 16 novembre 2000 et 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 de 15 % sur la mesure

Les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air sont tenues de participer aux essais d'intercomparaison mis en place par le Ministère chargé de l'environnement, 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 des exigences des Directives 1999/30/CE, 2000/69/C et 2002/3/CE, le LCSQA propose annuellement aux AASQA une intercomparaison de moyens mobiles pour les polluants SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> et CO à différents niveaux de concentration et tout particulièrement au voisinage des valeurs réglementaires.

Un essai d'intercomparaison de moyens de mesures mobiles a été réalisé en avril 2007 au siège d'ATMOSF'AIR Bourgogne Sud. Il a réuni 10 participants et 11 entités de mesures, constituant un parc de 62 analyseurs.

Durant cette intercomparaison, le système de dopage permettant une distribution homogène des gaz sur 4 directions a été mis en œuvre, tout en respectant des temps de résidence inférieurs à 5 secondes.

Lors de cet exercice, un analyseur a fait l'objet d'une panne franche consécutive au transport lors de la mise en route du début de campagne. Par ailleurs, des dysfonctionnements divers mais peu nombreux ont été identifiés en cours d'exercice sur différents analyseurs et pour la plupart résolus sur place.

A l'image de la campagne 2006 à Toulouse, il a été constaté une surchauffe de l'air à l'intérieur de plusieurs camions laboratoire lors d'un épisode de forte chaleur.

La circulation de gaz en aveugle a fréquemment mis en évidence des écarts de mesures entre laboratoires mobiles assez importants ainsi qu'une dérive significative des appareils sur les quelques jours qu'a duré la campagne d'intercomparaison. Ces nombreux écarts ne sauraient être expliqués uniquement par la propagation de l'incertitude. Il conviendra lors des prochains exercices d'y apporter une attention toute particulière (notamment sur le mesurande SO<sub>2</sub>) avec la mise en place d'un protocole de circulation des étalons.

Dans le cas des analyseurs de NO<sub>x</sub>, on retiendra que le parc d'analyseur actuel est constitué d'appareils équipés ou non de sécheur en entrée de ligne, et que cet équipement conduit à des écarts systématiques de l'ordre de 5% sur la mesure du NO. Il conviendra de noter ces caractéristiques de configuration lors des prochains exercices.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité ont été déterminés pour chaque polluant et pour différents niveaux. On signalera le faible pourcentage de valeurs quart-horaires éliminées par les tests statistiques de Cochran et Grubbs. Pour le SO<sub>2</sub>, l'intervalle de confiance est très élevé à la valeur limite horaire (31%). Pour les polluants CO et

O<sub>3</sub>, les intervalles de confiance de reproductibilité sont inférieurs au seuil de 15 % (respectivement 11.7 % et 8.7 %).

Les intervalles de confiance de reproductibilité (assimilables aux incertitudes de mesures) de NO et NO<sub>2</sub> sont très proches du seuil de 15 % :

- 13.8 % pour le NO,
- 15 % pour le NO<sub>2</sub> seul,
- 13.7 % pour le NO<sub>2</sub> avec 100 ppb de NO,
- 19.5 % pour le NO<sub>2</sub> avec 400 ppb de NO.

Concernant le NO<sub>2</sub>, il conviendra à l'avenir de préciser les conditions expérimentales conduisant aux données utilisées lors de l'appréciation de l'intervalle de confiance (influence du NO).

D'une manière générale, les résultats du traitement statistique réalisé suivant les termes de la norme ISO 13 528 pour chaque palier de dopage conduisent à des z-scores satisfaisants. Les actions correctives ( $z > 3$ ) sont peu nombreuses. Elles concernent 1 participant pour le SO<sub>2</sub>, 2 participants pour l'ozone, 1 participant pour le CO et 1 participant pour le NOx.

Au global, les résultats de cette intercomparaison permettent d'évaluer la qualité de mise en œuvre des méthodes de mesures par les AASQA. A ce titre, on notera que si les résultats sont globalement satisfaisants, on constate une dégradation des incertitudes en comparaison de celles obtenues lors des exercices précédents de 2006 et 2005. Il en est de même pour le nombre de mesures écartées du traitement statistique, en forte augmentation par rapport aux autres années.

La réalisation d'exercices réguliers d'intercomparaison doit permettre une amélioration globale du dispositif de surveillance national et notamment d'enrichir les procédures de maintenance périodique et de transfert. Dans cet objectif, une planification des exercices a été effectuée sur plusieurs années en intégrant les contraintes géographiques afin de permettre à chaque AASQA d'y participer périodiquement.

## **1. 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 ou valeurs cibles, en leur associant une exigence en terme d'incertitude maximale sur la mesure.

Dans le même ordre d'idée, 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, 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 par la mise au point par le LCSQA puis la validation d'un système d'enrichissement de la matrice air ambiant permettant la comparaison à des niveaux variés pouvant atteindre les valeurs limites réglementaires.

L'un des exercices que propose le LCSQA aux AASQA consiste désormais en une intercomparaison annuelle de moyens mobiles pour les polluants SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> et CO à différents niveaux de concentrations et tout particulièrement au voisinage des seuils horaires d'information ou d'alerte pour les polluants NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, et de la valeur limite sur 8h pour le CO.

La présente étude rapporte le déroulement de l'exercice d'intercomparaison de moyens mobiles réalisé en 2007 avec l'aide d'ATMOSF'AIR Bourgogne Sud.

## **2. PRINCIPE DE L'EXERCICE**

L'exercice consiste à réunir un ensemble de moyens mobiles de différentes AASQA sur un même site en nombre suffisant en participants et en analyseurs pour permettre un traitement statistique des données selon les normes ISO 43-1 et ISO 43-2.

La qualité des mesures des moyens mobiles est vérifiée dans une configuration habituelle de fonctionnement.

Avant de procéder à l'intercomparaison, chaque participant réalise son propre calibrage O<sub>3</sub>, NO/NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO avec des gaz raccordés au niveau 2 ou 1 selon son positionnement au sein de l'organisation de la chaîne nationale d'étalonnage.

L'intérêt de l'exercice pouvant se trouver limité si les concentrations rencontrées dans l'air ambiant lors des périodes de mesure sont trop faibles et peu variables, un dispositif d'alimentation des moyens mobiles conçu de façon à garantir une alimentation en gaz de caractéristiques identiques (même temps de séjour des gaz) à partir d'une matrice air ambiant naturelle enrichie par dopage a été mise au point par le LCSQA. Il permet, tout en conservant sa représentativité le travail

étant réalisé en matrice réelle (interférents, humidité, etc.), d'assurer l'exploration d'un domaine étendu de concentrations et de pouvoir déterminer une incertitude de mesure sur toute la plage de mesurage.

Ainsi, lors de l'exercice, l'ensemble des analyseurs en présence caractérise le même échantillon d'air via des lignes fluidiques individuelles connectées à des boîtiers de distribution. Un enrichissement des concentrations ambiantes est effectué à l'aide d'un système de dopage afin de balayer une large gamme de concentrations allant au-delà des seuils souhaités. Les essais consistent à générer de l'air ambiant dopé par palier, à raison de plusieurs paliers de 2 h pour chaque polluant seul ou en mélange, afin de disposer d'au moins six valeurs quart-horaires par niveau de dopage.

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 reproductibilité (ou incertitude de mesure) associé aux mesures fournies par l'ensemble des participants (norme ISO 5725),
- l'intervalle de confiance de répétabilité, pour les participants dotés de deux systèmes de mesure par polluant

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

### **3. PRESENTATION DU DISPOSITIF D'ESSAI**

#### **3.1 DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE DOPAGE**

L'exercice d'intercomparaison de moyens de mesure mobiles implique une distribution de gaz dopé homogène et stable pour l'ensemble des participants.

Un système « pieuvre » à quatre branches a été conçu afin que chaque ligne et son boîtier de distribution associé puisse alimenter plusieurs laboratoires mobiles en étant positionnée au plus court des trappes d'accès.

Pour l'intercomparaison à Chalon sur Saône nous avons mis en place le système pieuvre schématisé ci-après :

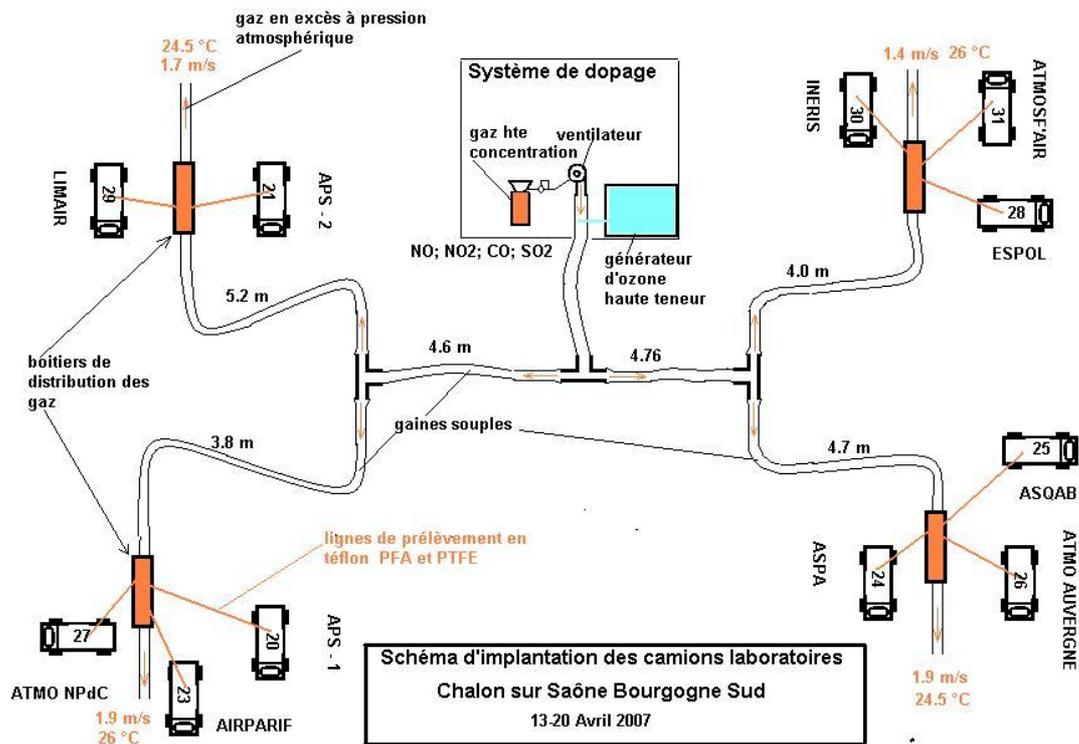


Figure 1

Le schéma ci-dessous présente une vue de dessus d'un boîtier de distribution qui permet le raccordement de 24 lignes fluidiques. En utilisation, ces boîtiers sont protégés du soleil pour éviter toute dissociation du NO<sub>2</sub>.

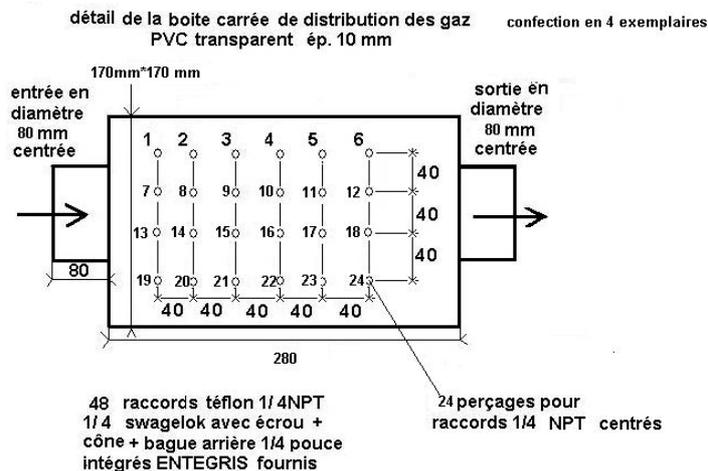


Figure 2

### 3.2 MESURE DU DEBIT ET CALCUL DU TEMPS DE RESIDENCE

Préalablement aux essais de validation, les temps de résidence des gaz dans les lignes fluidiques (PFA 3.98/6.35 mm) reliant les différents boîtiers de distribution et les analyseurs sont déterminés. Pour ce faire, les longueurs des lignes en téflon et les débits de prélèvement des analyseurs sont mesurés.

Le temps de résidence est calculé suivant:

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{\pi \times D^2 \times L}{4 \times Q}$$

où t le temps de résidence en s,

avec Q le débit en  $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,

L la longueur de la ligne en m,

V le volume du tube en  $\text{m}^3$ ,

D le diamètre du tube en m

Les débits de balayage des boîtiers sont également contrôlés sur chaque branche du système de distribution.

## 4. DEROULEMENT DE L'EXERCICE

### 4.1 PRESENTATION DES PARTICIPANTS

Dix organismes dont un avec deux moyens mobiles ont répondu favorablement comme participants à cet exercice d'intercomparaison :

- ATMOSF'AIR Bourgogne Sud (Chalon sur Saône) le réseau d'accueil, chargé de la saisie des données et de la logistique de l'intercomparaison, et participant avec le camion laboratoire d'ATMOSF'AIR Bourgogne Nord Dijon.
- ASPA (Alsace)
- AIR APS (Rhône-Alpes) qui possédait deux moyens mobiles
- ESPOL (Moselle Est)
- ATMO AUVERGNE (Auvergne)
- ASQAB (Franche Comté)
- LIMAIR (Limousin)
- AIRPARIF (Ile de France)
- ATMO NPdC (Nord Pas de Calais)
- INERIS (LCSQA) organisateur et participant, en charge de la mise en œuvre du système de génération des gaz avec dopage et de l'exploitation des résultats.



**Figure 3**

La photo ci-dessus illustre l'implantation des participants sur le parking de ATMOSF'AIR Bourgogne Sud à Chalon sur Saône ainsi que le « système pieuvre » à 4 branches.

## 4.2 CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE

L'exercice a été effectué en trois étapes :

- Arrivée des participants à partir du vendredi 13 avril et samedi 14 avril; installation, branchements électriques, mise sous tension et mise en chauffe des analyseurs. Chaque participant a ensuite vérifié ses propres analyseurs en début de campagne grâce à ses propres transferts, raccordés aux niveaux 2 respectifs de la chaîne nationale d'étalonnage. En fin de campagne, un contrôle a également été effectué pour observer d'éventuelles dérives.
- Lorsque tous les analyseurs sont raccordés, une circulation de gaz de référence ( $O_3$ ,  $SO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$  et  $CO$ ) est effectuée, ce qui permet de vérifier en début d'exercice la cohérence des mesures entre les niveaux 2 et 3. A ce stade, aucun réglage ni correction ne sont autorisés. Les résultats de cette phase sont présentés au chapitre 6.1.
- Installation du système de dopage. Branchement fluide de l'ensemble des analyseurs via les quatre boîtiers de distribution de gaz mis en œuvre par l'INERIS.
- Vérification des temps de résidence de chaque ligne fluide.

- Campagne d'intercomparaison durant 3 jours et demi sur les polluants CO, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et NO<sub>x</sub> suivant le tableau de dopage présenté au chapitre 5.5

### 4.3 ALIMENTATION DES LIGNES D'ÉCHANTILLONNAGE ET TEMPS DE RESIDENCE

Les normes européennes EN 14211 et 14625 pour le NO/NO<sub>2</sub> et l'ozone ainsi que la norme ISO 13964 ont fixé des exigences sur le temps de résidence dans les lignes d'échantillonnage entre le prélèvement à l'extérieur et la cellule de mesure de l'analyseur. Ce temps doit être inférieur à 5 secondes.

Chaque analyseur a été alimenté en gaz à l'aide d'une ligne d'échantillonnage reliée à l'un des boîtiers de distribution de gaz de manière à respecter un temps de séjour dans la ligne inférieur à 5 secondes. Pour satisfaire à cette contrainte, les analyseurs de plusieurs participants ont été branchés en parallèle sur une même ligne. Des lignes en PFA ont été utilisées pour les polluants O<sub>3</sub> et NO<sub>x</sub> en raison de leur caractère inerte. Le PTFE a été utilisé pour les lignes SO<sub>2</sub> et CO.



Figure 4

Boîtier de distribution du gaz

Le tableau ci-dessous présente les temps de résidence dans les lignes de prélèvement de chaque analyseur. Les temps de résidence sont compris entre 0.37 secondes et 4.59 secondes.

	<b>NOx-1</b>	<b>NOx-2</b>	<b>SO2-1</b>	<b>SO2-2</b>	<b>CO-1</b>	<b>CO-2</b>	<b>O3-1</b>	<b>O3-2</b>
<b>INERIS</b>	1.23	1.70	2.45	2.53	1.24	1.17	0.79	0.75
<b>ATMOSF'AIR</b>	2.54	3.51	1.82		1.45		1.14	1.22
<b>ASPA</b>	0.95		1.13		0.98		0.90	
<b>AIR APS-1</b>	4.59	2.18	4.26	2.97	1.45	1.77	1.61	2.51
<b>AIR APS-2</b>	1.18		1.27				0.9	
<b>LIMAIR</b>	1.81	1.95	1.4		1.16		0.38	0.37
<b>ATMO N/PdC</b>	2.0	2.34	2.06	1.59	1.58	1.27	1.07	0.97
<b>ESPOL</b>	2.83	2.43	1.89		1.34		2.07	1.12
<b>ATMO AUVERGNE</b>	2.95	2.81	1.7		1.87		2.08	2.44
<b>AIRPARIF</b>	1.27		1.65		1.42		1.11	
<b>ASQAB</b>	1.95		2.13				1.77	

#### **4.4 SYSTEME D'ACQUISITION NUMERIQUE**

L'acquisition s'est faite par liaison numérique via modem « GSM » à partir des stations d'acquisition de marque ISEO modèle SAM EX, Wi (prêt ISEO) installées dans les moyens mobiles, et du poste central XR situé dans les locaux d'ATMOSF'AIR. Ce dernier interroge les stations à distance deux fois par jour par système GSM ou ligne RTC.

Le suivi des données de mesure a porté sur les valeurs quart-horaires. La stabilité du dopage est contrôlée par le suivi des données 10 secondes des analyseurs de l'INERIS.

#### 4.4.1 GAZ POUR ETALONNAGES

Les mélanges de gaz pour étalonnages suivants, utilisés par l'INERIS, pour ses propres raccordements et aussi pour la mise en œuvre de la circulation aveugle ont été raccordés au LNE.

N° du certificat d'étalonnage	date	Type	Emballage n°	Concentration du polluant et incertitude élargie	Concentration en NO <sub>x</sub> et incertitude élargie
H015232/47	29/01/07	B11	69960	NO 201.7 ppb de NO ± 2.2	202.0 ppb de NO ± 2.2
H015223/27	18/01/07	B20	26275	15.48 ppm de CO ± 0.12	
H015223/95	13/03/07	B11	2168	8.607 ppm de CO ± 0.063	
H015223/45	26/01/07	B11	14208	189.5 ppb de SO <sub>2</sub> ± 2.2	
H015223/106	16/03/07	B11	SMG 6785	107.0 ppb de SO <sub>2</sub> ± 1.5	
H015223/42 SO <sub>2</sub>	25/01/07	B11	6727	110.5 ppb de SO <sub>2</sub> ± 1.6 ppb	
H015232/39	25/01/07	B11	20518	196.0 ppb de NO ± 1.9	196.1 ppb de NO <sub>x</sub> ± 1.9
H015223/46	26/01/07	B20	5259	818.3 ppb de NO ± 5.9	818.3 ppb de NO <sub>x</sub> ± 5.9
		B11	70400	AIR N57POL	Voir certificat A.L.
		B11	11816	AIR N57POL	Voir certificat A.L.

#### 4.4.2 PHOTOMETRE OZONE

Le générateur d'ozone utilisé comme référence est le modèle T.E.I. 49 CPS. Il a été raccordé au LNE selon les données du tableau suivant :

N° d'identification 74908. Le dernier procès verbal de raccordement a été effectué par le LNE le 19 mars 2007 sous le n° H015223/102. Les résultats ont été les suivants :

Valeur de consigne (en nmol/mol)	Concentration en ozone fournie (en nmol/mol)	Incertitude élargie (en nmol/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

#### 4.4.3 GAZ DE DOPAGE HAUTE CONCENTRATION

Les cylindres de gaz à haute concentration utilisés pour les dopages de l'air ambiant ont été raccordés par Air Liquide. Le tableau ci-dessous regroupe les cylindres des différents polluants. Ces gaz devant être dilués d'un facteur de 1000 à 2000, l'incertitude donnée ci-dessous est suffisante.

N° bouteille (code barre)	N° emballage	Concentration et incertitude	Concentration et incertitude en NO <sub>x</sub>
52605000815	3780	792 ppm SO <sub>2</sub> ± 5 %	-
52605000936	14208	209 ppm SO <sub>2</sub> ± 10 %	-
52605000816	11798	214 ppm SO <sub>2</sub> ± 5 %	-
52605000994	13696	1012 ppm NO ± 2 %	-
52605000998	583452	645 ppm NO <sub>2</sub> ± 2 %	-
52605000997	583453	660 ppm NO <sub>2</sub> ± 2 %	-
52605000994	13696	1012 ppm NO ± 2 %	-
52605000999	27925	408 ppm NO ± 3 %	618 ppm NO <sub>x</sub> ± 3 %
OF 29251000	1981	401 ppm NO ± 3 %	620 ppm NO <sub>x</sub> ± 3 %
52605001000	297	408 ppm NO ± 3 %	621 ppm NO <sub>x</sub> ± 3 %
52605000993	5261	1007 ppm NO ± 2 %	-
52605001001	14434	1.702 % CO ± 2 %	-
52605000838	6729	1.703 % CO ± 2 %	-
52605000818	9226	1.701 % CO ± 2 %	-

#### 4.5 TABLEAU DES DOPAGES

Vingt-trois paliers de dopage ont été réalisés durant l'exercice d'intercomparaison. Le tableau chronologique des dopages est présenté ci-dessous. Les dates et heures de début et de fin de chaque palier sont précisés. Les quarts-horaires transitoires correspondant aux changements de polluant ou de concentrations ont été éliminés des données à traiter statistiquement.

Les neuf premiers essais concernent la génération simultanée des gaz oxydés, ne devant pas réagir entre eux mais pouvant donner lieu à des interférences selon le caractère plus ou moins spécifique des analyseurs.

Les paliers n°10 à 23 concernent des tests spécifiques de détermination d'incertitudes liées aux mesures des oxydes d'azote :

- paliers 10 à 15 pour la mise en évidence de l'influence de niveau de NO sur la mesure du NO<sub>2</sub>
- paliers 16 à 23 pour la détermination de l'incertitude de mesure sur la mesure du NO<sub>2</sub> à deux niveaux de NO.

#### 4.5.1 DOPAGE O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>

N° D'essai	O <sub>3</sub> en ppb	SO <sub>2</sub> en ppb	CO en ppb	NO en ppb	NO <sub>2</sub> en ppb	Durée en heures	Début et fin Date et heure
1	70-80	70	1500		100	1.45	17/04/07 12 :15 17/04/07 14 :00
2	40-50	134	4000		40	1.45	17/04/07 14 :30 17/04/07 16 :15
3	40-50	8	9000		120	1.45	17/04/07 16 :45 17/04/07 18 :30
4	180	47	15000		170	1.45	17/04/07 19 :00 17/04/07 20 :45
5	200	196	10000		60	1.45	17/04/07 21 :15 17/04/07 22 :45
6	210	101	7000		140	1.45	17/04/07 23 :30 18/04/07 01 :15
7	250	23	2600		260	1.45	18/04/07 01 :30 18/04/07 03 :15
8	110	150	5000		190	1.45	18/04/07 03 :30 18/04/07 05 :15
9	25	181	800		0	1.45	18/04/07 05 :30 18/04/07 07 :30

#### 4.5.2 DOPAGES NO NO<sub>2</sub>

N° D'essai	O <sub>3</sub> en ppb	SO <sub>2</sub> en ppb	CO en ppb	NO en ppb	NO <sub>2</sub> en ppb	Durée en heures	Début et fin Date et heure
10				100	113	1.45	18/04/07 09 :00 18/04/07 10 :30
11				200	113	1.45	18/04/07 11 :00 18/04/07 12 :30
12				260	113	1.45	18/04/07 13 :00 18/04/07 14 :30
13				380	113	1.45	18/04/07 15 :00 18/04/07 16 :30
14				450	113	1.45	18/04/07 17 :00 18/04/07 18 :30
15				520	113	1.45	18/04/07 19 :00 18/04/07 20 :30
16				100	86	1.45	18/04/07 21 :00 18/04/07 22 :30
17				100	57	1.45	18/04/07 23 :00 19/04/07 00 :30
18				100	142	1.45	19/04/07 01 :00 19/04/07 02 :30
19				100	170	1.45	19/04/07 03 :00 19/04/07 04 :30
20				380	86	1.45	19/04/07 05 :00 19/04/07 06 :30
21				380	57	1.45	19/04/07 07 :00 19/04/07 08 :30
22				380	142	1.45	19/04/07 09 :00 19/04/07 10 :30
23				380	170	1.45	19/04/07 11 :00 19/04/07 12 :30

## 4.6 SUIVI TEMPOREL DES DONNEES

Les graphiques de suivi temporel des différents dopages sont présentés en annexe. Ils ont été communiqués aux participants avec leur identification individuelle dans les semaines qui ont suivi la fin des essais.

## 5. TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES

### 5.1 TRAITEMENT DES DONNEES BRUTES

Il consiste, dans un premier temps, à faire le tri des données et de ne conserver que les mesures quart-horaires validées, c'est à dire celles correspondant à des paliers de dopage, en ôtant les quart-horaires de transitions entre les paliers, ainsi que les valeurs quarts horaires aberrantes liées à des dysfonctionnements (surchauffe, entrée d'air au niveau des porte filtres...) observés lors de la campagne d'essai. Ce traitement conduit à la constitution d'un fichier de données par polluant qui est ensuite soumis aux outils statistiques d'élimination de données.

### 5.2 ELIMINATION DES VALEURS ABERRANTES

Deux tests statistiques ont été mis en oeuvre : 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.

#### 5.2.1 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.

### 5.2.2 TEST DE GRUBBS

Ce test permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de moyenne. 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 teste le caractère aberrant par le test de Cochran ne sont pas incluses dans ce test. Il est réalisé de façon itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucun aberrant ou douteux ne soit détecté. La moyenne M de la population est construite après élimination des résultats d'analyse douteux et aberrants.

### 5.3 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 la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » sur l'ensemble des valeurs quart-horaires hors données aberrantes. Ils sont présentés pour chaque polluant sur les graphiques ci-dessous. On notera que l'intervalle de répétabilité ne repose que sur peu de participants et n'est sans doute pas correctement estimé.

L'intervalle de confiance externe (ou de reproductibilité) est obtenu en sommant les variances de répétabilité et interlaboratoire :  $S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$

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

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

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

$\bar{y}_j$  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

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

Les intervalles de confiance ont été déterminés avant et après élimination des résultats douteux et aberrants.

#### 5.4 Z-SCORES

Le traitement statistique habituel consistant à déterminer les intervalles de confiance de reproductibilité a été complété par 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 douteux et aberrants 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.

## **6. RESULTATS**

### **6.1 CIRCULATION EN AVEUGLE DE GAZ POUR ETALONNAGES**

Les calibrages de l'ensemble des analyseurs étant effectués, il s'agit dans un premier temps de vérifier la cohérence des raccordements entre niveaux 2 et 3 de la chaîne d'étalonnage au travers de la circulation en aveugle de gaz pour étalonnages. Cette opération a été effectuée par le LCSQA/INERIS pour chaque polluant à l'aide de 2 bouteilles « B11 » raccordées au LNE, de concentrations et d'incertitudes très proches. Dans un second temps, en fin d'exercice, cette circulation a été de nouveau effectuée avec les mêmes cylindres afin d'observer la dérive éventuelle des appareils sur quelques jours.

Les graphiques présentés ci-après regroupent les résultats par polluant et par participant des écarts constatés en début et fin de campagne d'essais. Les incertitudes combinées des gaz apparaissent sur ces graphiques sous forme de traits rouges. Elles correspondent à la somme quadratique des incertitudes de la bouteille étalon du participant et de la bouteille de circulation aveugle. L'incertitude de raccordement propre à chaque analyseur n'est pas prise en compte dans ce calcul.

#### **6.1.1 CIRCULATION DU SO<sub>2</sub>**

La circulation de gaz a été effectuée à l'aide de 2 cylindres de concentration très proches dont les incertitudes ont été déterminées par le LNE (niveau 1 de la chaîne nationale d'étalonnage). On constate qu'en début de campagne les résultats de 13 analyseurs sur 14 présentaient par rapport aux concentrations attendues des écarts supérieurs à l'intervalle de confiance combiné du participant et du gaz pour étalonnage en SO<sub>2</sub> donné sur les certificats COFRAC établis par le LNE, calculé à  $\pm 2$  %.

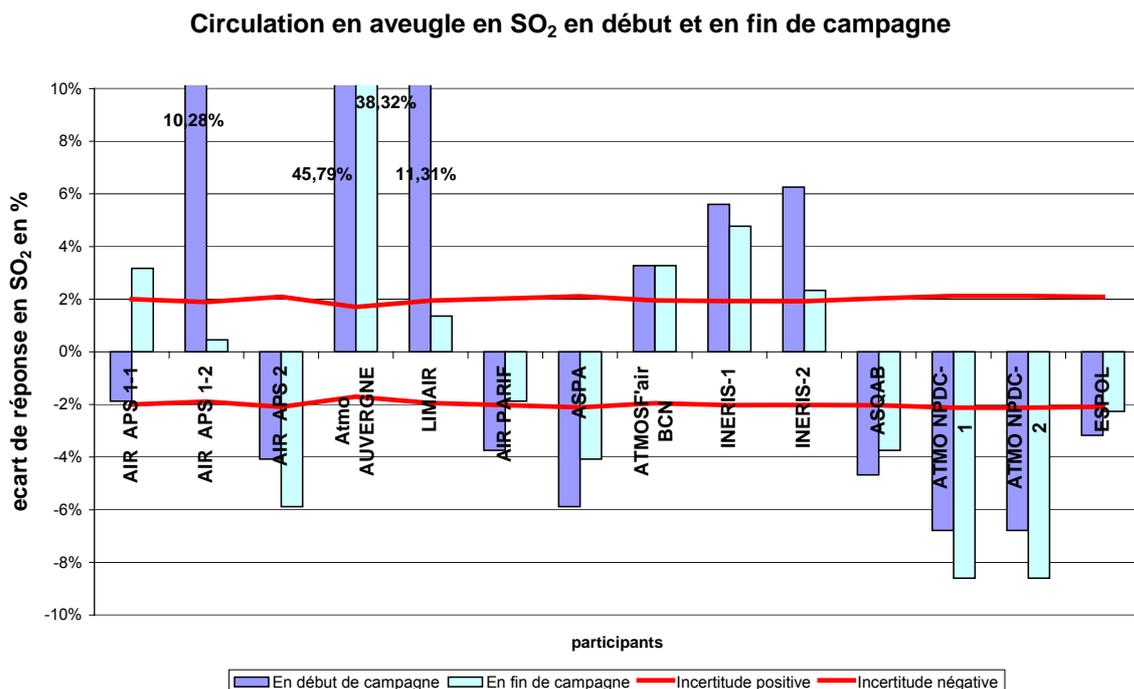
Ils ne seront que 10 sur 14 en fin de campagne à dépasser l'intervalle de confiance.

Cela signifie que les transferts et/ou les analyseurs des participants sont très dispersés. Certains écarts peuvent être expliqués :

- une bouteille dont la pression interne était égale voire inférieure à 10% de la pression nominale.
- un défaut d'étanchéité (entrée d'air) a été constaté au niveau de la connexion entre l'entrée échantillon de l'analyseur et la bouteille de gaz
- un léger défaut de linéarité était identifié sur un analyseur.
- l'instabilité de certains appareils, notamment de type SF 2000. Ces analyseurs anciens ne sont pas remplacés faute d'intérêt pour le polluant SO<sub>2</sub>. La vétusté de certains modèles est probablement l'une des causes de ces mauvais résultats.
- La mesure du SO<sub>2</sub> reste toujours difficile. C'est un gaz très long à stabiliser, surtout en présence d'un fort taux d'humidité.

D'autres écarts n'ont pas trouvé d'explications et sont a priori à mettre sur le compte des écarts entre transfert, de la perturbation engendrée par une coupure générale d'électricité, d'un mauvais fonctionnement de l'analyseur, et de la mise en œuvre des mesures en particulier l'estimation de la stabilité de la mesure.

On notera que quelques analyseurs présentaient des écarts dès la phase de contrôle interne de calibration.



**Figure 5**

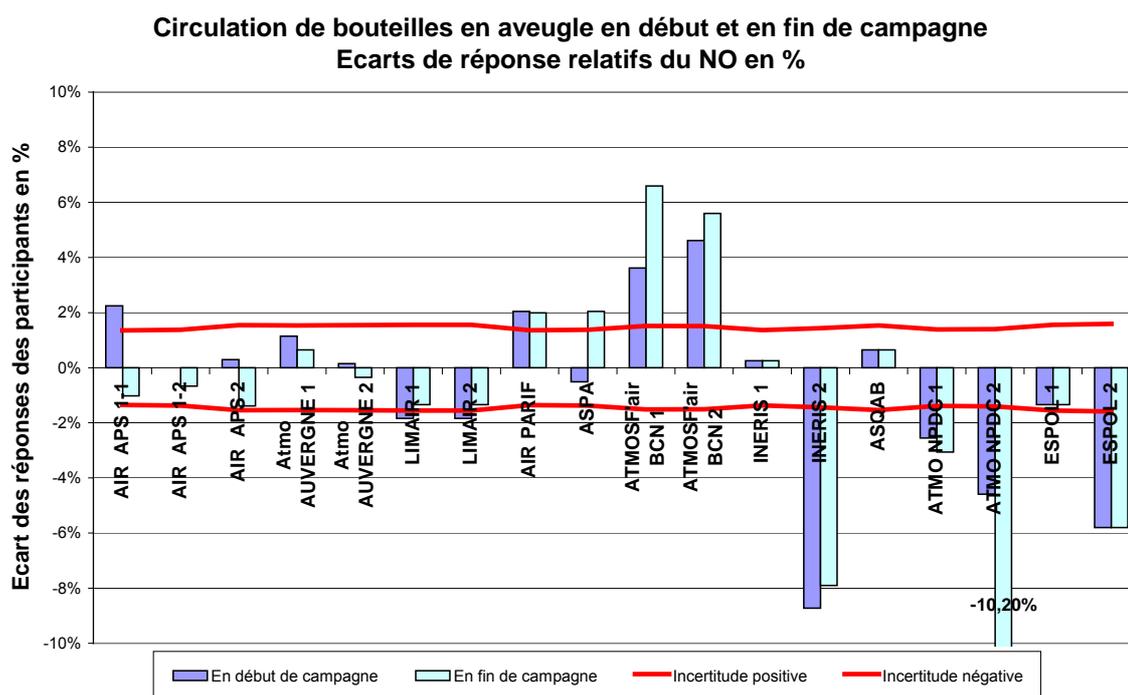
### 6.1.2 CIRCULATION DU NO

On constate qu'en début de campagne 10 analyseurs sur 18 présentaient des écarts supérieurs à l'intervalle de confiance combiné du participant et du gaz pour étalonnage en NO donné sur les certificats COFRAC établis par le LNE. En fin de campagne, des écarts sont également relevés pour 8 analyseurs sur 18. Certains écarts peuvent être qualifiés d'importants (valeurs de 6 à 10 %) et préoccupants

tenu du fait que les calibrages avaient été effectués très peu de temps avant la circulation. Il est difficile de les attribuer aux seuls décalages dus aux étalons de transferts. Pour certains ces écarts sont dus à des problèmes de linéarité (encrassement de chambre). En effet certains appareils (dont ceux de l'INERIS) avaient été calibrés à 800 ppb pour une circulation en aveugle à un niveau très inférieur : 200 ppb.

On notera qu'un analyseur, présentant un écart relatif inférieur à l'écart combiné en début de campagne, a subi une dérive qui l'a amené à présenter ensuite un écart dépassant nettement l'intervalle de confiance combiné. Il s'agit d'un appareil NOx 2000. Après examen de l'appareil, il a été diagnostiqué un faux contact sur l'optocoupleur du chopper.

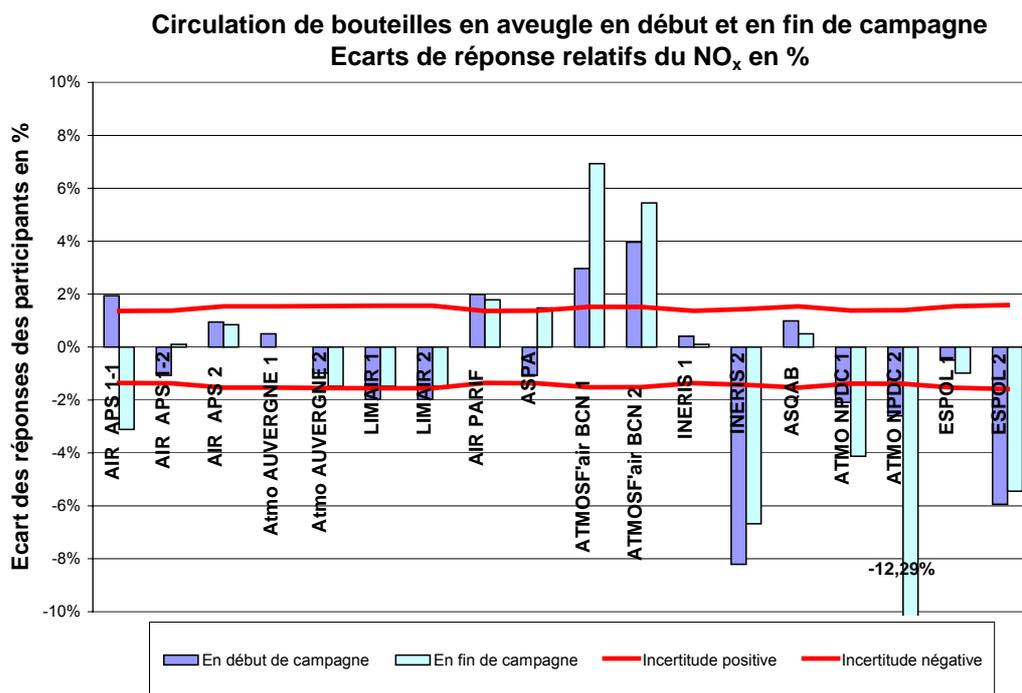
On notera que contrairement à l'analyseur INERIS-1, l'analyseur INERIS-2 présentant un écart important n'était pas équipé de sécheur. Cet élément d'information sera à prendre en considération lors des prochains exercices. En effet, l'absence de cet équipement peut induire un écart de l'ordre de 4 à 6% sur la mesure du NO. Compte-tenu des conditions de calibrage (gaz sec de bouteilles ou humide de valise de perméation), de circulation de gaz en aveugle (air sec de bouteilles) et de génération de gaz (air ambiant humide), et des configurations différentes des analyseurs de NOx, la dispersion des mesures de NO n'est pas surprenante.



**Figure 6**

### 6.1.3 CIRCULATION DES NO<sub>x</sub>

On constate qu'en début de campagne, 10 analyseurs sur 18 présentaient des écarts supérieurs à l'intervalle de confiance combiné du participant et du gaz pour étalonnage en NO donné sur les certificats COFRAC établis par le LNE. En fin de campagne, des écarts excessifs sont également relevés pour 8 analyseurs sur 18. Les remarques formulées précédemment sur le NO restent valables pour le NO<sub>x</sub>



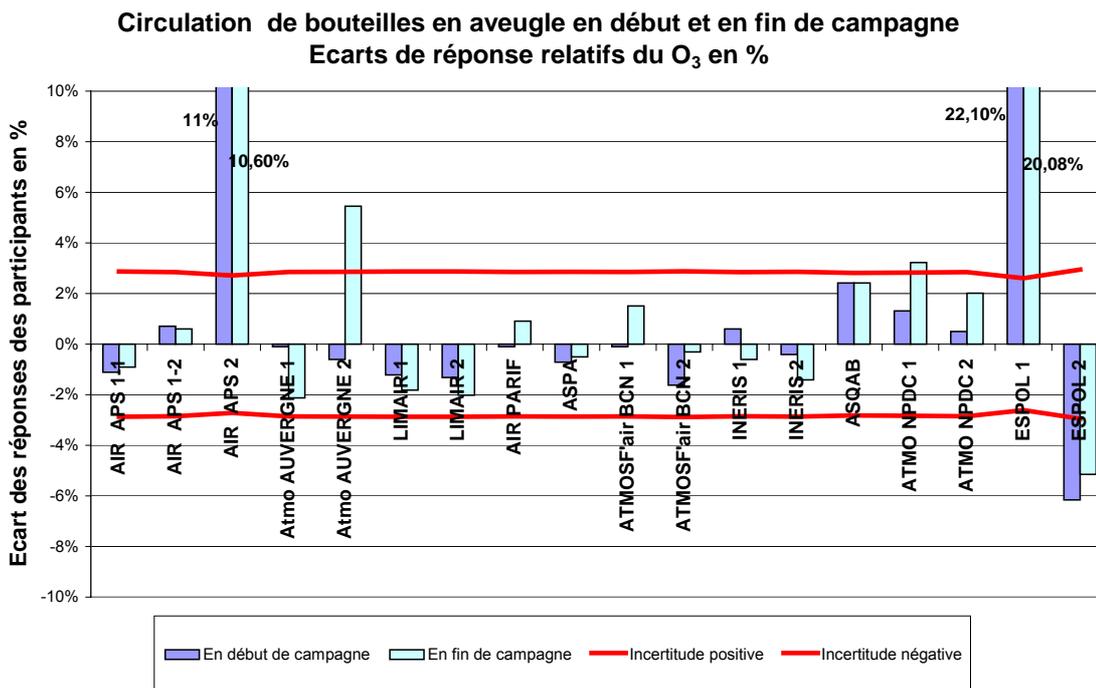
**Figure 7**

#### 6.1.4 CIRCULATION DU PHOTOMETRE OZONE

On constate que 3 appareils sur 18 dépassent l'intervalle de confiance combiné du participant et du photomètre étalon ozone raccordé au LNE. En fin de campagne, des écarts excessifs sont relevés pour 4 analyseurs sur 18.

On aura noté un problème de pompe sur un appareil 49C. Une maintenance a été nécessaire.

Une entrée d'air sur un porte-filtre a été détectée, conduisant à des résultats divergents pour les 2 analyseurs branchés sur la même ligne d'alimentation fluïdique.



**Figure 8**

### 6.1.5 CIRCULATION DU CO

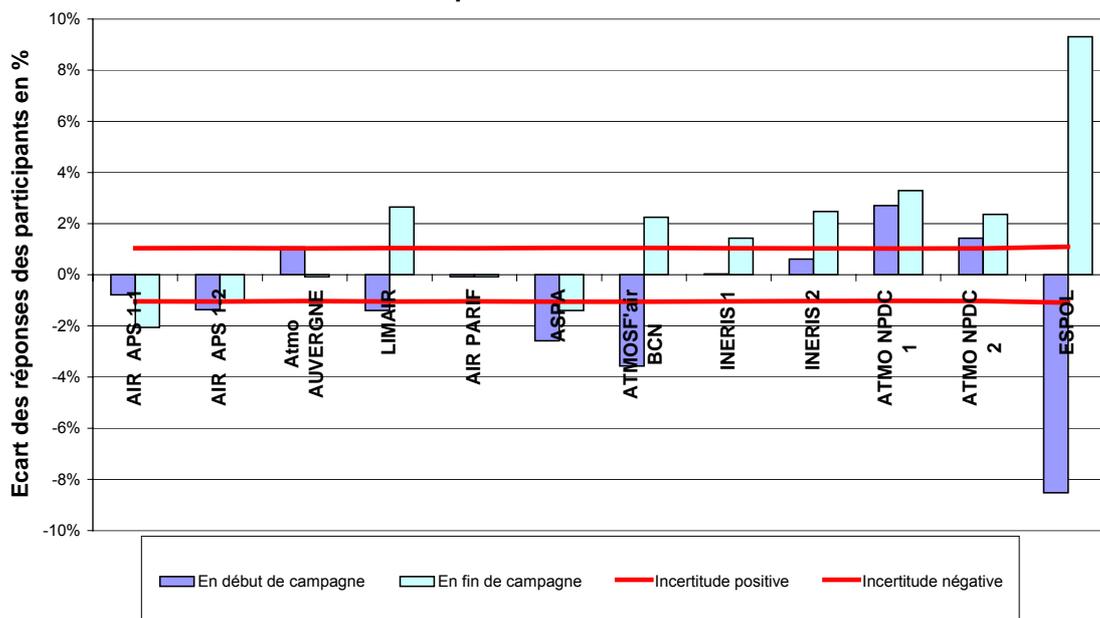
On constate qu'en début de campagne 7 analyseurs sur 12 présentaient des écarts supérieurs à l'intervalle de confiance combiné du participant et du gaz pour étalonnage donné sur les certificats COFRAC établis par le LNE du gaz d'étalonnage en CO.

En fin de campagne, des écarts excessifs sont relevés pour 9 analyseurs sur 12. On notera également que quelques analyseurs présentant des écarts très corrects en début de campagne ont subi une dérive importante en fin de campagne. Cette dérive a conduit à dépasser largement l'intervalle de confiance du gaz en circulation.

On aura noté des problèmes de stabilité d'un appareil CO 2000G, particulièrement sensible aux coupures de courant, entraînant un décalage des mesures. Les résultats divergents en début et en fin de campagne montrent que cet appareil n'était pas stable en début de campagne.

Des problèmes de climatiseur ont également perturbé les calibrages des appareils.

**Circulation de bouteilles en aveugle en début et en fin de campagne**  
**Ecart de réponse relatifs du CO en %**



**Figure 9**

**6.1.6 BILAN DE LA CIRCULATION DES GAZ POUR ETALONNAGES**

Le tableau suivant dresse le bilan des écarts significatifs observés, c'est à dire supérieurs à l'incertitude combinée des gaz du participant et du niveau 2 (entre 0.73 et 2.7 % suivant les gaz) lors de la circulation des bouteilles pour étalonnages.

**Écarts observés lors des transferts communs**

Polluant	Nombre d'analyseurs	Nb écarts observés en début et en fin de campagne	Etendue en % le 15/05/06 (avant essais)	Etendue en % le 18/05/06 (après essais)
<b>SO<sub>2</sub></b>	14	13 - 10	-6.8 à + 45.8	-8.6 à +38
<b>O<sub>3</sub></b>	18	3 - 5	-6.2 à + 22.1	-5.1 à +20.1
<b>NO</b>	18	10 - 8	-8.7 à +4.6	-10.2 à +6.6
<b>NO<sub>x</sub></b>	18	10 - 8	-8.2 à +5.9	-12.3 à +6.9
<b>CO</b>	12	7 - 9	-8.5 à + 2.7	-2.06 à +9.3

Ces écarts ont été observés immédiatement après le calibrage des analyseurs par leurs gaz pour étalonnages de niveau 2, 3. On constate que les écarts significatifs sont relativement fréquents pour l'ensemble des polluants. On rappellera que les écarts intègrent la combinaison des incertitudes du gaz pour étalonnages du participant et de celle du gaz pour étalonnage circulant en aveugle. La majorité des écarts constatés sont nettement supérieurs à l'incertitude du gaz de

circulation. Au global, l'étendue des écarts avant essais traduit le niveau d'incertitude que le dispositif national permet d'obtenir en pratique au niveau 3 dans les conditions d'essais rencontrées lors de cette campagne. En toute rigueur, il conviendrait d'étudier les écarts résultants d'un mauvais calibrage ou de l'utilisation d'un gaz périmé ou encore d'un appareil défectueux.

Etant donné le nombre important d'écarts, on peut également penser qu'une fraction de ceux-ci provient de l'instabilité des analyseurs et/ou de la mise en œuvre des calibrages dont l'exécution, notamment l'estimation de la stabilité de la réponse de l'analyseur ou la recherche de fuites, peut différer notablement d'un participant à l'autre. Ce dernier point peut également s'appliquer à la mise en œuvre de la circulation elle-même dans la mesure où elle est effectuée par plusieurs opérateurs différents dans des conditions qui ne sont pas celles de laboratoire.

On relèvera enfin la dérive importante de certains analyseurs sur quelques jours, signe d'une instabilité de certains d'entre eux en début de campagne ou de leur sensibilité aux conditions rencontrées lors de cette campagne (température ambiante élevée occasionnant une surchauffe à l'intérieur des moyens mobiles) ; On soulignera enfin l'impact sans doute non négligeable d'une coupure de courant intervenue lors de la phase de calibrage sur la qualité des résultats de la circulation en aveugle de gaz pour étalonnage et de cette campagne d'intercomparaison en général.

## **6.2 OBSERVATIONS SPECIFIQUES**

Quelques incidents ont été relevés au cours de la campagne :

- Un moyen mobile a fait l'objet d'une panne franche électrique lors de la mise sous tension en début de campagne, causée par un défaut d'isolement d'un analyseur consécutif au transport.
- Etanchéité du porte filtre échantillon sur AC31M, rapidement constaté et corrigée, fuite sur un raccord de porte filtre dévissé SF2000, fuite sur un analyseur 43C, entrée d'air sur une canalisation non fermée.
- Alarme « intensité AGC » sur un appareil 48i
- Problème de pompe sur un 49C
- Problème de joint sur une électrode de verre de l'ozoneur d'un AC32M
- Perte d'une configuration suite à une coupure électrique
- Problème de linéarité sur un 42C
- Faux contact sur opto coupleur sur un NO<sub>x</sub> 2000G
- Période estivale exceptionnelle au mois d'avril entraînant une surchauffe de l'air à l'intérieur de plusieurs camions laboratoire, aggravée par le fait que certains moyens mobiles ont embarqué des analyseurs supplémentaires pour les besoins de l'intercomparaison.
- Une consommation excessive de courant électrique dans la zone industrielle de Chalon sur Saône a entraîné une perte en ligne sur une phase du courant triphasé et a entraîné l'instabilité de certains analyseurs.

La puissance des climatisations installées dans les moyens mobiles s'avère parfois insuffisante pour absorber ce surcroît de calories. Dans l'objectif de limiter ce phénomène, par ailleurs déjà observé lors de l'exercice 2005, il avait été décidé d'avancer le calendrier de l'intercomparaison à Chalon sur Saône afin de s'affranchir, autant que possible, des effets des périodes de fortes chaleurs. Ce mois d'avril 2007 a connu le seul épisode de températures élevées de l'année.

Les résultats de mesures induits par ces dysfonctionnements ont été éliminés de la grille de résultats avant l'application des tests statistiques de Cochran et Grubbs.

### **6.3 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 du polluant considéré 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 représenté en fonction de la concentration. La comparaison de cet intervalle à la valeur d'incertitude élargie prescrite au niveau de la valeur réglementaire permet de juger de la qualité de la qualité du matériel mis en œuvre ainsi que des étalons de transfert.

Les valeurs réglementaires des divers polluants sont reportées sur ces graphiques afin de visualiser le niveau des écarts correspondant.

Les graphiques présentés avant l'application des tests d'élimination de données sont construits à partir de la moyenne des résultats de mesures des participants pour chaque quart-horaire.

Après élimination des valeurs aberrantes, ces graphiques sont construits à partir de la moyenne générale des résultats de mesures des participants pour chaque palier de dopage.

### 6.3.1 SO<sub>2</sub>

Ecart-types de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité en SO<sub>2</sub> avant tests de Cochran & Grubbs

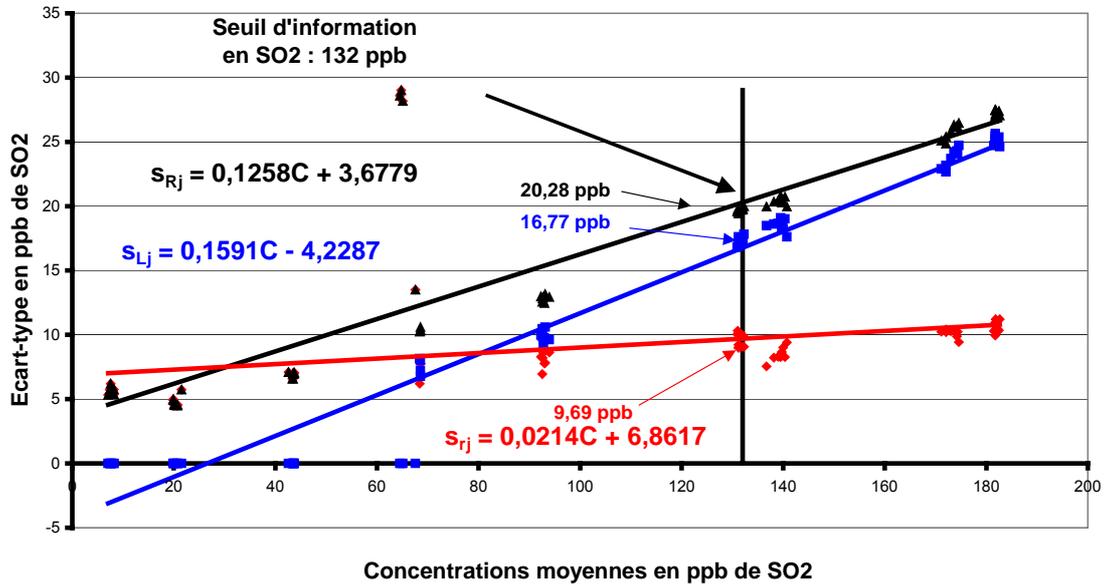


Figure 10

Du précédent graphique, on peut noter que l'écart de répétabilité global est de l'ordre de 10 ppb et que l'écart de reproductibilité est essentiellement du à la dispersion des résultats interlaboratoires, probablement du aux transferts.

Polluant SO<sub>2</sub> - Intervalle de confiance de reproductibilité avant tests de Cochran & Grubbs

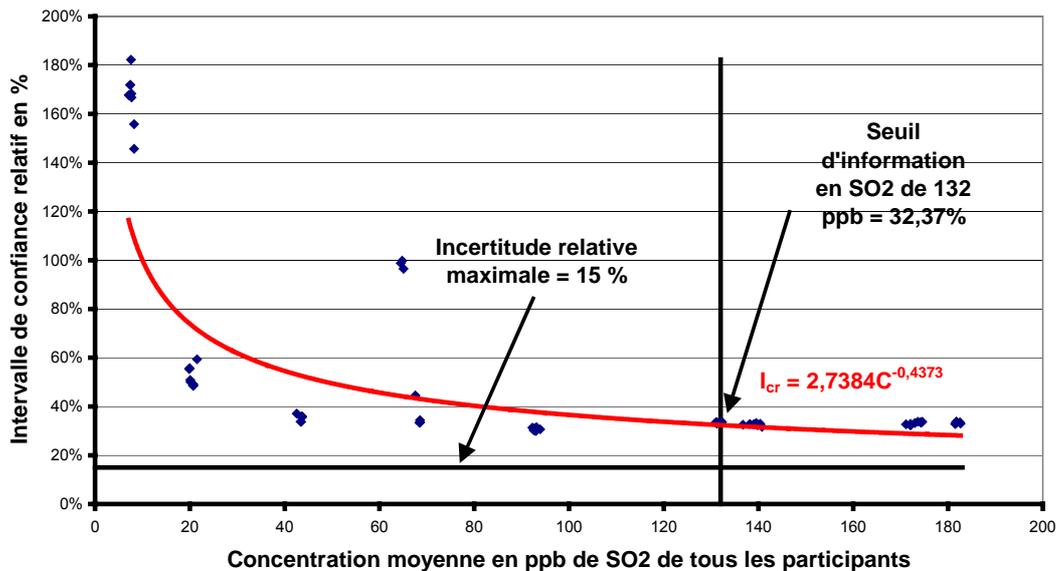
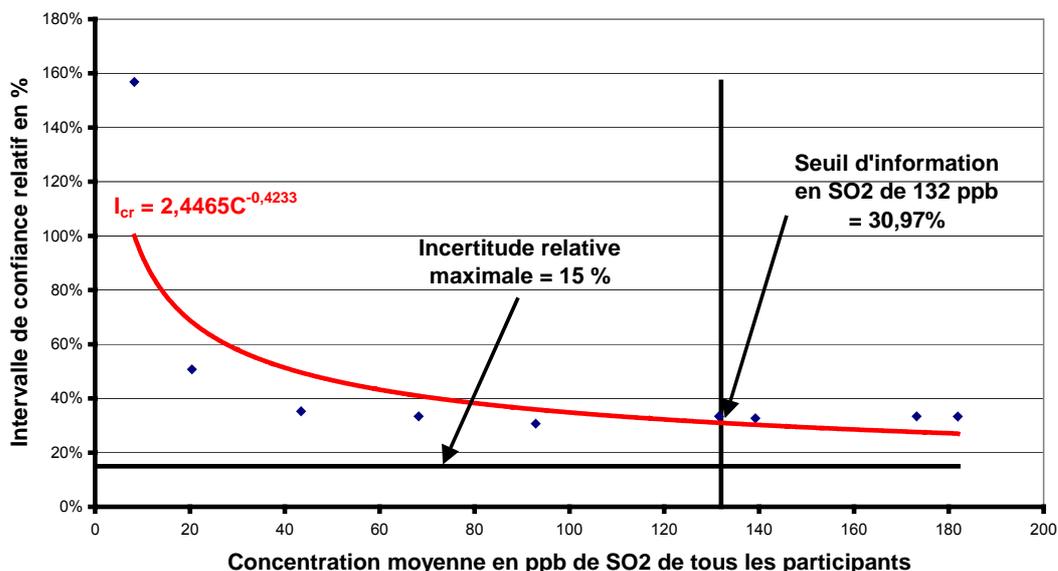


Figure 11

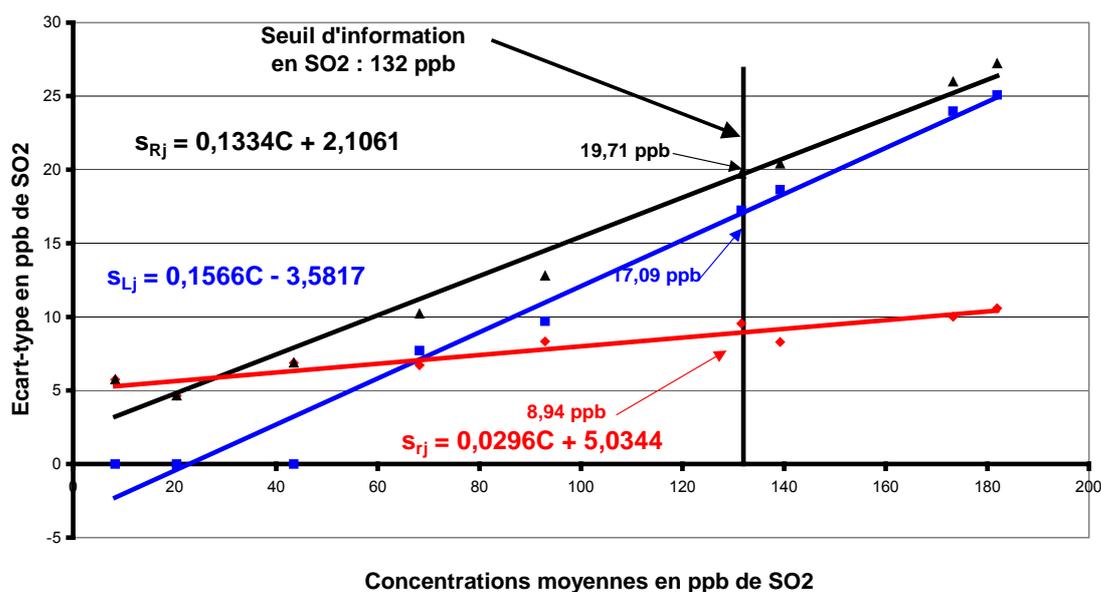
**Polluant SO2 - Intervalle de confiance de reproductibilité  
après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 12**

On peut constater sur les graphiques ci-dessus, que le traitement des valeurs aberrantes effectué sur chaque quart-heure permet de réduire d'un peu plus de 1% l'intervalle de confiance de reproductibilité initial, mais pas d'atteindre une valeur d'intervalle de confiance de reproductibilité acceptable au regard des 15 % exigés par les Directives Européennes. Compte-tenu de la forte dispersion des données de mesures (voir courbes brutes en annexe 1) l'intervalle de confiance reste élevé à 31 %.

**Ecart-type de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité  
en SO2 après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 13**

L'écart-type de reproductibilité est par conséquent élevé : 20 ppb

### 6.3.2 OZONE

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

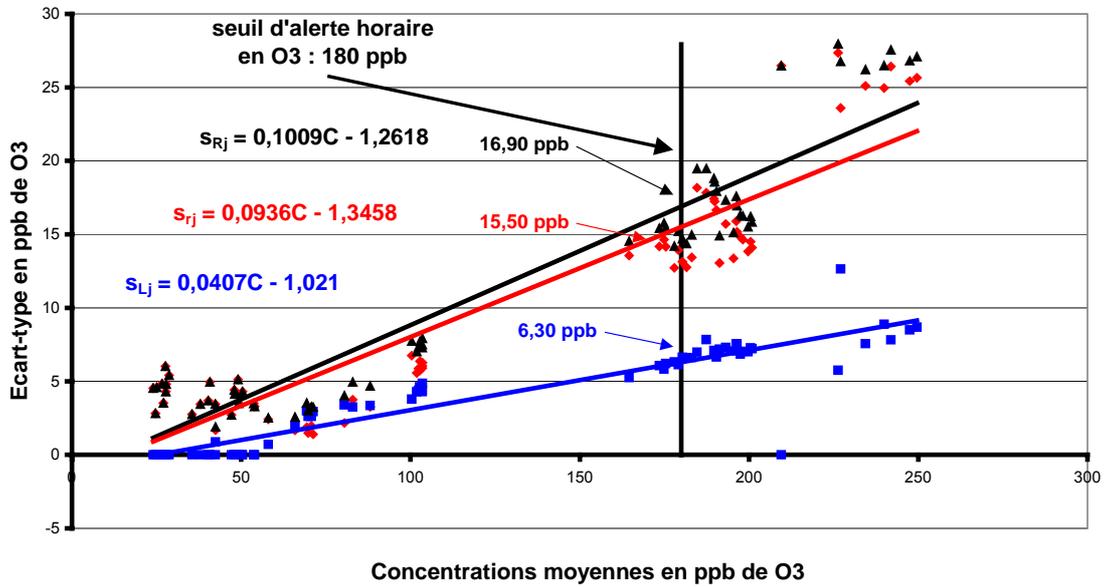


Figure 14

On constate que l'écart-type de répétabilité pour l'ozone est supérieur à l'écart-type interlaboratoire, ce qui traduit la bonne cohérence des transferts.

Polluant O3 - Intervalle de confiance de reproductibilité avant tests de Cochran & Grubbs

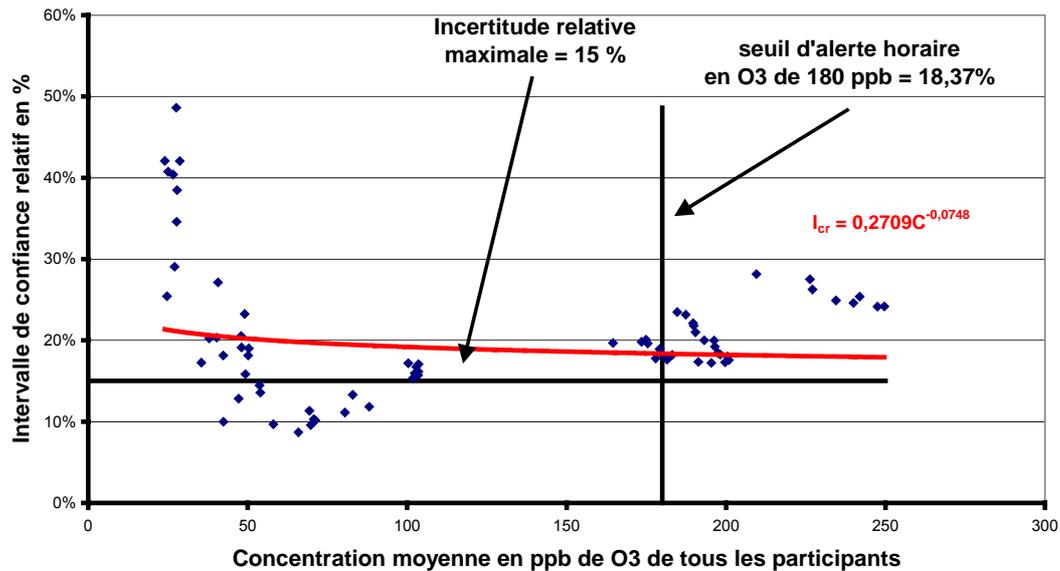
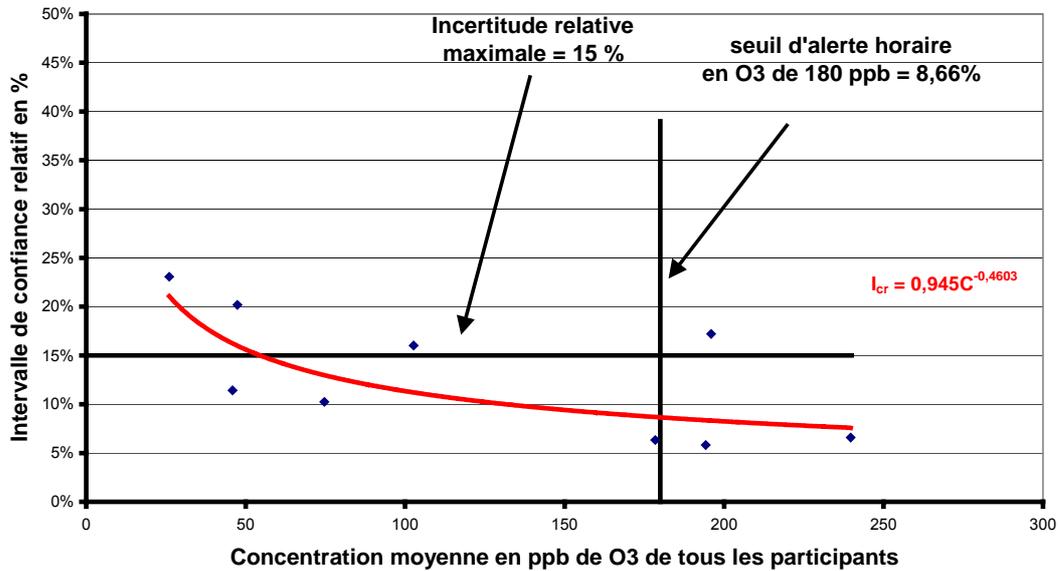


Figure 15

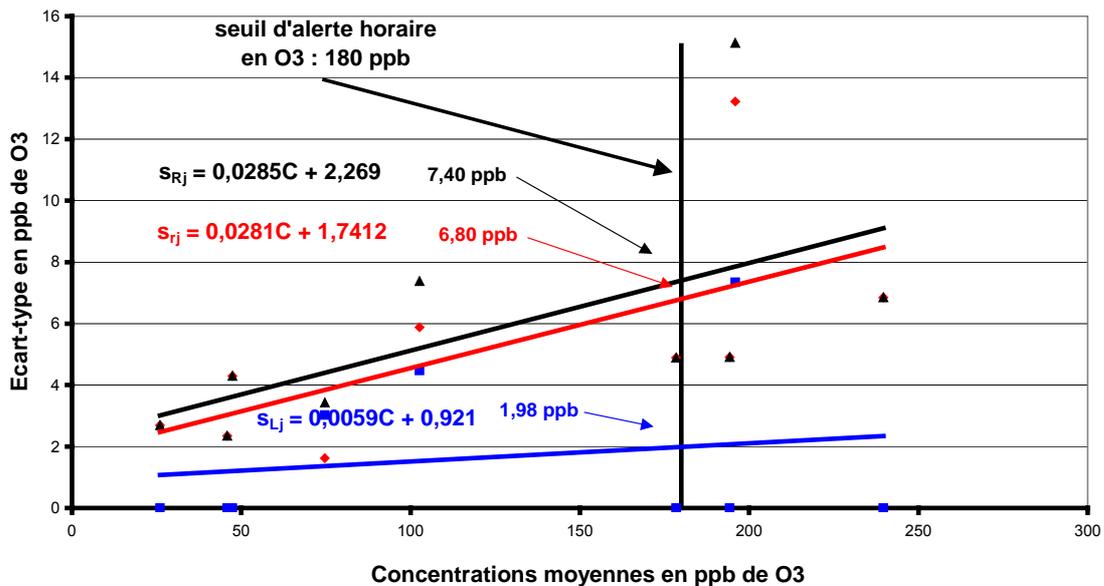
**Polluant O3 - Intervalle de confiance de reproductibilité après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 16**

Le traitement des données aberrantes par les tests de Grubbs et Cochran permet de faire passer la valeur de l'intervalle de confiance de reproductibilité de 18.4 % à 8.7 % soit bien en dessous du seuil de 15 % requis. On retiendra que ces tests ont écarté 83 mesures effectuées par 2 participants seulement. Les écart-types correspondant sont présentés sur le graphique ci-après.

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

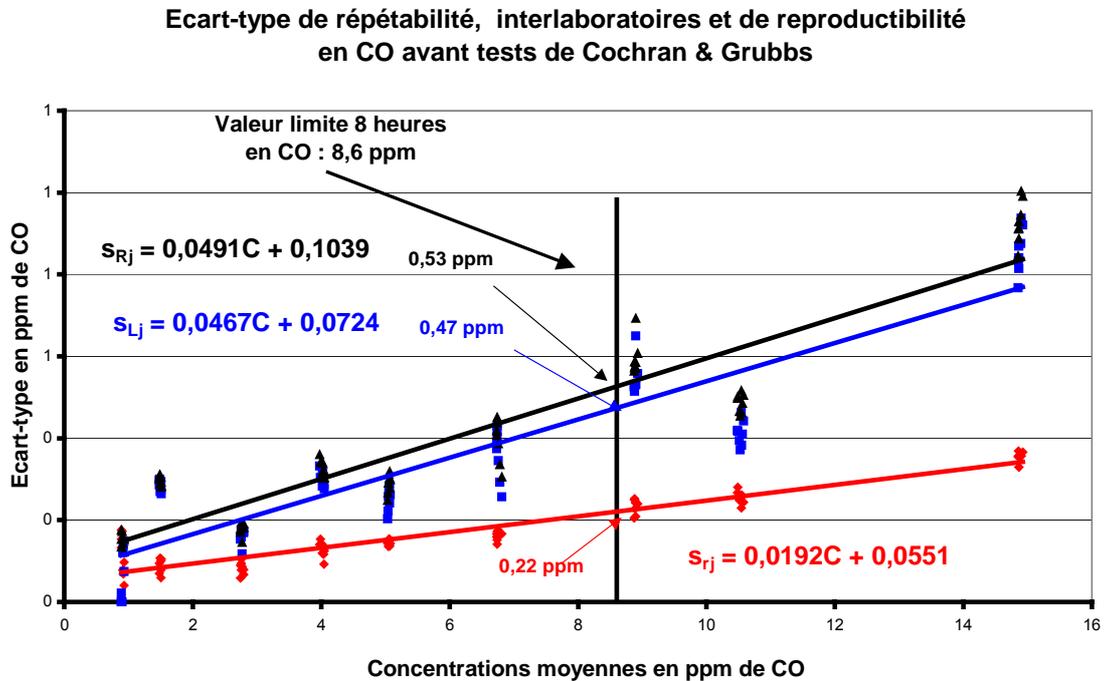


**Figure 17**

L'écart de reproductibilité est essentiellement dû à la dispersion des résultats de répétabilité soit environ 7 ppb.

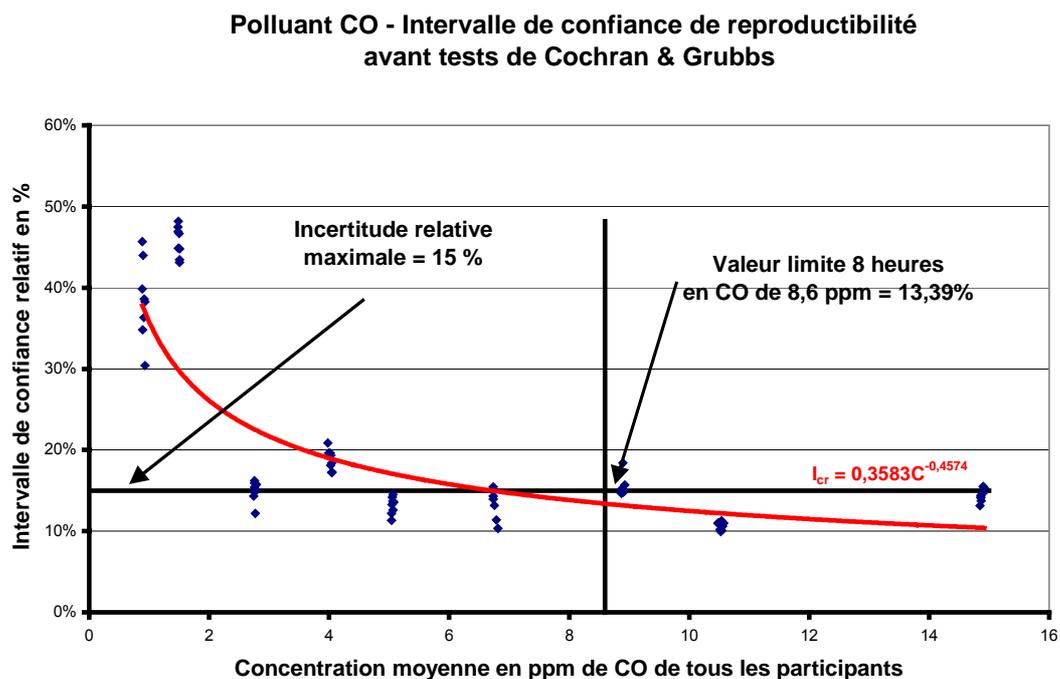
### 6.3.3 CO

On constate que l'écart-type de reproductibilité est principalement du à la dispersion des résultats interlaboratoires, avec des moyennes de mesures quart-horaires relativement constantes durant chaque palier.



**Figure 18**

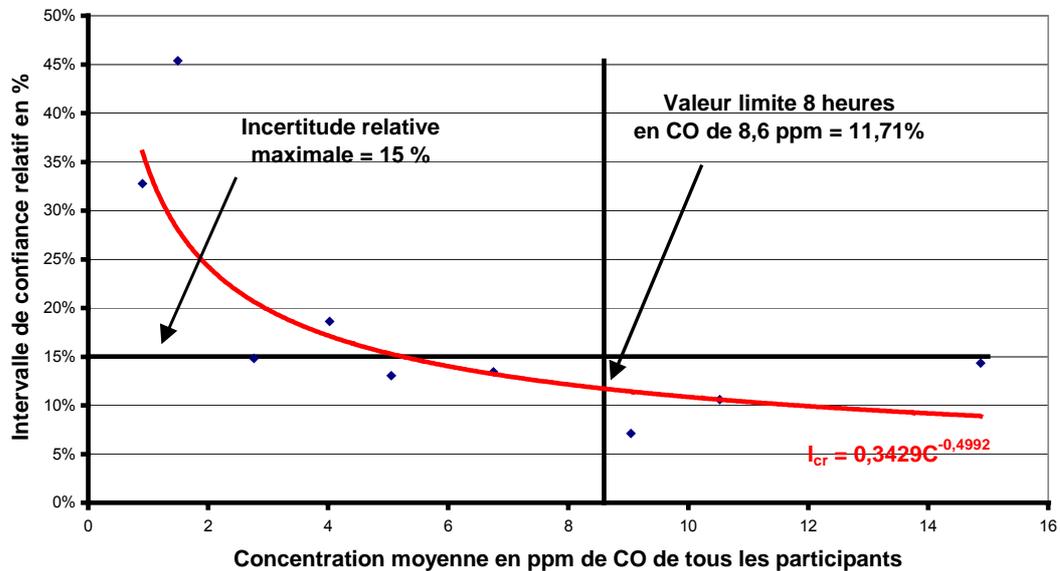
L'intervalle de confiance de reproductibilité relevé à la valeur réglementaire avant élimination des valeurs aberrantes est inférieur aux 15 % requis par la Directive Européenne.



**Figure 19**

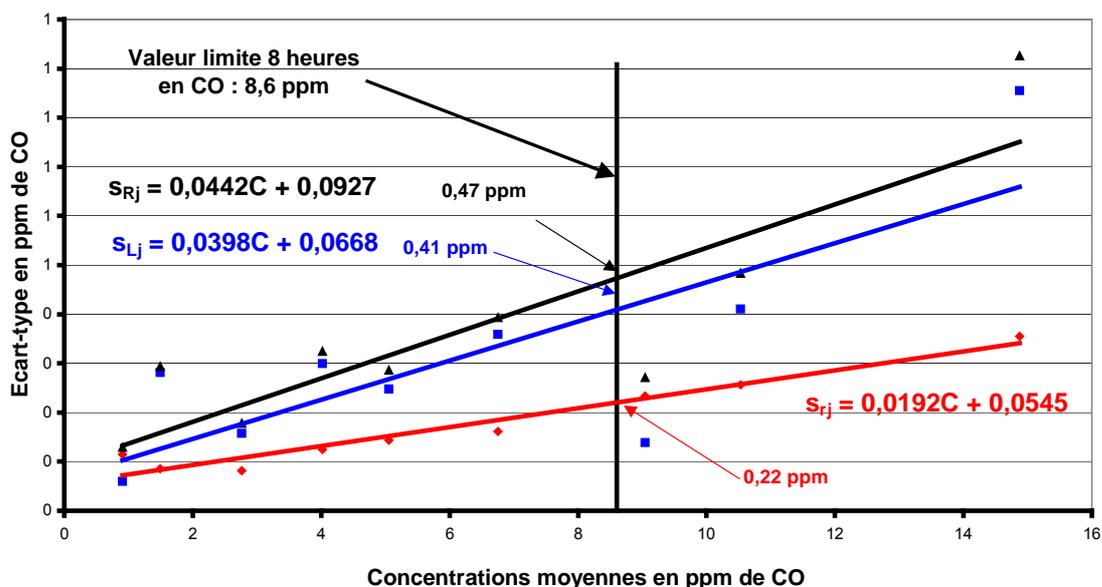
Le traitement statistique des valeurs aberrantes écarte peu de données (8 au total) et permet de descendre sous les 12 % d'incertitude à la valeur limite sur 8 heures.

**Polluant CO - Intervalle de confiance de reproductibilité après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 20**

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

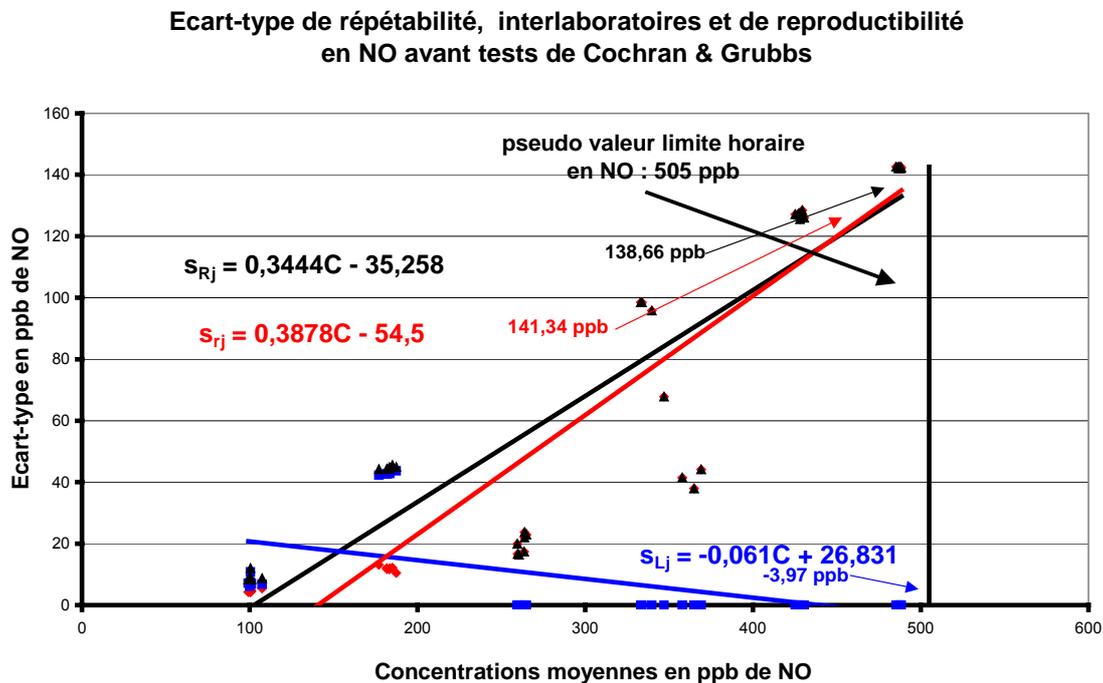


**Figure 21**

L'écart-type de reproductibilité est de 0.47 ppm. Il est essentiellement dû à la dispersion des résultats interlaboratoires

### 6.3.4 NO

Le NO n'a pas fait l'objet de dopages spécifiques. Les résultats présentés ici sont purement indicatifs.

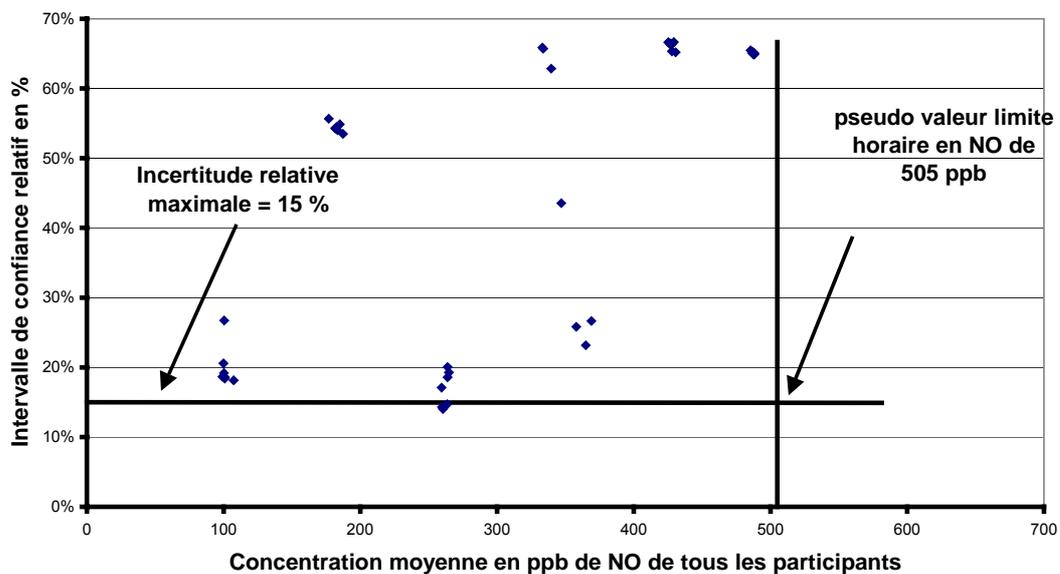


Les tests sur le NO ont été effectués avec un niveau constant de NO<sub>2</sub> de 113 ppb. Les graphiques présentés font ressortir les écarts et intervalles de confiance observés au niveau de la pseudo valeur limite mentionnée dans la norme EN 14211 § 8.4.2.1 (concentration en NO accompagnant une concentration de NO<sub>2</sub> proche de la valeur limite).

Les écarts de répétabilité présentent un poids très important dans le calcul de l'écart de reproductibilité. On rappellera que l'écart-type de répétabilité est calculé à partir des données des participants équipés de 2 analyseurs de Nox. Dans notre cas, ce calcul repose sur un faible nombre de participant. Par ailleurs, si l'on se rapproche du bilan des écarts en début de campagne, on peut constater que la répétabilité de certains participants est mauvaise. Au final on obtient des écart-types de répétabilité et interlaboratoires plutôt dispersés et variables l'un par rapport à l'autre et d'une concentration à une autre.

Le tracé de l'évolution de l'intervalle de confiance de reproductibilité du NO présenté ci-dessous n'est pas réalisable en l'état vu la forte dispersion des résultats de mesures.

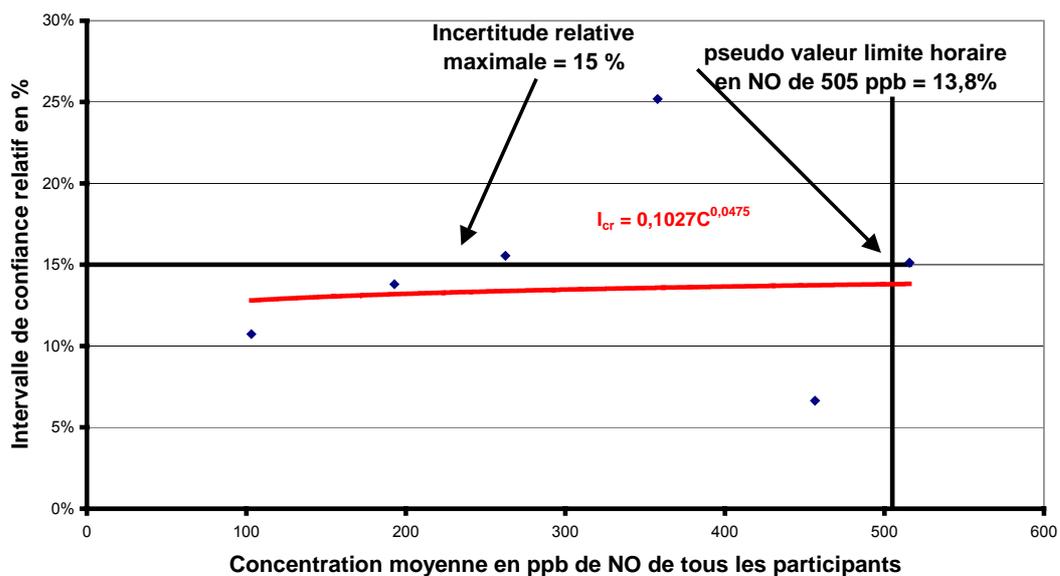
**Polluant NO - Intervalle de confiance de reproductibilité  
avant tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 23**

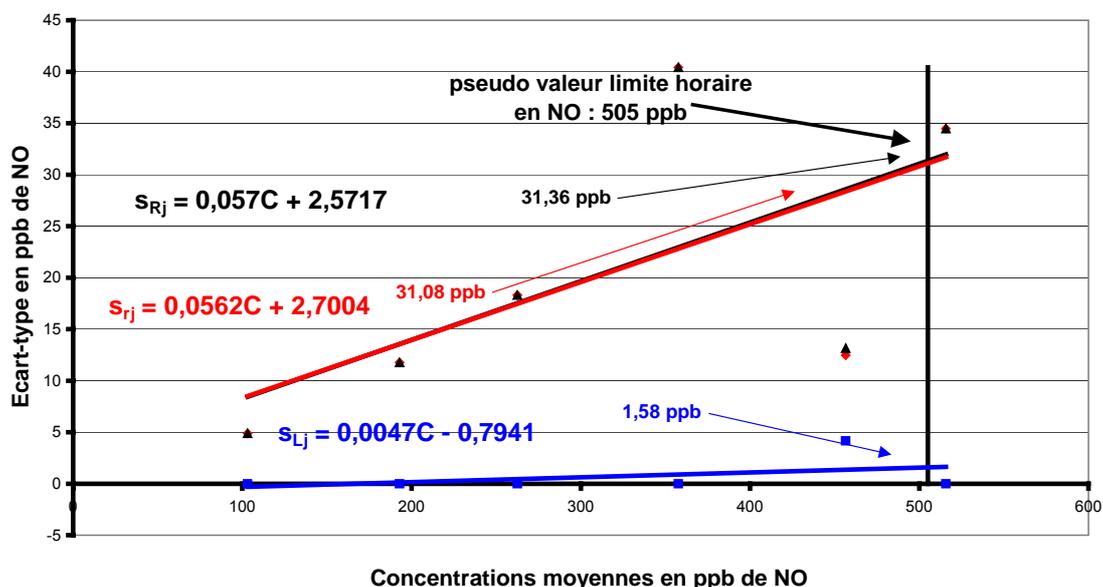
L'application des tests de Cochran et Grubbs éliminent les mesures aberrantes et conduisent aux graphiques ci-dessous. On notera une amélioration sensible de l'allure du tracé des écart-types et de l'intervalle de confiance de reproductibilité.

**Polluant NO - Intervalle de confiance de reproductibilité  
après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 24**

**Ecart-type de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité  
en NO après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 25**

Le traitement statistique d'élimination des valeurs aberrantes permet de descendre sous les 15 % d'incertitude à la pseudo valeur limite horaire en NO de 505 ppb. L'incertitude de reproductibilité des mesures à cette valeur limite est de 13.8 %

On retiendra du graphique 25 que l'incertitude de reproductibilité est essentiellement liée à la forte dispersion de la répétabilité des participants.

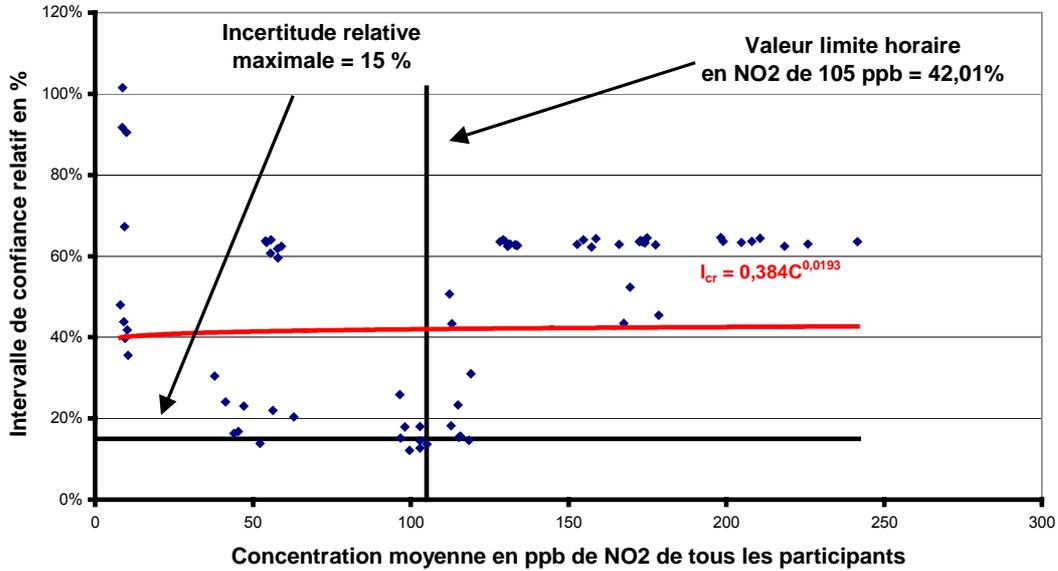
L'écart type de répétabilité dans les conditions de l'intercomparaison est égal à 31 ppb.

### **6.3.5 NO<sub>2</sub> EN ABSENCE DE NO**

Une série de dopage en NO<sub>2</sub> a été effectuée en l'absence de NO afin de déterminer son intervalle de confiance de reproductibilité propre. La figure 27 indique que l'écart-type de reproductibilité repose (avant tests de Grubbs et Cochran) uniquement sur la dispersion de la répétabilité des participants.

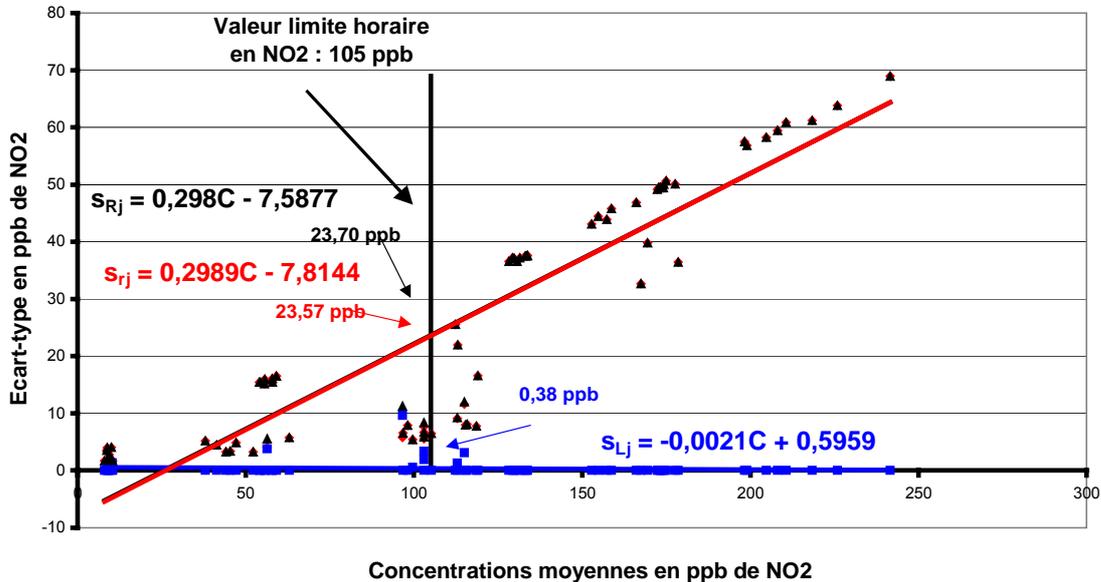
Le tracé de l'évolution de l'intervalle de confiance de reproductibilité (figure 26) est purement indicatif.

**Polluant NO2 (sans NO) - Intervalle de confiance de reproductibilité  
avant tests de Cochran & Grubbs**



**figure 26**

**Ecart-type de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité  
en NO2 (sans NO) avant tests de Cochran & Grubbs**

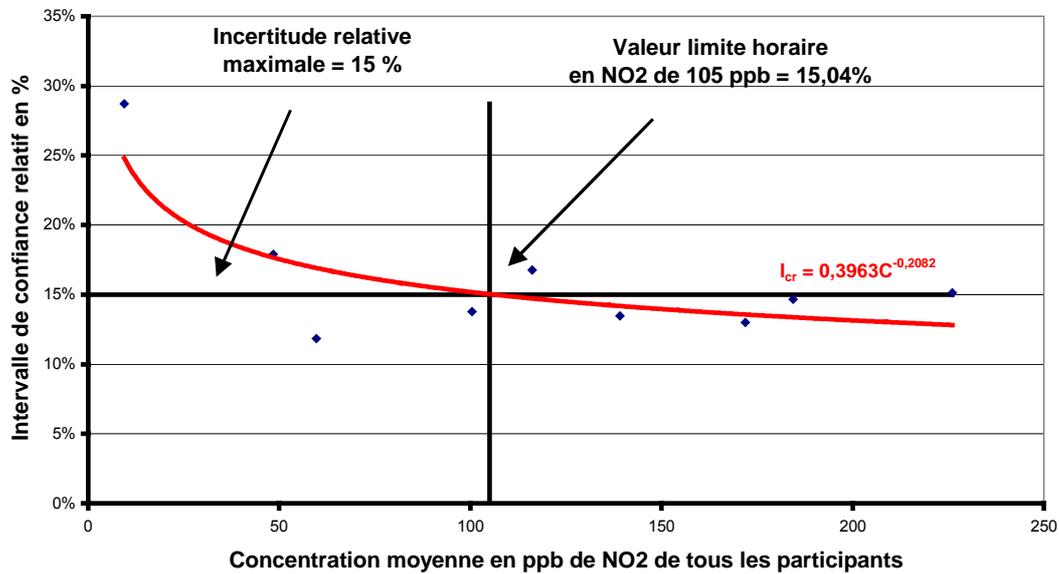


**figure 27**

Les tests de Cochran et Grubbs éliminent les mesures aberrantes et permettent d'obtenir une amélioration sensible de l'allure du tracé des écart-types et de l'intervalle de confiance de reproductibilité.

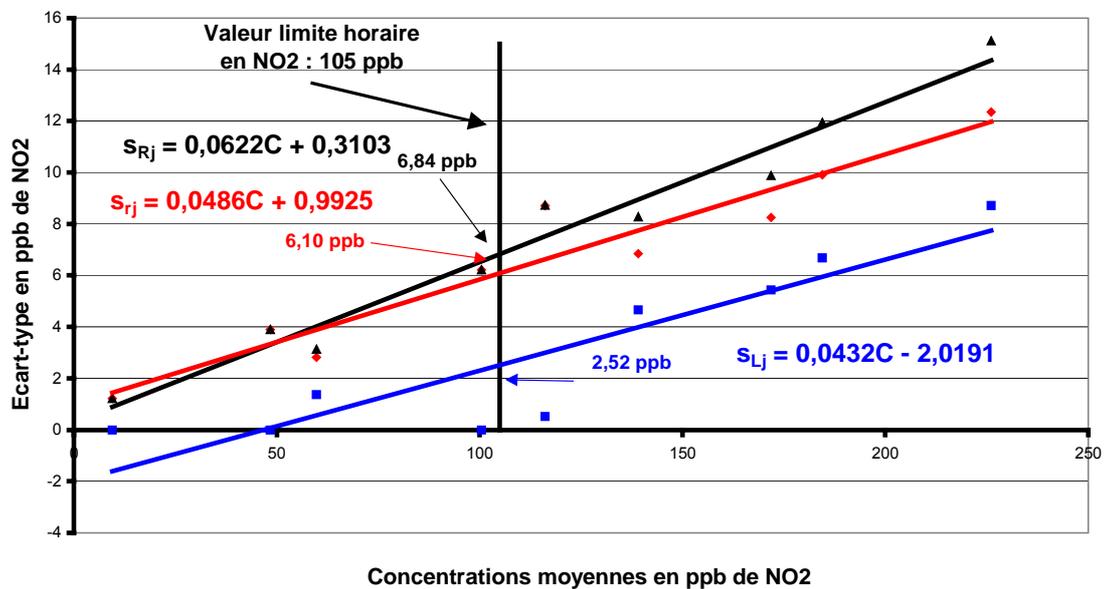
On note que la part de la répétabilité reste prépondérante dans le calcul de la reproductibilité.

**Polluant NO2 (sans NO) - Intervalle de confiance de reproductibilité  
après tests de Cochran & Grubbs**



**figure 28**

**Ecart-type de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité  
en NO2 (sans NO) après tests de Cochran & Grubbs**

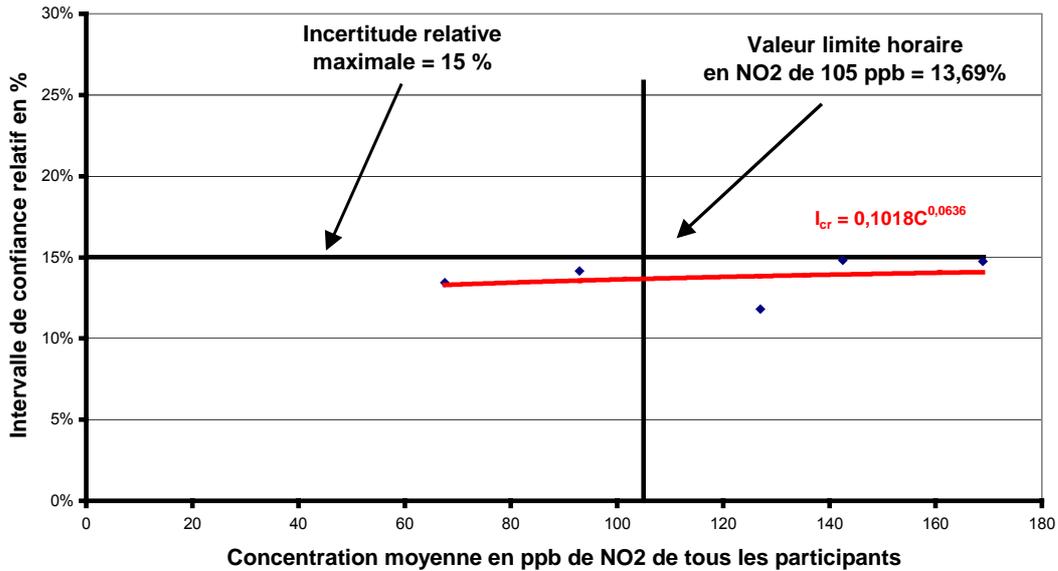


**figure 29**

L'écart-type de reproductibilité est de 6.8 ppb et l'intervalle de confiance à la valeur limite horaire est de 15 % après les tests de Grubbs et Cochran.

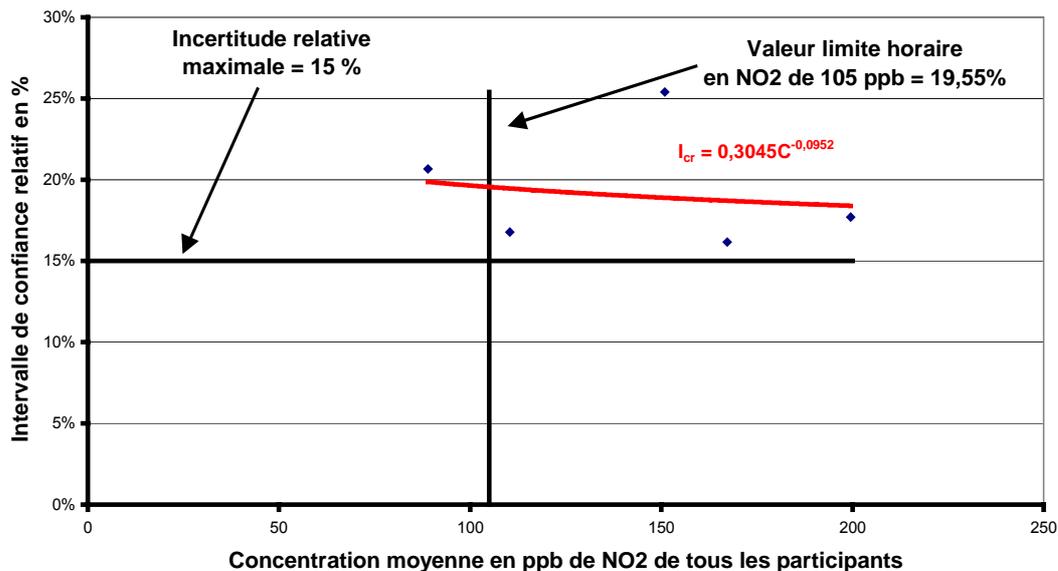
Deux autres séries de dopages ont été effectuées afin de mettre en évidence l'influence du niveau de NO sur l'intervalle de confiance de reproductibilité de la mesure du NO<sub>2</sub>. Une première série a considéré un niveau de NO de 100 ppb, une seconde un niveau de 400 ppb. Les résultats du traitement de données après élimination de valeurs aberrantes sont présentés sur les figures ci-dessous.

**Polluant NO<sub>2</sub> (avec 100ppb NO) - Intervalle de confiance de reproductibilité après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 30**

**Polluant NO<sub>2</sub> (avec 400 ppb de NO) - Intervalle de confiance de reproductibilité après tests de Cochran & Grubbs**



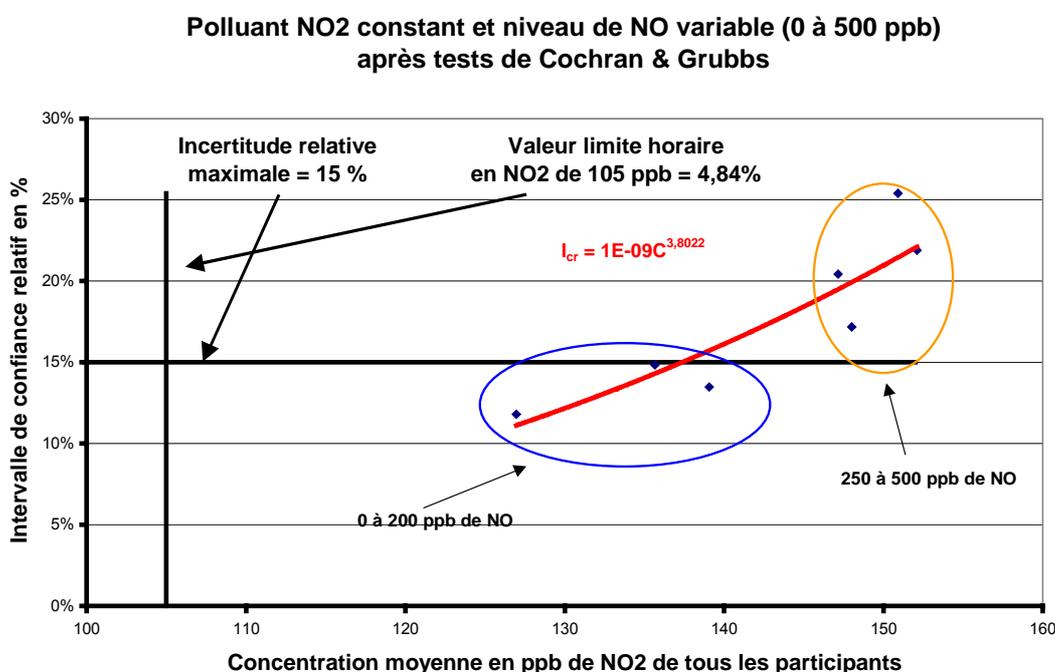
**Figure 31**

On note qu'un faible niveau de NO (Figure 30) conduit à une valeur de l'intervalle de confiance de reproductibilité à la valeur réglementaire de 13.7%. Cette valeur est peu différente de celle obtenue en l'absence de NO. On peut dire que ce niveau de concentration n'influence pas de manière significative l'incertitude de mesure du NO<sub>2</sub>.

A un niveau de NO plus élevé (Figure 31), on constate une augmentation de l'intervalle de confiance dont la valeur se situe entre 15 et 20%. Il semble donc que le niveau d'incertitude de mesure du NO<sub>2</sub> augmente avec la concentration de NO.

### 6.3.6 NO<sub>2</sub> AVEC NO VARIABLE

Afin de vérifier la tendance observée lors des essais décrits dans le chapitre précédent, une série de dopage de NO<sub>2</sub> à niveau constant de 113 ppb (à la variation du niveau ambiant près) a été réalisée à des niveaux de NO croissant entre 0 et 500 ppb.



**Figure 32**

La figure 32 regroupe les intervalles de confiance de reproductibilité (hors aberrants) observés pour les différents niveaux de NO (1 point représente un niveau de NO). On constate que une concentration de NO allant de 0 à 200 ppb permet de rester dans un domaine d'incertitude pour la mesure du NO<sub>2</sub> à la valeur réglementaire inférieur ou égal aux 15% demandés par la Directive Européenne. Par contre, des concentrations plus élevées en NO tendent à augmenter de manière sensible cette incertitude de reproductibilité pour atteindre les 25% à la concentration la plus forte (500 ppb).

### 6.3.7 TABLEAU DES RESULTATS DES VALEURS ABERRANTES

Le tableau suivant présente le résultat des traitements visant à identifier les données aberrantes. On note qu'une fois éliminées les données associées à des dysfonctionnements identifiés, le nombre de valeurs détectées lors l'application des tests de Cochran et Grubbs est relativement faible et conduit à l'élimination de peu de valeurs. On rappelle que les valeurs isolées sont conservées pour le traitement statistique et que, dans le cas du SO<sub>2</sub> principalement, leur influence dans le calcul de l'intervalle de confiance est sans doute significatif. Il est également à signaler que dans une majorité de cas, les valeurs exclues se rapportent à un nombre limité de participants, très souvent 2 ou 3 sur les 11 au total.

<b>Polluants</b>	<b>Nombre total de mesures</b>	<b>Nombre de valeurs isolées</b>	<b>Nombre de valeurs exclues</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>1008</b>	<b>89 (8.8%)</b>	<b>27 (2.6 %)</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	<b>1296</b>	<b>30 (2.3 %)</b>	<b>83 (6.4 %)</b>
<b>CO</b>	<b>864</b>	<b>15 (1.7 %)</b>	<b>8 (0.9 %)</b>
<b>NO</b>	<b>756</b>	<b>19 (2.5 %)</b>	<b>45 (6 %)</b>
<b>NO<sub>2</sub> seul</b>	<b>1296</b>	<b>11 (0.8 %)</b>	<b>46 (3.5 %)</b>
<b>NO<sub>2</sub> avec 100 ppb NO</b>	<b>630</b>	<b>9 (1.4 %)</b>	<b>35 ( 5.5%)</b>
<b>NO<sub>2</sub> avec 400 ppb NO</b>	<b>630</b>	<b>4 (0.6 %)</b>	<b>12 (1.9 %)</b>
<b>NO<sub>2</sub> avec NO variable</b>	<b>900</b>	<b>3 (0.3 %)</b>	<b>40 (4.5 %)</b>

### 6.3.8 BILAN DES INTERVALLES DE CONFIANCE DE REPRODUCTIBILITE

Polluant	IC <sub>R</sub> relatif hors aberrants (%)	Ecart-type de reproductibilité hors aberrants (ppb ou ppm)
SO <sub>2</sub>	30.9	19.7
O <sub>3</sub>	8.7	7.4
CO en ppm	11.7	0.47
NO	13.8	31.4
NO <sub>2</sub> sans NO	15.04	6.8
NO <sub>2</sub> avec 100 ppb de NO	13.69	6.4
NO <sub>2</sub> avec 400 ppb de NO	19.55	9.4

On peut vérifier qu'à l'exception du SO<sub>2</sub>, les mesures des différents polluants respectent les recommandations des Directives européennes en terme de qualité des données puisqu'elles présentent des intervalles de confiance inférieurs à 15 % aux valeurs réglementaires respectives.

On remarquera cependant que les intervalles de confiance des polluants NO et NO<sub>2</sub> sont très proches du seuil des 15 %.

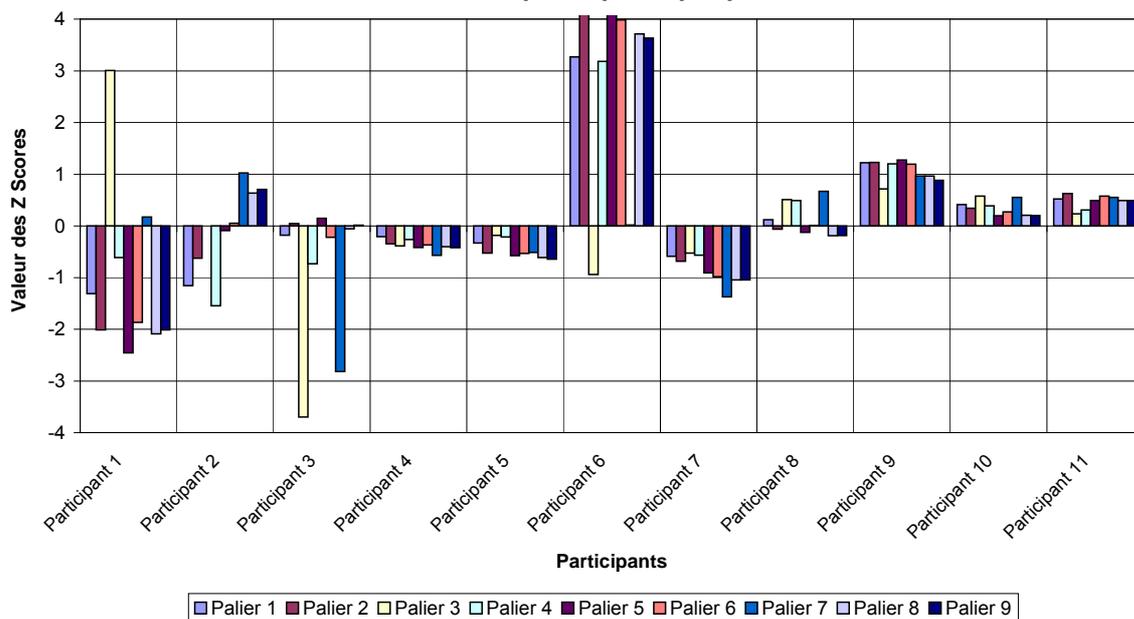
## 6.4 Z-SCORES

### 6.4.1 Z-SCORES PAR POLLUANT

Les graphiques suivants présentent les z-scores obtenus par les différents participants pour chaque palier de polluant après élimination des valeurs aberrantes des données quart-horaires. Les numéros des paliers correspondent à l'ordre chronologique des dopages de chaque polluant présentés dans le tableau des dopages (voir chapitre 5.5.).

Ces graphiques permettent de visualiser la performance de chaque participant et de les comparer. Ils permettent également de vérifier la cohérence des z-scores de chaque participant pour un polluant donné.

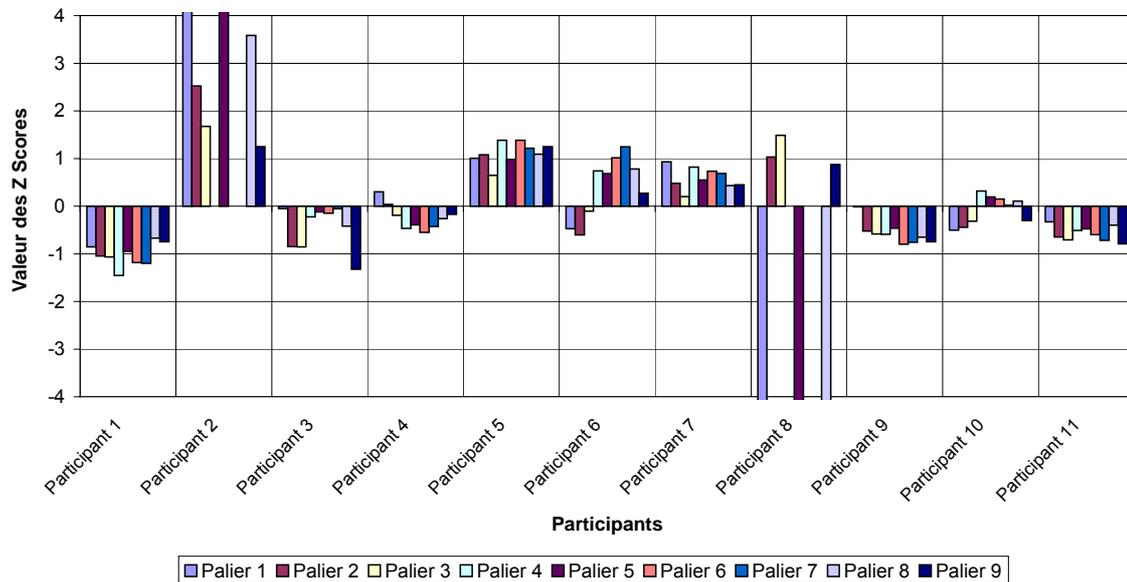
**Intercomparaison SO2 de avril 2007  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 33**

L'ensemble des z-scores se situe entre -2 et + 2 sauf pour les participants 1, 3, et 6 dont les z-scores varient de +4 à -3.5, ce qui nécessitent une action corrective. L'épreuve de circulation en aveugle avait déjà montré des écarts importants pour ces mêmes participants. On peut penser que ces écarts proviennent de la qualité des étalons de transfert.

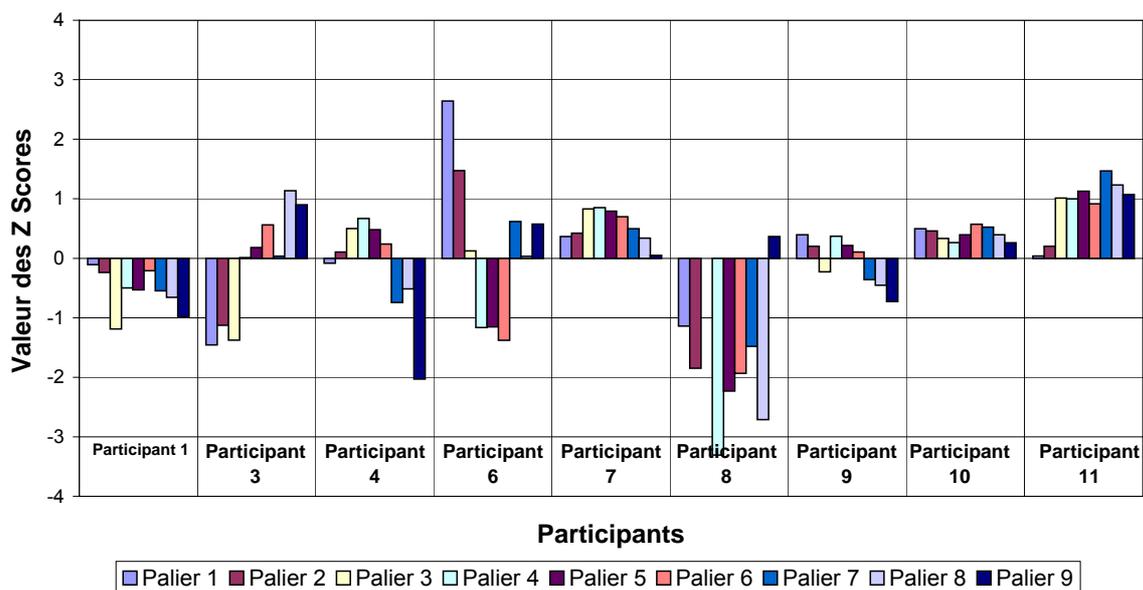
**Intercomparaison O3 de Avril 2007  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 34**

L'ensemble des z-scores se situe entre  $-2$  et  $+2$  sauf pour les participants 2 et 8 dont les z-scores varient de  $+4.2$  à  $-6.3$ , ce qui nécessite une action corrective. Les écarts de ces deux participants avaient déjà été observés lors de la circulation en aveugle. Cela provient donc de la qualité du transfert. On notera également que plusieurs participants n'ont pas de z-scores pour certains paliers en raison de l'élimination de leur données de mesures par les tests de Cochran ou Grubbs.

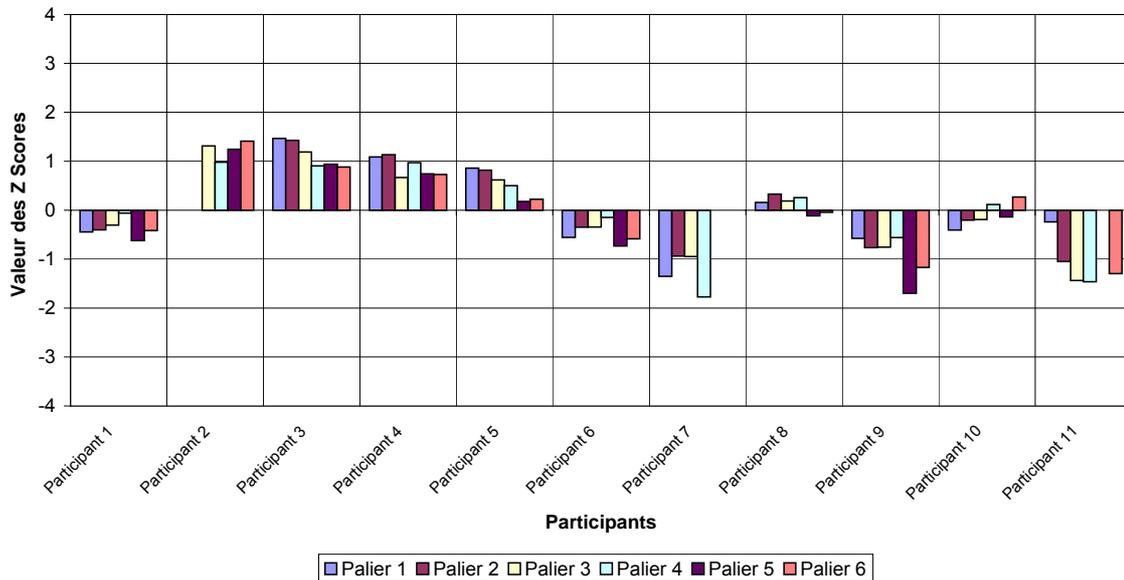
**Intercomparaison CO avril 2007  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 35**

La grande majorité des z-scores se situe entre +2 et -2 sauf pour le participant n°8 dont le z-score d'un palier atteint -3.3 impliquant une action corrective et le participant n°6 qui a également un palier dont le z-score est de +2.6

**Intercomparaison NO de avril 2007  
Z Scores des participants par palier**

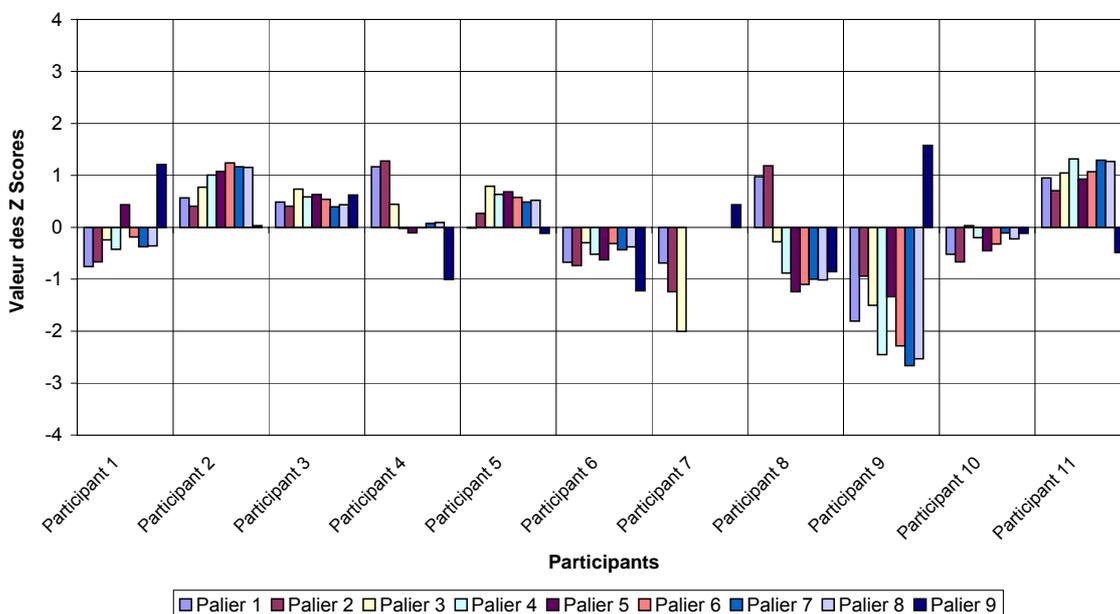


**Figure 36**

La grande majorité des z-scores sont faibles et se situent entre 1 et 2. On remarque que 2 paliers de données des participants n° 2 et n° 7 ont été éliminés par les tests de détection de valeurs aberrantes.

Les z-scores sont faibles comparés aux autres polluants en raison de la forte dispersion des résultats de mesures.

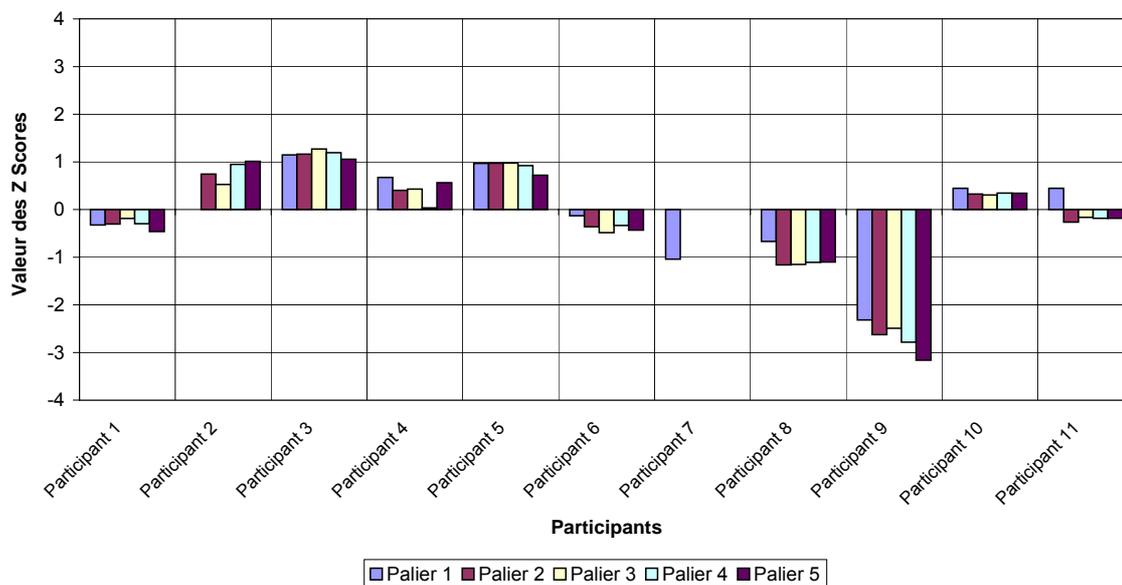
**Intercomparaison NO2 sans NO de avril 2007  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 37**

La grande majorité des z-scores se situent entre +2 et -2. On note que plusieurs paliers du participant 9 présentent un z-score inférieur à -2. Par ailleurs, 5 paliers du participant 7 ont été écartés du traitement statistique.

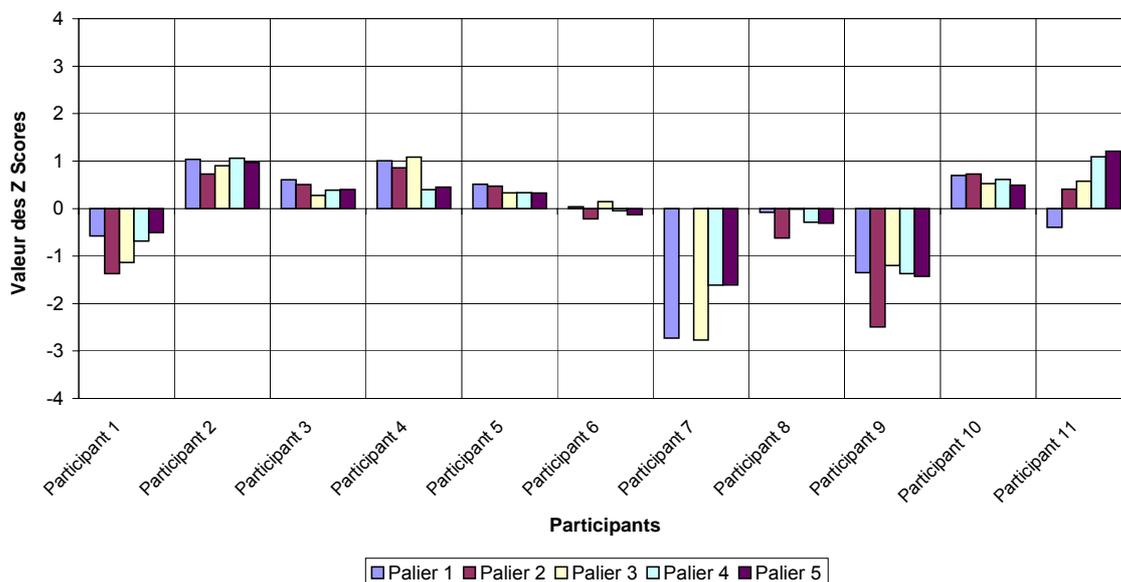
**Intercomparaison NO2 avec 100 ppb de NO - avril 2007**  
**Z Scores des participants par palier**



**Figure 38**

Les z-scores obtenus sont majoritairement compris entre 0 et 1, à l'exception du laboratoire 9 dont les valeurs dépassent 2, voire 3 sur un des paliers de concentration. On notera également que 4 paliers du laboratoire 7 ont été exclus du traitement statistique.

**Intercomparaison NO2 avec 400 ppb de NO - avril 2007  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 39**

La grande majorité des z-scores se situe entre +2 et -2 sauf pour 2 paliers du participant 7 et 1 palier du participant 9.

## **7. CONCLUSION**

Un exercice d'intercomparaison de moyens de mesures mobiles a été réalisé en avril 2007 au siège de ATMOSF'AIR Bourgogne Sud. Il a réuni 10 participants dont un ayant mis en place deux moyens mobiles soit 11 entités de mesures, constituant un parc de 62 analyseurs.

Durant cette intercomparaison, le système de dopage du LCSQA/INERIS permettant une distribution homogène des gaz sur 4 directions a été mis en œuvre. Il a notamment montré son intérêt dans le respect de temps de résidence inférieurs à 5 secondes et ses performances en matière de stabilité de génération de polluants.

Des dysfonctionnements divers mais peu nombreux ont été identifiés en cours d'exercice sur différents analyseurs, pour la plupart résolus sur place.

Un analyseur a fait l'objet d'une panne franche lors de la mise en route au début de campagne.

A l'image de la campagne 2006, il a été constaté la surchauffe de l'air à l'intérieur de plusieurs camions laboratoire. Dans l'objectif de limiter ce phénomène, il a été décidé d'avancer le calendrier des prochains essais d'intercomparaison en mars afin de s'affranchir autant que possible des épisodes de fortes chaleurs.

Lors de la circulation de gaz pour étalonnage en aveugle, des écarts assez importants ont fréquemment été observés de même qu'une dérive significative sur les quelques jours qu'a duré la campagne d'intercomparaison. La grande majorité des écarts constatés sont nettement supérieurs à l'incertitude du gaz pour étalonnage mis en circulation combinée à l'incertitude du gaz pour étalonnage du participant. L'étendue des écarts avant essais traduit le niveau d'incertitude que le dispositif national permet d'obtenir en pratique au niveau 3 dans les conditions d'essais rencontrées lors de cette campagne. Toutefois, le niveau élevé de nombreux écarts ne saurait être expliqué par ce seul élément. On rappellera notamment que les analyseurs mis en œuvre sont soumis à de nombreuses contraintes (vibrations, changement de température,...) que n'ont pas les appareils en sites fixes. Nous estimons néanmoins qu'il conviendra lors des prochains exercices d'apporter une attention toute particulière aux phases d'étalonnage des analyseurs et de circulation des gaz en aveugle notamment dans la recherche systématique de fuites dans les connexions fluidiques et en terme de stabilité de la réponse des analyseurs, notamment pour le mesurande SO<sub>2</sub>.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité pour chaque polluant et différents niveaux ont été déterminés pour chaque polluant et différents niveaux. On signalera toutefois un pourcentage élevé de valeurs quart-horaires éliminées par les tests statistiques de Cochran et Grubbs pour la plupart des polluants.

L'examen des intervalles de confiance a conduit à des résultats plutôt mitigés en terme de respect des recommandations des Directives européennes.

Pour le polluant SO<sub>2</sub> l'intervalle de confiance est très élevé par rapport à la valeur limite horaire (31 %). On signalera que les résultats de la circulation en aveugle avec le SO<sub>2</sub> ont donné des écarts très importants de -6 à + 45 %.

Pour les polluants O<sub>3</sub> et CO, les intervalles de confiance de reproductibilité sont respectivement de 8.7 % et 11.7 % aux seuils réglementaires.

Une large proportion des dopages effectués a concerné le NO<sub>2</sub> et le NO en proportions variables dans le but d'estimer l'influence de la concentration en NO sur l'incertitude de la mesure du NO<sub>2</sub>, celle-ci augmentant rapidement au delà des 200 ppb de NO. Le polluant NO<sub>2</sub> seul a présenté un intervalle de confiance de 15 % à la valeur réglementaire. La présence simultanée d'une concentration de 400 ppb de NO conduit à un intervalle de confiance de 19.5 %. Il appartient aux AASQA de prendre en considération l'intervalle le mieux adapté au ratio NO/NO<sub>2</sub> observé dans les mesures réalisées localement. Concernant le NO, il conviendra à l'avenir d'apprécier son intervalle de confiance propre dans les conditions de réalisation de la campagne d'intercomparaison.

On aura noté une forte dispersion des mesures de NOx en général. Ce constat est à rapprocher du fait que le parc d'analyseur actuel est constitué d'appareils équipés ou non de sécheur en entrée de ligne, et que les étalons de transferts sont variables d'une AASQA à l'autre (air sec d'une bouteille étalon ou humide provenant d'une valise de perméation). On peut donc se retrouver par exemple avec des appareils sans sécheur étalonnés en air sec qui mesurent ensuite de l'air ambiant humide, ce qui conduit à des écarts systématiques de l'ordre de 5% sur la mesure du NO. Il conviendra de noter ces caractéristiques de configuration lors des prochains exercices. **Il convient également de rappeler que l'équipement d'un sécheur est désormais indispensable pour les nouveaux équipements et qu'il est à implanter dans les séries moins récentes non-équipées.**

D'une manière générale, les résultats du traitement statistique conduisant aux z-scores sont satisfaisants pour un grand nombre de participants excepté quelques laboratoires. Les actions correctives ( $z > 3$ ) sont peu nombreuses. Elles concernent 1 participant pour le SO<sub>2</sub>, 2 participants pour l'ozone, 1 participant pour le CO et 1 participant pour le NOx.

Les résultats de cette intercomparaison permettent d'évaluer la qualité de mise en œuvre des méthodes de mesures par les AASQA. On notera que si les résultats sont globalement satisfaisants, on constate cependant une dégradation des incertitudes de mesures et une forte augmentation des valeurs aberrantes par rapport aux exercices antérieurs.

La réalisation d'exercices réguliers d'intercomparaison permettra au dispositif de surveillance national d'enrichir les procédures de maintenance périodique et de transfert. Dans cet objectif, une planification des exercices a été effectuée sur plusieurs années en intégrant les contraintes géographiques afin de permettre à chaque AASQA d'y participer périodiquement.

## **8. LISTE DES ANNEXES**

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Courbes de suivi des mesures collectives en SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO, NO et NO <sub>2</sub>	28
Annexe 2	Programme « Intercomparaison de stations de mesures »	3



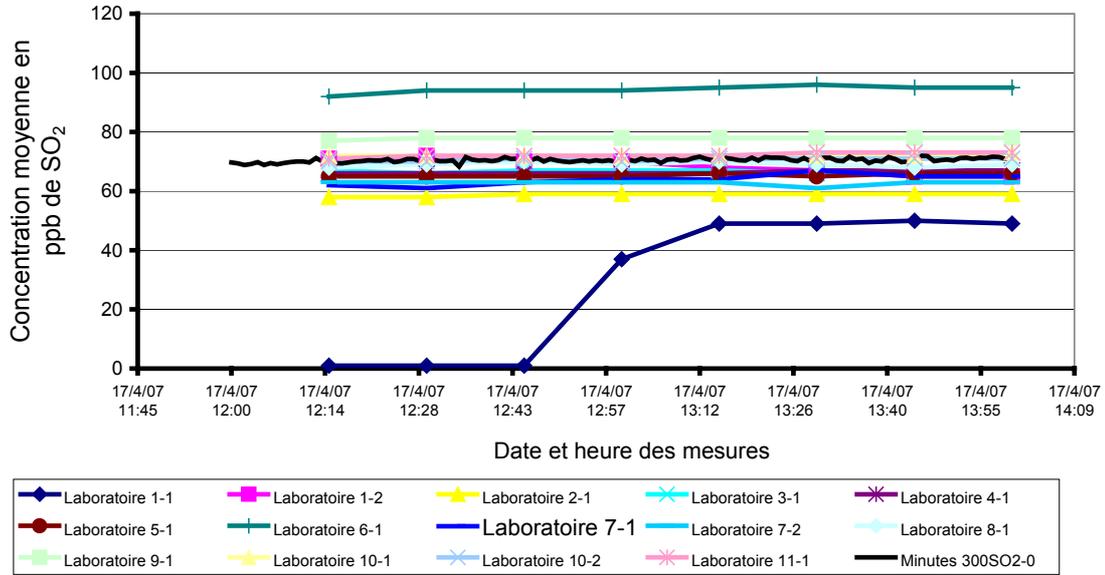
## **Annexe 1**

### **Suivi des mesures collectives**

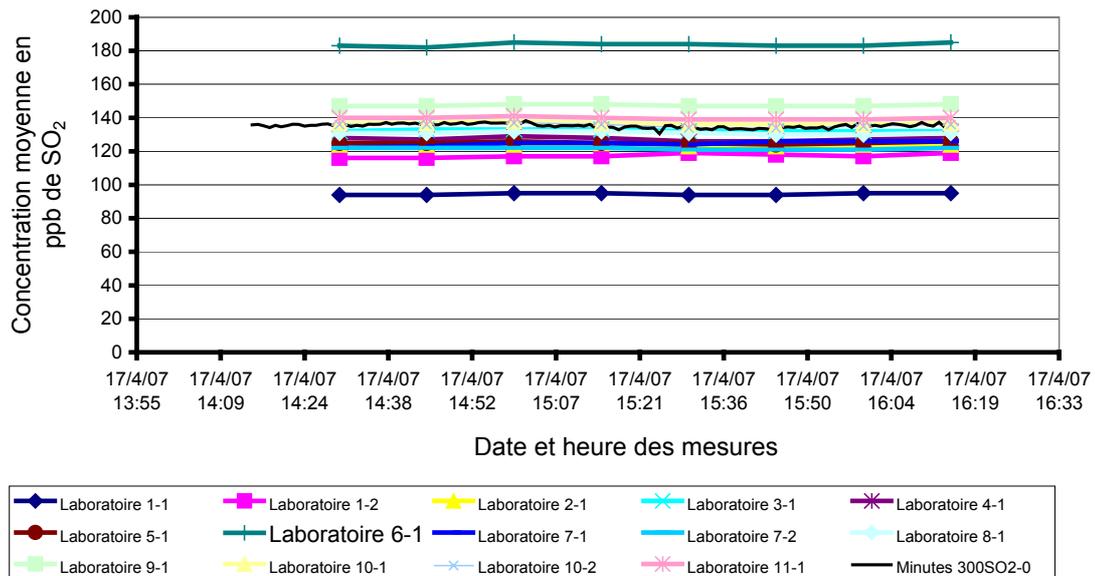


## POLLUANT SO<sub>2</sub>

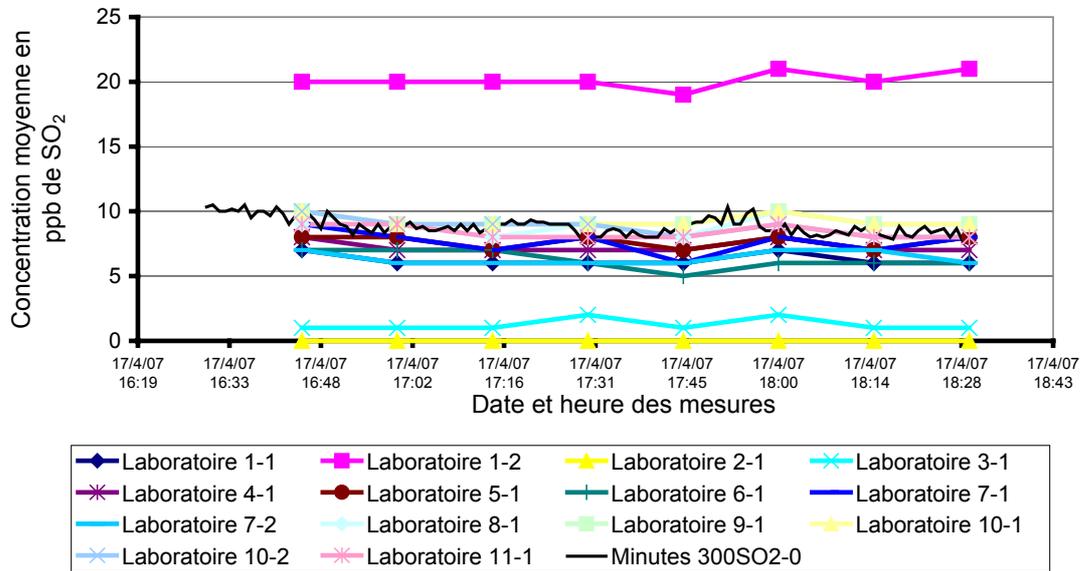
Intercomparaison SO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 1/9 et données minute par minute



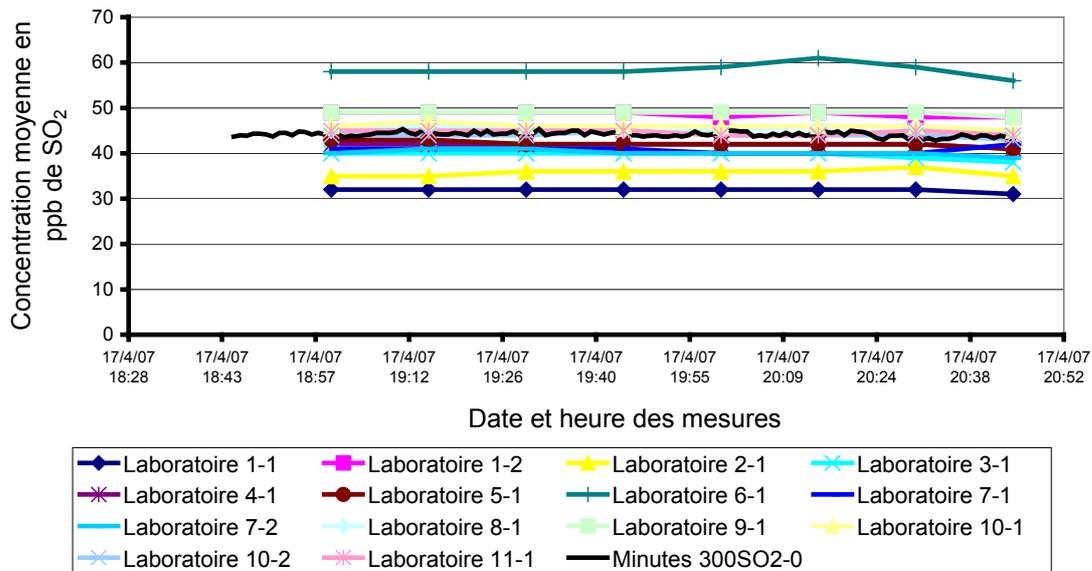
Intercomparaison SO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 2/9 et données minute par minute



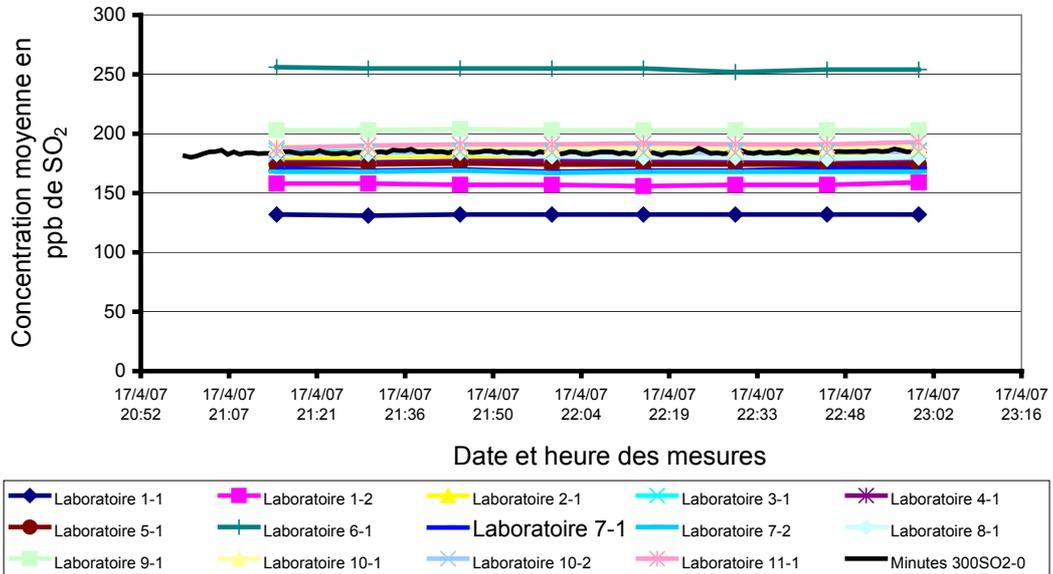
Intercomparaison SO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 3/9 et données minute par minute



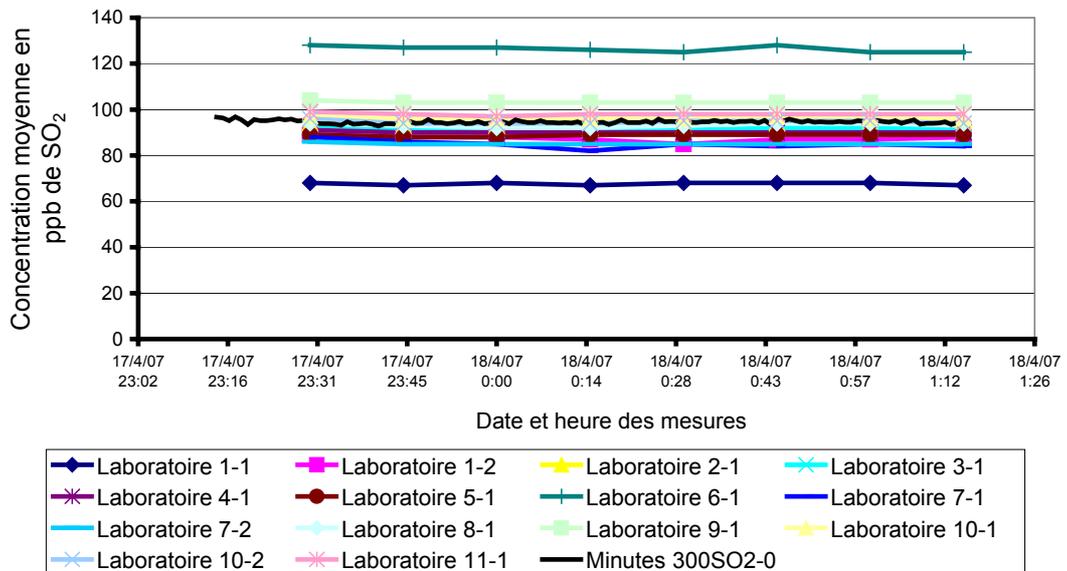
Intercomparaison SO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 4/9 et données minute par minute



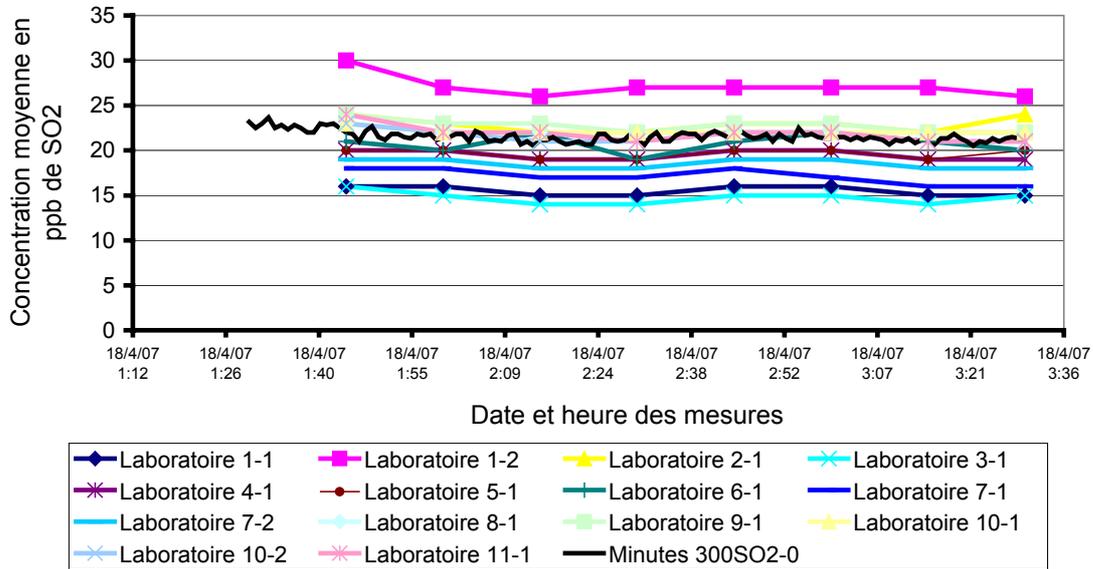
Intercomparaison SO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 5/9 et données minute par minute



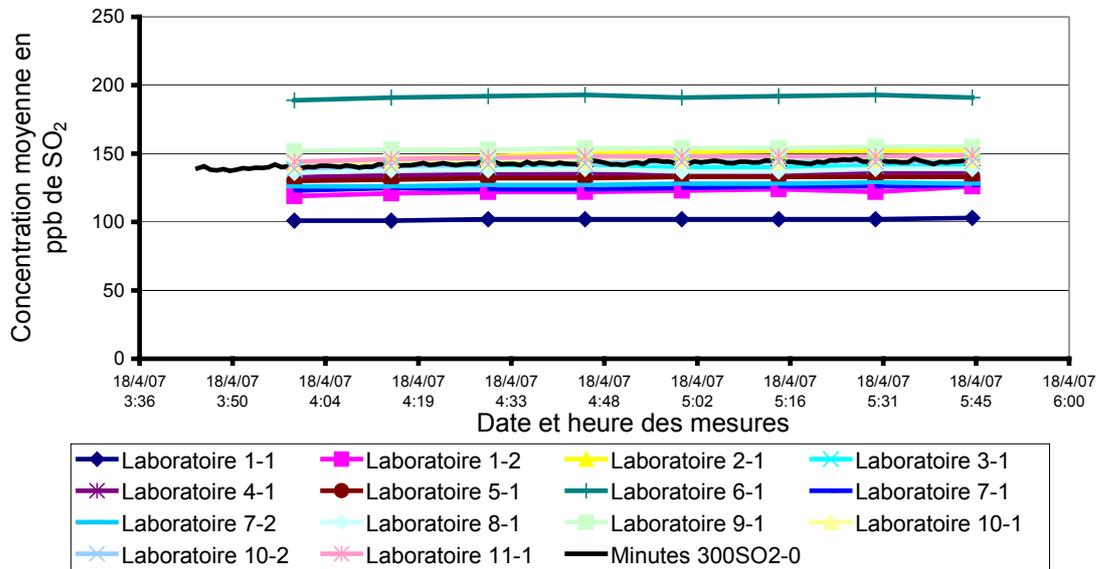
Intercomparaison SO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 6/9 et données minute par minute



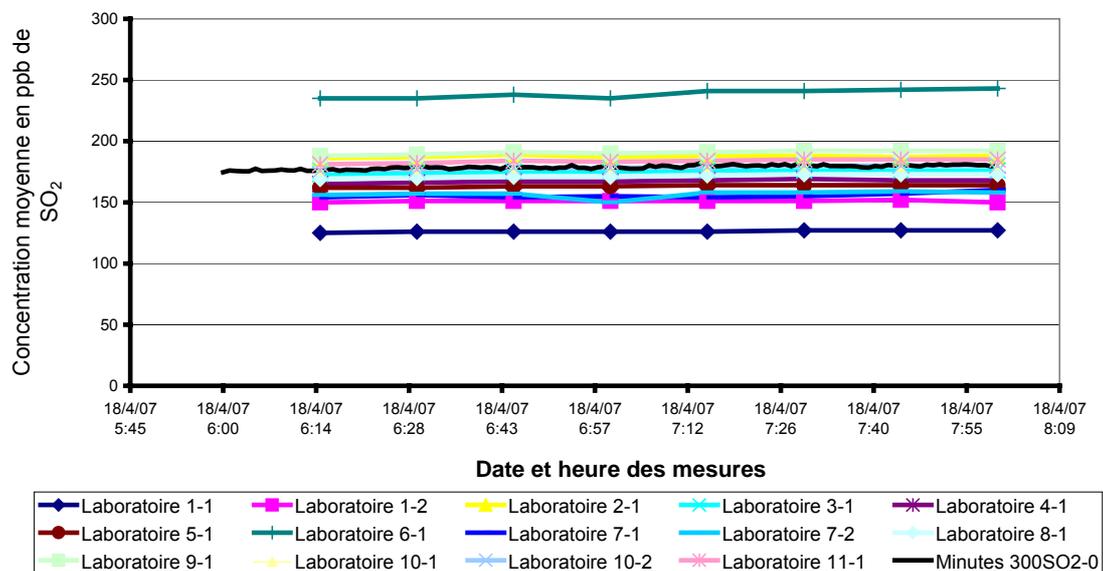
Intercomparaison SO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 7/9 et données minute par minute



Intercomparaison SO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 8/9 et données minute par minute

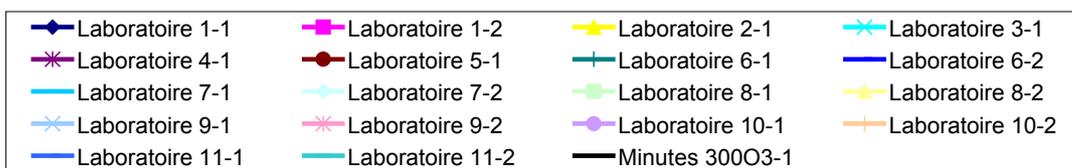
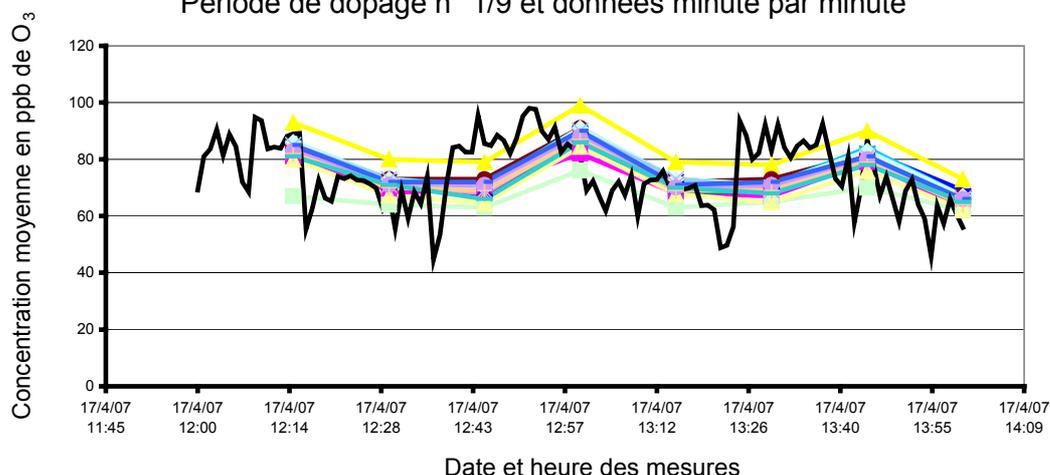


Intercomparaison SO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 9/9 et données minute par minute

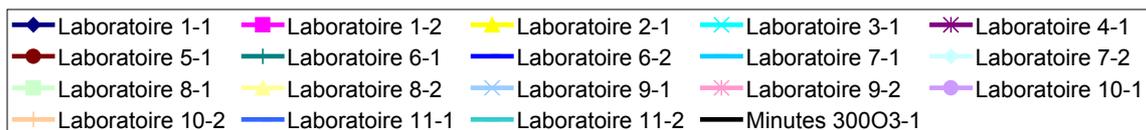
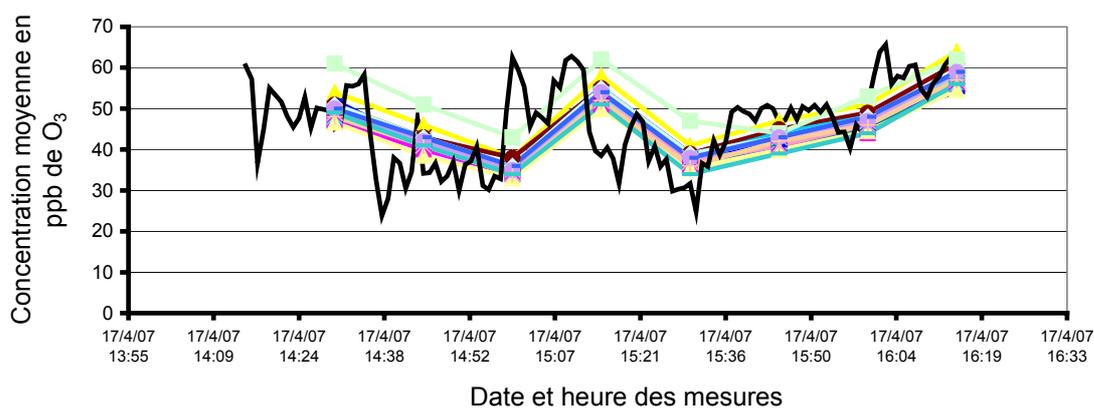


# POLLUANT O<sub>3</sub>

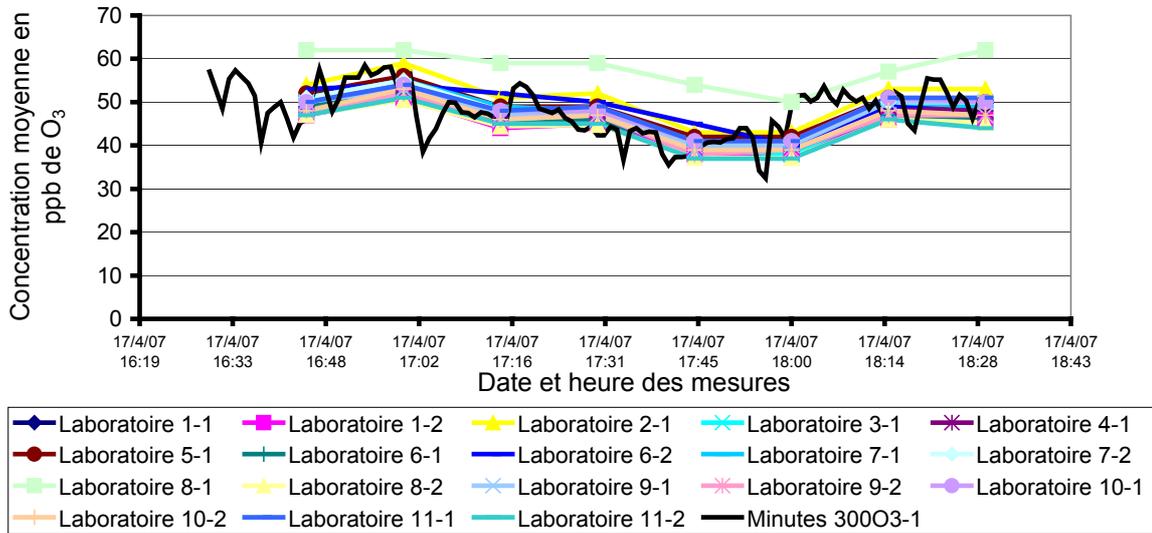
Intercomparaison O<sub>3</sub> avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 1/9 et données minute par minute



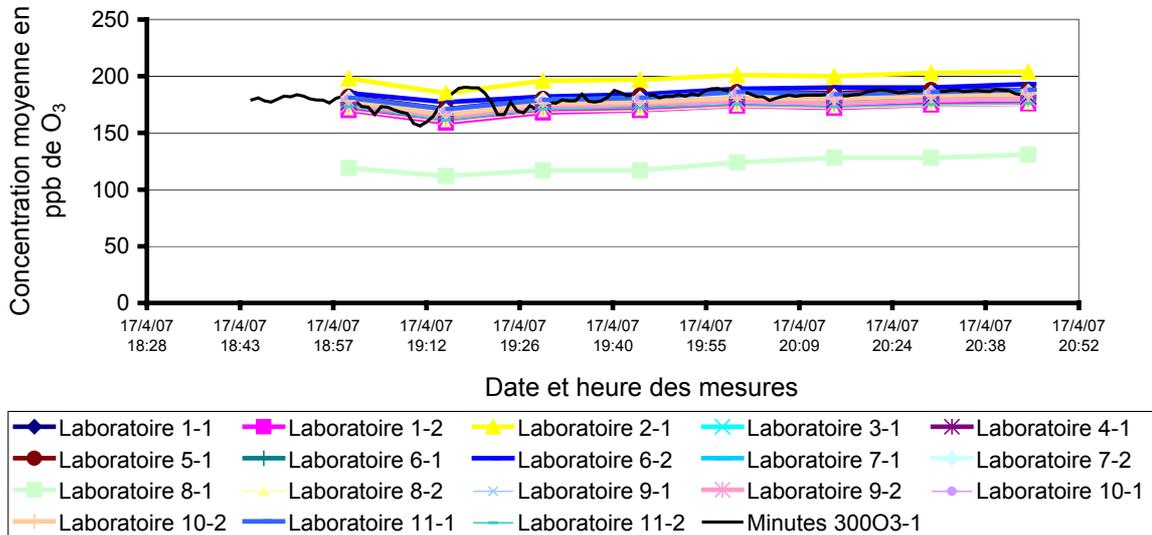
Intercomparaison O<sub>3</sub> avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 2/9 et données minute par minute



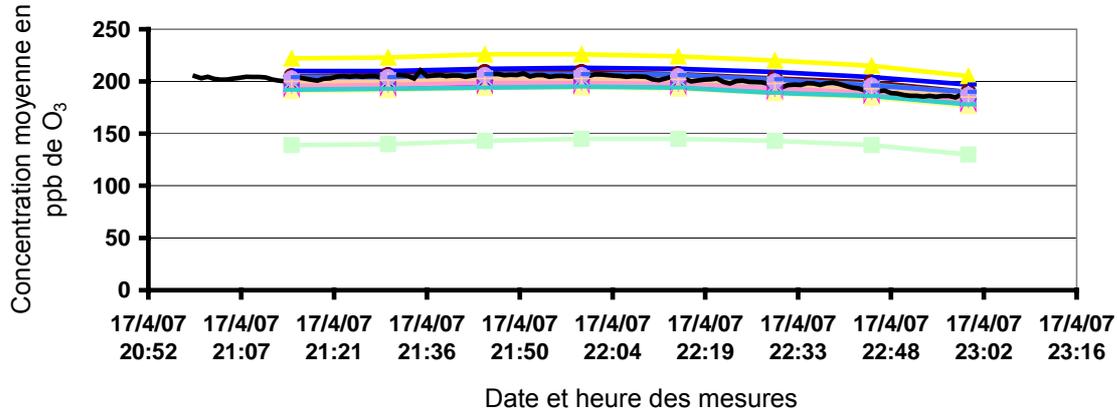
Intercomparaison O<sub>3</sub> avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 3/9 et données minute par minute



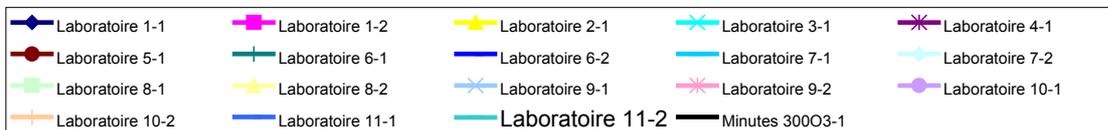
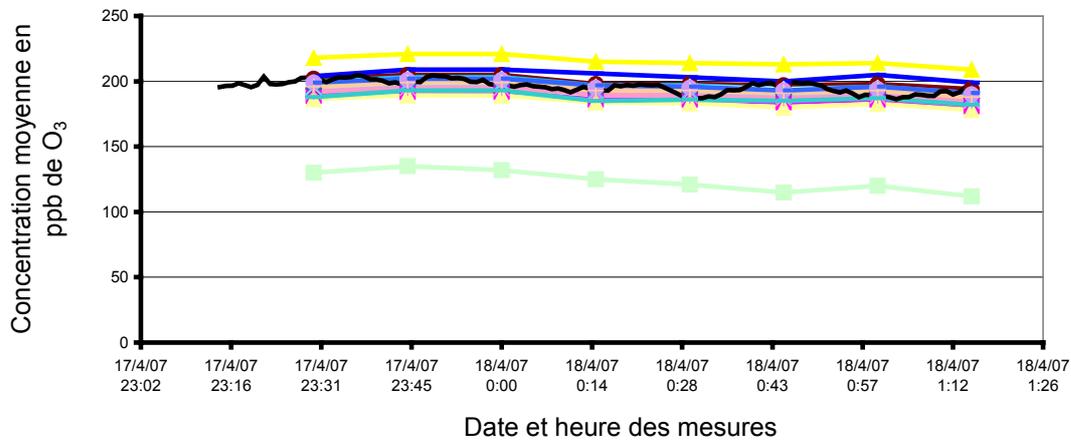
Intercomparaison O<sub>3</sub> avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 4/9 et données minute par minute



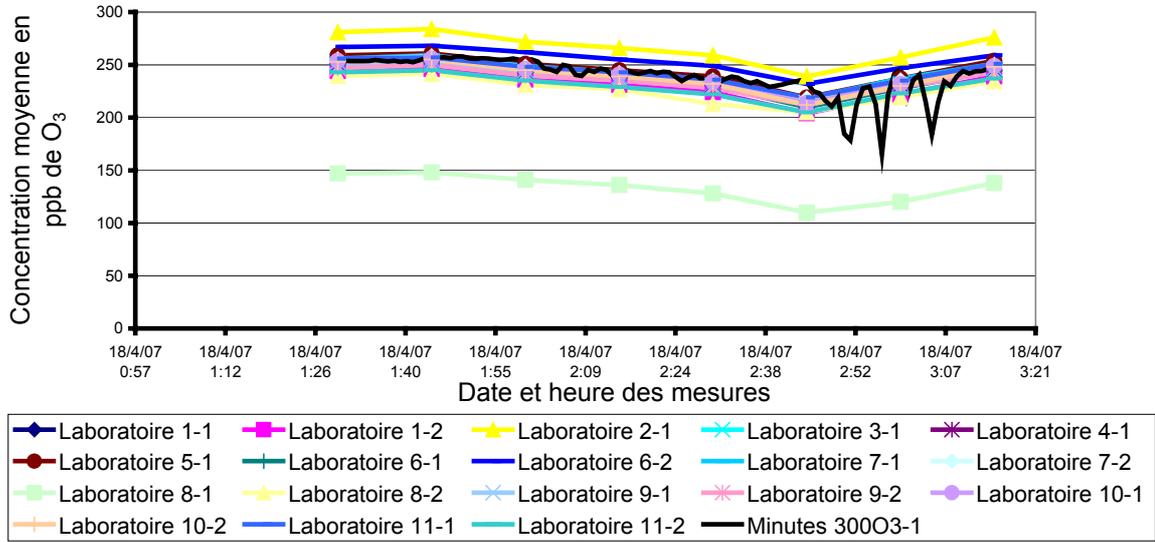
Intercomparaison O<sub>3</sub> avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 5/9 et données minute par minute



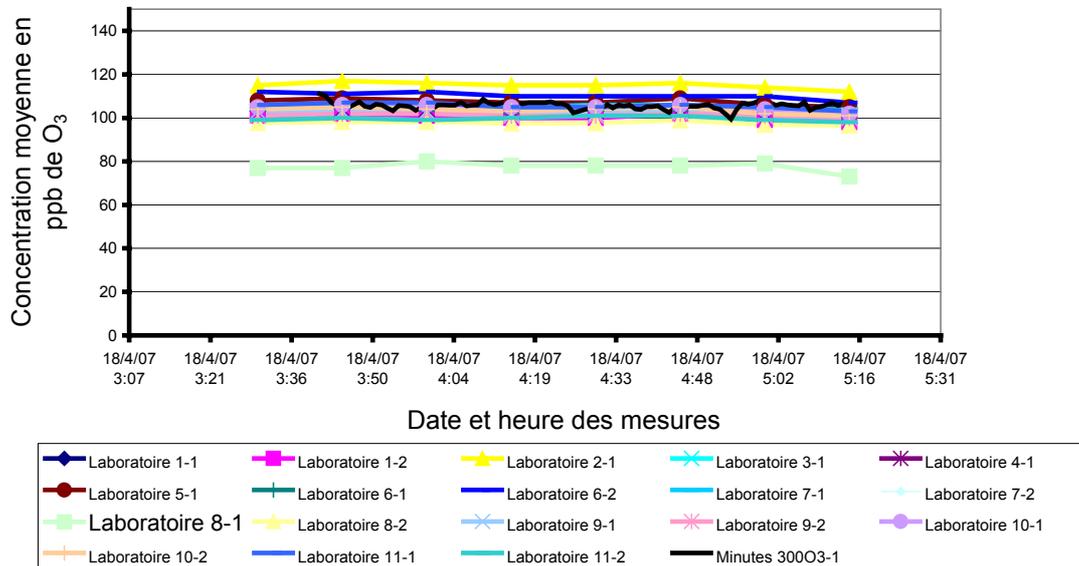
Intercomparaison O<sub>3</sub> avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 6/9 et données minute par minute



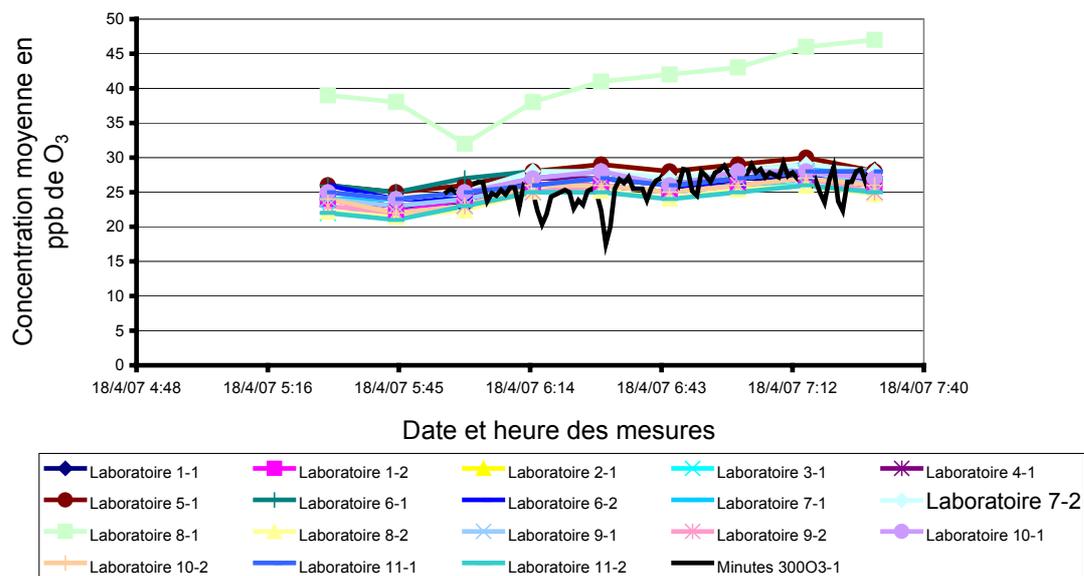
Intercomparaison O<sub>3</sub> avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 7/9 et données minute par minute



Intercomparaison O<sub>3</sub> avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 8/9 et données minute par minute

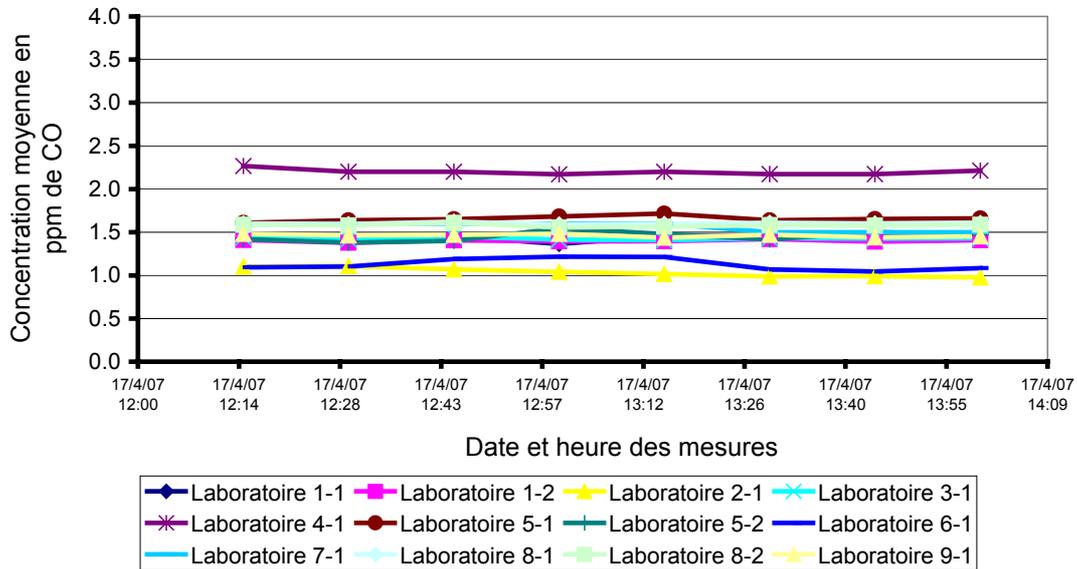


Intercomparaison O<sub>3</sub> avril 2007 - Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 9/9 et données minute par minute



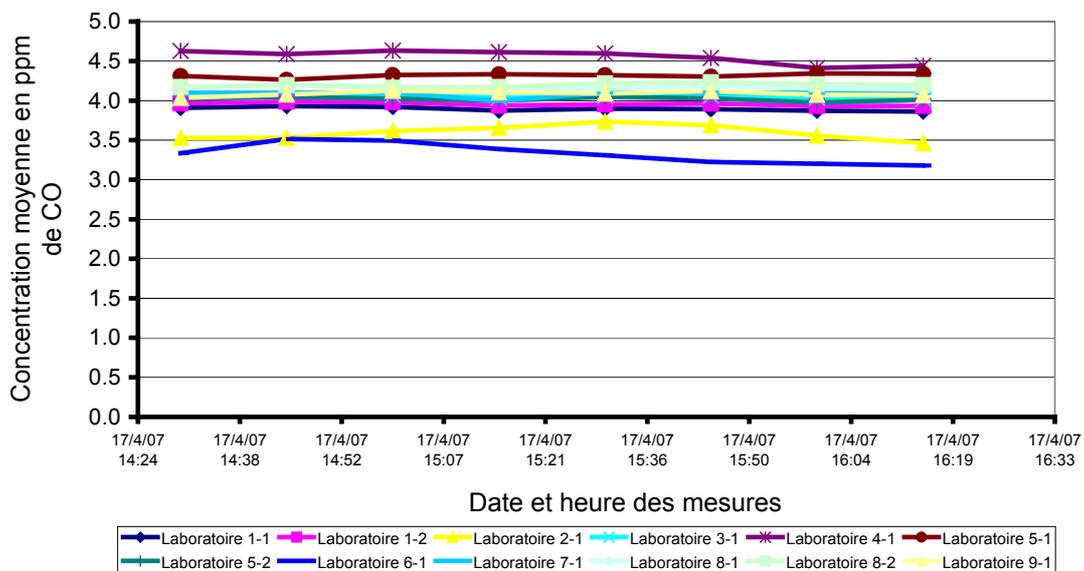
# POLLUANT CO

Intercomparaison CO avril 2007 à Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 1/9



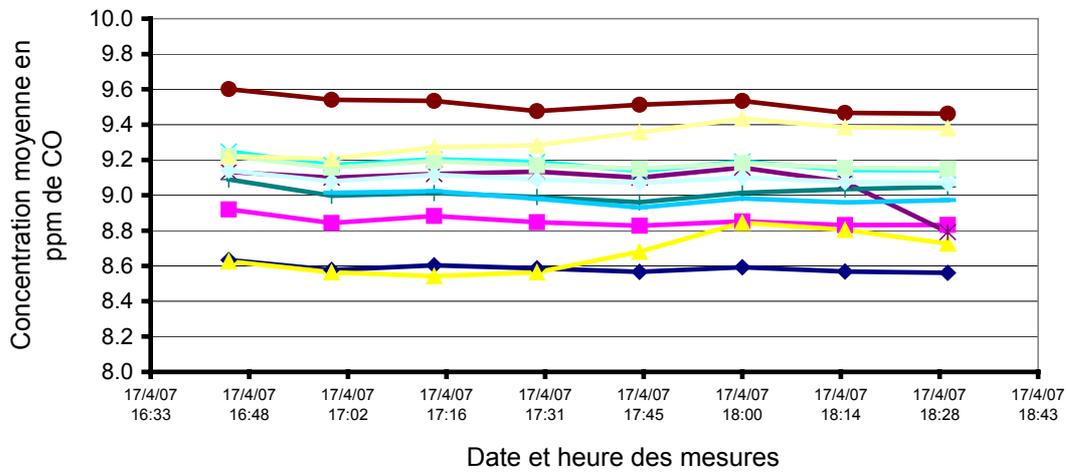
Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1
200CO-0	200CO-1	230CO-0	240CO-0	260CO-0	270CO-0
Laboratoire 5-2	Laboratoire 6-1	Laboratoire 7-1	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1
270CO-1	280CO-0	290CO-0	300CO-0	300CO-0	310CO-0

Intercomparaison CO avril 2007 à Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 2/9



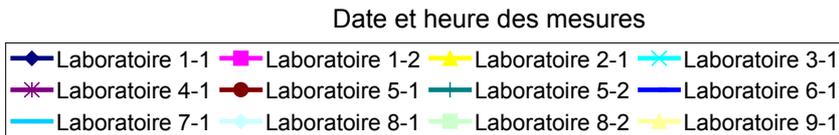
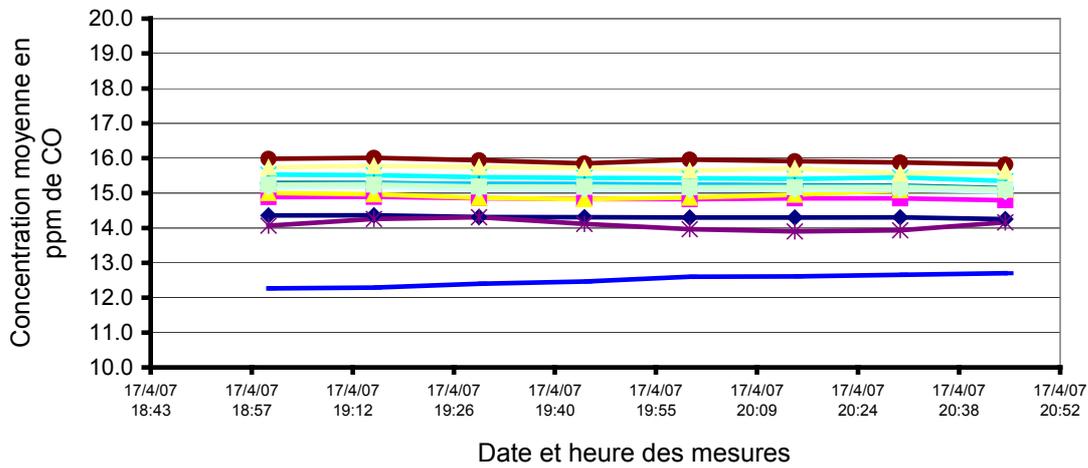
Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1
200CO-0	200CO-1	230CO-0	240CO-0	260CO-0	270CO-0
Laboratoire 5-2	Laboratoire 6-1	Laboratoire 7-1	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1
270CO-1	280CO-0	290CO-0	300CO-0	300CO-0	310CO-0

Intercomparaison CO avril 2007 à Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 3/9



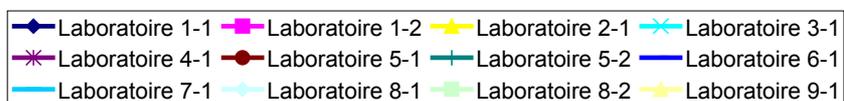
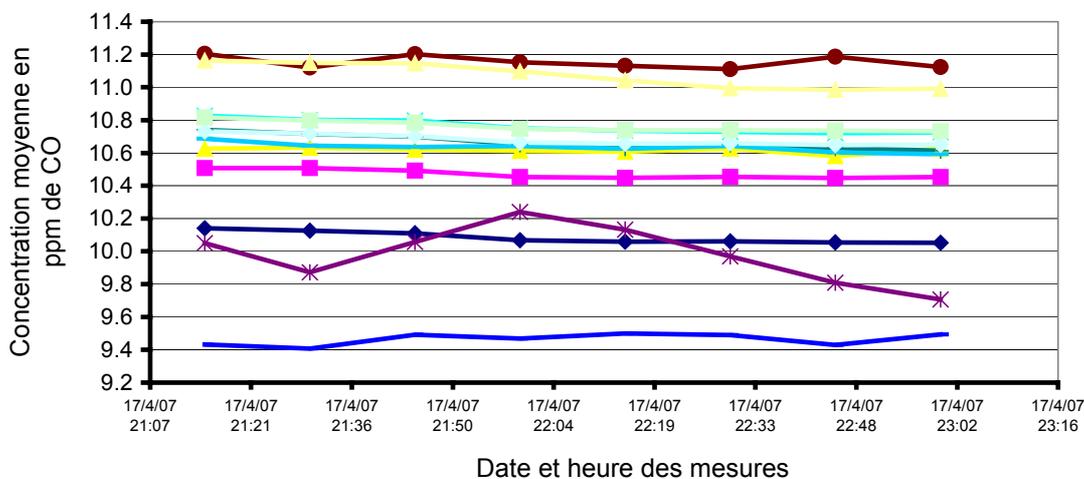
Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1
200CO-0	200CO-1	230CO-0	240CO-0	260CO-0	270CO-0
Laboratoire 5-2	Laboratoire 6-1	Laboratoire 7-1	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1
270CO-1	280CO-0	290CO-0	300CO-0	300CO-0	310CO-0

Intercomparaison CO avril 2007 à Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 4/9



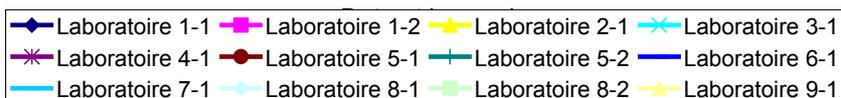
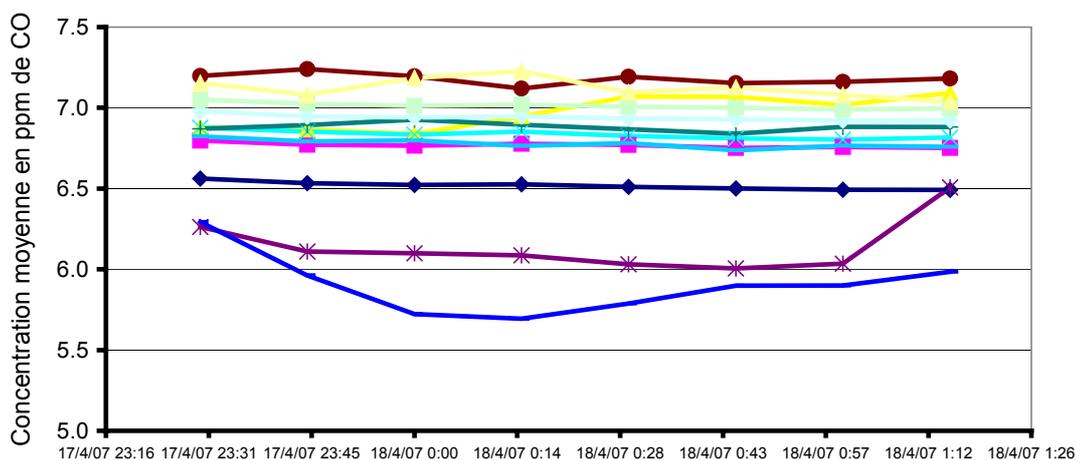
Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1
200CO-0	200CO-1	230CO-0	240CO-0	260CO-0	270CO-0
Laboratoire 5-2	Laboratoire 6-1	Laboratoire 7-1	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1
270CO-1	280CO-0	290CO-0	300CO-0	300CO-0	310CO-0

Intercomparaison CO avril 2007 à Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 5/9



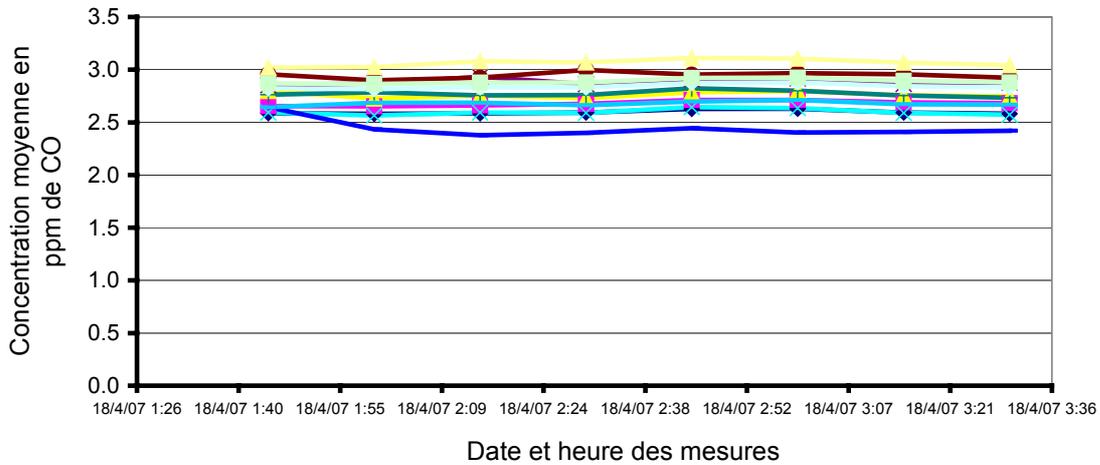
Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1
200CO-0	200CO-1	230CO-0	240CO-0	260CO-0	270CO-0
Laboratoire 5-2	Laboratoire 6-1	Laboratoire 7-1	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1
270CO-1	280CO-0	290CO-0	300CO-0	300CO-0	310CO-0

Intercomparaison CO avril 2007 à Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 6/9



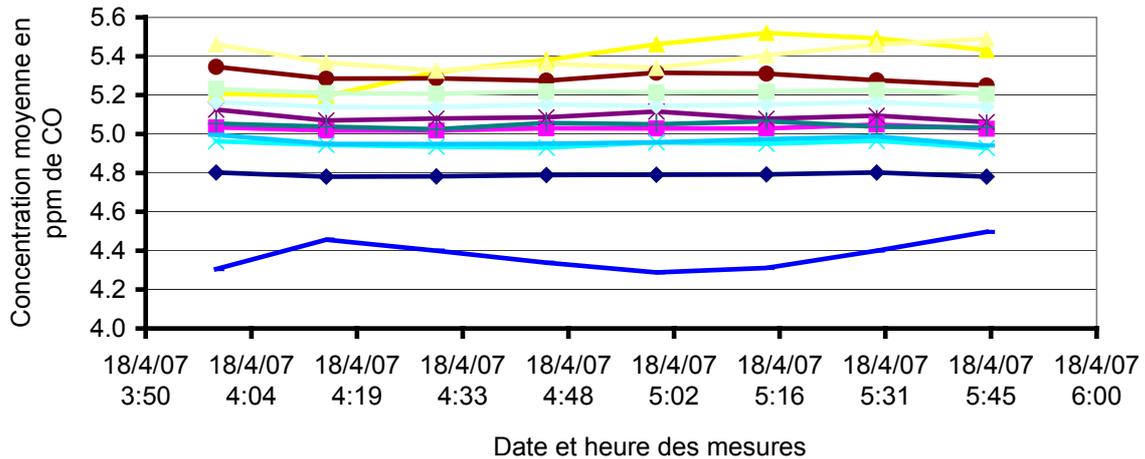
Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1
200CO-0	200CO-1	230CO-0	240CO-0	260CO-0	270CO-0
Laboratoire 5-2	Laboratoire 6-1	Laboratoire 7-1	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1
270CO-1	280CO-0	290CO-0	300CO-0	300CO-0	310CO-0

Intercomparaison CO avril 2007 à Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 7/9



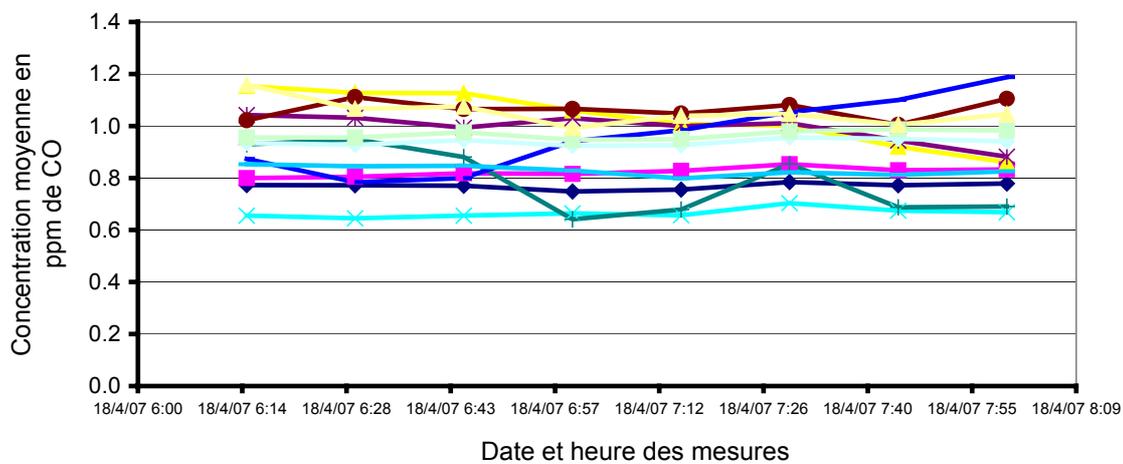
Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1
200CO-0	200CO-1	230CO-0	240CO-0	260CO-0	270CO-0
Laboratoire 5-2	Laboratoire 6-1	Laboratoire 7-1	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1
270CO-1	280CO-0	290CO-0	300CO-0	300CO-0	310CO-0

Intercomparaison CO avril 2007 à Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 8/9



Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1
200CO-0	200CO-1	230CO-0	240CO-0	260CO-0	270CO-0
Laboratoire 5-2	Laboratoire 6-1	Laboratoire 7-1	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1
270CO-1	280CO-0	290CO-0	300CO-0	300CO-0	310CO-0

Intercomparaison CO avril 2007 à Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 9/9

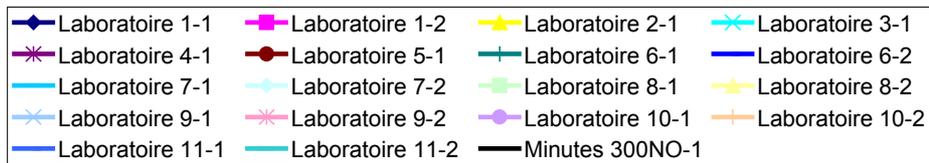
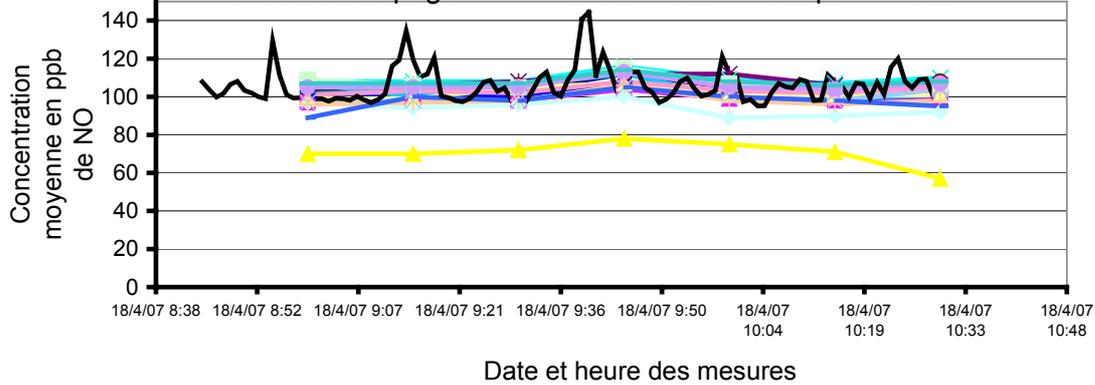


Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1
200CO-0	200CO-1	230CO-0	240CO-0	260CO-0	270CO-0
Laboratoire 5-2	Laboratoire 6-1	Laboratoire 7-1	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1
270CO-1	280CO-0	290CO-0	300CO-0	300CO-0	310CO-0

# POLLUANT NO

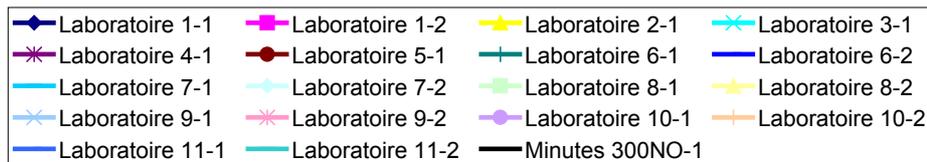
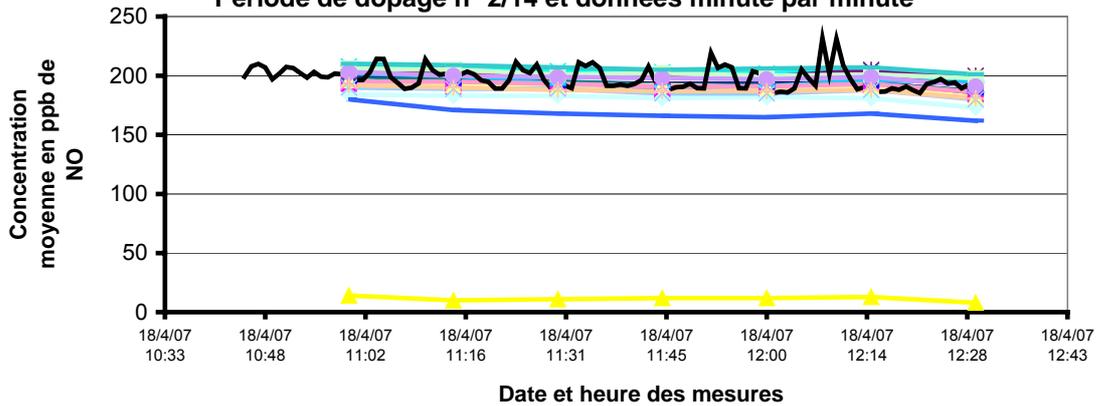
Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
et différentes concentrations de NO<sub>2</sub> (60 à170 ppb)  
de avril 2007 -Chalon sur Saône

Période de dopage n° 1/14 et données minute par minute

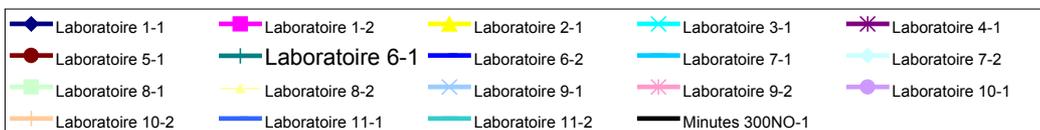
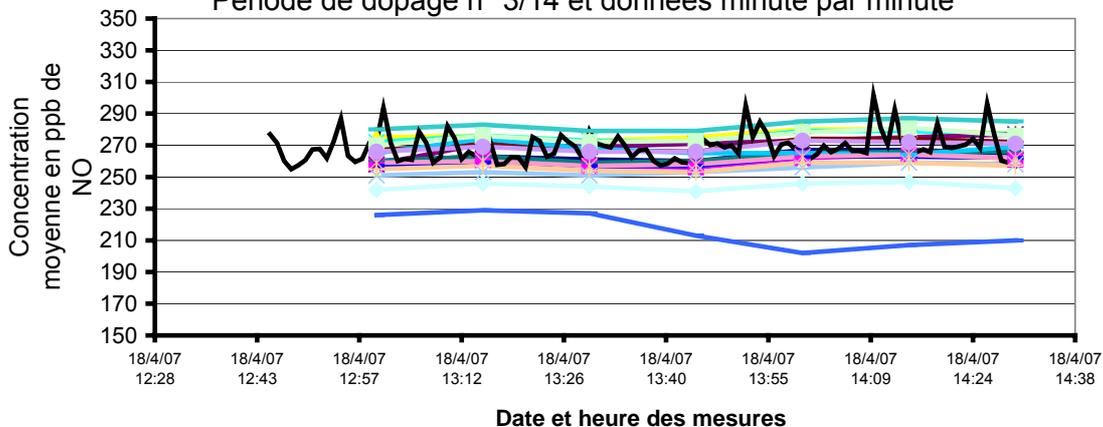


Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
et différentes concentrations de NO<sub>2</sub> (60 à170 ppb)  
de avril 2007 -Chalon sur Saône

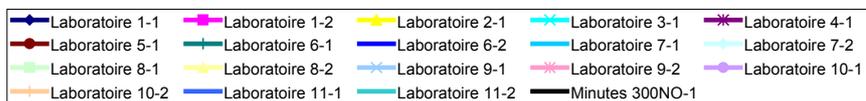
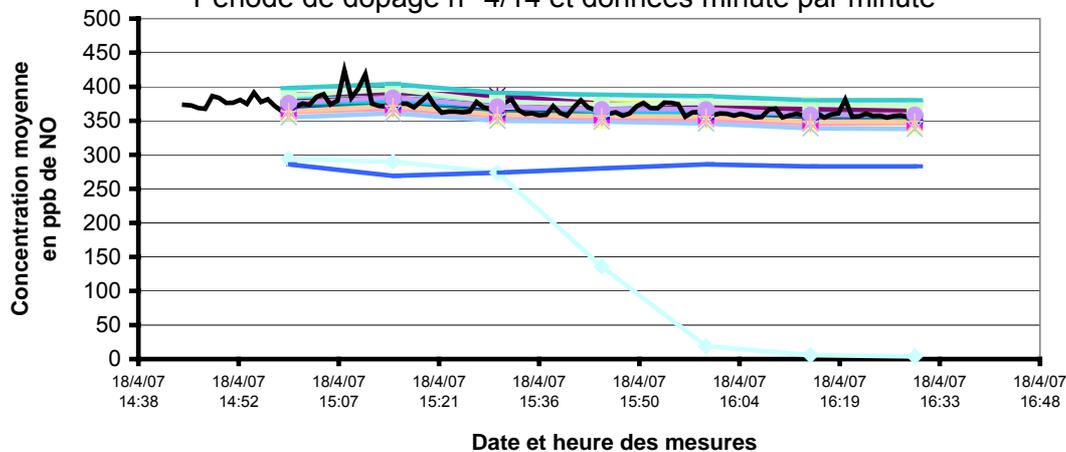
Période de dopage n° 2/14 et données minute par minute



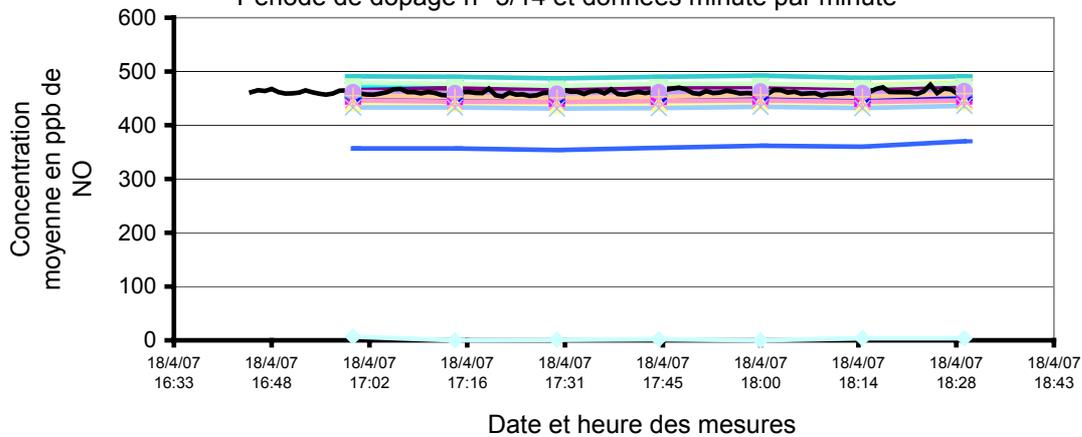
Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO<sub>2</sub> (60 à 170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 3/14 et données minute par minute



Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO<sub>2</sub> (60 à 170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 4/14 et données minute par minute

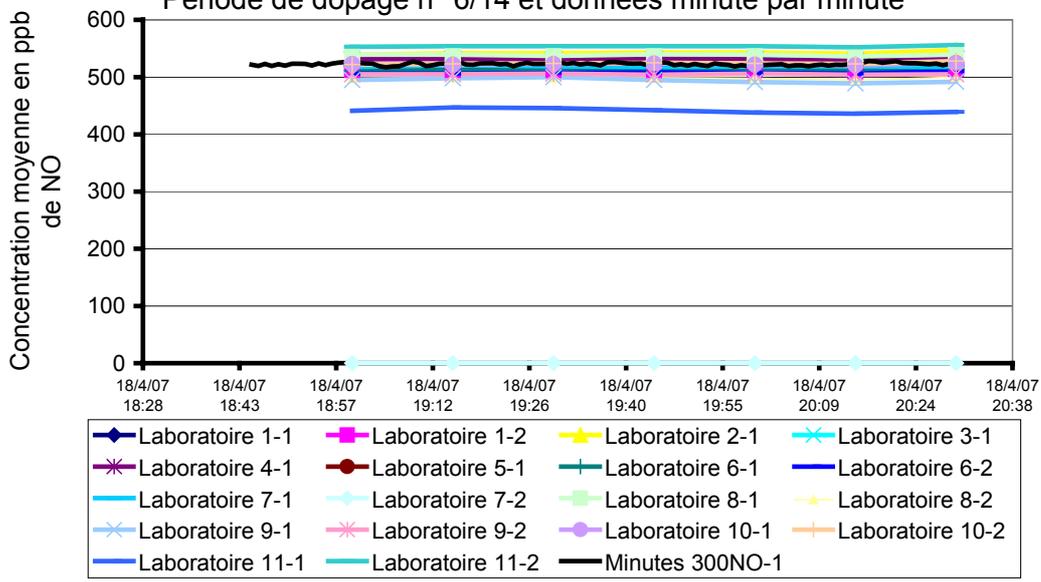


Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 5/14 et données minute par minute



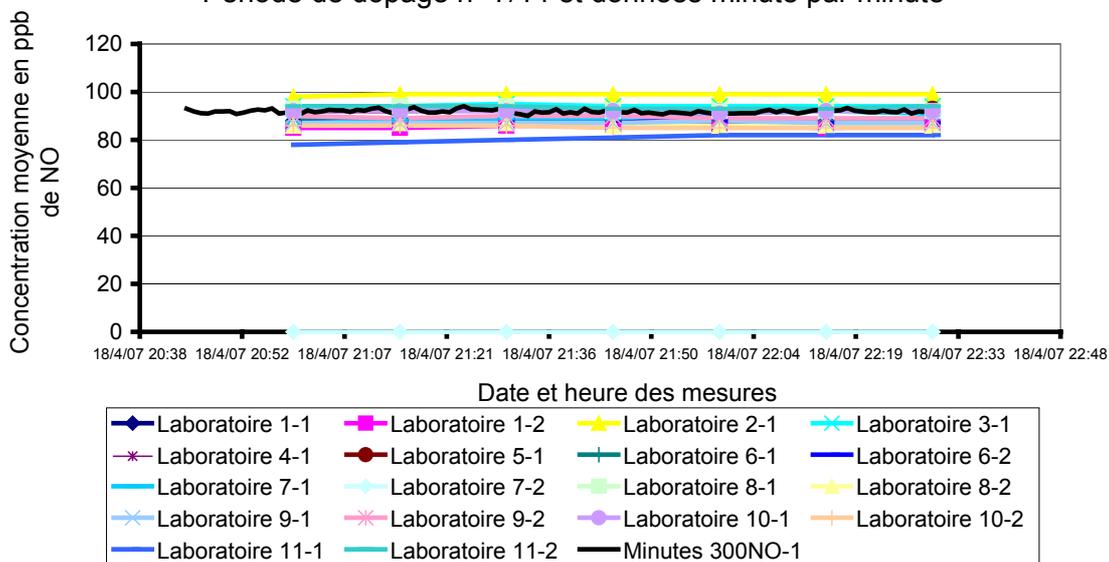
Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1	Laboratoire 4-1
Laboratoire 5-1	Laboratoire 6-1	Laboratoire 6-2	Laboratoire 7-1	Laboratoire 7-2
Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2	Laboratoire 9-1	Laboratoire 9-2	Laboratoire 10-1
Laboratoire 10-2	Laboratoire 11-1	Laboratoire 11-2	Minutes 300NO-1	

Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 6/14 et données minute par minute

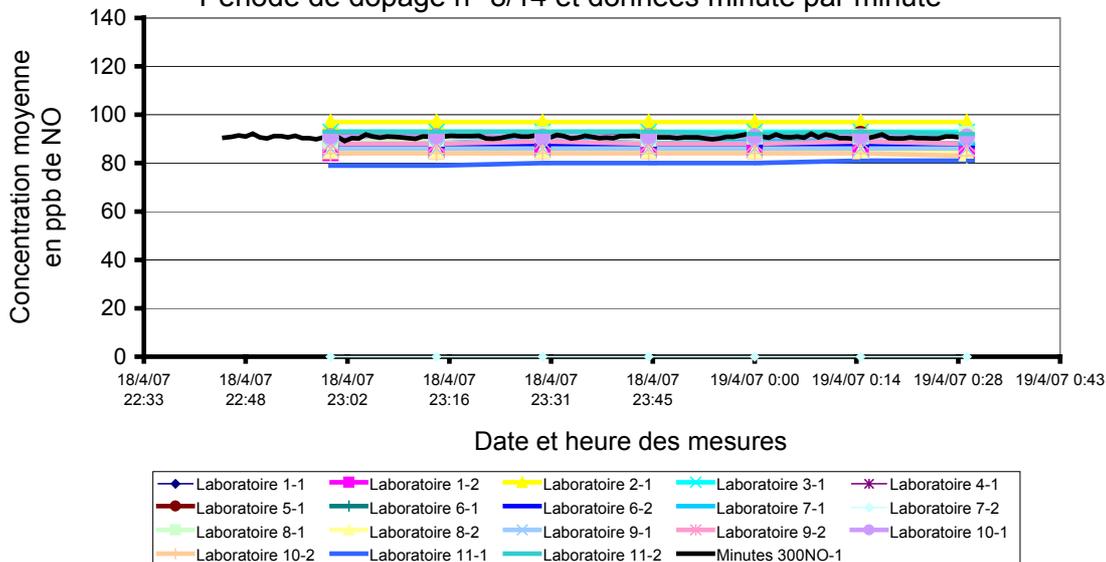


Laboratoire 1-1	Laboratoire 1-2	Laboratoire 2-1	Laboratoire 3-1
Laboratoire 4-1	Laboratoire 5-1	Laboratoire 6-1	Laboratoire 6-2
Laboratoire 7-1	Laboratoire 7-2	Laboratoire 8-1	Laboratoire 8-2
Laboratoire 9-1	Laboratoire 9-2	Laboratoire 10-1	Laboratoire 10-2
Laboratoire 11-1	Laboratoire 11-2	Minutes 300NO-1	

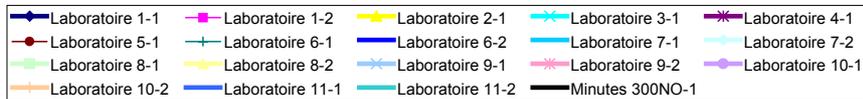
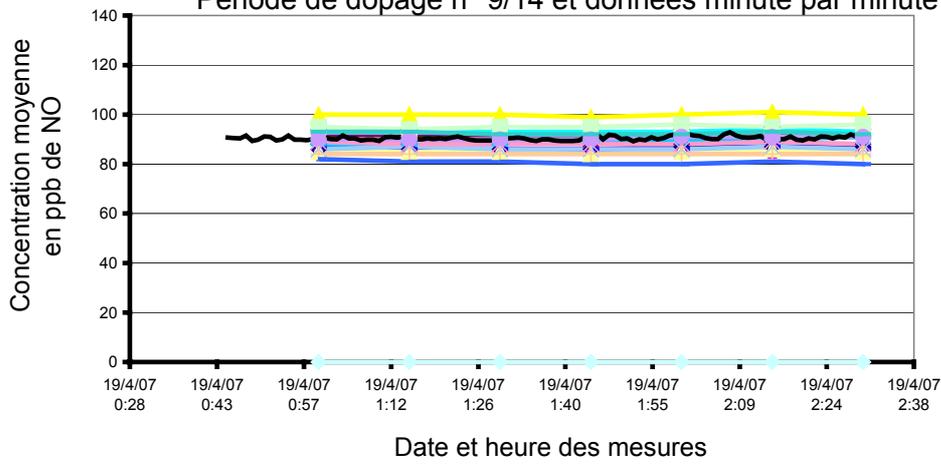
Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 7/14 et données minute par minute



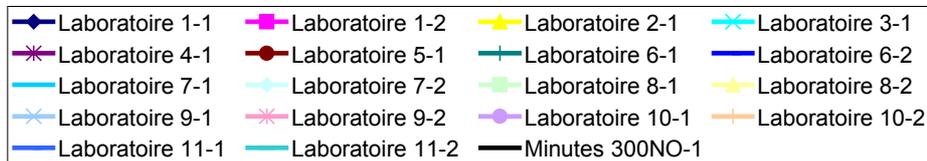
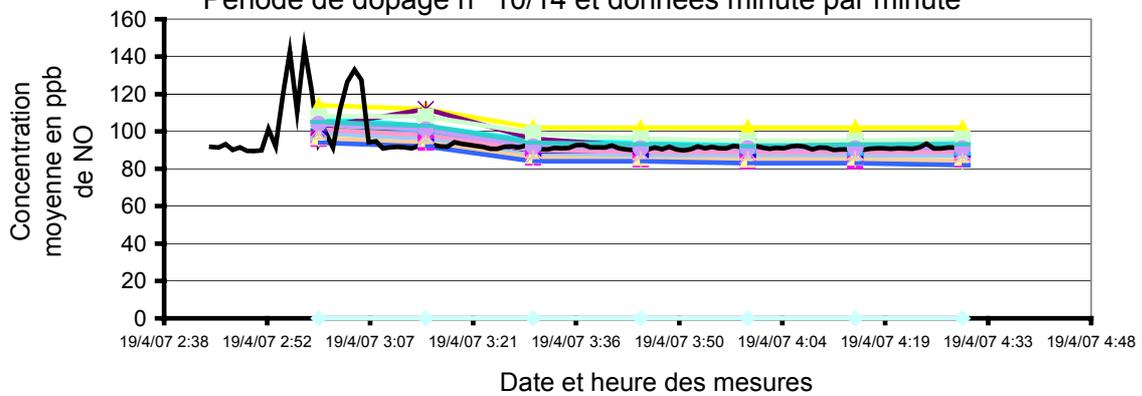
Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 8/14 et données minute par minute



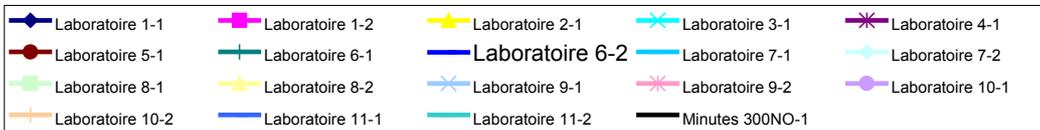
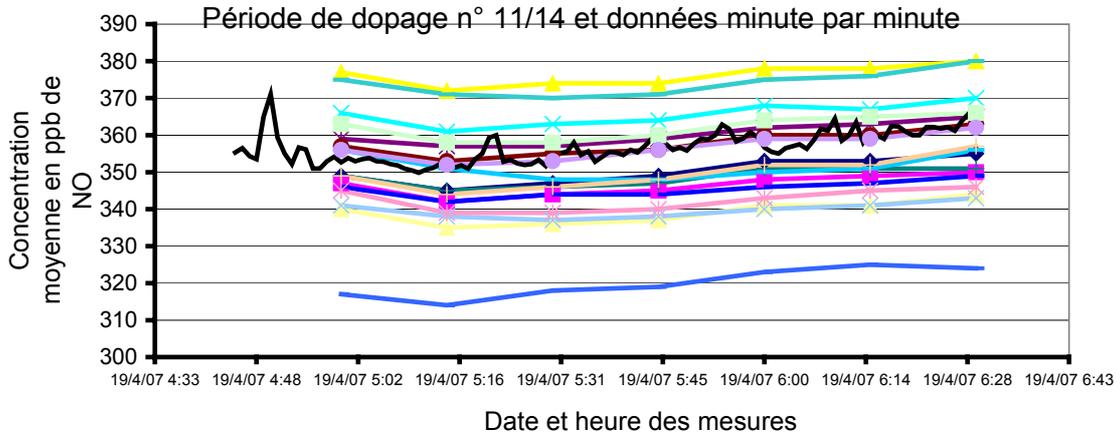
Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 9/14 et données minute par minute



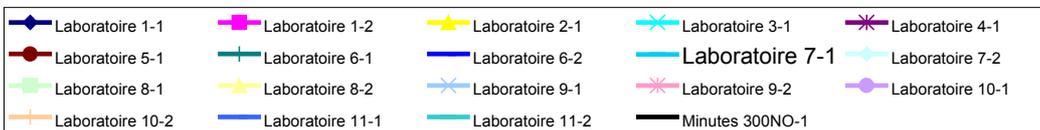
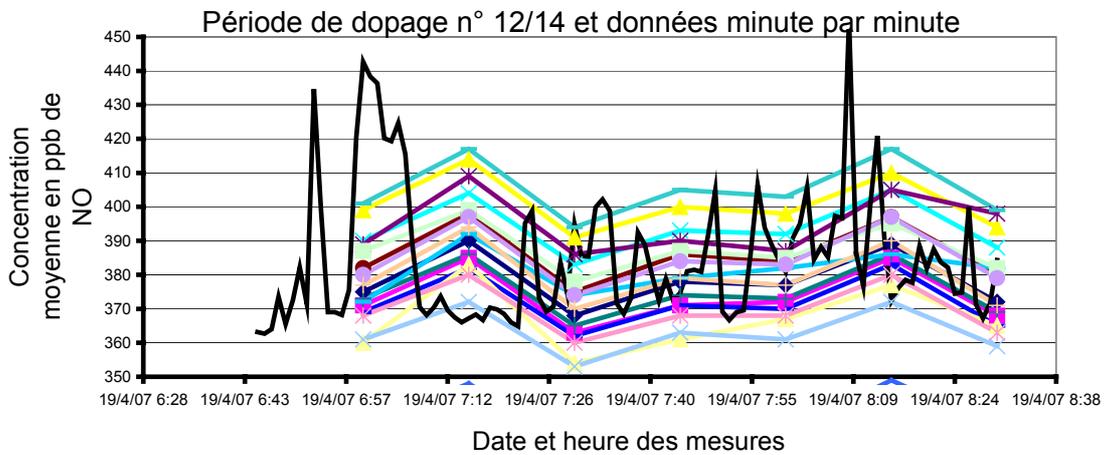
Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 10/14 et données minute par minute



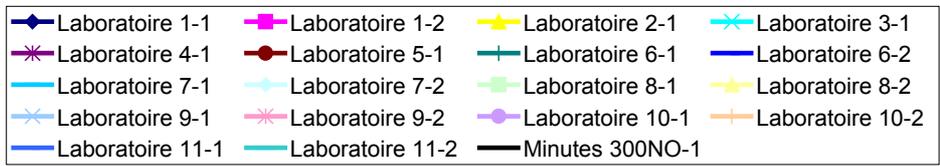
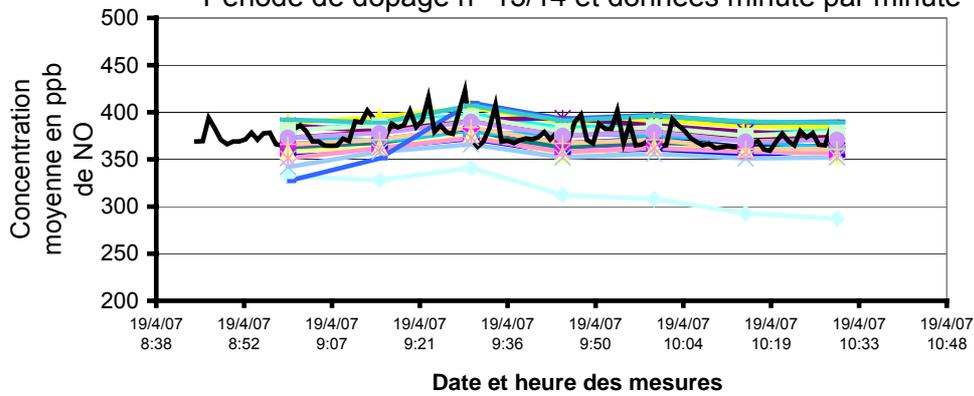
Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône



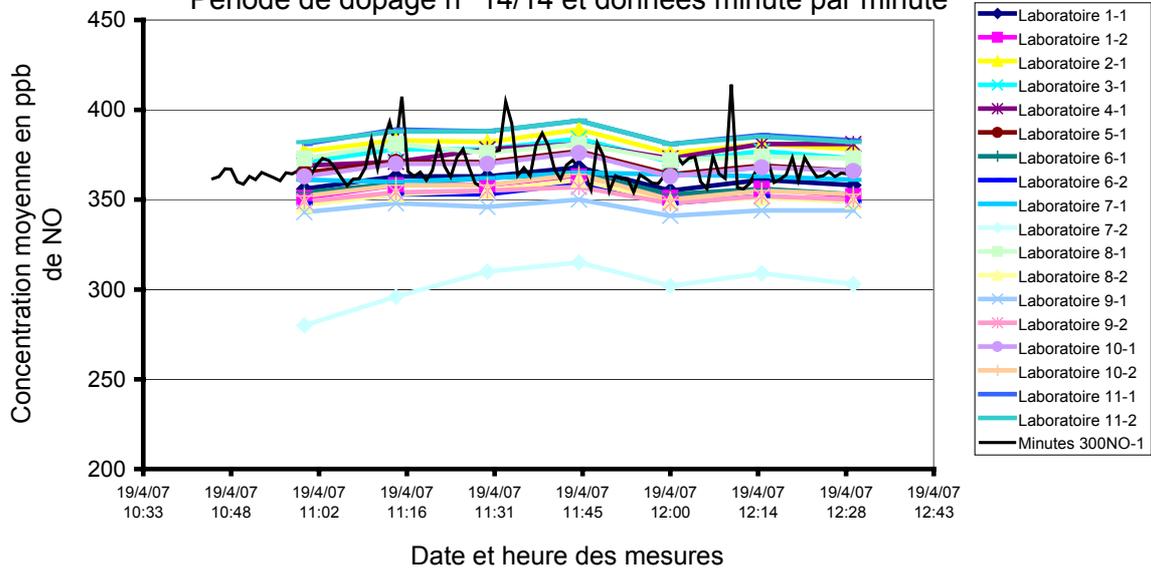
Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône



Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 13/14 et données minute par minute

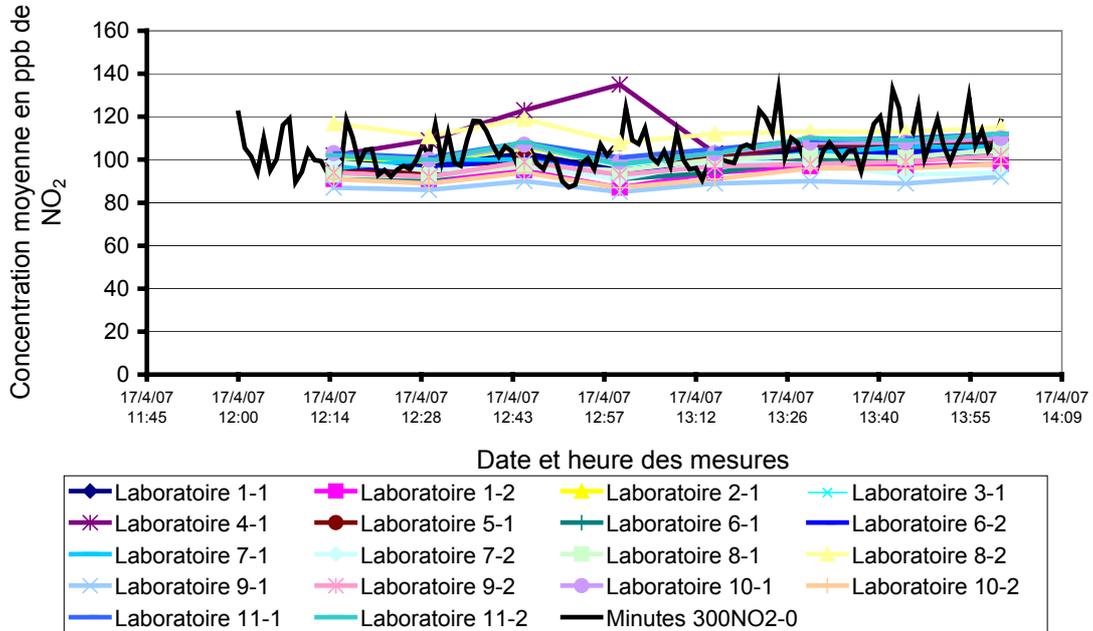


Intercomparaison NO(18-19 04) Polluant NO  
 et différentes concentrations de NO2 (60 à170 ppb)  
 de avril 2007 -Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 14/14 et données minute par minute

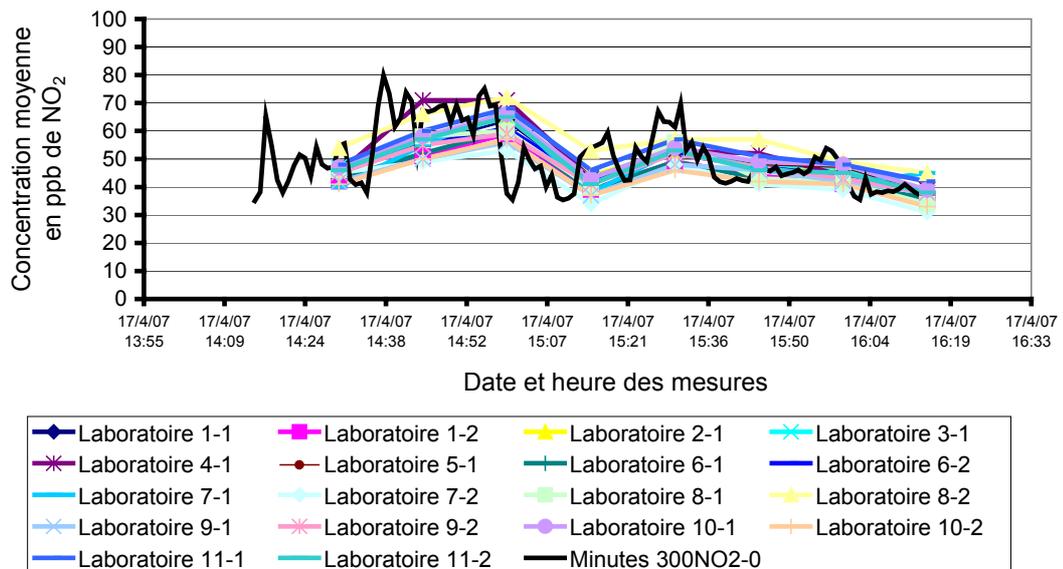


## POLLUANT NO<sub>2</sub>

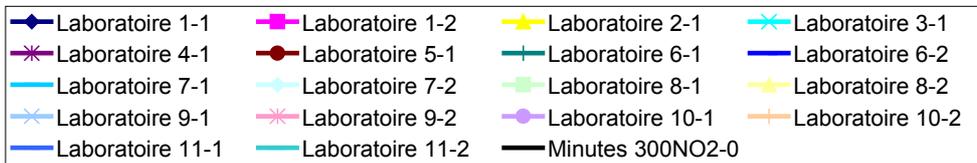
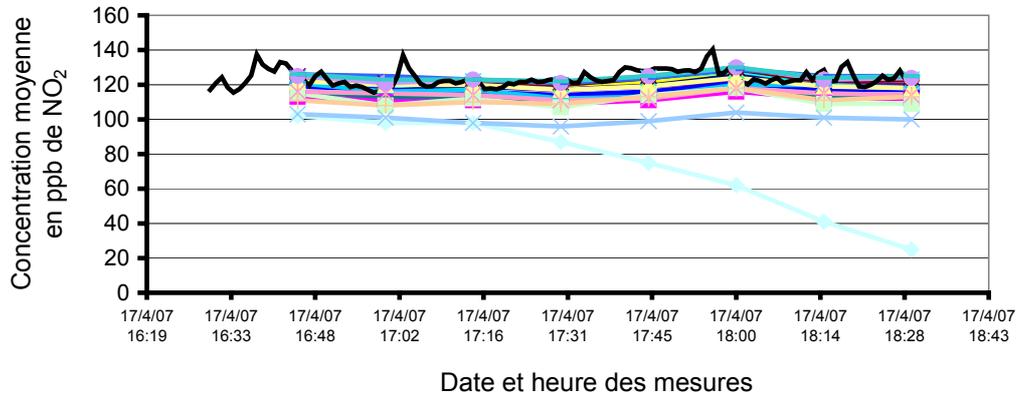
Intercomparaison NO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 1/9 et données minute par minute



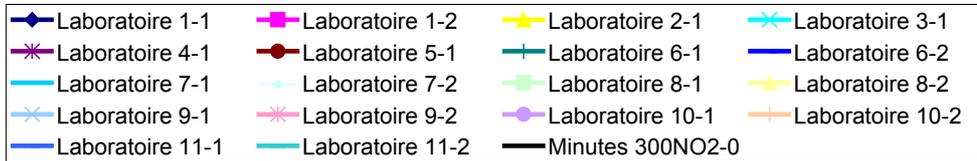
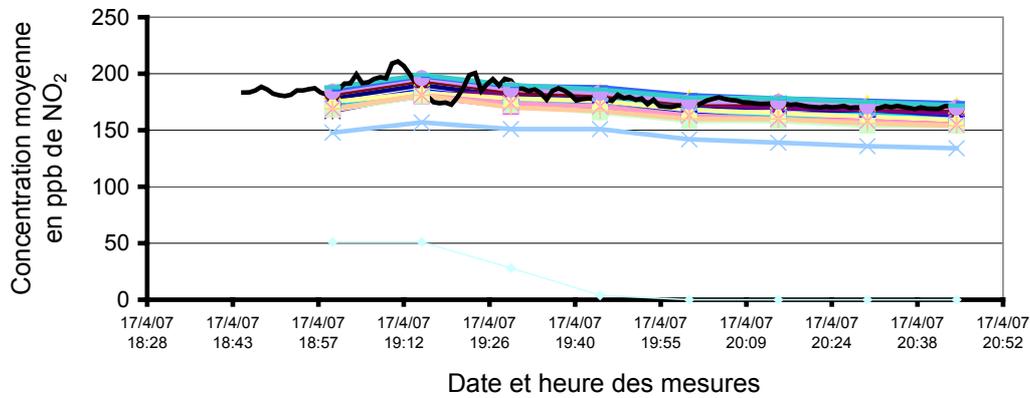
Intercomparaison NO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 2/9 et données minute par minute



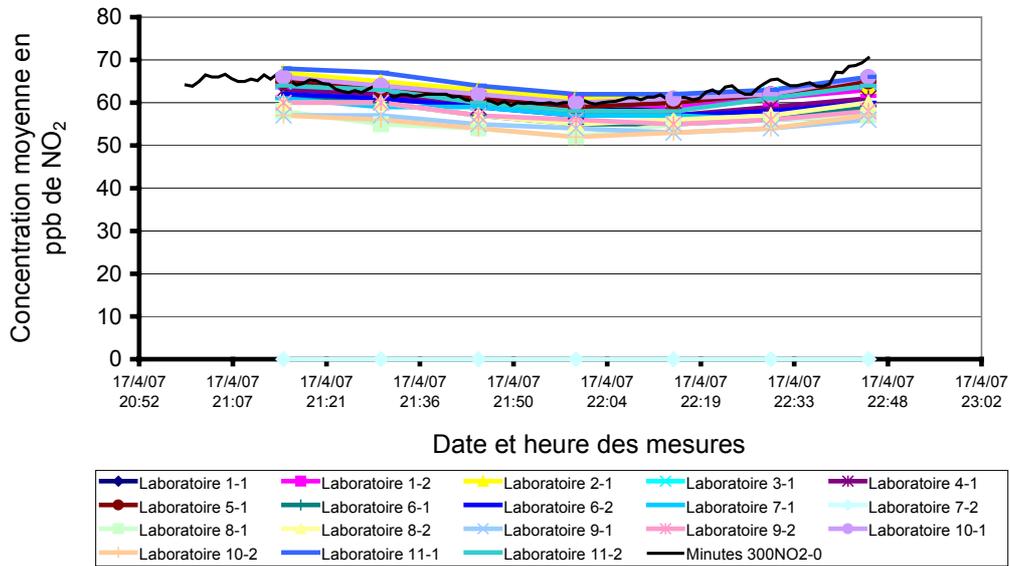
Intercomparaison NO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 3/9 et données minute par minute



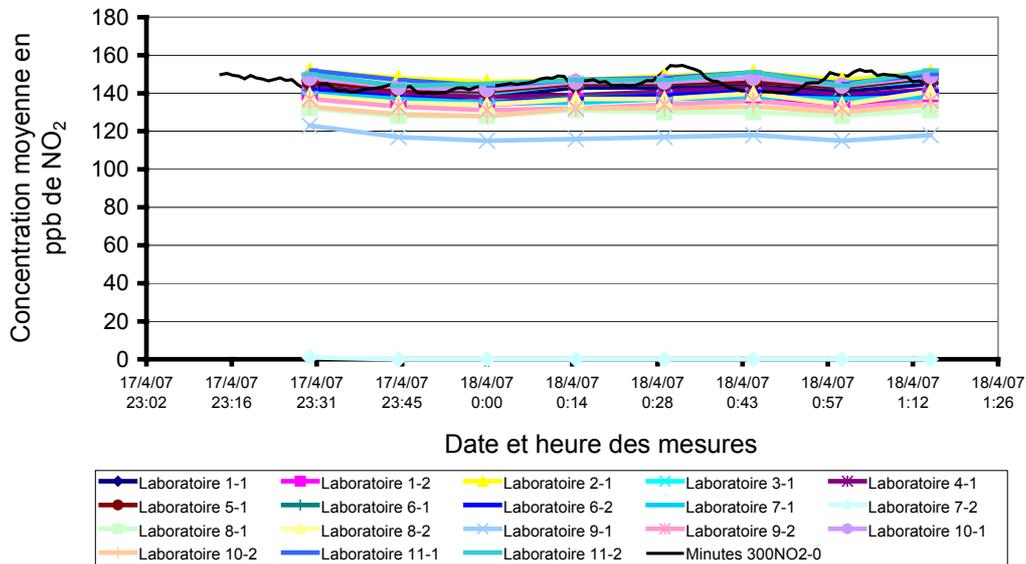
Intercomparaison NO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 4/9 et données minute par minute



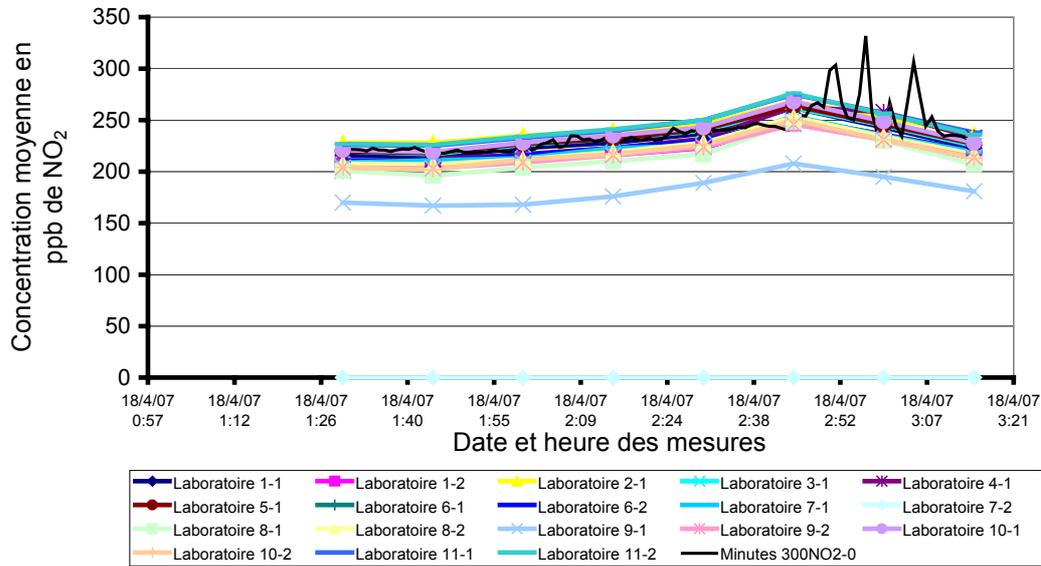
Intercomparaison NO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 5/9 et données minute par minute



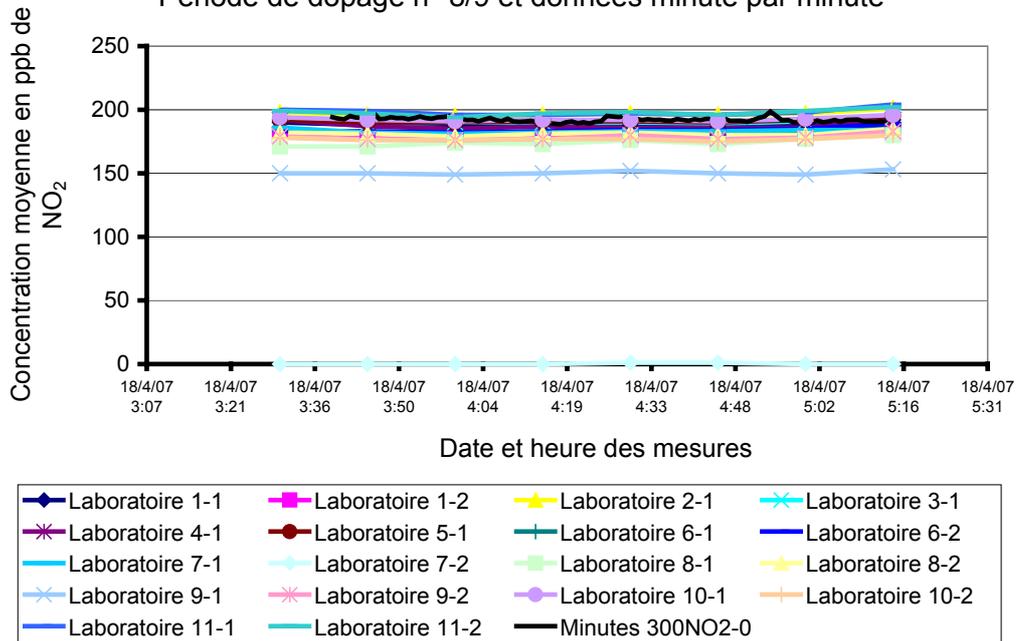
Intercomparaison NO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 6/9 et données minute par minute



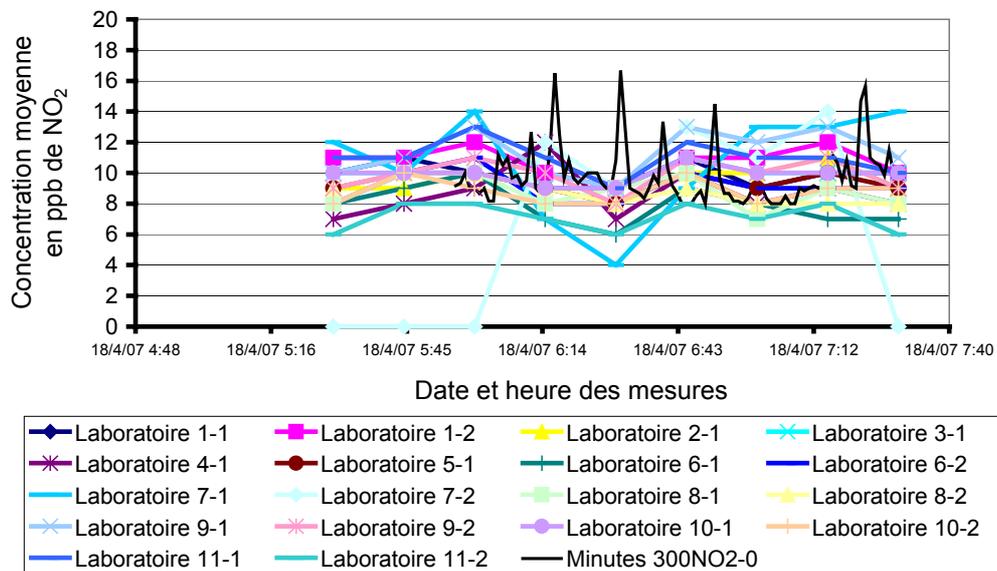
Intercomparaison NO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 7/9 et données minute par minute



Intercomparaison NO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
Période de dopage n° 8/9 et données minute par minute



Intercomparaison NO<sub>2</sub> de avril 2007 - Chalon sur Saône  
 Période de dopage n° 9/9 et données minute par minute





## **Annexe 2**

### **Programme 2007**

#### **« Intercomparaison de stations de mesures »**



# 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/O<sub>3</sub>. 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 SO<sub>2</sub>
- 3 intercomparaisons 2 à 2 « moyen mobile de référence – station fixe » avec dopage multipolluant en partenariat avec ORAMIP, ESPOL et Atmo Poitou-Charente.

<b>Intercomparaison des stations de mesure</b>			
<b>Années</b>	<b>Moyens mobiles</b>	<b>Deux à deux</b>	<b>Monopolluant</b>
<b>2003*</b>	Air Breizh, Ascoparg, Coparly, ASPA, ATMO Champagne-Ardenne, ASQAB, ATMO Auvergne, ATMOSF'Air Bourgogne centre Nord, ESPOL, LIGAIR		
<b>2004</b>		ATMO Picardie (2 stations)	NO/NO <sub>2</sub> : AIRPARIF, AIRNORMAND, ATMO Picardie
<b>2005</b>	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 <sub>3</sub> : AIRPARIF, ATMO Nord Pas de Calais , ATMO Picardie
<b>2006</b>	ORAMIP, AIR Languedoc Roussillon, AIRMARAIX, AIRAQ, ATMO Poitou Charentes, ATMOSF'Air Bourgogne centre Nord	ORAMIP ESPOL ATMO Poitou-Charentes	SO <sub>2</sub> : 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 (NOx, O3, SO2, CO) de l'air ambiant. Il sera réalisé en collaboration avec Atmos'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 (NOx, 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 Atmos'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.