



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Développement d'un outil d'intercomparaison

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 41/2000

Olivier LE BIHAN

*Unité Qualité de l'air
Direction des Risques Chroniques*

JUIN 2002

Développement d'un outil d'intercomparaison

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 41/2000

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

Olivier Le Bihan – Hervé Pernin

Ce document comporte 19 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Olivier LE BIHAN	Rémi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable LCSQA
Visa		Par intérim, Jean POULLEAU	Par intérim, Michel NOMINE

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION.....	3
1.1 Contexte	3
1.2 Ce document	3
2. RETOUR D’EXPERIENCE.....	4
2.1 La méthode de voisinage : Région Lombardie	4
2.2 Matrice artificielle (Californie – Laboratoire Européen ERLAP)	6
2.3 Exercices inter-laboratoires sur matrice réelle (INERIS)	10
2.4 La démarche des futures normes CEN.....	11
3. SYNTHESE.....	12
3.1 Questions posées	12
3.2 Techniques	14
3.3 Approches	15
3.4 Discussion et Proposition.....	15
4. CONCLUSION.....	17
5. REMERCIEMENTS.....	18
6. RÉFÉRENCES	19

1. INTRODUCTION

1.1 CONTEXTE

Il est fondamental pour l'utilisateur d'un résultat de mesure, de disposer de son incertitude associée. En effet, cette information ne consiste pas en une valeur mais en un espace de probabilité censé contenir la valeur vraie du mesurande.

Dans le domaine de la qualité de l'air ambiant, cette nécessité a été prise en compte par le législateur, puisque les directives européennes fixent une valeur limite à l'incertitude attachée aux mesures : il est donc non seulement demandé d'indiquer un intervalle de confiance, mais une exigence de qualité est également posée puisqu'une valeur limite lui est assignée.

Dans ce cadre, le LCSQA assure le développement d'actions visant à la maîtrise de ce paramètre (évaluation des analyseurs, chaîne nationale d'étalonnage, influence des lignes de prélèvement, etc.). Ces démarches contribuent à identifier les facteurs d'influence, à quantifier et minimiser leur action. Ceci permet de détailler l'incertitude générée à chaque étape du processus de mesure, et de calculer une incertitude globale.

Comme nous le verrons plus loin, à ce type de démarche peut s'ajouter une détermination globale de l'incertitude, à l'échelle d'une station de mesure : ce travail est basé sur des mesures comparatives ou « intercomparaison ».

L'idée générale de l'intercomparaison est de se placer en conditions réelles, c'est à dire de considérer d'une part un moyen conventionnel de surveillance (matériels et pratiques conventionnels), et d'autre part, la matrice réelle (humidité, autres interférents, etc.).

L'objectif d'un tel travail de comparaison, visant la détermination de l'incertitude associée aux mesures réalisées par les stations des AASQA, est de répondre aux directives européennes, et de soutenir efficacement les démarches QA / QC.

1.2 CE DOCUMENT

Nous venons de voir que pour des raisons réglementaires, pour des raisons de contrôle et d'assurance qualité, il y avait un besoin émergent des AASQA pour des outils de détermination de l'incertitude associée aux mesures.

Dans ce but, il a été proposé de mener une réflexion préalable, et pour cela, de réaliser une synthèse bibliographique –ce document- en considérant différentes expériences étrangères en matière d'intercomparaison.

Tout d'abord, nous nous sommes attachés à décrire les expériences pertinentes identifiées, en mettant en exergue leurs principales caractéristiques (partie 2).

Ensuite (partie 3), nous proposons une synthèse de ces informations, en résumant les techniques et les approches disponibles, ou envisageables ; nous discutons ces éléments, pour en retirer une proposition d'étude, avant de conclure (partie 4).

2. RETOUR D'EXPERIENCE

Nous allons considérer au cours de cette partie, différentes expériences nous permettant de tirer des enseignements, dans le cadre du sujet qui nous préoccupe.

Certains travaux sont déjà « à maturité », avec pour preuve l'existence d'outils normatifs.

D'autres programmes sont beaucoup plus en amont, prospectifs, et il faut signaler sur ce plan le rôle particulièrement actif du Laboratoire Européen de Référence (ERLAP).

2.1 LA METHODE DE VOISINAGE : REGION LOMBARDIE

2.1.1 Contexte

Au cours des années 90, le nombre de stations de surveillance de la qualité de l'air en région Lombardie (Italie), composée de 11 départements, a augmenté de manière importante. L'installation d'un système qualité a été décidée et, dans ce cadre, de 1990 à 2000, le laboratoire européen de qualité de l'air d'Ispra (ERLAP) a mené un programme de validation des données [Cerutti 2002].

En dix années, ont été menées 750 comparaisons d'analyseurs de SO₂, NO/NO_x, NO₂, O₃, TSP, et plus récemment, PM10. Cette étude s'est déroulée en 3 phases (1990-1993, 1994-1997, 1998-2000), pour un total de 150 études de stations de mesure.

2.1.2 Principe

Le principe retenu est le suivant : un camion laboratoire, muni d'analyseurs de gaz, est placé à proximité d'une station de mesure. Les observations des deux entités sont comparées. La durée d'une campagne est de 36 à 48h ; les données sont exploitées sous la forme de valeurs moyennes horaires.

Pour un polluant donné, et une station donnée, le traitement des résultats est fait sous la forme d'un graphique « mesures station » en fonction des « mesures camion » ; une régression linéaire permet de retirer :

- ✓ La différence au niveau du décalage de zéro (offset) : classement
- ✓ La différence relative de pente (coefficient de sensibilité) : classement (différence exprimée en %)

Ces résultats sont inclus dans une base de données générale ; pour un polluant donné, elle permet :

- de situer les performances d'une station par rapport à l'ensemble des stations ;
- de visualiser la situation de l'ensemble des stations de la région Lombardie
- d'appréhender l'évolution de la qualité de la mesure d'un polluant, en comparant les différentes phases du programme (1990 à 2000).

A titre d'exemple, la différence au niveau de l'offset pour la mesure du CO est classée selon trois groupes : ≤ 0.5 ppmv ; 0.5 à 1.0 ppmv, 1.0 à 5.0 ppmv. On peut ainsi savoir si une station se place correctement par rapport à l'ensemble. De même, du point de vue de l'évolution générale, avec le temps, les deux dernières classes ont perdu leur importance au profit de la première, indiquant ainsi une amélioration de la performance générale (environ 20 analyseurs).

Un troisième indicateur est également utilisé. Pour chacune des trois phases du programme, un coefficient de corrélation a été calculé : il porte sur la comparaison de l'ensemble constitué par les stations, avec les mesures du laboratoire mobile. Ce paramètre vise également à caractériser l'évolution de la qualité de la mesure, à l'échelle de la région Lombardie.

2.1.3 Bilan

Cette technique est intéressante car elle permet :

1. d'évaluer l'écart de la mesure par rapport à une référence, selon deux indicateurs : offset, pente. Cette comparaison in-situ, permet si nécessaire le déclenchement d'actions correctives
2. de voir l'évolution de cet écart : mise en oeuvre en trois vagues (90-93, 94-97, 98-2000), cette technique permet effectivement de mettre en relief des améliorations pour certains indicateurs.

Elle mérite toutefois d'être discutée sur deux points :

Gamme d'étude

Dans le cas du SO₂, une grande partie des mesures n'ont pu être exploitées en raison d'une concentration moyenne insuffisante (inférieure à 10 ppbv). Cela a touché d'autres polluants, dans une moindre mesure.

Ceci met en avant une faiblesse importante de la méthode, à savoir le fait de ne pouvoir maîtriser le niveau de concentration du polluant. Le risque est, d'une part, comme on le voit ici, de ne pas atteindre de niveau significatif, et d'autre part, (à vérifier sur le terrain) d'avoir un spectre peu étendu de concentration.

Philosophie

Cette méthode est basée sur une comparaison vis à vis d'une référence. Selon cette philosophie, la référence est supposée donner des résultats justes, répétables, avec une incertitude suffisamment faible ; dans cet esprit, la qualité des stations est exprimée sous la forme d'une « erreur » vis à vis de la référence.

Si effectivement des moyens sont mis en oeuvre pour assurer une performance maximale du laboratoire mobile, avec par exemple un lien avec des étalons primaires, la difficulté reste toutefois de connaître réellement les « performances » de ce camion laboratoire, c'est à dire l'incertitude sur ses mesures.

Par ailleurs, il serait intéressant de disposer d'éléments de réflexion quant aux différences observées ; cela a été très bien fait dans le cadre de l'étude européenne d'ERLAP, nous le verrons plus loin ; enfin, le croisement des étalons respectifs lors des campagnes serait une indication utile.

2.2 MATRICE ARTIFICIELLE (CALIFORNIE – LABORATOIRE EUROPEEN ERLAP)

La méthode de la « matrice artificielle » repose sur la production d'un air dénué de tout polluant à l'exception de polluants d'intérêt dont la concentration est maîtrisée. Cet air est généré par un camion laboratoire, qui par ailleurs en assure la mesure ; il est injecté en tête de ligne d'une station de mesure.

Il est réalisé une comparaison entre la mesure station et la mesure camion laboratoire.

Deux expériences significatives ont été identifiées, et sont rapportées ci-dessous.

2.2.1 L'Etat de Californie

L'Etat de Californie réalise des audits d'assurance qualité depuis 1981, à l'aide d'un moyen mobile de génération et de mesure [ref. : CARB, Warren 2001].

Procédure

De l'air ambiant est asséché et purifié, dopé, puis injecté en tête de station après mesure des concentrations en polluants.

Les composés mesurés sont les suivants :

- ✓ CO, SO₂, NO₂ (par titration de NO par O₃)
- ✓ Hydrocarbonés totaux, par le biais du méthane
- ✓ Hydrocarbonés –or méthane- par le biais de l'hexane
- ✓ H₂S

Le programme NPAP - Projet

La structure de surveillance de la qualité de l'air du ministère de l'environnement (EPA) des USA, comprend une évaluation des performances : le programme national d'audit de performance (NPAP). Il consiste à faire circuler -en aveugle- des étalons NIST, dans toute la chaîne de surveillance de la qualité de l'air (états, réseaux), pour une utilisation en direct sur les analyseurs.

Il complète le système de contrôle qualité mis en place par ailleurs par les opérateurs. La fréquence des audits est annuelle.

Une réflexion est menée actuellement au sein de l'EPA ; il s'agirait d'introduire l'approche du CARB dans le programme NPAP. Une phase préliminaire consisterait en l'évaluation de l'ensemble des stations des USA, selon la méthode du CARB, lors d'un programme sur 3 années.

Bilan

Les points forts de la méthode CARB sont les suivants :

- Prise en compte de la ligne de prélèvement
- Capacité à mettre en évidence différents problèmes
- Travail en temps réel, en interaction avec l'opérateur (donc marge de progression)
- Diminution de la quantité de données invalidées

L'introduction de cette méthode dans le programme NPAP mérite d'être discutée, au vu du système français actuel. En effet, le système français dispose d'un système original de circulation de bouteille pour étalonnage : qu'il s'agisse de circulation de bouteille NIST, ou d'un camion générant une matrice artificielle, le système américain serait comparable. Toutefois, la philosophie est fondamentalement différente : le système français vise à une mise à disposition d'une référence connue, tandis que le système américain vise à un contrôle, un jugement.

Par ailleurs, comme nous le verrons plus tard, le projet d'intercomparaison français a pour objectif de travailler sur la mesure réelle, et donc sur la matrice réelle, en complément de la chaîne d'étalonnage.

Si les outils ont donc des similitudes, la philosophie de mise en œuvre diffère très nettement.

2.2.2 ERLAP

Historique - spécificités

L'ERLAP est le laboratoire européen de référence de la pollution de l'air. Il appartient au centre commun de recherche (JRC) situé à Ispra en Italie.

Il a effectué une campagne européenne (94-95) avec ce type d'outil [Payrissat 1996].

Les composés sont les suivants : NO, NO₂, avec en projet, O₃.

L'expérience européenne est très proche de l'expérience californienne décrite ci-dessus, avec néanmoins quelques variations notables :

- la philosophie de ce travail est beaucoup plus celle d'une étude, par opposition à l'approche « contrôle » du CARB : l'exploitation des données donne lieu à une discussion pleine d'intérêt ;
- l'ERLAP mesure la matrice injectée au niveau de la ligne de mesure, et non pas à la sortie du générateur ;
- la mesure est double, en amont et aval de la ligne : cela permet d'évaluer l'influence de la ligne de prélèvement
- enfin, des essais de production de matrice humidifiée ont été réalisés, afin d'aborder la question de l'eau en tant qu'interfèrent majeur. Toutefois, il n'a pas été possible d'obtenir une génération stable ou reproductible.

Illustration

L'étude menée par ERLAP en 1994-1995 a porté sur 36 stations européennes (cf. tableau ci-dessous).

Pays	Nombre de stations
Allemagne	5
Belgique	3
Danemark	1
Espagne	4
France	6
Grèce	3
Irlande	1
Italie	6
Luxembourg	1
Pays-Bas	2
Portugal	2
Royaume-Uni	2

Nota : Il est important d'indiquer que les informations contenues dans les deux tableaux suivants sont sous réserve d'une interprétation correcte de la part de l'auteur du présent rapport, à partir des données publiées de l'étude ERLAP.

L'échantillon de 36 stations étant réduit, la vision qui en découle ne peut être que partielle ; toutefois, elle permet d'avoir une idée globale de la situation d'alors ; pour ce faire, nous allons considérer le nombre de cas pour lesquels l'écart entre la station fixe et le camion laboratoire a dépassé 14%, ceci à travers les deux tableaux ci-dessous.

Le premier de ces tableaux nous donne le pourcentage de stations présentant un écart supérieur à 14%, dans le cas du NO₂ et du SO₂ : 11% des stations sont concernées.

Polluant	Nombre de stations avec un écart strictement supérieur à 14%	Source : Payrissat et al, 1996.
NO ₂	11 soit 31%	D'après la Figure 10
SO ₂	11 soit 31%	D'après la Figure 11

Le second tableau porte sur la mesure de NO : l'influence de la ligne de prélèvement est dissociée du reste de la station, à savoir principalement l'analyseur.

Comme nous pouvons le constater, 22% des stations, au niveau de l'analyseur, présentent un écart supérieur à 14%, 53% des stations (estimation faite par l'auteur de ce rapport) dépasseraient le seuil de 6%. Autrement dit, une station sur 5 présente un écart de première importance, et une station sur deux, un écart significatif.

Si nous considérons à présent l'influence de la ligne de mesure, le seuil de dépassement de 14% à lui seul, n'intervient que pour un cas unique, sur 36. Toutefois, dans 11% des cas, la ligne est la cause à elle seule d'une perte de plus de 6% du NO.

Facteur de perte de NO	Pertes strictement supérieures à 14%	Pertes strictement supérieures à 6%	Source : Payrissat et al, 1996.
Ligne d'échantillonnage	1	4 soit 11%	D'après la Figure 9
Déviations de l'analyseur	8 soit 22%	Estimation approximative : 19 soit 53%	D'après la Figure 9
Total	9	22*	D'après la Figure 9

* Une station (numéro 3) présente les deux cas.

A travers ces tableaux, constituant certes un photo partielle d'une situation passée (1994-1995) et étendue à plusieurs pays, il apparaît de manière très nette que des écarts importants existent sur une part notable des stations étudiées.

Les principales causes d'écart sont les suivantes

➤ pour le NO₂ :

- mauvais calibrage
- dérive de l'analyseur
- mauvais rendement du four convertisseur
- défaillance du système d'acquisition (1 cas)

➤ pour le SO₂ :

- encrassement de la ligne
- utilisation d'un matériau réactif pour le polluant
- mauvaises prises d'échantillonnage au niveau du Manifold
- forte humidité dans l'air à échantillonner (condensation)

Interférence par la vapeur d'eau

L'eau, sous forme gazeuse ou sous forme condensée, doit être l'objet d'une très grande attention : c'est ce qui ressort très nettement de plusieurs travaux d'ERLAP, dont celui-ci.

Cela a notamment été le cas pour le SO₂ (cf. ci-dessus), avec des taux de perte très conséquents. L'importance de ce problème a amené ERLAP à étudier la possibilité de générer un niveau contrôlé de vapeur d'eau au sein de sa matrice artificielle ; des difficultés techniques notables sont apparues.

Le rôle majeur de l'eau dans la thématique, et la difficulté d'en assurer une génération contrôlée, constituent une part très importante de ce retour d'expérience.

2.3 EXERCICES INTER-LABORATOIRES SUR MATRICE REELLE (INERIS)

2.3.1 Introduction

L'objectif d'un exercice interlaboratoires, ou inter-comparaison, est de permettre à chaque participant de déterminer l'incertitude sur ses mesures.

L'INERIS anime ce type de campagne dans le cadre des mesures de polluants gazeux à l'émission [Poulléau 2001], en vue notamment de l'accréditation de ces organismes de mesure.

De décembre 1998 à février 2001, ces exercices ont concerné 23 laboratoires français et 5 laboratoires européens.

2.3.2 L'outil

Ces exercices sont réalisés à l'aide d'un banc d'essai. Celui permet de simuler des effluents gazeux issus de combustions, d'incinération d'ordures ménagères.

Les gaz, générés à l'aide de chaudières (gaz naturel ou fioul), peuvent être ensuite si nécessaire, réchauffés, humidifiés, selon les besoins ; de même, les concentrations en certains polluants peuvent être augmentées par l'ajout contrôlé de gaz en bouteilles ou de liquides.

Les gaz entrent ensuite dans une boucle d'acier, servant à homogénéiser l'ensemble, et munie de brides par lesquelles les participants (5 équipes) opèrent leurs prélèvements.

Il est à noter qu'un calibrage des appareils de mesure est prévu initialement, mais également au cours de l'exercice, afin d'évaluer des dérives éventuelles.

2.3.3 Traitement des données

L'exploitation des résultats se fait sur la base de la norme ISO 5725. Suivant le contexte, celle-ci est appliquée intégralement ou adaptée.

Une norme française complémentaire est également disponible (« Emissions de sources fixes : détermination de l'intervalle de confiance d'une méthode de mesure en l'absence d'échantillon de référence par mesures parallèles simultanées » - XP X 43-334, Mai 1996).

Les exigences de la norme ISO 5725 sont les suivantes :

1. Pour que le travail soit significatif, il est souhaitable d'avoir au moins 4 participants
2. chaque opérateur met en œuvre deux systèmes de mesure (afin de calculer la répétabilité de chaque participant)
3. 10 niveaux de concentration doivent être considérés.

La valeur moyenne mesurée pour chaque essai par l'ensemble du groupe est calculée ; elle est considérée comme la valeur vraie. Un intervalle de confiance de 95% est déterminé, et permet d'estimer la dispersion des mesures.

La variance de chaque opérateur (dite variance de reproductibilité) est la somme de la variance du groupe et de la variance sur ses propres résultats. L'écart type ainsi calculé, multiplié par un facteur k (incertitude élargie) fournit l'incertitude de l'opérateur, à la concentration considérée.

Il est important de souligner que dans le cadre de ces exercices [Poulleau 2001], la norme ISO 14956 a également été utilisée : cette approche par combinaison des incertitudes élémentaires (cf. paragraphe 2.4) a souvent conduit à des chiffres plus faibles que ceux obtenus avec l'approche ISO 5725. L'explication proposée est que certains facteurs d'incertitude n'auraient pas été pris en compte.

Il faut également noter que l'intervalle de confiance, la variance globale et donc les incertitudes individuelles, présentent l'inconvénient de dépendre beaucoup du nombre de laboratoires impliqués.

2.3.4 Résultats complémentaires

En sus de la détermination des incertitudes, ce type d'exercice a permis aux participants de progresser efficacement en permettant les échanges, et en mettant en évidence divers points d'intérêt : détection d'anomalies, variabilité dans le temps des écarts entre laboratoires, matériaux peu performants, précision de certaines procédures, etc.

2.4 LA DEMARCHE DES FUTURES NORMES CEN

La norme ISO 14956 est destinée à toute méthode de mesure : elle a pour objectif de permettre la détermination de l'incertitude sur la mesure.

Des travaux CEN actuellement en cours, impliquent sa mise en application. Il s'agit notamment des projets de norme prEN14211 (Méthode de mesurage pour la détermination de la concentration en dioxyde d'azote et monoxyde d'azote par chimiluminescence) et prEN14212 (Méthode de mesure pour la détermination du SO₂ par fluorescence U.V.).

Ce travail est réalisé par le TC 264 - WG12 (contact : Yves Godet – Olivier Le Bihan).

Ces futures normes permettent de calculer l'incertitude sur la mesure à partir de la somme quadratique d'incertitudes individuelles, obtenues lors d'évaluations de laboratoire et de terrain (sans considérer cependant, exception notable, l'incertitude due à la ligne de mesure).

Cette technique permet donc de produire une incertitude estimée à partir d'incertitudes individuelles, par opposition à une mesure directe et globale (cf. chapitre 2.3).

Toutefois, il est très important de souligner que la norme ISO 14956 préconise de valider son approche par des intercomparaisons.

3. SYNTHÈSE

3.1 QUESTIONS POSEES

La préoccupation à l'origine de ce travail est, comme exposé en introduction, de chercher un moyen de détermination de l'incertitude sur les mesures réalisées par le système français de surveillance de la qualité de l'air.

Notre intérêt porte donc sur les techniques permettant cette détermination, sur la manière de les appliquer (approche), étant entendu qu'il s'agit de travailler dans les conditions les plus proches de la réalité (question des interférents, et notamment de la vapeur d'eau). De manière plus générale, sur cette base, il s'agit de concevoir une proposition quant à la stratégie à adopter pour répondre aux besoins des AASQA françaises.

De manière plus générale, sur cette base, il s'agit de concevoir une proposition quant à la stratégie à adopter pour répondre aux besoins des AASQA françaises. Les expériences considérées dans le chapitre précédent, sont résumées dans le tableau 3.1.

Expériences significatives : Tableau de synthèse

Approche	Nombre de participants	Voisinage	Dopage (ajout dosé)	Matrice artificielle	
Principe		Camion laboratoire placé à proximité d'une station de mesure	Méthode de voisinage Avec dopage de la matrice en polluants	Production et injection d'une matrice totalement artificielle	
Intérêt majeur		Comparaison en matrice réelle	Matrice réelle + concentration maîtrisée des polluants	Maîtrise totale de la matrice	
Inconvénient majeur		Dépendance totale vis à vis des concentrations existantes en polluants (gamme) - Ex. : SO ₂		Conditions "artificielles" Difficultés techniques (ozone, H ₂ O)	
Références	1 + 1	Région Lombardie	-	Etat de Californie	ERLAP
		Offset Pente (corrélation du parc)		Ecart relatif à la référence	Ecart relatif à la référence
					Ligne de mesure
	n>2	Inter comparaison émission INERIS		-	-
		Valeur vraie = médiane Intervalle de confiance - X 43-331-ISO 5725		-	-

3.2 TECHNIQUES

3.2.1 Voisinage

Cette méthode a été mise en œuvre pour le compte de la région Lombardie, et est commentée dans la première partie de ce document.

Elle consiste en le placement d'un camion laboratoire à proximité d'une station de mesure, avec pour objectif de comparer les observations respectives.

En terme d'avantage, nous relevons la grande simplicité de cette méthode. Par ailleurs, point fondamental, elle est opérée sur la matrice réelle, c'est à dire qu'elle considère l'ensemble des interférents potentiels, dont la vapeur d'eau.

En terme d'inconvénient, il apparaît que la gamme de concentration n'est pas maîtrisée. Des solutions existent pour partie ; en se plaçant sur un site urbain, il est possible d'avoir un bon spectre de concentration en NOx et CO. Par contre, la situation est plus délicate pour l'ozone.

En terme de suggestion, il serait nécessaire de procéder au croisement des étalons des deux partenaires, afin d'identifier une source d'incertitude due non pas aux systèmes de mesure mais aux systèmes d'étalonnage respectifs

3.2.2 Dopage

La technique de dopage n'est pas à proprement parler une technique opérationnelle puisque nous n'avons pas trouvé de précédent dans le contexte précis qui nous intéresse. Ce vocable désigne en fait l'ajout de polluant effectué à l'INERIS lors des exercices d'intercomparaison à l'émission (cf. paragraphe 2. 3).

L'idée est ici de chercher une situation intermédiaire entre les méthodes de voisinage et de matrice artificielle, en travaillant d'une part en matrice réelle, mais en même temps en neutralisant notre dépendance vis à vis d'elle en intervenant sur les niveaux de concentration.

Il est essentiel de noter que la concentration « vraie » n'est pas connue : il s'agit d'une démarche non pas d'étalonnage, mais de comparaison.

3.2.3 Matrice artificielle

D'un point de vue technique, il semble tout à fait réalisable de mettre au point un outil de génération en air sec, proche par exemple de l'expérience européenne.

Une tentative de prise en compte de la vapeur d'eau, à l'aide d'un système d'humidification, a fait état de problèmes techniques majeurs, ce qui constitue une limitation notable de cette méthode.

3.3 APPROCHES

3.3.1 Campagne 1 + 1

Nous pouvons définir une campagne « 1 + 1 » par la comparaison d'un moyen mobile et d'un moyen fixe ; cela concerne potentiellement les trois techniques vues ci-dessus (méthode de voisinage, de dopage ou matrice artificielle).

La vision « contrôle »

La région Lombardie a fait ce choix à travers une approche générale et systématique, c'est à dire sous la forme d'un laboratoire mobile considérant une à une les stations du réseau régional. Deux à trois années sont nécessaires à cette opération, qui est ensuite répétée.

Nous retrouvons ce choix dans le programme de l'US EPA d'évaluation de l'ensemble des stations américaines lors d'un programme de 3 ans.

Ce type de stratégie représente un investissement financier important si l'on veut réellement étudier toutes les stations de mesure.

La vision « étude »

Par ailleurs, il est possible de considérer une campagne 1 + 1 sous un aspect réellement d'étude : il s'agirait là d'exploiter immédiatement les différences observées en cherchant à en identifier les causes, à apporter des explications, et éventuellement à tester en temps réel des solutions.

Quelle que soit la technique utilisée (voisinage, dopage, ...), l'influence de la ligne de prélèvement peut être évaluée. Pour cela, il suffit de doubler la ligne de mesure afin d'ajouter un piquage juste avant l'analyseur.

3.3.2 Campagne d'inter-comparaison

A l'opposé de la campagne 1 + 1, se trouve la campagne d'intercomparaison, réunissant un nombre de participants suffisant pour permettre une approche statistique, selon la norme ISO 5725 : cette approche est la seule à permettre une estimation réaliste de l'incertitude sur la mesure.

Par ailleurs, les essais interlaboratoires ont l'avantage de faire le point sur l'état de la pratique ce qui permet aux participants de tirer un grand profit de l'exercice et d'améliorer dans le quotidien la mise en œuvre de leurs matériels et de leurs modes opératoires [Poulléau 2001].

A notre connaissance, cette méthode n'a aucun précédent dans le contexte de la surveillance de la qualité de l'air ambiant.

3.4 DISCUSSION ET PROPOSITION

3.4.1 Détermination de l'incertitude sur la mesure

Comme nous l'avons dit, l'objectif fondamental de toutes les démarches repose sur la détermination de l'incertitude sur la mesure.

Le tableau ci-dessous résume la réponse des méthodes identifiées, au vu des questions posées.

Objectif	Voisinage	Dopage (ajout dosé)	Matrice artificielle
Incertitude (voie directe)	Oui, en $n > 2$?	Non
Incertitude (voie indirecte)	Oui	Oui	Oui
Interférents	Oui	Oui	Non

Deux voies ont été identifiées :

- **La voie directe** consiste en la participation en une intercomparaison (ISO 5725). Elle peut donc concerner tout moyen mobile, et quelques moyens fixes autour desquels pourrait se dérouler un tel exercice.
- **La voie indirecte**, basée sur la somme quadratique d'incertitudes individuelles (norme ISO 14956). Cela suppose la détermination par ailleurs, de l'incertitude due à la ligne de mesure.

Autrement dit, sous réserve de la confirmation du bon fonctionnement de ces outils, les moyens mobiles sont susceptibles d'être qualifiés par le biais d'intercomparaisons (voie directe) et par le biais du calcul (voie indirecte).

Les moyens fixes seraient qualifiés par le biais du calcul.

Néanmoins, l'application de la méthode indirecte doit être validée par ailleurs ; ceci est préconisé au sein de la norme 14956. La raison est en qu'elle est basée sur l'utilisation d'incertitudes individuelles : il est difficile de garantir que toutes celles-ci sont effectivement prises en compte, que leur recensement est complet (cf. paragraphe 2.3.3). Une telle validation serait envisageable au cours d'exercices inter-laboratoires, par comparaison à la démarche ISO 5725.

En résumé :

1. L'approche directe est incontournable pour permettre une estimation de la valeur vraie et une estimation des incertitudes des opérateurs.
2. Toutefois, on peut supposer qu'elle n'est applicable qu'aux moyens mobiles : on ne peut organiser des campagnes $n > 4$ pour chaque station fixe
3. Au niveau des stations, l'approche 1+1 serait donc la seule permettant de compléter la méthode indirecte : il ne pourrait alors s'agir que d'une comparaison, sachant que le moyen mobile disposera d'une incertitude sur la mesure validée.
4. Néanmoins, cette comparaison ne sera qu'indicative : cette technique n'a pas de « reconnaissance » d'un point de vue statistique.

3.4.2 Réflexion sur l'approche directe

La norme ISO 5725 demanderait à être adaptée à la situation qui nous intéresse. A titre d'exemple, l'exigence portant sur deux systèmes de mesure par participant, n'est pas du tout réaliste : cela nécessiterait des moyens mobiles équipés en double. De même, la nécessité de bénéficier de mesures pour une concentration donnée, supposerait un traitement a posteriori de la base de données pour constituer un ensemble de mesures situées dans un intervalle donné, assimilable à la génération par une source...

Comme illustré dans le tableau précédent, deux voies semblent possibles :

- la mise en œuvre de la méthode de voisinage : il s'agirait de placer dans un périmètre restreint l'ensemble des moyens mobiles, et de comparer leurs mesures respectives de l'air ambiant. Une telle campagne serait probablement à centrer sur un type de polluant ; par exemple un site trafic devrait offrir un spectre de variation satisfaisant pour les oxydes d'azote.
- la méthode d'ajout dosé : il s'agirait ici de réunir l'ensemble des participants sur le site de l'INERIS, et de les connecter sur la boucle d'essai, citée précédemment. De l'air ambiant serait mis en circulation dans la boucle, et dopé. Il serait néanmoins nécessaire de faire des essais préalable, notamment sur un gaz tel que l'ozone.

Si un besoin devait être confirmé dans ce domaine, des solutions sont donc envisageables ; toutefois, chacune d'entre elle présente des contraintes propres, et sa faisabilité ne peut être démontrée que par un essai grandeur nature.

3.4.3 Activité envisagée

Nous proposons à présent de passer à un travail sur le terrain. Il s'agirait de réaliser quelques campagnes 1 + 1, à l'aide de la méthode de voisinage et de dopage, de manière à apprécier l'importance des écarts entre les stations fixes et la chaîne de mesure indépendante.

Cela nous permettra de tester la méthode de calcul selon la norme ISO 14956. Par ailleurs, cela fournira des éléments d'appréciation quant à la nécessité de poursuivre et d'intensifier ce programme, ou au contraire de limiter le travail futur à quelques exercices périodiques (cas où les écarts seraient faibles).

4. CONCLUSION

L'association d'une incertitude sur la mesure est un thème dont l'importance croît, pour des raisons réglementaires (directives européennes), techniques (QA / QC), mais aussi fondamentales puisqu'il s'agit de déterminer l'intervalle de confiance du travail réalisé tout au long de l'année par les AASQA.

Ce document a eu pour objectif d'effectuer un état de l'art. Nous avons vu différents concepts, existants ou imaginables, mais aussi différentes contraintes qui rendent cette démarche délicate.

La matrice

La question du média peut être abordée selon trois axes : un média réel, réel et enrichi, ou enfin artificiel. Nous avons vu que dans ce dernier cas, il était difficile de considérer l'eau, ce qui semble rédhibitoire. Par ailleurs, le dopage permet d'assurer un spectre large de travail, et ce dans un laps de temps raisonnable.

Détermination de l'incertitude

Pour l'essentiel, nous avons identifié une voie directe et une voie indirecte :

la première fait appel à un ensemble d'opérateurs, sur la base de la norme 5725 ; son objectif est de réaliser une détermination en conditions réelles. Le principe resterait à préciser (sur site -voisinage- ou sur banc –ajout contrôlé-) et à tester. Cette méthode paraît applicable aux moyens mobiles des AASQA. Par contre, pour des raisons budgétaires, il en est tout autrement pour les stations fixes, car cela supposerait une campagne pour chacune d'entre elles, avec un minimum de trois moyens mobiles.

La voie indirecte est basée sur le calcul des incertitudes individuelles ; elle semble convenir aux stations fixes, d'autant que les projets de normes du WG 12 sous-entendent son application. Toutefois, il serait impératif de la valider par comparaison avec une estimation globale (voie directe) : une comparaison entre chaque station fixe et un moyen mobile semble concevable ; néanmoins sa portée et sa reconnaissance ne sont pas évidents au premier abord.

Programme de travail

Une série de quelques campagnes est proposée, afin de faire une estimation des besoins et donc des travaux futurs.

5. REMERCIEMENTS

Ce travail a reçu de nombreuses contributions. Je souhaiterais remercier Annette Borowiak pour ses informations concernant l'expérience d'ERLAP et concernant la situation européenne, Rémy Stroebel pour les informations sur le système californien et les projets de l'EPA, et par ailleurs, Rémi Perret, Jean Poulleau, Yves Godet et Hervé Pernin qui ont beaucoup apporté lors de leur participation à la réflexion.

6. REFERENCES

Code	Référence complète
Cerruri 2002	C. Cerruri, S. Sandroni, A. Balasso, S. Zobot, « Dieci anni (1991-2000) di controllo di qualità dei dati della rete di monitoraggio atmosferico della regione lombardia », document EUR 20139 IT, Gennaio 2002.
Poulleau 2001	J. Poulleau, « Essais interlaboratoires de mesures à l'émission – Retour d'expérience et synthèse », rapport INERIS, Février 2001.
CARB	Site Web de l'organisme chargé de la surveillance de la qualité de l'air en Californie (California Air Resources Board - CARB) : www.arb.ca.gov
Warren 2001	M.V. Warren, « Through-the-Probe performance audits of continuous ambient air analyzers », April 2001. Importé du site Web CARB, février 2002.
Payrissat 1996	M. Payrissat, M. Gerbolès, B. Sieja, E. De Saeger « Programme européen d'assurance de la qualité des mesures de routine de NO, NO ₂ et SO ₂ », document EUR 16442 FR, 1996.