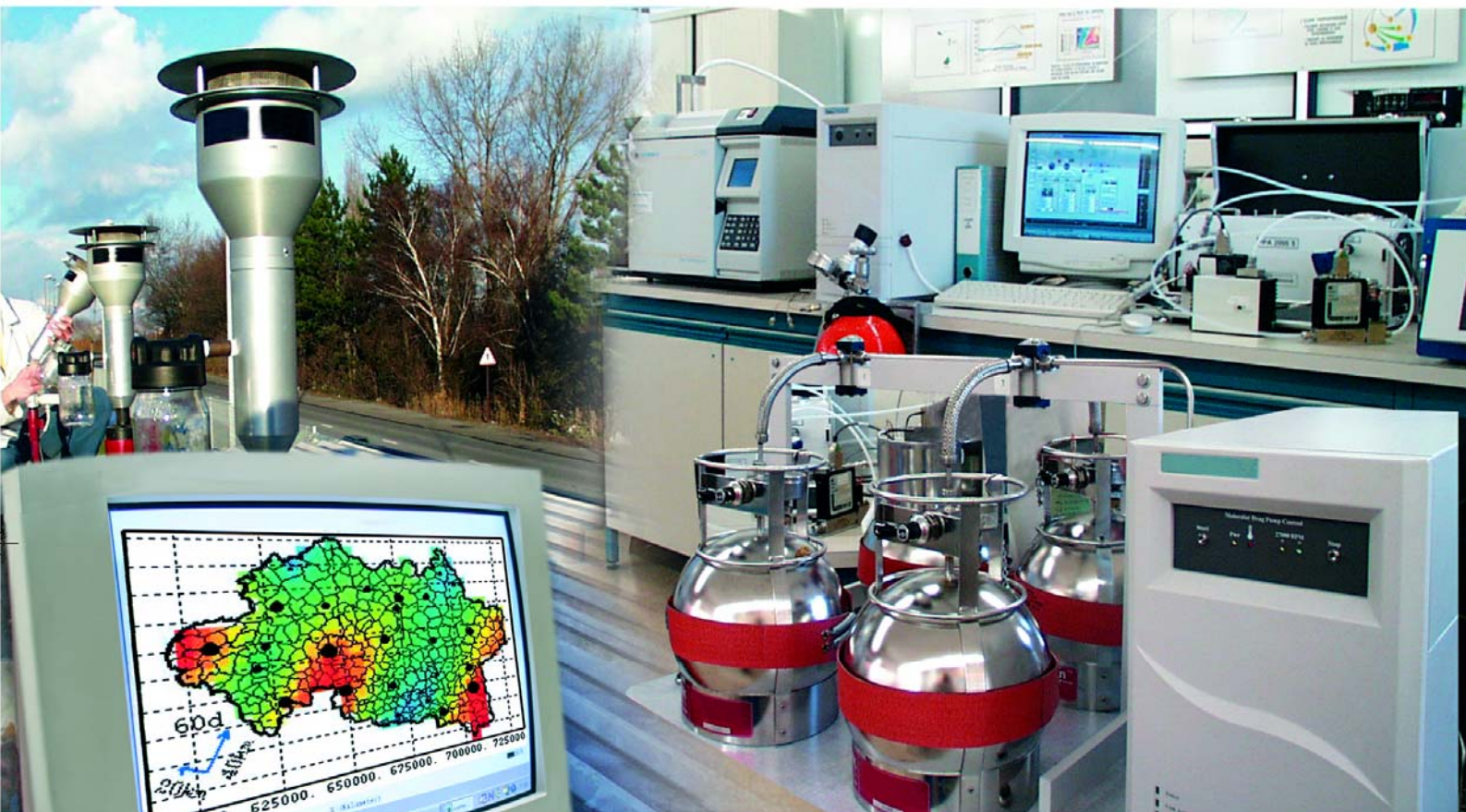




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude : Intercomparaison de stations de mesures (3/4)

**Intercomparaison 2 à 2 à la station de Champforgeuil
(ATMOSF'AIR Bourgogne Sud)**

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'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement durables 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 2 à 2 à la station Champforgeuil / Chalon sur Saône

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 PARTICIPE A L'ETUDE :

Y.GODET – F. MARLIERE

Ce document comporte 34 pages (hors couverture et annexes).

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

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ	5
1. INTRODUCTION	7
2. PRESENTATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON	7
2.1 Déroulement d'une intercomparaison.....	7
2.2 Système de dopage	9
2.3 Laboratoire mobile du LCSQA/INERIS.....	9
2.3.1 Analyseurs.....	9
2.3.2 Transferts en cylindres	10
2.3.3 Photomètre ozone	10
3. INTERCOMPARAISON DE STATIONS FIXES	12
3.1 Présentation de la station.....	12
3.2 Installation du système de dopage.....	14
3.3 Raccordements métrologiques.....	17
3.4 Niveaux de dopages.....	17
3.5 Résultats bruts	18
3.5.1 Mesures de CO.....	18
3.5.2 Mesures de SO ₂	19
3.5.3 Mesures de O ₃	20
3.5.4 Mesures de NO.....	21
3.5.5 Mesures de NO ₂	22
3.6 Résultats traités selon la norme XP 43-331	32
4. CONCLUSION DE L'EXERCICE	33
5. LISTE DES ANNEXES	34

RESUME

L'exercice d'intercomparaison 2007 visait à comparer le moyen mobile du LCSQA/INERIS avec une station fixe destinée à la mesure de divers polluants. Il a porté sur différents niveaux de concentrations atteints par enrichissement de la matrice ambiante grâce au système de dopage mis au point en 2004 puis amélioré et validé en 2005.

La présente étude concerne le réseau Atmosf'Air Bourgogne Sud qui a proposé l'examen d'une station périurbaine à Champforgeuil, à 3 km au nord de Chalon en bordure du canal du centre.

Les intervalles de confiance interne et externe ont été déterminés dans la mesure du possible pour chaque entité de mesure par l'application des normes XPX 43 331 et ISO 5725-2.

Les polluants étudiés étaient l'O₃, le SO₂, le CO, le NO et le NO₂.

Au final, les mesures de la station de Champforgeuil d'Atmosf'air Bourgogne Sud conduisent à des intervalles de confiance de reproductibilité de l'ordre de quelques pour cents excepté pour le SO₂ qui dépasse légèrement 15 %.

Les résultats ainsi obtenus sont donc globalement conformes aux exigences des nouvelles normes européennes (15 % à la valeur limite).

Cette intercomparaison a également permis la mise en évidence d'un interférent des analyseurs de NOx. Cet interférent (styrène) est rejeté ponctuellement par une entreprise locale qui perturbe ainsi les mesures de NOx de la station de Champforgeuil.

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, en leur associant une exigence en terme d'incertitude maximale sur la mesure.

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

A ce titre, un travail spécifique effectué en 2004 a été dédié à la recherche d'un mode d'intégration de toute station de surveillance fixe française à cette démarche globale selon un principe de comparaison expérimentale. Il a été finalisé en 2005 par la mise au point et la validation d'un système d'enrichissement de la matrice air ambiant permettant notamment la comparaison au niveau des valeurs réglementaires de chaque polluant.

L'exercice consiste désormais en une comparaison entre un moyen mobile LCSQA/INERIS et une station fixe, pour les polluants SO₂, O₃, NO, NO₂ et CO à différents niveaux de concentration et tout particulièrement au voisinage des valeurs limites horaires.

La présente étude rapporte le déroulement de l'exercice 2007 d'intercomparaison à la station fixe d'Atmosf'Air Bourgogne Sud.

2. PRESENTATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON

2.1 DEROULEMENT D'UNE INTERCOMPARAISON

L'intercomparaison de station fixe consiste à comparer les résultats de mesures du laboratoire mobile du LCSQA/INERIS à ceux d'une station fixe désignée par l'AASQA d'accueil. La qualité des mesures de la station est vérifiée dans sa configuration habituelle de fonctionnement qui intègre les analyseurs et la ligne d'échantillonnage. Les analyseurs en place peuvent être doublés afin de déterminer la répétabilité interne de la station.

Avant de procéder à l'intercomparaison, chaque participant procède à son propre calibrage O₃,NO/NO₂, SO₂ et CO avec des gaz raccordés au niveau 2 ou 1 selon l'organisation de la chaîne nationale d'étalonnage.

Lors de l'exercice, un coiffage de la tête de prélèvement est réalisé et l'ensemble des analyseurs caractérise ainsi le même échantillon soit via des lignes fluidiques individuelles pour le LCSQA/INERIS ou la tête elle-même pour la station. Un enrichissement des concentrations ambiantes est également effectué à l'aide d'un système de dopage afin de balayer une large gamme de concentrations allant au-delà de la valeur limite. Les dopages sont réalisés 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.

Dans un premier temps une comparaison entre les deux entités de mesure est réalisée par simple régression linéaire où sont considérées l'ordonnée à l'origine et la pente.

Dans un deuxième temps, un traitement statistique des données est mis en œuvre afin de déterminer les intervalles de confiance interne (répétabilité), interlaboratoires et externe (reproductibilité). Cette détermination est effectuée pour des concentrations situées au voisinage des valeurs réglementaires. La méthodologie mise en œuvre est celle des normes ISO 5725-2 « Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » et AFNOR XP X43-331 « Détermination de l'intervalle de confiance d'une méthode de mesure en l'absence d'échantillon de référence par mesures parallèles simultanées », dont les formules de calculs sont résumées ci-dessous :

- 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

où $S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$

- S_{rj}^2 la variance de répétabilité

où $S_{rj}^2 = \frac{1}{2p} \sum_{i=1}^p (y_{ij1} - y_{ij2})^2$

- S_{Lj}^2 la variance interlaboratoire

$$S_{Lj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j)^2 - \frac{S_{rj}^2}{2}$$

où $\bar{\bar{y}}_j$ la moyenne générale

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

p le nombre de participants

2.2 SYSTEME DE DOPAGE

Le système de dopage a pour fonction de réaliser un enrichissement de la matrice air ambiant, en un ou plusieurs polluants, et de la distribuer de manière homogène vers les analyseurs. Pour ce faire (Figure 1) :

- la tête de prélèvement de la station de mesure est placée au sein d'une enveloppe ;
- l'enveloppe souple « TEDLAR », est alimentée de manière continue en air ambiant, à l'aide d'un ventilateur. Elle est munie d'une entrée et d'une sortie, permettant un travail à pression atmosphérique, en dynamique.
- la matrice « air ambiant » est dopée à l'entrée du ventilateur par des composés issus de bouteilles hautes concentrations en NO/NO₂, CO, SO₂, ou d'un générateur haute concentration (LNI) pour l'ozone. Le niveau de concentration souhaité est ajustable manuellement.

Schéma de principe de la comparaison deux à deux (moyen mobile et station) avec le système de dopage

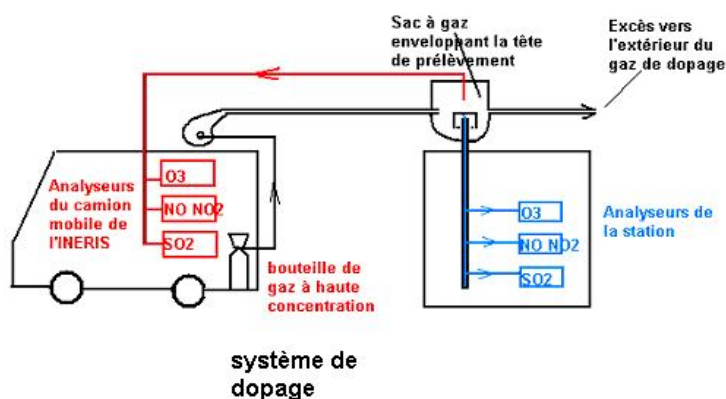


Figure 1 : schéma de principe du système de dopage.

2.3 LABORATOIRE MOBILE DU LCSQA/INERIS

2.3.1 ANALYSEURS

Le laboratoire mobile de l'INERIS est utilisé en tant que référence comparative des stations fixes testées. Il est équipé des analyseurs suivants :

Mesurande	Références
NO _x	TEI 42i n°0626217658 MCe 15313 Voie 3 Titulaire TEI 42C n° 73318-373 MCe 15313 Voie 4 Doublon
O ₃	TEI 49C n° 74669-377 MCe 15114 Voie 1 Titulaire TEI 49C n°73446-373 MCe 15113 Voie 2 Doublon
SO ₂	TEI 43C n° 65809-350 MCe 15110 Voie 5 Titulaire TEI 43C n° 65808-350 MCe 15111 Voie 6 Doublon
CO	TEI 48i (en prêt) Voie 7 Titulaire TEI 48i 0708921393 Voie 9 Doublon

Afin de permettre la comparaison entre les deux entités de mesure, les analyseurs du laboratoire mobile sont connectés à la tête de prélèvement de la station fixe, à l'aide de lignes en téflon PFA ou PTFE en prenant soin de respecter des temps de résidence des gaz inférieurs à 5 secondes.

2.3.2 TRANSFERTS EN CYLINDRES

Les appareils utilisés par l'INERIS ont été raccordés au niveau 1 (LNE) à l'aide des transferts dont les caractéristiques sont présentées ci-dessous.

N° du certificat d'étalonnage	date	Type de transfert	Emballage n°	Concentration du mesurande et incertitude élargie	Concentration en NO _x 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 ₂ ± 2.2	
H015223/106	16/03/07	B11	SMG 6785	107.0 ppb de SO ₂ ± 1.5	
H015223/42 SO ₂	25/01/07	B11	6727	110.5 ppb de SO ₂ ± 1.6 ppb	
H015232/39	25/01/07	B11	20518	196.0 ppb de NO ± 1.9	196.1 ppb de NO _x ± 1.9
H015223/46	26/01/07	B20	5259	818.3 ppb de NO ± 5.9	818.3 ppb de NO _x ± 5.9
		B11	70400	AIR N57POL	Voir certificat A.L.
		B11	11816	AIR N57POL	Voir certificat A.L.

Certificat A.L.: H2SO4<100 ppb; CO2<100 ppb CO< 100ppb; Total CnHm<50ppb; SO2<10ppb; NOx<100ppb;

NB : par approximation, 1 ppb = 10⁻⁹ v/v (facteur de compressibilité = 1)

2.3.3 PHOTOMETRE OZONE

Le générateur d'ozone utilisé comme référence est le modèle T.E.I. 49 CPS.

Le dernier procès verbal de raccordement n° H015223/102 édité par le LNE le 19 mars 2007 mentionne les relevés 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

3. INTERCOMPARAISON DE STATIONS FIXES

L'exercice d'intercomparaison a consisté à examiner les résultats d'une station fixe d'Atmos'air Bourgogne Sud (co-organisateur de l'intercomparaison des moyens mobiles et bénéficiant à ce titre d'une intercomparaison 2 à 2 sur l'une de ses stations).

3.1 PRESENTATION DE LA STATION

La figure 2 illustre la proximité géographique de la station avec l'agglomération Chalonnaise. La station « Champforgeuil » est une station de fond périurbaine installée depuis 1997, et située sur le terrain de l'école maternelle.

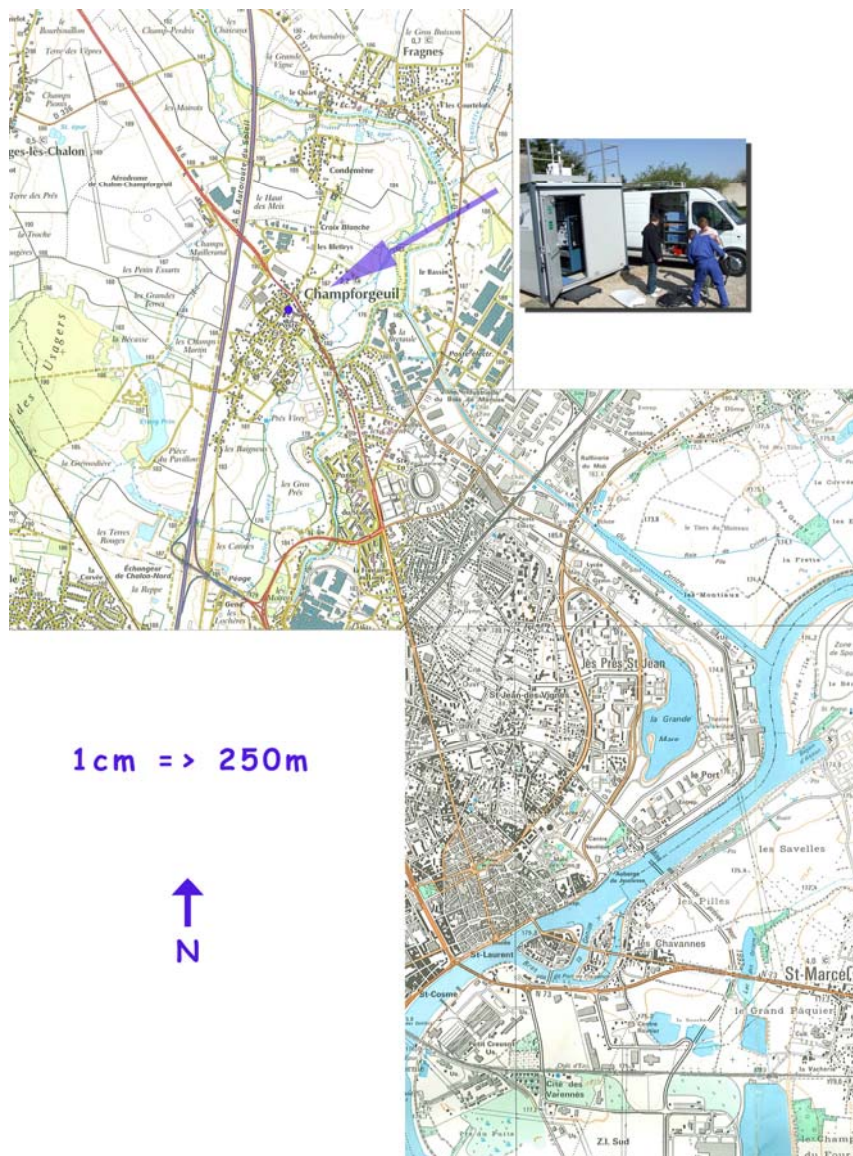


Figure 2

Elle se compose :

- d'une cabine de type « PORTACAIN »
- d'un climatiseur DAIKIM de 3.7 kw
- d'une alimentation électrique de puissance augmentée à 9 kw pour les besoins de l'intercomparaison.
- une station d'acquisition SAM ARGOPOL-ISEO
- un onduleur
- une tête de prélèvement « allo Jacques »
- des analyseurs suivants (voir figures 3 et 4) :

Mesurande	Références
NOx	AC 32 M n° 401 Titulaire AC 31 M n° 1276 Doublon
O₃	O3 41 M n° 1171 Titulaire O3 41 M n° 1108 Doublon
SO₂	AF 21 M n° 1175 Titulaire AF 21 M n° 1608 Doublon
CO	CO 11 M n° 407 Titulaire CO 11 M n° 680 Doublon



Figure 3 : baie d'analyseurs titulaires installés dans la station Champforgeuil



Figure 4 : Analyseurs en doublons installés dans la station Champforgeuil

A noter que pour les besoins de l'exercice, un analyseur d'ozone, un analyseur de NO_x, un analyseur de SO₂, et un analyseur de CO supplémentaires ont été intégrés à la station afin de bénéficier de la détermination de l'intervalle de confiance interne (répétabilité).

Les transferts utilisés par Atmosf'Air bourgogne Sud étaient les suivants :

- SO₂ valise VE3M n° 387 référence à 101.5 ± 3 ppb raccordée par AIRPARIF le 13/02/2007
- O₃ ANSYCO n° 10091005 KTO3 M à $95.5 \text{ ppb} \pm 2.8 \text{ ppb}$ raccordé par AIRPARIF le 13/02/2007
- CO bouteille n° 70458 à 8.44 ± 0.13 ppm
- Bouteille à 196 ppb en NO et NO_x ± 1.9 ppb

3.2 INSTALLATION DU SYSTEME DE DOPAGE

L'échantillonnage de la station s'effectue grâce à des lignes de prélèvement en PTFE reliant, individuellement ou par paire, l'entrée des analyseurs à l'extrémité de la tête de prélèvement.

La tête de prélèvement de la station est située à une hauteur d'environ 30 cm par rapport au toit de la station (voir figure 4) ce qui conduit à de faibles longueurs de lignes fluidiques.

Les analyseurs LCSQA/INERIS sont raccordés au sac Tedlar par des lignes PTFE ou PFA de manière à respecter un temps de résidence des gaz de 5 secondes pour être en accord avec les recommandations des nouvelles normes européennes.



Figure 5 : Coiffage de la tête de prélèvement de la station Champforgeuil

Le tableau présenté ci-dessous rassemble les informations des raccordements fluidiques et des temps de résidence dans les lignes.

Entité de mesure	Analyseur	Débit (l/min)	Longueur de ligne (m)	Temps de résidence (s)
Atmosf'Air SO₂	AF 21M 1175	0.58	2.1	2.88
	AF 21 M 1608	0.55	3.1	4.18
Atmosf'Air NO_x	AC 31 M 1276	0.60	2.4	2.3
	AC32M 401	0.69	3.1	3.3
Atmosf'Air O₃	O3 41M 1171	1.6	2.8	1.3
	O3 41M 1108	1.8	3.1	1.2
Atmosf'Air CO	CO11M 407	0.6	2.6	3.4
	CO 11M 680	1.4	3.1	1.6
LCSQA/INERIS NO_x	TEI 42C n°8373 TEI 42i n° 0626217658	1.433	4.0	2.06
LCSQA/INERIS O₃	TEI 49C n°9377 TEI 49C n° 6373	2.5	4.0	1.18
LCSQA/INERIS SO₂	TEI 43C n°8350 TEI 43C n° 9350	1.873	5.0	4.05
LCSQA/INERIS CO	TEI 48i (appareil en prêt) TEI 48i 0708921393	2.12	5.5	1.55

On note que les temps de résidence sont bien inférieurs à 5 secondes pour tous les polluants et que les valeurs d'Atmosf'Air Bourgogne Sud sont du même ordre de grandeur que celles du LCSQA/INERIS.

3.3 RACCORDEMENTS METROLOGIQUES

Les appareils utilisés par Atmosf'Air sont raccordés tous les trois mois au niveau 2 (AIRPARIF).

Le LCSQA/INERIS est pour sa part raccordé au niveau 1 (LNE) avec une périodicité de six mois.

3.4 NIVEAUX DE DOPAGES

Les premières séquences de dopages réalisés sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

Celles qui apparaissent sur fond grisé correspondent à des paliers perturbés par des réactions ou interférents de l'air ambiant.

Les séquences de dopage ont ensuite été renouvelées et modifiées afin d'intégrer les modifications qu'impliquaient la détection d'un certain nombre d'anomalies (voir §3.5).

	O ₃ (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	CO (ppm)	SO ₂ (ppb)
1^{er} palier 24/04/2007 16 :15 24/04/2007 17 :45	160	0	0	2.0	200
2^{ème} palier 24/04/2007 18 :15 24/04/2007 19 :45	150 à 85	0	100 à 170	4.0	140
3^{ème} palier 24/04/2007 20 :15 24/04/2007 21 :45	100	0	150	8.0	110
4^{ème} palier 24/04/2007 22 :15 24/04/2007 23 :45	75	0	190	6.0	140
5^{ème} palier 25/04/2007 00 :15 25/04/2007 01 :45	90	90	120	10.0	100
6^{ème} palier 25/04/2007 02 :15 25/04/2007 03 :45	60	180	150	0.5	50
7^{ème} palier 25/04/2007 04 :15 25/04/2007 05 :45	0	180	0	0	160

3.5 RESULTATS BRUTS

Le suivi temporel des mesures effectuées lors des différents dopages sont rassemblés sur les figures ci-dessous.

Les analyseurs d'Atmosf'Air sont représentés en rouge (analyseur rajouté pour la durée de l'exercice) et orange (analyseur de la station testée), ceux du LCSQA en bleu (300 et 301 dans la légende). La courbe verte correspond aux mesures d'une station fixe voisine non concernée par l'exercice d'intercomparaison mais permettant d'avoir un aperçu permanent du niveau ambiant local.

3.5.1 MESURES DE CO

Le tracé des mesures de CO présente des courbes très proches les unes des autres. Les niveaux de concentration correspondant aux différents paliers de dopage sont facilement identifiables. On ne note pas de source locale. On signalera que l'un des analyseurs d'Atmosf'Air, provenant d'une ancienne série, ne délivraient pas de décimales durant l'acquisition numérique. La répétabilité des mesures n'a donc pu être déterminée.

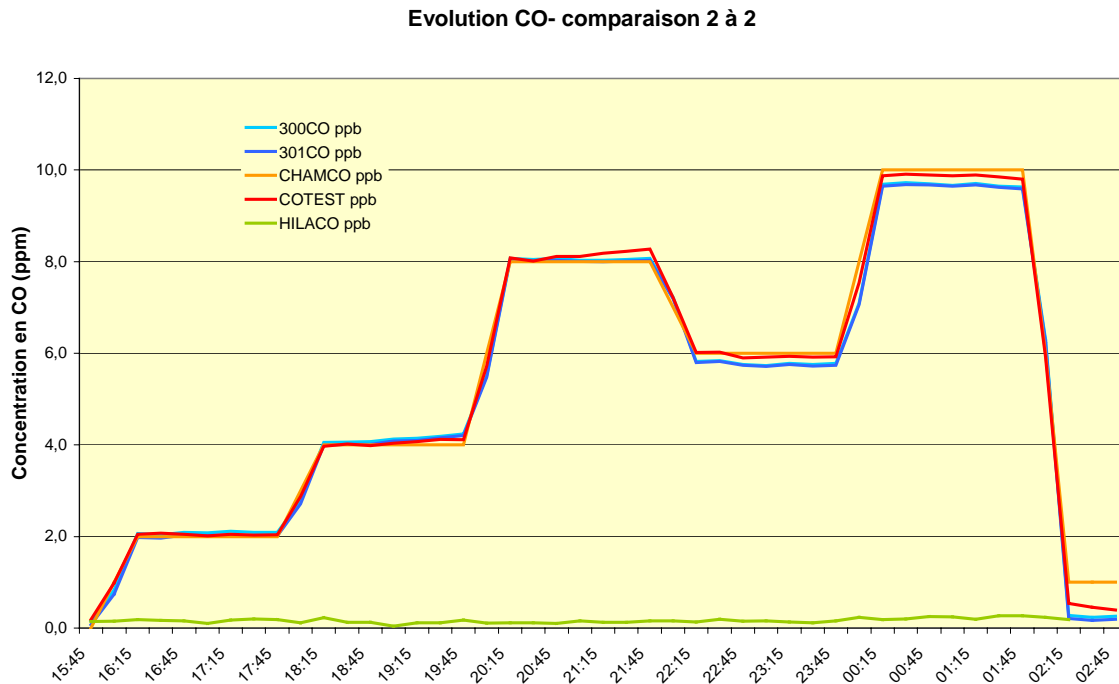


Figure 6

3.5.2 MESURES DE SO₂

Evolution SO₂ - comparaison 2 à 2

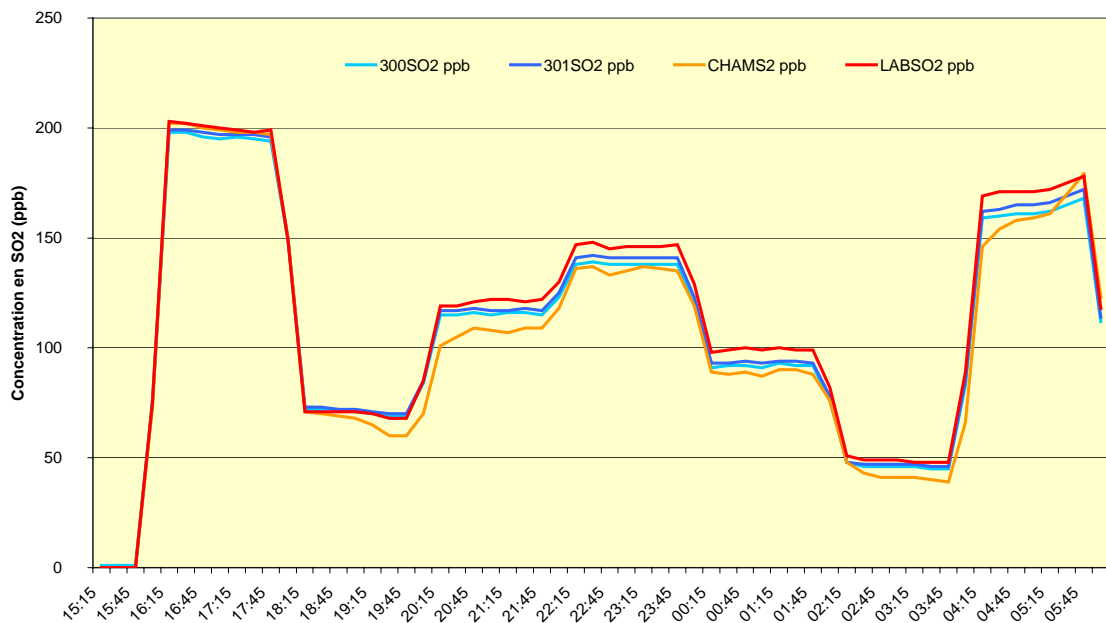


Figure 7

Le tracé des mesures de SO₂ présente des niveaux de concentration correspondant aux différents paliers de dopage facilement identifiables. On ne note pas de source locale. On constate que les mesures d'Atmosf'Air encadrent celles du LCSQA, et que l'un des analyseurs de SO₂ met plus de temps à atteindre la stabilité ou à prendre en compte les changements de concentrations d'un palier à un autre. Ce comportement aura une incidence sur l'incertitude de répétabilité des mesures d'Atmosf'Air.

3.5.3 MESURES DE O₃

Evolution O₃ - comparaison 2 à 2

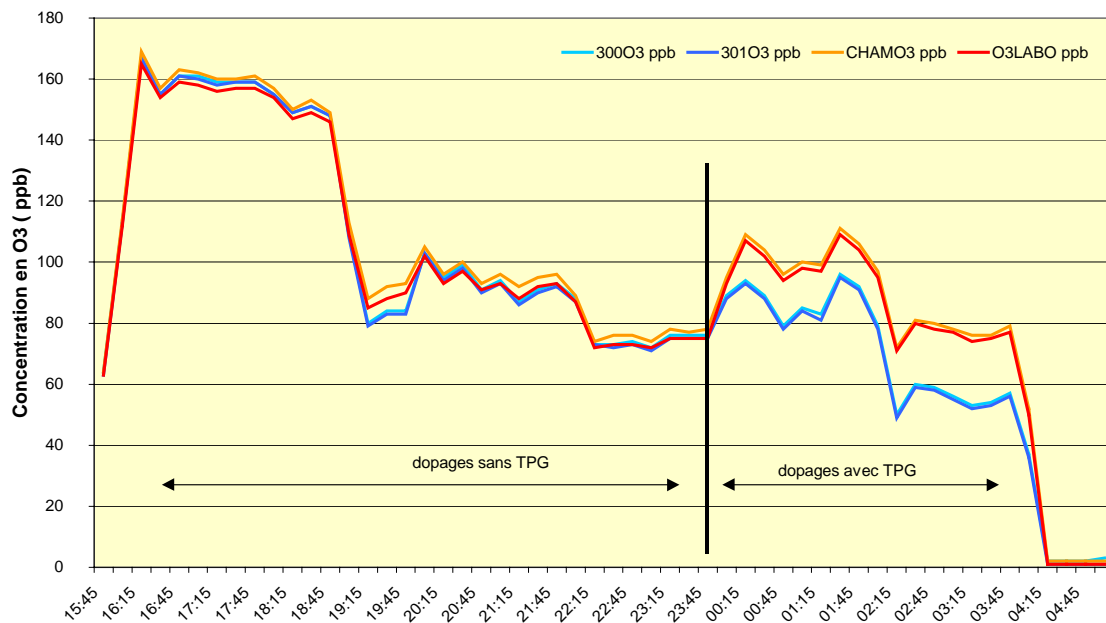


Figure 8

La génération des concentrations d'ozone subit en permanence les variations du niveau ambiant, ce qui explique la relative instabilité des paliers illustrés sur le graphe ci-dessus.

On peut constater que les mesures d'ozone sont proches pour les premiers paliers puis divergentes de 10 à 20 ppb lors des deux derniers. Cet écart est observé lors de la génération simultanée de NO avec l'ozone, conduisant à une réaction de TPG. Il semble que cette réaction soit plus importante dans les lignes du LCSQA que dans celles d'Atmosf'Air. Cette observation est confirmée :

- par la figure 10 sur laquelle on peut constater que le niveau de NO₂ est plus élevé pour le LCSQA que pour Atmosf'Air,
- par la figure 9 où l'on vérifie que le niveau de NO est légèrement plus faible pour le LCSQA que pour Atmosf'Air.

La cause de cet écart a été recherchée :

- l'influence des UV est à écarter étant donnée l'heure du dopage,
- les temps de résidence des gaz dans les différentes lignes sont similaires à 1 seconde près et ne peuvent être à l'origine d'un tel écart,

par contre,

- la ligne du LCSQA n'est pas entièrement isolée thermiquement, plus de la moitié de la ligne fluide étant à l'extérieur du camion laboratoire, contrairement à celle de la station fixe,
- la température interne de la station fixe (19.3°C) est de 4°C inférieure à celle du camion laboratoire en raison d'une meilleure isolation et d'une climatisation fixe plus efficace.

L'hypothèse de l'influence des caractéristiques des lignes d'échantillonnage est la plus probable.

3.5.4 MESURES DE NO

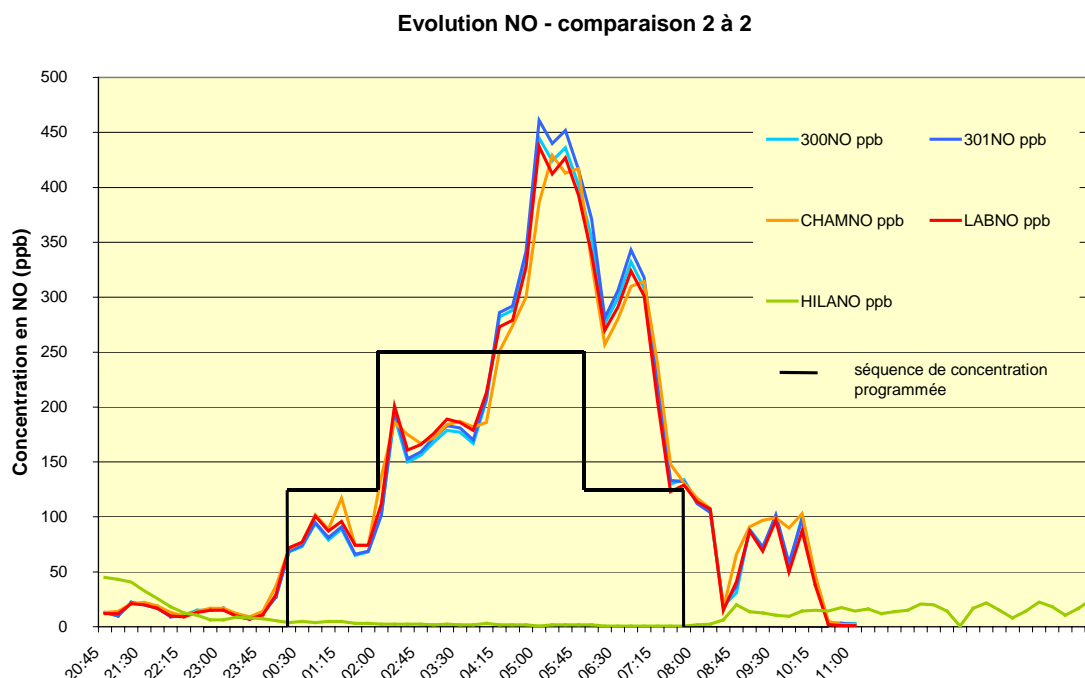


Figure 9

La génération des concentrations de NO subit les variations du niveau ambiant en NO et de la TPG avec l'ozone ambiant. A titre indicatif, l'évolution du NO d'une autre station éloignée de celle Champforgeuil est représentée en vert sur ce graphique. On constate que les concentrations en NO durant la nuit sont proches de zéro.

On peut constater que les mesures de NO sont cohérentes entre elles tout au long de la séquence de dopage.

La séquence de dopage programmée durant la nuit est symbolisée par le tracé noir sur la figure 9. Elle comportait deux premiers paliers de 1h30 chacun à 125 ppb et 250 ppb en présence d'ozone afin de créer les conditions de la TPG (Titration en Phase Gazeuse). Il est donc normal de retrouver des concentrations en NO légèrement inférieures (90 et 180 ppb sur les tracés des analyseurs) à celles attendues en raison de la transformation du NO en NO₂ après avoir réagi avec l'ozone. La séquence se poursuivait par deux paliers de durée identique à 250 et 125 ppb en l'absence de NO. On observe donc une augmentation logique de la concentration en NO vers 4h TU (les conditions de TPG n'étant pas réunies) pour se rapprocher de la valeur générée. Toutefois, on peut constater que vers 5h TU, les concentrations mesurées ne correspondent plus à celles générées par le système de dopage. Le niveau de concentration à mesurer devait demeurer constant jusqu'à 6 h TU. Or on constate une forte augmentation de la concentration en NO durant cette période, culminant à 450 ppb puis une décroissance. Cet épisode a duré plusieurs heures avant que les mesures redeviennent cohérentes avec la génération de NO. Cette interférence a été mise en évidence à de multiples reprises à certaines périodes de la journée

(principalement la nuit et en tout début de matinée) et coïncident avec la présence (le rejet) d'un interférent dans l'air ambiant local (forte odeur de COV). Cet interférent a été identifié, il s'agit du styrène. Les analyseurs TEI et Environnement SA. sont sensibles à ce composé.

3.5.5 MESURES DE NO₂

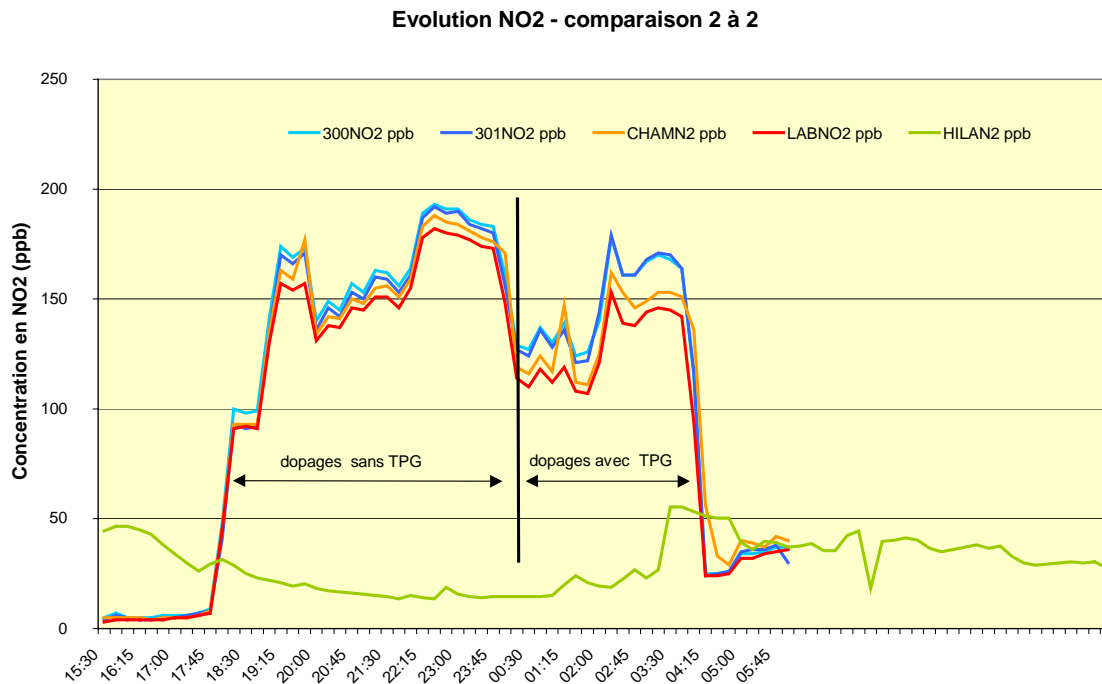


Figure 10

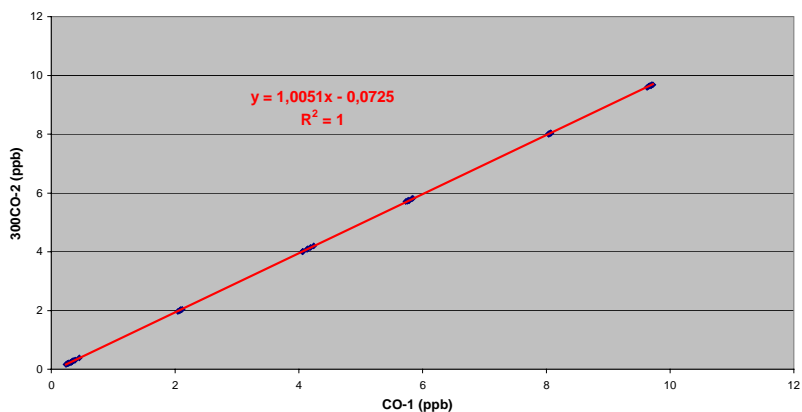
On note un léger décalage entre les analyseurs d'Atmosf'Air. On remarque également un décalage permanent entre les mesures de NO₂ d'Atmosf'Air et celles du LCSQA. Ce décalage est plus important lorsque les polluants générés simultanément (O₃ et NO) conduisent à une réaction de TPG. Il semble donc que la réaction de TPG, démarrée dès la mise en présence des gaz générés NO et O₃ au niveau du ventilateur, se poursuive jusque dans les lignes d'échantillonnage en fonction de leurs caractéristiques parmi lesquelles la température joue un rôle important.

Afin de comparer les mesures des différents polluants, des régressions linéaires sont effectuées entre les résultats des analyseurs d'une même entité de mesures et également entre les deux entités en présence. Les tracés des régressions permettent de confirmer et de chiffrer les écarts pouvant être dus à différents problèmes tels que : des effets d'interférence entre les moyens de calibrage à pleine échelle, les défauts de linéarité des appareils, l'influence de la ligne de prélèvement, la dérive des instruments, les interférences.

Ces régressions sont présentées sur les graphiques ci-dessous.

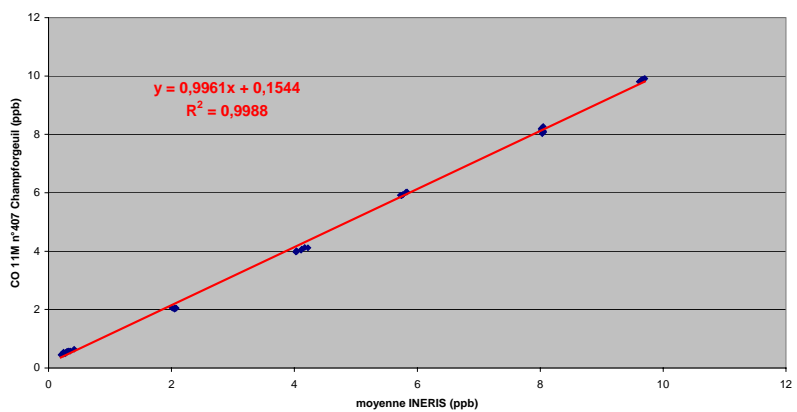
Polluant CO

Comparaison intralaboratoire en CO LCSQA/INERIS



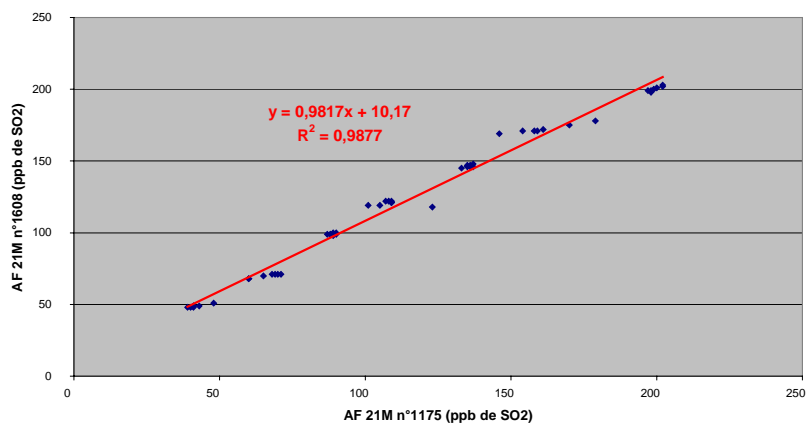
Un des analyseurs de CO d'Atmosf'Air ayant transféré ses données de mesures sans décimales, la comparaison intralaboratoire n'a pas été effectuée.

Intercomparaison interlaboratoire en CO

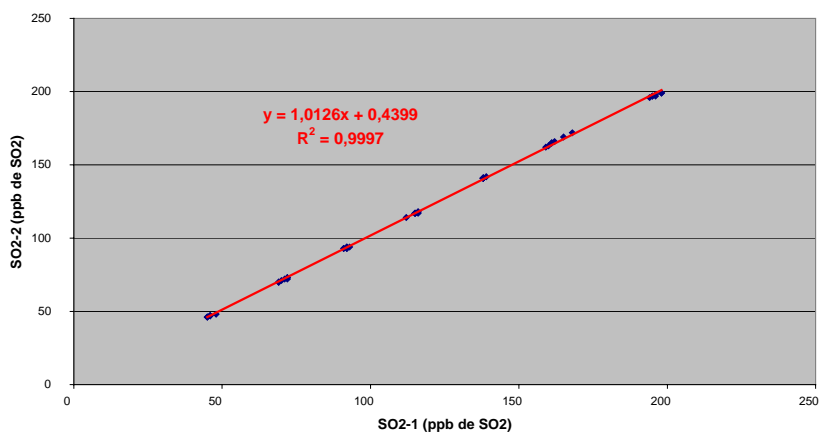


Polluant SO2

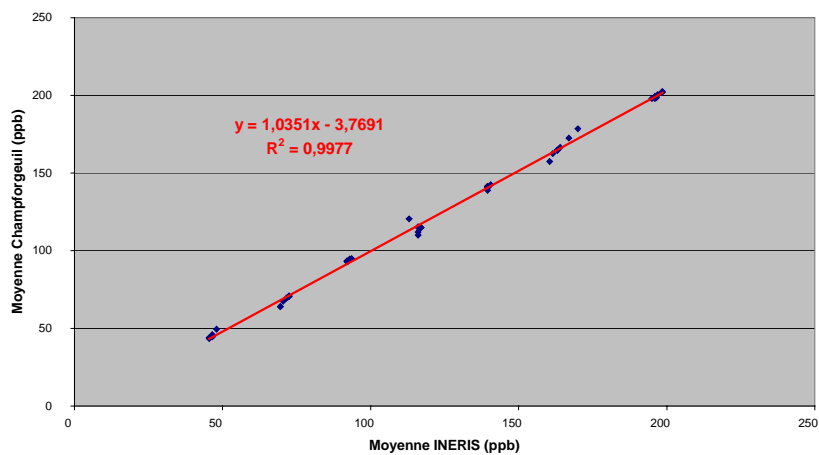
Comparaison intralaboratoire en SO2 Station de Champforgeuil



Comparaison intralaboratoire en SO2 LCSQA/INERIS

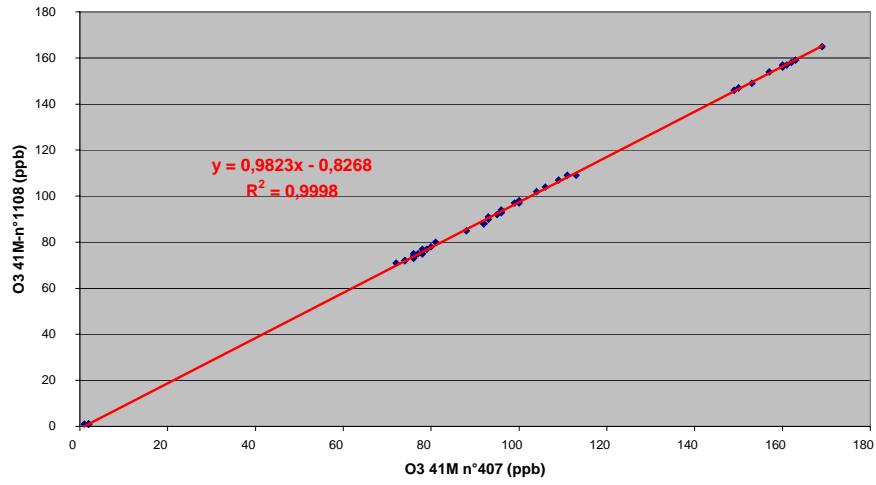


Comparaison interlaboratoire en SO2

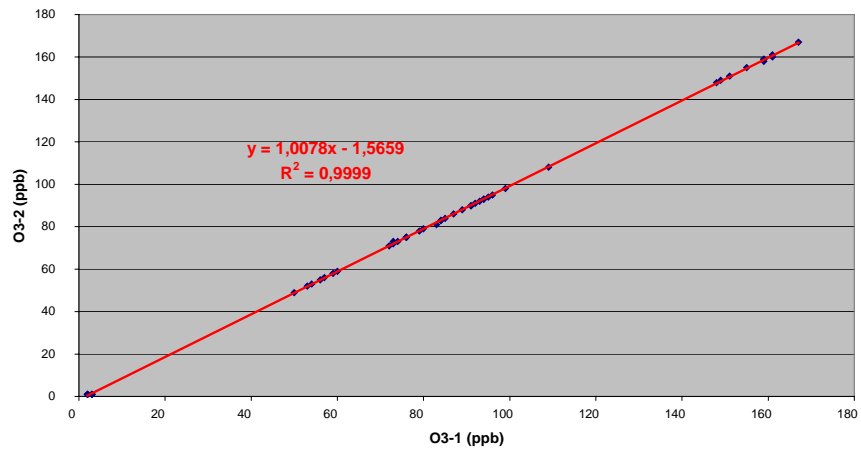


Polluant O₃

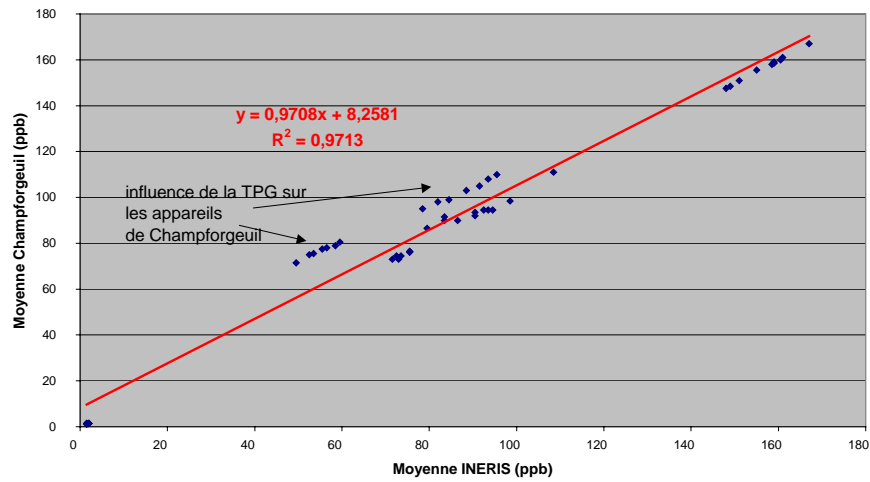
Intercomparaison intralaboratoire en O₃ de Champforgeuil



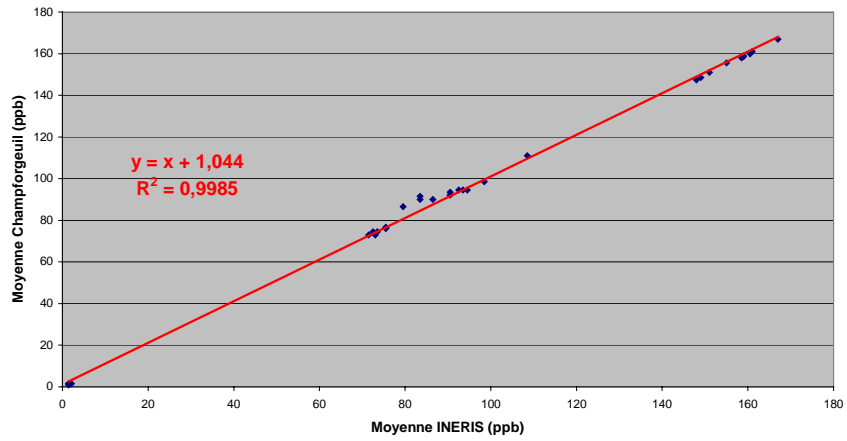
Comparaison intralaboratoire en O₃ LCSQA/INERIS



Comparaison interlaboratoire en O₃

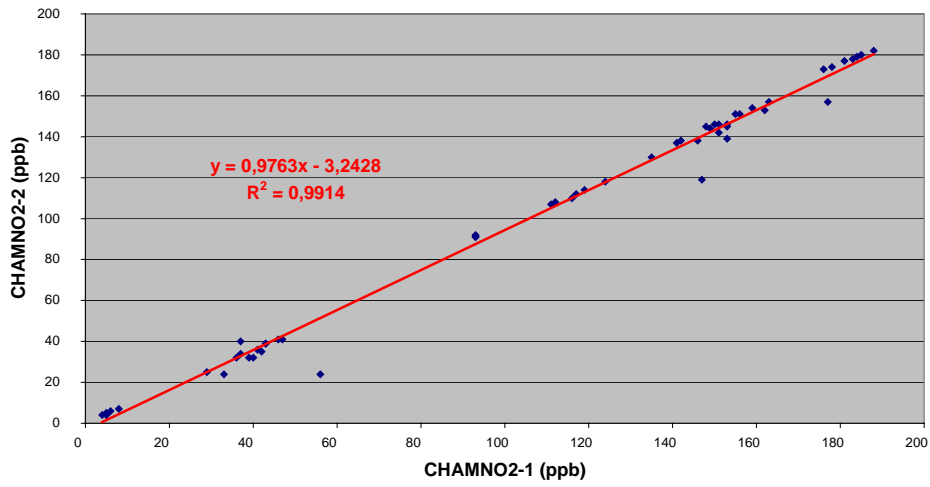


Comparaison interlaboratoire après suppression des valeurs influencées par la TPG

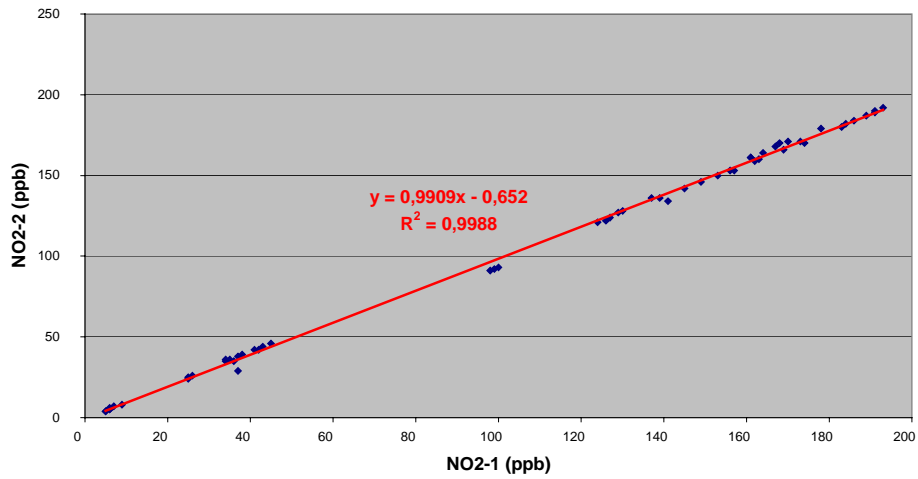


Polluant NO₂

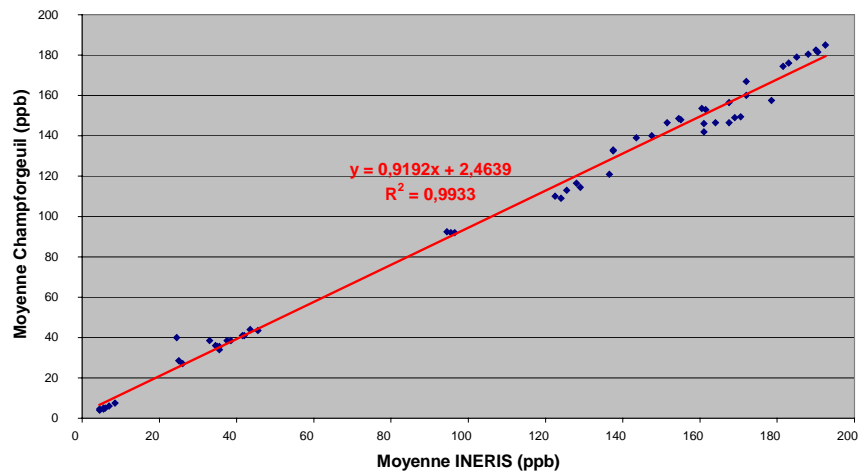
Comparaison intralaboratoire en NO₂ Station de Champforgeuil



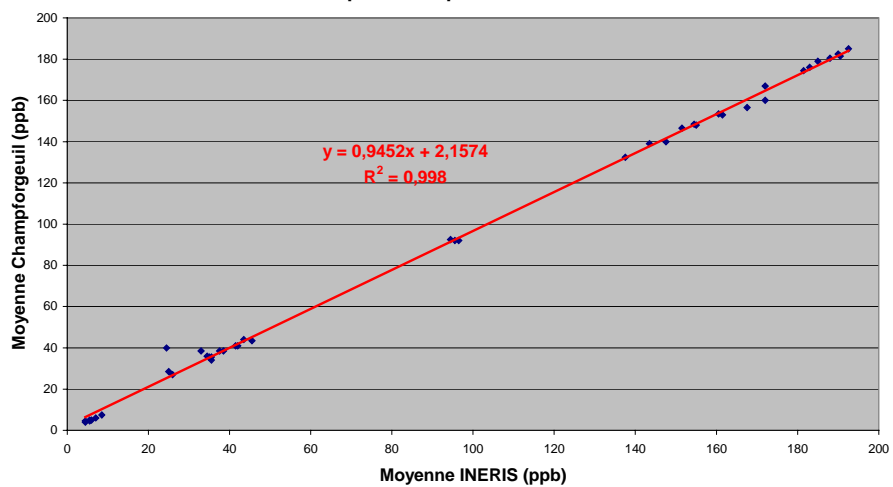
Comparaison intralaboratoire en NO₂ LCSQA/INERIS



Comparaison interlaboratoire en NO₂

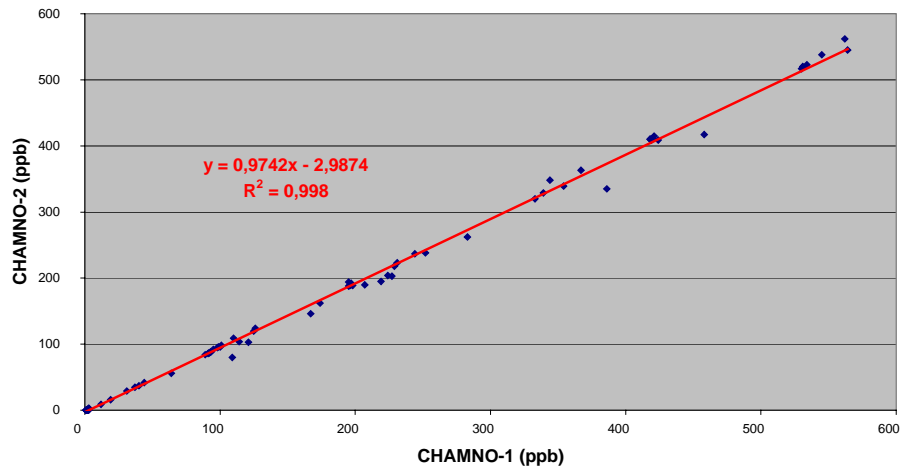


Comparaison interlaboratoire en NO2 après élimination des valeurs perturbés par la TPG

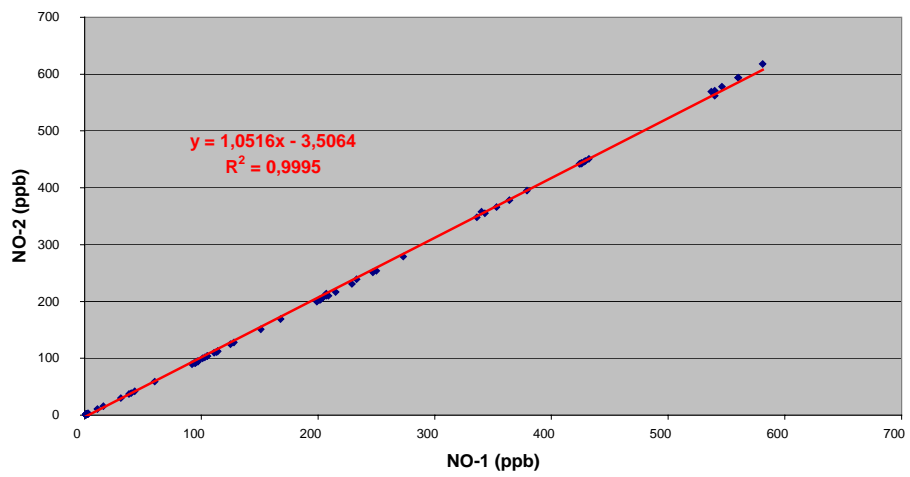


Polluant NO

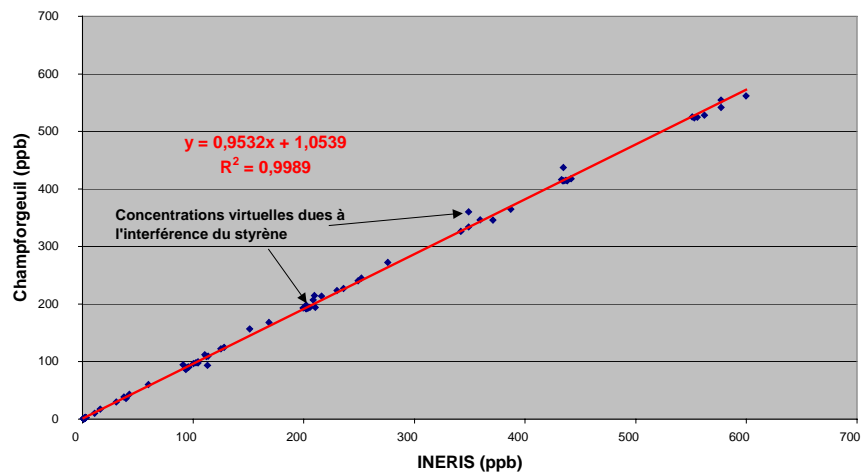
Intercomparaison intralaboratoire en NO Station de Champforgeuil



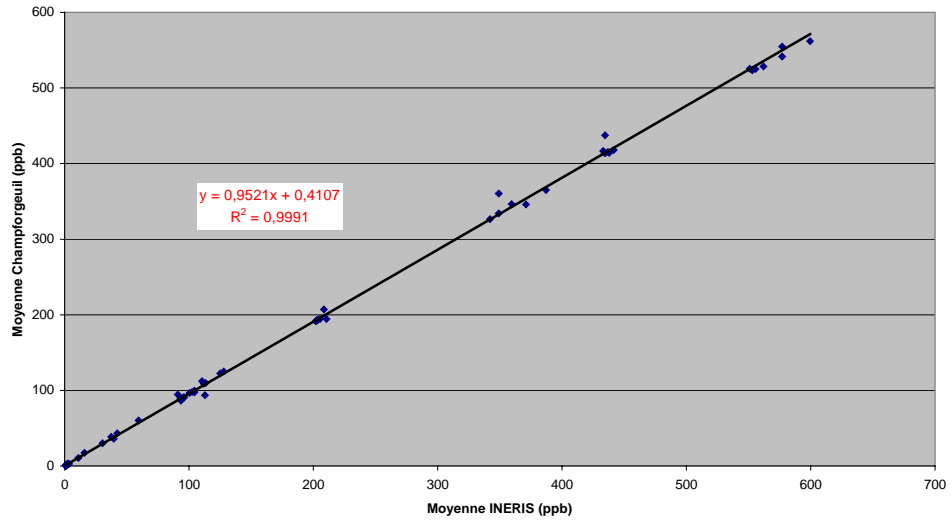
Comparaison intralaboratoire en NO LCSQA/INERIS



Intercomparaison interlaboratoire en NO



Comparaison interlaboratoire en NO hors points virtuels



Le tableau ci-dessous présente les résultats bruts de l'exercice de comparaison 2 à 2.

Polluant	Ordonnée à l'origine	Pente	Coefficient de corrélation
CO intra. Ineris	-0.07	1.005	1
CO intra. Champforg.	-	-	-
CO interlaboratoire.	0.15	0.996	0.999
SO₂ intra. Ineris	0.4	1.012	0.9997
SO₂ intra. Champforg.	10.2	0.982	0.988
SO₂ interlaboratoire.	-3.78	1.035	0.997
O₃ intra. Ineris	-1.5	1.008	0.999
O₃ intra. Champforg.	-0.8	0.983	0.999
O₃ inter laboratoire (avec toutes les mesures)	8.2	0.97	0.970
(sans les mesures avec TPG)	1.0	1.044	0.998
NO₂ intra. Ineris	-0.6	0.990	0.998
NO₂ intra. Champforg.	-3.2	0.976	0.991
NO₂ interlaboratoire hors TPG.	2.1	0.945	0.998
NO intra. Ineris	-3.5	1.051	0.999
NO intra. Champforg.	-2.9	0.974	0.998
NO interlaboratoire hors interférent.	0.4	0.952	0.999

On peut constater que les résultats du CO sont très satisfaisants. L'écart interlaboratoire observé est inférieur au %.

Les autres polluants présentent des écarts interlaboratoires de l'ordre de 5%. Compte-tenu des coefficients de corrélation élevés, ces écarts sont liés aux étalons de transfert ou à l'influence des lignes fluidiques dans le cas du NO/NO₂.

On notera pour le SO₂ un écart interne de l'ordre de 2% sans doute sousestimé du fait d'un coefficient de corrélation peu élevé et d'une ordonnée à l'origine de 10 ppb.

Les graphiques de comparaison ne font pas apparaître de défaut de linéarité.

3.6 RESULTATS TRAITES SELON LA NORME XP 43-331

Les données ont été traitées suivant les normes ISO 5725-2 et AFNOR XP X43-331 afin de déterminer l'intervalle de confiance relatifs externe I_{CR} et interne I_{cr} des mesures de l'INERIS et de la station de Champforgeuil. Ces intervalles s'appliquent uniformément à l'ensemble des valeurs mesurées.

Le traitement des données a été réalisé avec les données quart-horaires de paliers de dopage situé au voisinage des valeurs limites mentionnées ci-dessus, et non influencés par les artefacts détectés dans le chapitre précédent.

Les résultats du traitement sont regroupés dans le tableau suivant. Les intervalles sont exprimés en absolu (ppb) et en relatif par rapport à la valeur de concentration la plus proche des valeurs réglementaires : SO₂ (132 ppb), O₃ (180 ppb), NO₂ (105 ppb) et NO (pseudo-valeur à 500 ppb).

Polluant	SO ₂	O ₃	CO	NO ₂	NO
Concentration moyenne du palier (ppb)	115	150	8.0 (ppm)	150	420
Intervalle de confiance de reproductibilité I_{CR} (ppb)	15.4	3.0	0.18	10.9	38
% valeur limite horaire	13.4 %	2.0 %	2.3 %	7.25 %	8.9 %
Intervalle de confiance interne INERIS I_{cr} (ppb)	3.3	5.0	0.06(ppm)	5.5	31.2
% valeur limite horaire	2.8 %	3.3 %	0.72 %	3.6 %	7.3 %
Intervalle de confiance interne Champforgeuil I_{cr} (ppb)	24.4	4.7	0.29 (ppm) (estimé)	7.25	31.3
% valeur limite horaire	21%	3.2 %	3.6 % (estimé)	4.8 %	7.3 %

L'intervalle de confiance de répétabilité (interne) sur la mesure du SO₂ à la station de Champforgeuil est élevé (21%). L'intervalle de confiance de reproductibilité est de 13.4 %. Ces valeurs élevées sont dues à l'écart systématique constaté entre les deux appareils AF21M n° 1175 et 1608.

Les intervalles de confiance de reproductibilité des autres polluants restent cependant bien inférieurs aux 15 % requis.

4. CONCLUSION DE L'EXERCICE

L'intercomparaison de la station de Champforgeuil s'est déroulée en avril 2007 par des conditions météorologiques clémentes (temps sec et ensoleillé).

La station a été équipée pour l'occasion d'analyseurs en doublon pour permettre le calcul des intervalles de répétabilité.

Cette station est conforme aux exigences des normes européennes. Elle est particulièrement bien équipée du point de vue sécurité pour l'accès en toiture. Les analyseurs sont raccordés en direct à la tête de prélèvement à l'aide de lignes PTFE courtes qui conduisent à des temps de résidence inférieurs à 5 secondes. On notera également une isolation et une climatisation efficace qui permet de conserver une température stable par une température de plus de 30°C et malgré des analyseurs supplémentaires.

En terme d'amélioration, la hauteur de la tête de prélèvement devrait être modifiée pour être surélevée car les lignes fluidiques peuvent subir un encrassement accéléré en raison de la faible hauteur de la tête par rapport au toit de station.

Les premiers dopages ont mis en évidence la présence d'un interférent atmosphérique local jusqu'alors non détecté. Il s'agit du styrène qui induit un artefact de pollution sur les analyseurs de NOx.

L'importance des conditions de transfert des gaz au sein des lignes fluidiques a également été mise en évidence, notamment le paramètre température, en particulier dans le cas des mélanges de NO / O₃.

Ces divers éléments nous ont conduit à renouveler plusieurs fois les dopages initialement prévus afin de s'affranchir des écarts qu'ils génèrent.

Le traitement des données hors artefacts a conduit à des intervalles de reproductibilité inférieurs aux 15 % exigés par la Directive Européenne.

On notera également des intervalles de confiance de répétabilité de la station inférieurs à 10 % pour les différents polluants sauf pour le SO₂ qui atteint les 21% en raison d'un écart systématique des deux analyseurs.

Au final, les conclusions de cet exercice démontrent toute son utilité. Les exercices des années précédentes avaient essentiellement mis en évidence des points d'amélioration aux niveaux de la conception des stations. Le principal apport de l'exercice 2007 aura été de déceler un interférent ayant un impact très significatif sur la mesure des NOx.

5. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe	Programme 2007 « Intercomparaison de stations de mesures »	3

ANNEXE

THEME GENERAL : METROLOGIE – ASSURANCE QUALITE

Etude n° 6 : Intercomparaison des stations de mesures

Responsable de l'étude : INERIS

Objectif

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

Contexte et travaux antérieurs

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

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

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

Le programme 2006 a consisté en :

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

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

* sans dopage

Travaux proposés pour 2007

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

Le programme 2007 sera constitué :

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

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