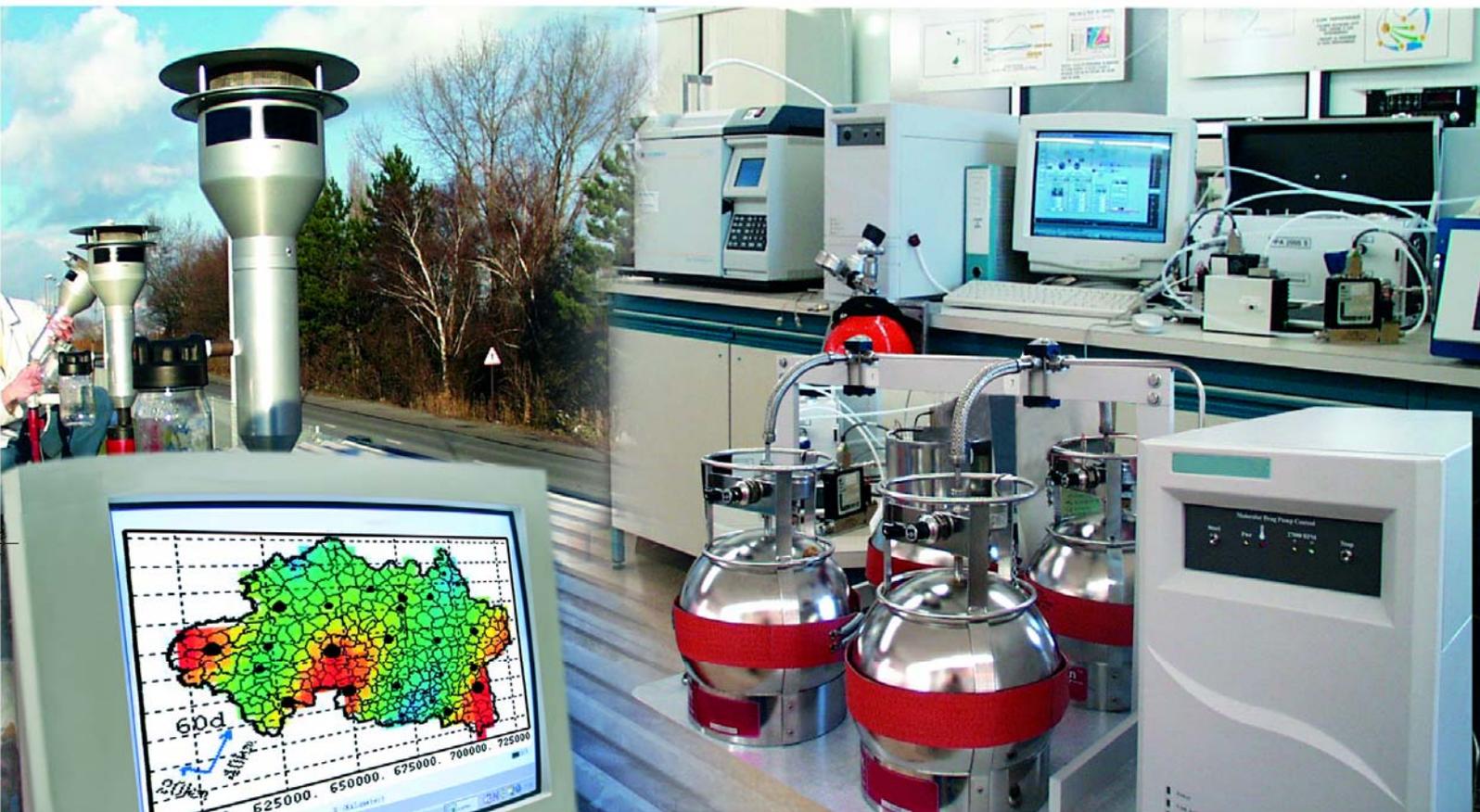




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



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

**Intercomparaison des moyens de mesures mobiles  
européens**

Décembre 2007

Programme 2007

F. MARLIERE







## PREAMBULE

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

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'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, 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 des moyens de mesures mobiles européens

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 :

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

Ce document comporte 47 pages (hors couverture et annexes)

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



## TABLE DES MATIERES

<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>5</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>8</b>
<b>2. PRINCIPE DE L'EXERCICE</b> .....	<b>8</b>
<b>3. DESCRIPTION DU DISPOSITIF D'ESSAI</b> .....	<b>9</b>
3.1 Description du dispositif de dopage .....	9
3.2 Mesure du débit et calcul du temps de résidence .....	10
<b>4. DÉROULEMENT DE L'EXERCICE</b> .....	<b>11</b>
4.1 Présentation des participants .....	11
4.2 Liste des analyseurs.....	14
4.3 Chronologie de l'exercice .....	15
4.4 Alimentation des lignes d'échantillonnage et temps de résidence .....	15
4.5 Système d'acquisition numérique.....	16
4.5.1 Gaz pour étalonnages .....	18
4.5.2 Photomètre ozone .....	19
4.5.3 Gaz de dopage haute concentration.....	20
4.6 Tableau des dopages.....	20
4.6.1 Dopage O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , CO, NO <sub>2</sub> .....	21
4.6.2 Dopages NO/NO <sub>2</sub> .....	22
4.7 Suivi temporel des données .....	22
<b>5. TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNÉES</b> .....	<b>23</b>
5.1 Traitement des données brutes.....	23
5.2 Elimination des valeurs aberrantes .....	23
5.2.1 Test de Cochran .....	23
5.2.2 Test de Grubbs.....	24
5.3 Définitions et expressions des paramètres étudiés .....	25
5.3.1 Définition de la reproductibilité et de la répétabilité.....	25
5.3.2 Détermination de l'intervalle de confiance de reproductibilité relatif .....	25
5.3.3 Estimation de la moyenne et de l'écart-type robustes .....	26
5.3.4 Calcul du z-score .....	26
<b>6. RÉSULTATS</b> .....	<b>27</b>

6.1	Circulation en aveugle de gaz pour étalonnages.....	27
6.1.1	Circulation du SO <sub>2</sub> .....	27
6.1.2	Circulation du NO.....	28
6.1.3	Circulation des NO <sub>x</sub> .....	29
6.1.4	Circulation du photomètre ozone .....	30
6.1.5	Circulation du CO.....	30
6.1.6	Bilan de la circulation des gaz pour étalonnages.....	31
6.2	Observations spécifiques en cours de campagne .....	32
6.3	Intervalles de confiance.....	32
6.3.1	SO <sub>2</sub> .....	33
6.3.2	Ozone .....	34
6.3.3	CO .....	35
6.3.4	NO <sub>2</sub> en absence de NO .....	37
6.3.5	Tableau des résultats des valeurs aberrantes .....	40
6.3.6	Bilan des intervalles de confiance de reproductibilité.....	41
6.4	Z-scores par polluant.....	41
<b>7.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>45</b>
<b>8.</b>	<b>LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>47</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 réglementaires, en leur associant une exigence en terme d'incertitude maximale de 15 % sur la mesure au niveau des valeurs réglementaires. Elles conduisent donc les organismes en charge de la surveillance de la qualité de l'air à participer aux essais d'intercomparaison mis en place dans un cadre européen.

A ce titre, l'INERIS, dans le cadre de son action au sein du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) a développé un concept d'essais interlaboratoires permettant la détermination de cette incertitude dans les conditions réelles de mise en œuvre sur le terrain.

Le LCSQA propose annuellement aux réseaux français 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.

Cet exercice est désormais également proposé à l'échelon européen afin de vérifier la cohérence des résultats des différents dispositifs européens.

Ce premier exercice d'intercomparaison de moyens de mesures mobiles européens a été réalisé en octobre 2007 sur le site de l'INERIS. Il a réuni 8 participants dont 5 laboratoires étrangers constituant un parc de 48 analyseurs.

Durant cette intercomparaison, le LCSQA/INERIS a mis en œuvre une distribution homogène et stable des gaz tout en respectant un temps de résidence inférieur à 5 secondes.

Trois analyseurs ont fait l'objet d'un diagnostic d'instabilité lors de la mise en route au début de campagne ; 2 ont été retirés de l'intercomparaison, le dernier a été remplacé.

Lors de la circulation de gaz pour étalonnage en aveugle, des écarts assez importants (supérieurs à 10 %) ont fréquemment été observés de même qu'une dérive significative de quelques analyseurs sur les quelques jours qu'a duré la campagne d'intercomparaison.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité ont été déterminés pour chaque polluant et à différents niveaux de concentration. Les intervalles de confiance de reproductibilité donnent une estimation de l'incertitude de mesure que l'on peut atteindre avec ces méthodes de référence mises en œuvre à l'échelle européenne.

Pour les polluants SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et CO, les écarts observés entre laboratoires sont essentiellement dus aux étalons de transfert des participants alors que pour les NOx ils sont principalement dus à la faible répétabilité des participants équipés de 2 analyseurs.

Ces intervalles de confiance déterminés à la valeur réglementaire sont satisfaisants en terme de respect des recommandations des Directives européennes pour l'ozone (9.5 %) et le CO (7.9 %), et insuffisants pour le SO<sub>2</sub> (17.6%) et le NO<sub>2</sub> (17.6 %).

Le polluant NO<sub>2</sub> seul a présenté un intervalle de confiance de 17.6 % à la valeur réglementaire. La présence simultanée d'une concentration de 100 ppb et 500 ppb de NO conduit respectivement à des intervalles de confiance de 16.3 % et 17.7%.

D'une manière générale, les résultats du traitement statistique conduisant aux z-scores sont très satisfaisants pour l'ensemble des participants. Pour les différents polluants testés, les z-scores de chaque participant sont homogènes pour les différents niveaux de concentration et sont compris entre -2 et +2.

On rappellera que le type d'exercice proposé par l'INERIS est actuellement le seul en Europe à reposer sur l'intercomparaison de mesures dans les conditions réelles de terrain et sur matrice réelle, permettant ainsi d'apprécier la qualité de mise en œuvre des mesures au niveau européen.

La réalisation d'exercices réguliers d'intercomparaison permettra aux dispositifs de surveillance européens, de par les résultats obtenus et les nombreux échanges entre participants, d'enrichir leurs procédures de maintenance, de contrôle et de transfert. Dans cet objectif, une planification bi-annuelle de cet exercice est envisagée afin de permettre la confrontation du niveau de compétence du dispositif national à celui de nos homologues européens, et ainsi contribuer à l'harmonisation des pratiques respectives.

## REMERCIEMENTS

L'INERIS tient à remercier les laboratoires étrangers :

- Département air ambiant de la Principauté d'Andorre (Andorre)
- ISSEP (Liège – Belgique)
- GGD (Amsterdam – Hollande)
- DCMR (Rotterdam – Hollande)
- Généralitat de Catalunya (GENCAT – Barcelone - Espagne)

et les AASQA :

- Atmo Champagne-Ardenne (Reims)
- Atmo Picardie (Amiens)

.

de leur participation et de la confiance qu'ils lui ont accordé dans la réalisation de ce premier exercice européen.

## **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 de 15 % en terme d'incertitude maximale sur la mesure à la valeur réglementaire.

A ce titre, l'INERIS, dans le cadre de son action au sein du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) a développé un concept d'essais interlaboratoires permettant la détermination de cette incertitude dans les conditions réelles de mise en œuvre sur le terrain. Pour ce faire, il a été développé un système d'enrichissement de la matrice air ambiant, à des niveaux variés pouvant atteindre les valeurs de concentration élevées. Les polluants sont générés dans l'air ambiant à différents paliers de concentrations jusqu'aux seuils souhaités et présentés dans le tableau ci-dessous. Il s'agit de valeurs moyennes horaires sauf pour le CO qui est une valeur moyennée sur huit heures, et le NO qui est une pseudo-valeur mentionnée dans la norme EN14211.

<b>Polluants</b>	<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>NO</b>	<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>3</sub></b>	<b>CO</b>
<b>Valeurs limites européennes</b>	<b>132 ppb</b>	<b>505 ppb</b>	<b>105 ppb</b>	<b>180 ppb</b>	<b>8,6 ppm</b>

Cet exercice est proposé annuellement aux associations de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) françaises. Il consiste en 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 concentrations et tout particulièrement au voisinage des valeurs limites horaires.

Il est désormais proposé à l'échelon européen afin de vérifier la cohérence des résultats des différents dispositifs européens.

Le présent rapport présente le déroulement et les résultats d'un premier exercice d'intercomparaison de moyens mobiles européens réalisé en octobre 2007 sur le site de l'INERIS. Il a réuni 8 participants dont 5 laboratoires étrangers constituant un parc de 48 analyseurs.

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

L'exercice consiste à réunir un ensemble de moyens mobiles de différents pays 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 sa 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, le dispositif d'alimentation des moyens mobiles conçu par l'INERIS 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 mis en oeuvre. 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, chaque analyseur en présence caractérise le même échantillon d'air via des lignes fluidiques individuelles connectées à des boîtiers de distribution. 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 oeuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme ISO 5725-2 qui permet de déterminer :

- l'intervalle de confiance de reproductibilité associé aux mesures fournies par l'ensemble des participants (norme ISO 5725-2),
- 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-score » par polluant et par niveau de concentration est calculé pour chaque participant.

### **3. DESCRIPTION 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 positionné au plus court des trappes d'accès.

Pour l'intercomparaison européenne, nous avons mis en place le système pieuvre à deux branches schématisé ci-après :

## Schéma d'implantation des camions laboratoires et du système de dopage

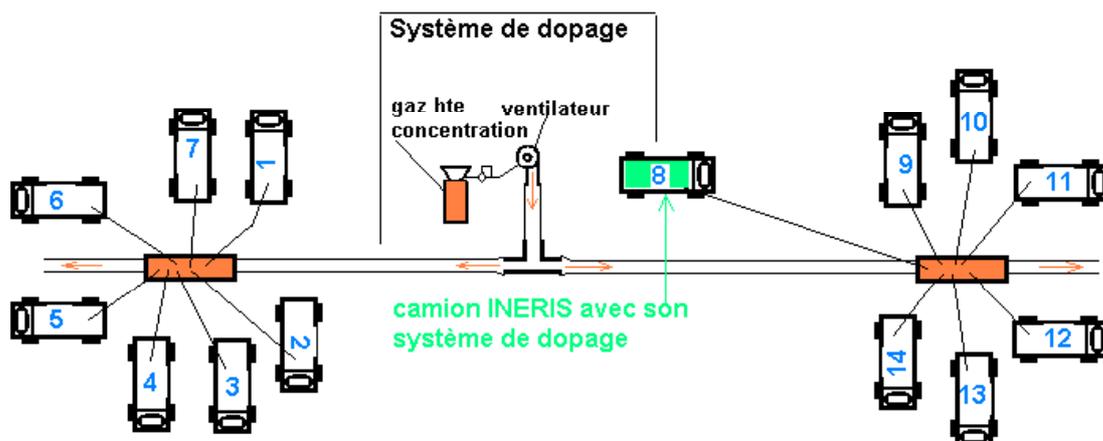


Figure 1

La photo 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  $\text{NO}_2$ .



Figure 2

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

Préalablement aux essais de dopage, 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 ont été déterminés. Pour ce faire, les longueurs des lignes en PTFE et les débits de prélèvement des analyseurs ont été mesurés.

Le temps de résidence a été calculé suivant:

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

où t est le temps de résidence en s,

avec Q le débit en m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>,

L la longueur de la ligne en m,

V le volume du tube en m<sup>3</sup>,

D le diamètre du tube en m.

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

## **4. DEROULEMENT DE L'EXERCICE**

### **4.1 PRESENTATION DES PARTICIPANTS**

Sept organismes ont participé à cet exercice d'intercomparaison :

- Département air ambiant de la Principauté d'Andorre (Andorre)
- ISSEP (Liège – Belgique)
- GGD (Amsterdam – Hollande)
- DCMR (Rotterdam – Hollande)
- Généralitat de Catalunya (GENCAT – Barcelone - Espagne)
- Atmo Champagne-Ardenne (Reims)
- ATMO Picardie (Amiens)

auxquels s'ajoute l'INERIS (Verneuil en Halatte), organisateur et participant, en charge de la mise en œuvre du système de génération des gaz avec dopage, de la saisie et la centralisation des données et de l'exploitation des résultats.

Les moyens mobiles des participants sont présentés sur la figure 3. A noter que l'INERIS a mis à disposition une remorque climatisée au GGD dont le moyen mobile était indisponible.



**Figure 3**



**Figure 4**

La photo ci-dessus illustre l'implantation des participants sur l'aire d'essai de l'INERIS.

## 4.2 LISTE DES ANALYSEURS

Le tableau ci-dessous regroupe les différents analyseurs mis en place par chaque participant durant l'exercice d'intercomparaison.

	NOx-1	NOx-2	SO2-1	SO2-2	CO-1	CO-2	O3-1	O3-2
<b>INERIS</b>	T.E.I. 42C M-CE 15311	T.E.I. 42I M-CE 15313	T.E.I. 43C M-CE 15111	T.E.I. 43C M-CE 15110	T.E.I. 48I M-CE 15116	T.E.I. 48I M-CE 15105	T.E.I. 49I M-CE 15115	T.E.I. 49C M-CE 15114
<b>GENCAT</b>	SIR SA S-5012 80		T.E.I. 43C 4362098 06	T.E.I. 43C 4362098	Ecotech EC9830 B 05-0474	Ecotech EC9832 B 05-1050	SIR SA S-5014 71	MCV MCV 48AUV A117
<b>ANDORRE</b>	API 200E 685		API 100E 313		API 300E 435		API 400E 928	
<b>DCMR</b>	T.E.I. 42C 7976	T.E.I. 42i 63	API 100E 141		T.E.I. 48C 7894		T.E.I. 49C 7977	
<b>GGD</b>	T.E.I. 42i CM0648 0011		T.E.I. 43i CM0648 0012		T.E.I. 48i 0701720 309		T.E.I. 49i 0701720 306	
<b>ISSEP</b>	EnvSA AC32M 204	EnvSA AC32M 203	T.E.I. 45C 74	T.E.I. 45C 75	EnvSA CO11M 122	EnvSA CO11M 531	API 400A 509	EnvSA 03 41M 209
<b>ATMO CA</b>	EnvSA AC 31M 762		EnvSA AF 21M 1374		EnvSA CO 11M 548		EnvSA O3 41M 828	
<b>ATMO Picardie</b>	EnvSA AC 31M 1365	EnvSA AC 31M 941	EnvSA AF 21M 1793	EnvSA AF 21M 1475	EnvSA CO 11M 900		EnvSA O3 41M 1187	EnvSA O3 42M 201

### **4.3 CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE**

L'exercice a comporté trois étapes :

- Arrivée des participants à partir du jeudi 4 octobre; 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 ou 1 respectifs des différentes chaînes 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 participants. A ce stade, aucun réglage ni correction n'est autorisé. Les résultats de cette phase sont présentés au chapitre 6.
- Installation du système de dopage. Raccordement fluïdique de l'ensemble des analyseurs via les deux boîtiers de distribution de gaz mis en œuvre par l'INERIS.
- Vérification des temps de résidence de chaque ligne fluïdique.
- Campagne d'intercomparaison durant 3 jours et demi sur les polluants  $CO$ ,  $SO_2$ ,  $O_3$  et  $NO_x$  suivant le tableau de dopage présenté au chapitre 4.6.

### **4.4 ALIMENTATION DES LIGNES D'ÉCHANTILLONNAGE ET TEMPS DE RESIDENCE**

Les normes européennes EN 14211 et 14625 pour le  $NO/NO_2$  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 de dimension 3.2/6.35 ont été utilisées pour les raccordements fluïdiques.

Le tableau ci-dessous présente les temps de résidence dans les lignes de prélèvement de chaque analyseur. Les temps de résidence sont compris entre 1.07 secondes et 5.04 secondes.

	NOx-1	NOx-2	SO2-1	SO2-2	CO-1	CO-2	O3-1	O3-2
<b>INERIS</b>	2.54	2.37	5.04	4.95	2.05	2.07	1.51	1.55
<b>GENCAT</b>	2.19		1.86	2.12	1.95	2	1.07	1.85
<b>ANDORRE</b>	2.51		2.45		1.51		1.4	
<b>DCMR</b>	4.46	4.14	4.95		4.39		2.12	
<b>GGD</b>	2.67		3.65		2.99		2.31	
<b>ISSEP</b>	2.03	1.94	2.68	2.85	1.73	2.42	1.22	1.1
<b>ATMO CA</b>	2.51		2.45		1.51		1.4	
<b>ATMO Picardie</b>	2.8	2.3	5.04	2.77	2.19		1.86	2.92

#### 4.5 SYSTEME D'ACQUISITION NUMERIQUE

L'acquisition des données s'est faite par liaison numérique et la centralisation via liaison TCP/IP, RTC ou modem « GSM » à partir des stations d'acquisition installées dans les moyens mobiles. Certaines stations d'acquisition présentes dans les laboratoires mobiles ont dû être remplacées par des SAM Wi (prêt ISEO) en raison d'une incompatibilité de communication. Ces stations ont été configurées à l'identique de celles initialement présentes. Au final, les stations de marques ISEO modèle SAM Wi, Argopol ou FDE ont été connectées au poste central XR situé dans les locaux de l'INERIS. Ce dernier, préalablement paramétré pour dialoguer avec les différentes stations en tenant compte de leurs particularités et des analyseurs connectés, interroge les stations à distance plusieurs fois par jour par système GSM, RTC ou TCP/IP.

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.

#### 4.5.1 TRANSMISSION DES DONNEES ENTRE STATION D'ACQUISITION ET POSTE CENTRAL

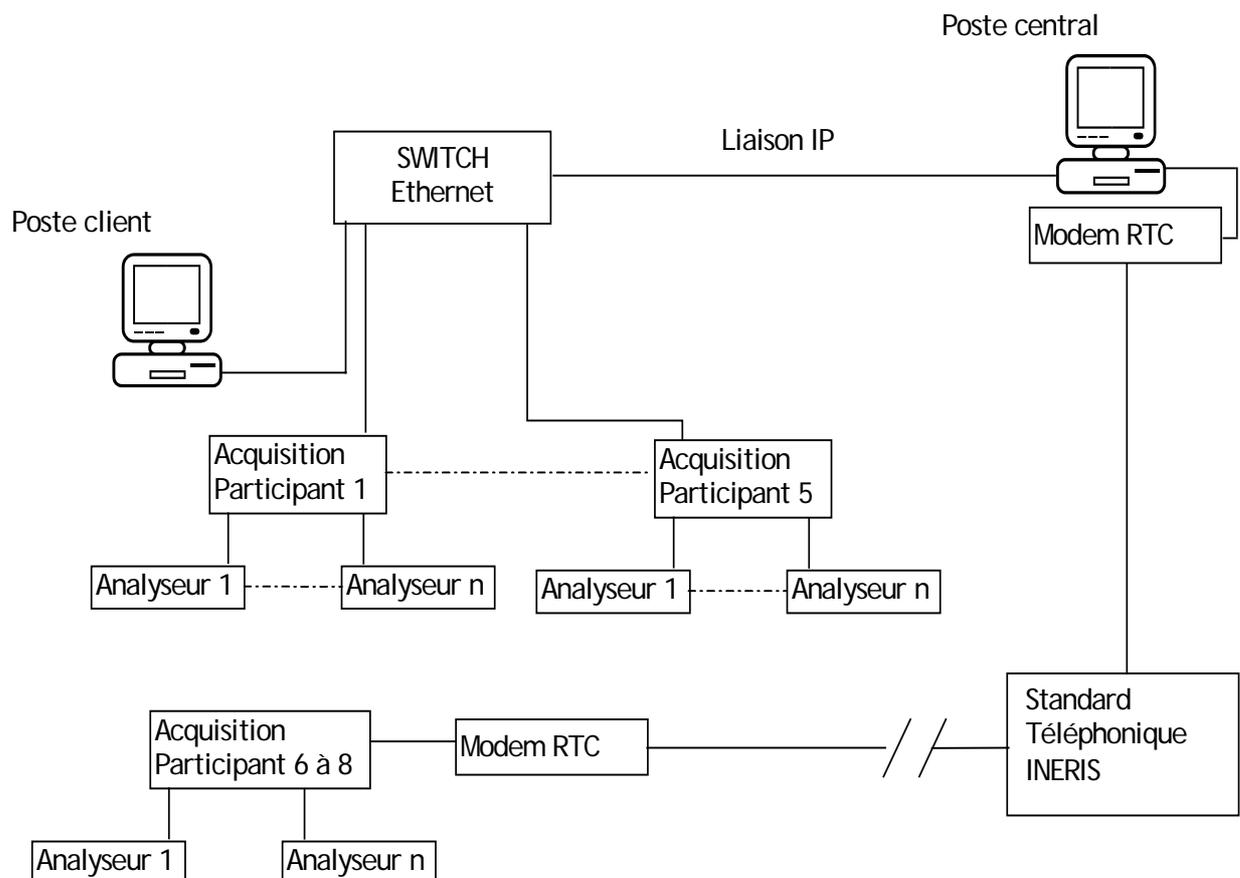
Pour des raisons de fiabilité de la transmission et de suivi en temps quasi réel des mesures, le rapatriement des données a été effectué en IP dans la mesure du possible.

Pour les participants dont les stations d'acquisition n'intègre pas le protocole IP la transmission s'est effectuée par liaison modem. Afin de ne pas utiliser de liaison GSM coûteuse et lente, 3 lignes téléphoniques internes ont été créées sur le standard téléphonique INERIS et amenées dans chaque moyen mobile. Une quatrième ligne a été créée au niveau du poste central. Un modem GSM de secours y a aussi été installé.

L'avantage majeur d'une connexion IP est de contrôler en temps réel la stabilité du dopage.

#### 4.5.2 SYNOPTIQUE DE L'INSTALLATION

Le poste central a été installé dans une salle équipé d'un rétro projecteur afin que l'ensemble des participants puisse suivre l'évolution des différents paramètres. Un second poste de supervision (poste client) a été installé au niveau des moyens de mesure pour que chaque participant puisse contrôler sur place le bon fonctionnement de son acquisition.



### **4.5.3 CONNEXION ENTRE STATION D'ACQUISITION ET ANALYSEUR**

Dans la mesure du possible les analyseurs ont été connectés en numérique (RS 232) à leur centrale d'acquisition. Le protocole numérique des analyseurs de marque SIR SA n'étant pas implémenté dans le poste central, les mesures ont été récupérées par une connexion analogique 0 –10 Volts. Pour les analyseurs de marque Ecotech, nous avons pu utiliser le protocole Monitor Labs qui est similaire.

Utiliser le protocole numérique permet de récupérer des données internes sur le fonctionnement des analyseurs.

### **4.5.4 CONFIGURATION DE LA SUPERVISION**

Pour comparer l'évolution de la mesure entre les différents participants, des groupes de mesure par gaz ont été créés.

D'autres groupes de mesures ont été créés afin d'estimer l'effet de certains gaz sur les mesures d'autres gaz dont la concentration était maintenue constante.

Le suivi des données de mesure a porté sur les valeurs quart-horaires.

Ces courbes sont visualisées sur un rétro projecteur connecté au poste central.

La configuration des moyens de mesure des 8 participants a impliqué la création en base de données sur le poste central de 48 analyseurs de marque TEI, EnvSA, Ecotech, SIR, API, de 65 voies de mesures, et de 8 moyens de mesures.

### **4.5.5 ELECTRICITE**

Le besoin en énergie électrique a été estimé à 380V triphasé+ N 120 A /phase soit environ 80 KVA.

L'énergie a été distribuée au travers de deux coffrets satellites de distribution précédemment étudiés et réalisés lors de l'essai d'intercomparaison des réseaux français d'avril 2007 (Châlon sur Saône).

## **4.6 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 (niveau 1 de la chaîne d'étalonnage française).

date	Type	Emballage n°	Concentration du polluant et incertitude élargie	Concentration en NO <sub>x</sub> et incertitude élargie
29/01/07	B11	3682	NO 201.7 ppb de NO ± 2.2	202.0 ppb de NO <sub>x</sub> ± 2.2
18/01/07	B20	3746	15.48 ppm de CO ± 0.12	
28/01/07	B11	3557	8.26 ppb de CO ± 0.061	
16/03/07	B11	4043	8.607 ppm de CO ± 0.063	
16/03/07	B11	4079	107.0 ppb de SO <sub>2</sub> ± 1.5	
18/01/07	B20	4318	121.2 ppb de SO <sub>2</sub> ± 1.6	
30/01/07	B11	3562	103.4 ppb de SO <sub>2</sub> ± 1.4	
26/01/07	B11	20518	196.0 ppb de NO ± 1.9	196.1 ppb de NO <sub>x</sub> ± 1.9
26/01/07	B11	4141	197.5 ppb de NO ± 1.9	197.5 ppb de NO <sub>x</sub> ± 1.9
26/01/07	B20	4280	798.3 ppb de NO ± 5.8	798.3 ppb de NO <sub>x</sub> ± 5.8
	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;

#### 4.6.1 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 :

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

#### 4.7 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 %	-

#### 4.8 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 quart-horaires transitoires correspondant aux changements de polluant ou de concentrations ont été éliminés des données à traiter statistiquement.

Les quinze premiers essais concernent la génération simultanée des gaz oxydés.

Les paliers n°16 à 23 concernent plus spécifiquement des tests de détermination de l'influence de niveau de NO sur l'incertitude de mesure du NO<sub>2</sub>.

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

N° D'essai	CO en ppb	SO <sub>2</sub> en ppb	O <sub>3</sub> en ppb	NO <sub>2</sub> en ppb	NO en ppb	Durée en heures
1		86	185	120		2
2		140	100	45		2
3		9	65	130		2
4		45		180		2
5		215	300	62		2
6	1300	115		150		2
7	3600	23		210		2
8	7200	173		210		2
9	1400	207		210		2
10	8600		50	210		2
11	5200		100	80		2
12	9700		150	5		2
13	8000		170	100		2
14	6600		180	25		2
15	2900			130		2.45

Pour mémoire :

- 1 ppm CO = 1.16 mg/m<sup>3</sup> de CO
- 1 ppb SO<sub>2</sub> = 2.66 µg/m<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub>
- 1 ppb O<sub>3</sub> = 2 µg/m<sup>3</sup> de O<sub>3</sub>
- 1 ppb NO<sub>2</sub> = 1.912 µg/m<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub>
- 1 ppb NO = 1.25 µg/m<sup>3</sup> de NO

#### 4.8.2 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
16			2200	100	105	2
17			820	100	80	2
18				100	170	1
19				100	200	2
20				500	110	1.45
21				500	90	1.45
22				500	180	1.45
23				500	30	1.45

#### 4.9 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 sont réalisés successivement: le test de Cochran est d'abord mis en œuvre pour étudier la dispersion, puis il est suivi par le test de Grubbs qui teste la justesse des résultats d'un participant.

#### **5.2.1 TEST DE COCHRAN**

Le test de Cochran permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de dispersion. Ce test permet d'étudier l'homogénéité des écarts obtenus sur un palier de dopage. Il est appliqué à la série des  $S_{ij}$  qui correspond à l'écart type des résultats de l'ensemble des laboratoires pour un même polluant.

Le test de Cochran ne s'applique que pour les laboratoires disposant d'au moins deux analyseurs par polluant.

Pour un palier de dopage  $j$ , la statistique  $C$  du test est :

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

où  $S_{ij \max}$  est l'écart type le plus élevé de l'ensemble des mesures.

La valeur du critère  $C$  est ensuite comparée aux valeurs critiques à 5 et 1% du test de Cochran répertoriées dans une table de la norme NF ISO 5725-2.

- **Si  $C \leq P(5\%)$  le jeu de données testé est désigné correct**
- **Si  $P(1\%) \leq C \leq P(5\%)$  le jeu de données testé est désigné « isolé »**
- **Si  $C \geq P(1\%)$  le jeu de données testé est désigné « aberrant »**

Si la valeur de C comparée aux valeurs limites du test montre que  $S_{ij \max}$  est aberrant, la valeur est supprimée et le test est relancé de façon itérative sur les autres valeurs restantes, jusqu'à ce qu'aucun aberrant ne soit détecté.

A la suite de ce premier test qui a permis la détection et l'élimination de valeurs aberrantes, le test de Grubbs est mis en œuvre en tenant compte des valeurs éliminées.

### 5.2.2 TEST DE GRUBBS

Le test de Grubbs permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de moyenne. Il s'agit donc d'un test statistique appliqué à l'ensemble des laboratoires et qui permet d'étudier la variabilité inter laboratoire.

Pour un palier de dopage j, la statistique G du test est calculée selon la formule :

- Pour la moyenne la plus élevée : 
$$G = \frac{y_{\max} - \bar{y}}{s}$$

- Pour la moyenne la plus faible : 
$$G = \frac{\bar{y} - y_{\min}}{s}$$

Avec  $y_{\min}$  (respectivement  $y_{\max}$ ) qui représente soit la mesure minimale (respectivement maximale) individuelle, soit la moyenne du couple de mesures réalisées par un participant

$\bar{y}$  la moyenne des  $y_{ij}$

s l'écart type sur l'ensemble des  $y_{ij}$

s est exprimé par la relation :

$$s = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (y_i - \bar{y})^2}$$

La valeur de la statistique G est ensuite comparée aux valeurs critiques à 5 et 1% du test de Grubbs répertoriées dans une table de la norme NF ISO 5725-2 et données pour le nombre de laboratoires testés.

- **Si  $G \leq P(5\%)$  la donnée testée est désignée « correcte »**
- **Si  $P(1\%) \leq G \leq P(5\%)$  la donnée testée est désignée « isolée »**
- **Si  $G \geq P(1\%)$  la donnée testée est désignée « aberrante »**

Si la comparaison des valeurs de G avec les valeurs limites du test montre que la moyenne la plus faible ou la moyenne la plus forte est aberrante, les données relatives à cette moyenne sont supprimées, et le test est reconduit aux valeurs restantes.

La prochaine étape de l'analyse statistique est l'évaluation des performances de chaque participant. Pour cela il est nécessaire de calculer certains paramètres, indispensables à la compréhension des résultats qui leur seront attribués.

### **5.3 DEFINITIONS ET EXPRESSIONS DES PARAMETRES ETUDIES**

Comme indiqué précédemment, l'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme ISO 5725-2 qui permet de déterminer :

- l'intervalle de confiance de reproductibilité associé aux mesures fournies par l'ensemble des participants (norme ISO 5725-2),
- l'intervalle de confiance de répétabilité, pour les participants dotés de deux systèmes de mesure par polluant

#### **5.3.1 DEFINITION DE LA REPRODUCTIBILITE ET DE LA REPETABILITE**

Pour le présent exercice, nous considérons que la reproductibilité mesure la dispersion des résultats obtenue par des opérateurs distincts, travaillant simultanément avec différents instruments en un même lieu. La reproductibilité est donc estimée pour des essais interlaboratoires.

La répétabilité est la mesure de la dispersion obtenue par un même opérateur travaillant suivant la même procédure, avec le même appareillage, en un même lieu et en un temps court vis à vis de la durée d'une mesure. La répétabilité est estimée à l'aide de données intralaboratoires.

Ces deux paramètres sont mesurés par la variance ou l'écart type de la série de mesures.

Au final, l'intervalle de confiance de reproductibilité est comparé aux exigences des Directives Européennes.

Les définitions de ces différents paramètres sont présentées en annexe 1.

#### **5.3.2 DETERMINATION DE L'INTERVALLE DE CONFIANCE DE REPRODUCTIBILITE RELATIF**

L'intervalle de confiance obtenu par le calcul précédent est exprimé en ppb. Pour le comparer avec les 15% exigés par les directives européennes, il faut le convertir en pourcentage.

Pour cela, on calcule l'intervalle de confiance relatif donné par la formule :

$$IC_{R(\%)} = \frac{IC_R}{y_j}$$

L'intervalle de confiance relatif est calculé avant puis après le test de Cochran et de Grubbs, afin d'apprécier l'impact des valeurs aberrantes sur l'ensemble du groupe.

La deuxième étape de l'analyse statistique est la détermination de z-scores qui permettent de quantifier la performance des participants. Elle passe par une analyse robuste et plus notamment par l'algorithme A.

### 5.3.3 ESTIMATION DE LA MOYENNE ET DE L'ECART-TYPE ROBUSTES

L'évaluation de la performance d'un participant se fait par comparaison de la moyenne qu'il a obtenue sur un palier de dopage avec concentration réelle du gaz qui lui est distribué. Or le dopage multipolluant se fait par dilution des gaz avec de l'air ambiant. Il est par conséquent difficile d'accéder à la concentration réelle du gaz distribué dans les lignes.

On définit donc une valeur assignée qui représentera la valeur autour de laquelle se regroupent tous les participants. Pour se rapprocher de la valeur assignée, on se base sur une estimation de la moyenne générale sur un palier et sur son écart type. Ces estimations de la moyenne et de l'écart type sont connues sous le nom de « moyenne robuste » et d'« écart type robuste ». Elles sont calculées grâce à l'Algorithme A qui est par conséquent un algorithme d'estimation.

L'Algorithme A est réalisé en plusieurs étapes décrites dans l'Annexe C de la norme NF ISO 13528. Il permet de réaliser la convergence vers la moyenne robuste, qui est la valeur autour de laquelle la majorité des participants se regroupent.

On considère que la convergence est assurée lorsque le troisième chiffre significatif de l'écart type et de la moyenne robustes ne change plus d'une itération sur l'autre.

Dès que la moyenne et l'écart type robuste ont été déterminés, on peut calculer le z-score de chaque participant.

### 5.3.4 CALCUL DU Z-SCORE

La détermination de la performance d'un laboratoire en matière d'essais se fait par le calcul du z-score, mesure normalisée du biais de laboratoire. Il est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais de laboratoire. Il permet d'évaluer la justesse (ou exactitude) de la méthode de mesure qui est directement affectée par les erreurs systématiques.

La justesse d'un procédé est l'étroitesse de l'accord entre la valeur trouvée (c'est à dire la moyenne d'un participant) et la moyenne robuste.

Le z-score est calculé à partir de la valeur assignée  $X$ , qui est dans notre cas la moyenne robuste, et de l'écart type robuste, par la formule suivante :

$$z = \frac{x - X}{\hat{\sigma}}$$

où

- $x$  est la moyenne d'un participant

- $X$  est la moyenne robuste
- $\hat{\sigma}$  est l'écart type robuste

L'interprétation du z-score est la suivante :

- $z < 2$  : score satisfaisant
- $2 \leq z \leq 3$  : score discutable nécessitant une surveillance ou une action préventive
- $z > 3$  : 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 mesures des analyseurs en présence au travers de la circulation en aveugle de gaz pour étalonnages. Cette opération a été effectuée 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 l'étalon du participant et de la bouteille de circulation aveugle. Nous n'avons pas les caractéristiques des appareils des participants pour intégrer l'incertitude du raccordement du participant.

#### **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 9 analyseurs sur 12 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 seront 10 sur 12 en fin de campagne à dépasser l'intervalle de confiance. On notera que ces écarts sont parfois importants (plus de 10%) et qu'ils demeurent du même ordre de grandeur entre le début et la fin de la campagne d'intercomparaison. Ils traduisent la stabilité des analyseurs considérés, mais aussi des écarts importants entre les étalons de transfert respectifs de chaque participant.

On rappellera que la mesure du SO<sub>2</sub> reste toujours difficile. C'est un gaz pour lequel la stabilisation du signal est longue à atteindre, surtout en présence d'un fort taux d'humidité, ce qui était le cas mi-octobre 2007.

D'autres écarts n'ont pas trouvé d'explications et sont a priori à mettre sur le compte d'un mauvais fonctionnement de l'analyseur (instabilité ou écart de linéarité), ou de la mise en œuvre des mesures en particulier l'estimation de la stabilité de la mesure.

Circulation en aveugle du SO<sub>2</sub> en début et en fin de campagne

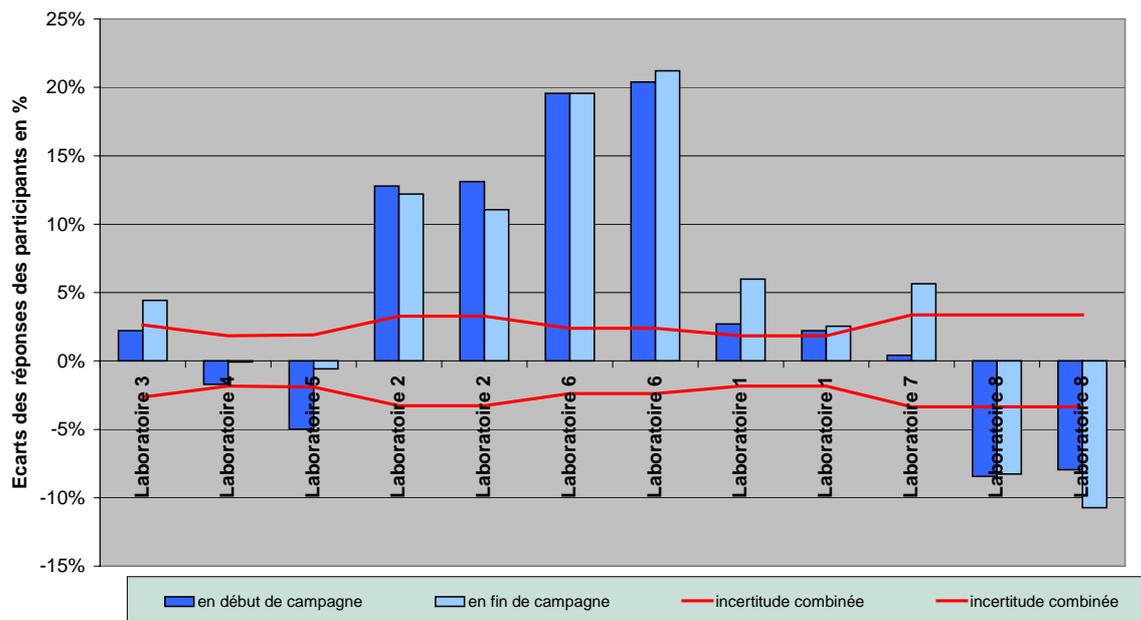


Figure 5

### 6.1.2 CIRCULATION DU NO

On constate qu'en début de campagne, 3 analyseurs sur 12 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 6 analyseurs sur 12.

Certains écarts peuvent être qualifiés d'importants (valeurs de 4 à 6 %) et préoccupants compte-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.

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 internes des analyseurs de NO<sub>x</sub> (avec ou sans sécheur), la dispersion des mesures de NO n'est pas surprenante.

Circulation en aveugle du NO en début et en fin de campagne

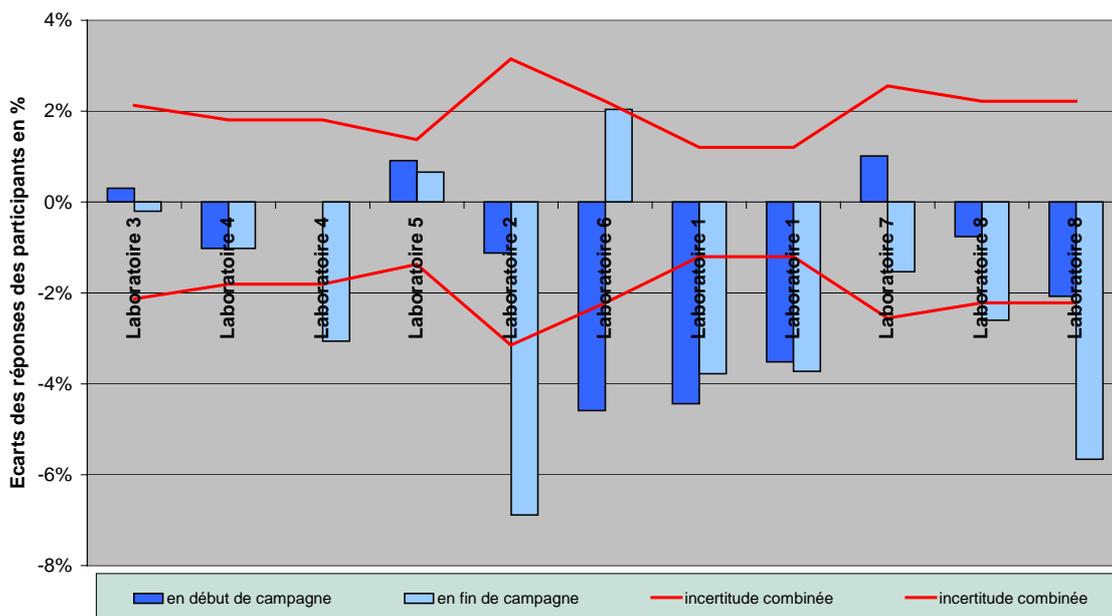


Figure 6

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

On constate qu'en début de campagne, 5 analyseurs sur 11 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 6 analyseurs sur 11. Les remarques formulées précédemment sur le NO s'appliquent également pour les NO<sub>x</sub>.

Circulation en aveugle du NO<sub>x</sub> en début et en fin de campagne

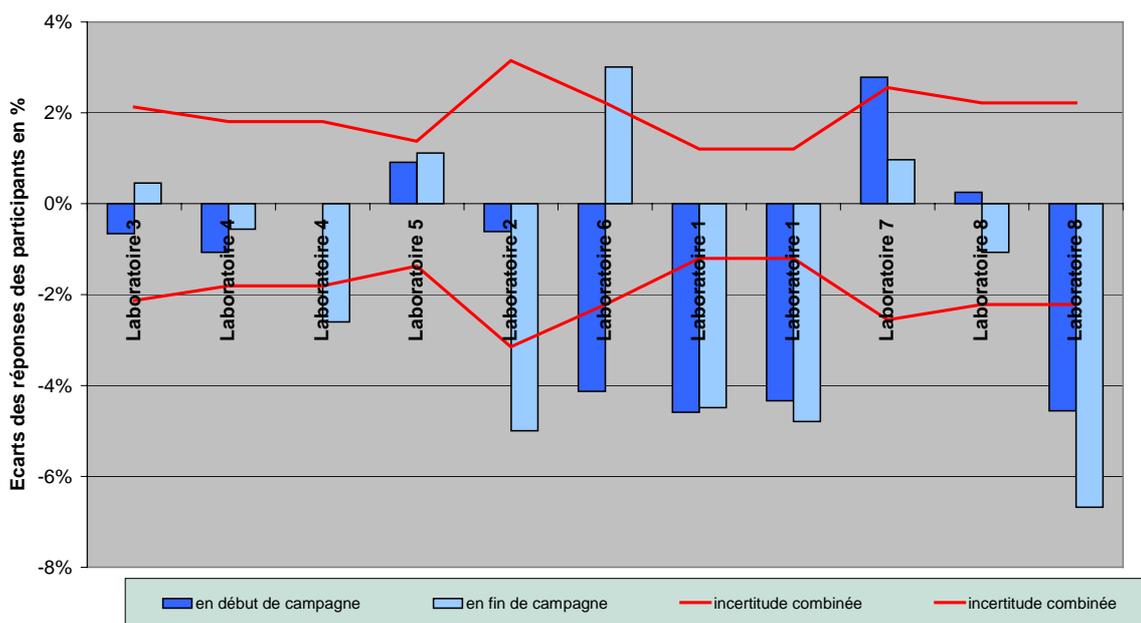


Figure 7

### 6.1.4 CIRCULATION DU PHOTOMETRE OZONE

On constate que 5 appareils sur 12 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 2 analyseurs sur 12.

On note un écart de 9 % pour un des participants. Il a été vérifié que cet écart était identique pour une concentration d'O<sub>3</sub> deux fois moins élevée. Il n'est donc pas lié à un défaut de linéarité de l'analyseur mais bien à un écart entre les étalons de transfert.

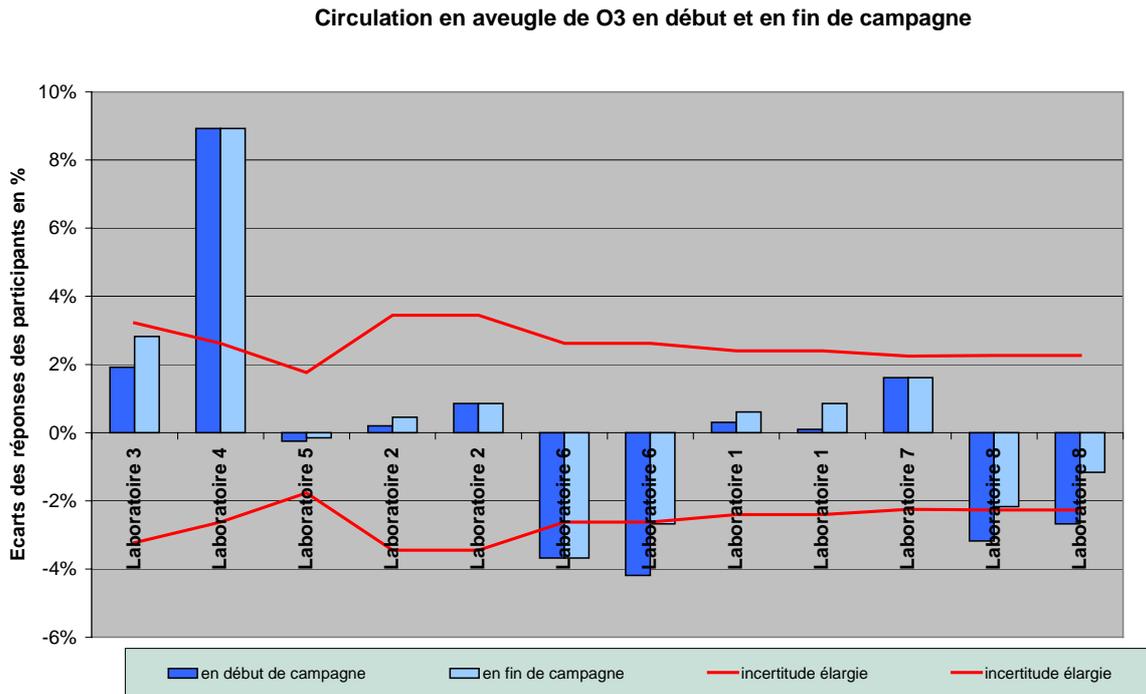


Figure 8

### 6.1.5 CIRCULATION DU CO

On constate qu'en début de campagne 4 analyseurs sur 11 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 3 analyseurs sur 11. On notera également que la plupart des analyseurs ont subi une dérive importante durant la campagne. On notera que cette dérive est d'une ampleur limitée pour les participants français (AASQA) qui avaient, contrairement aux autres participants, programmé un recalage de zéro automatique toutes les 24 h. Cette dérive a conduit, pour certains participants, à dépasser largement l'intervalle de confiance du gaz en circulation, alors que d'autres sont revenus dans la fenêtre de l'incertitude combinée.

### Circulation en aveugle du CO en début et en fin de campagne

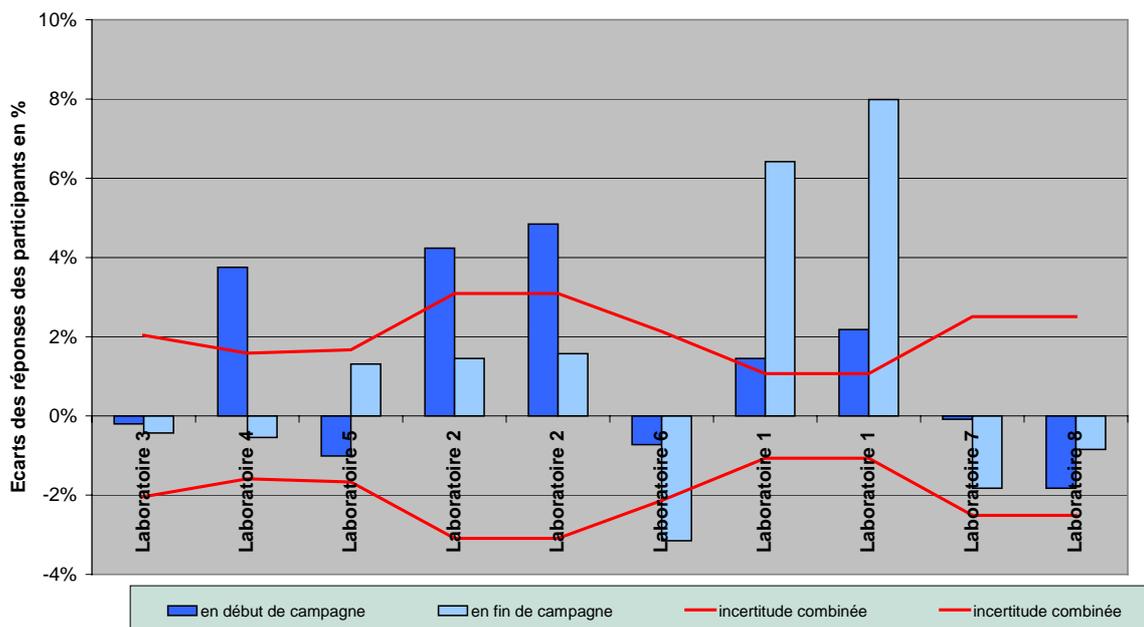


Figure 9

### 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.

#### Ecarts observés lors des transferts communs

Polluant	Nombre d'analyseurs	Nb écarts observés en début et en fin de campagne	Etendue en % le 9/10/07 (avant essais)	Etendue en % le 11/10/07 (après essais)
SO <sub>2</sub>	12	9 - 10	-8.4 à 20.4	-10.7 à 21.2
O <sub>3</sub>	12	5 - 3	-4.2 à 8.9	-3.7 à 8.9
NO	12	3 - 6	-4.6 à 1.0	-6.9 à 2.0
NO <sub>x</sub>	12	5 - 6	-4.6 à 2.8	-6.7 à 3.0
CO	11	4 - 3	-1.8 à 4.8	-3.1 à 8.0

Ces écarts ont été observés immédiatement après le calibrage des analyseurs par leurs gaz pour étalonnages de niveau 2 ou 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 les différents dispositifs en présence permettent d'obtenir en pratique dans les conditions d'essais rencontrées lors de cette campagne.

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 dans des conditions qui ne sont pas celles du laboratoire.

On relèvera enfin la dérive importante de certains analyseurs (AC32M, SIR, Ecotech, TEI) sur quelques jours, signe d'une instabilité de certains d'entre eux en début de campagne, de leur sensibilité aux conditions rencontrées lors de cette campagne (température ambiante basse et humidité élevée), ou de l'absence de recalage automatique du niveau zéro (cas des TEI).

## **6.2 OBSERVATIONS SPECIFIQUES EN COURS DE CAMPAGNE**

Peu d'incidents ont été relevés au cours de la campagne :

- Problèmes de communication avec une station FDE.
- Déconnexion de lignes fluidiques de certains analyseurs. Le défaut a été rapidement identifié et solutionné dès les premières mesures de l'exercice.
- Alarme « cooler » sur un appareil 42c. En fait le capteur de température était hors d'usage. L'analyseur concerné a été conservé pour l'exercice d'intercomparaison
- Problèmes de stabilité d'analyseurs détectées lors de la phase de calibrage (CO et NOx). Ces analyseurs ont été soit retirés de l'intercomparaison soit remplacés
- Fuites dans les connexions internes d'un analyseur (problème résolu)
- dysfonctionnement d'une carte électronique d'un analyseur (défaut attribué aux vibrations durant le transport). La carte a été changée.
- Dérive d'étalons de transfert

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 INTERVALLES 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 après élimination des valeurs aberrantes par les tests statistiques.

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 du matériel mis en œuvre ainsi que des étalons de transfert.

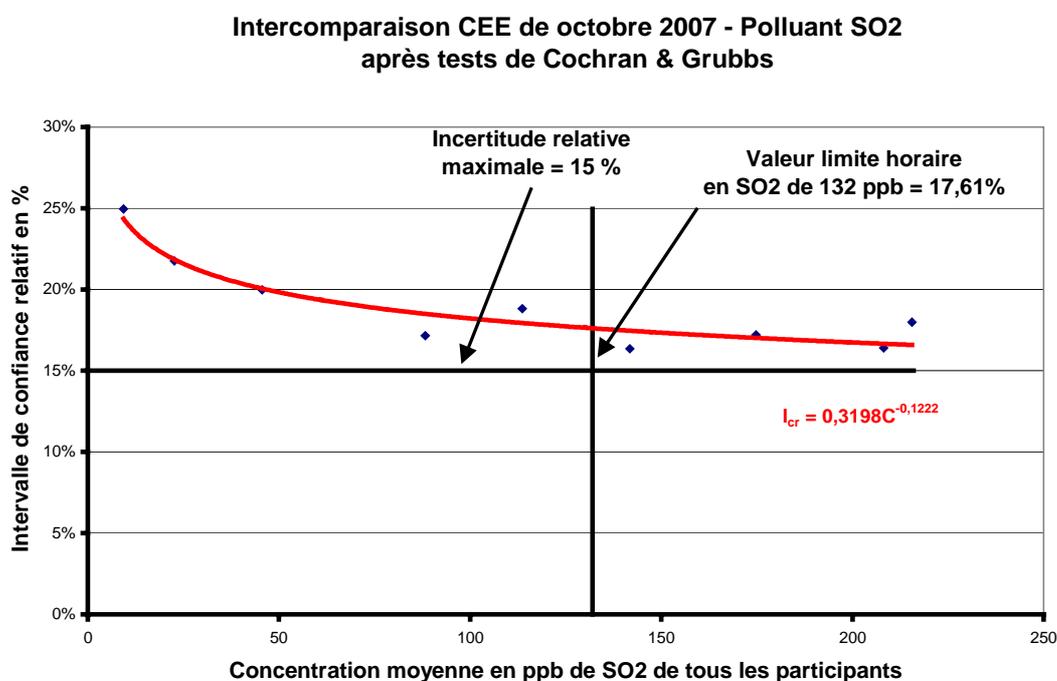
Les valeurs réglementaires des divers polluants sont reportées sur ces graphiques afin de visualiser le niveau des écarts correspondant.

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.

Compte-tenu du très faible nombre de valeurs aberrantes, le calcul des incertitudes de reproductibilité ne subit pas de variation significative avant et après les tests de Cochran et de Grubbs.

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

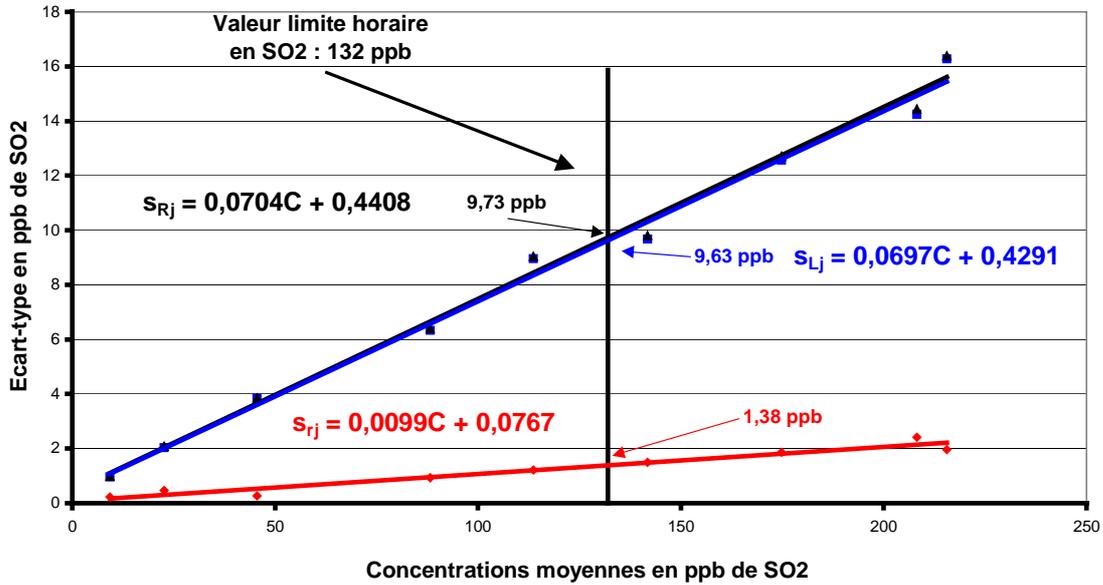
Les données de mesures traitées statistiquement ne permettent pas d'atteindre une valeur d'intervalle de confiance de reproductibilité acceptable au regard des 15 % exigés par les Directives Européennes.



**Figure 10**

De la figure 11, on peut noter que l'écart de reproductibilité global est de l'ordre de 10 ppb et qu'il est essentiellement lié à la dispersion des résultats interlaboratoires, vraisemblablement liée aux écarts entre étalons de transferts.

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

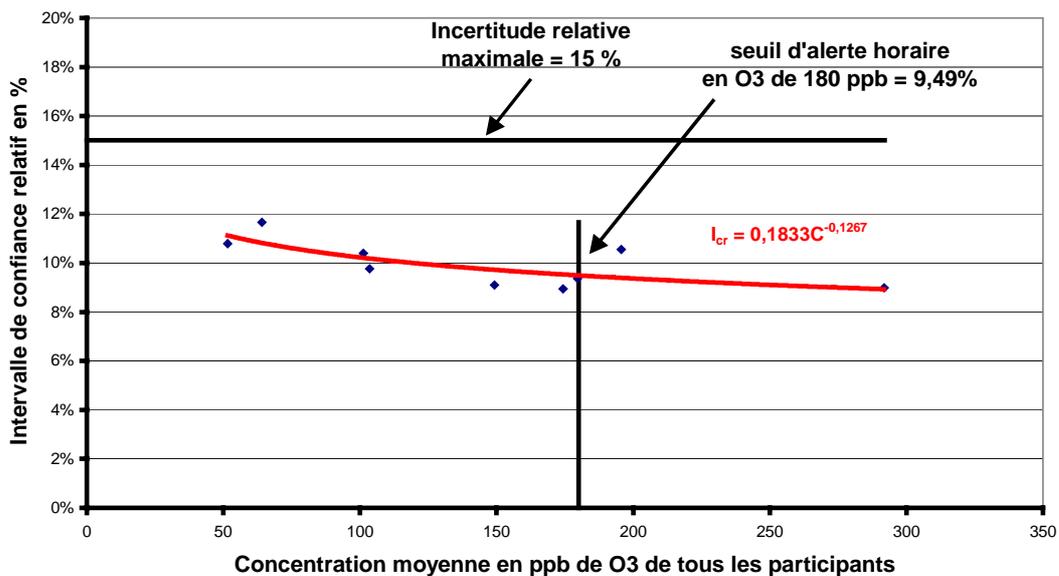


**Figure 11**

**6.3.2 OZONE**

Le traitement des données de mesures d'ozone conduit à un intervalle de confiance de reproductibilité de moins de 10 % et permet donc de vérifier le respect de l'exigence de la Directive Européenne.

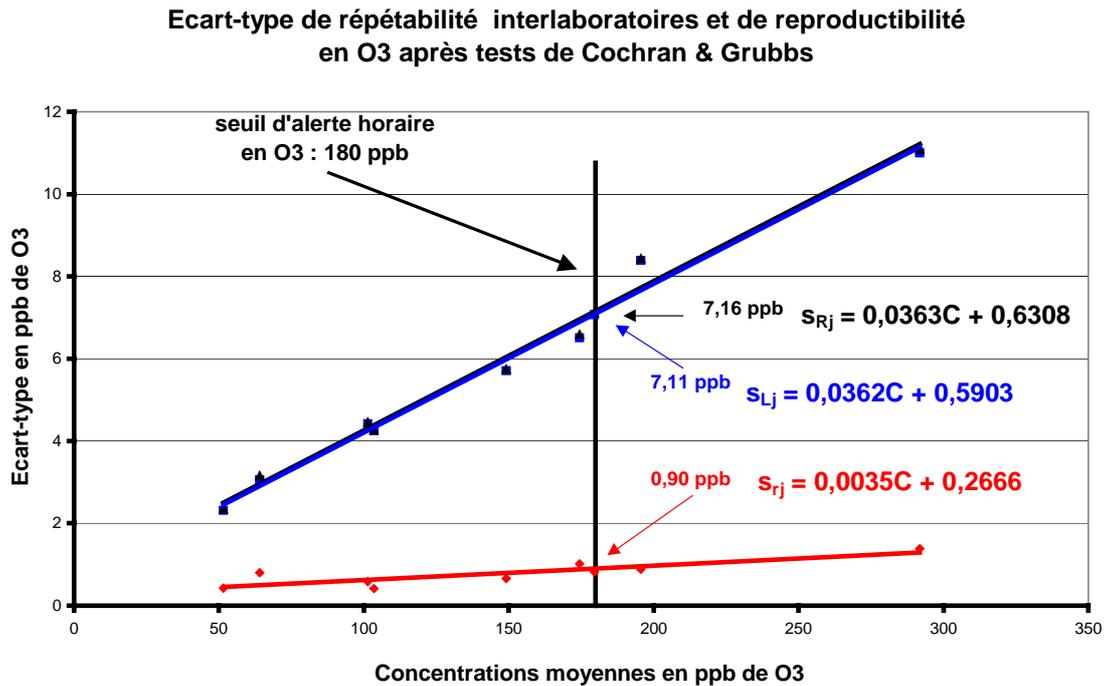
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O3 après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 12**

On soulignera que l'incertitude de reproductibilité est inférieure à 15 % dès les faibles niveaux de concentrations.

L'écart-type de reproductibilité est de l'ordre de 7 ppb. Il est là encore essentiellement dû aux écarts interlaboratoires, ce qui amène à penser que les différents étalons de transferts ne sont pas cohérents entre eux. Pour autant ces écarts, en moyenne, ne sont pas suffisamment importants pour conduire à une valeur excessive de l'intervalle de confiance de reproductibilité.

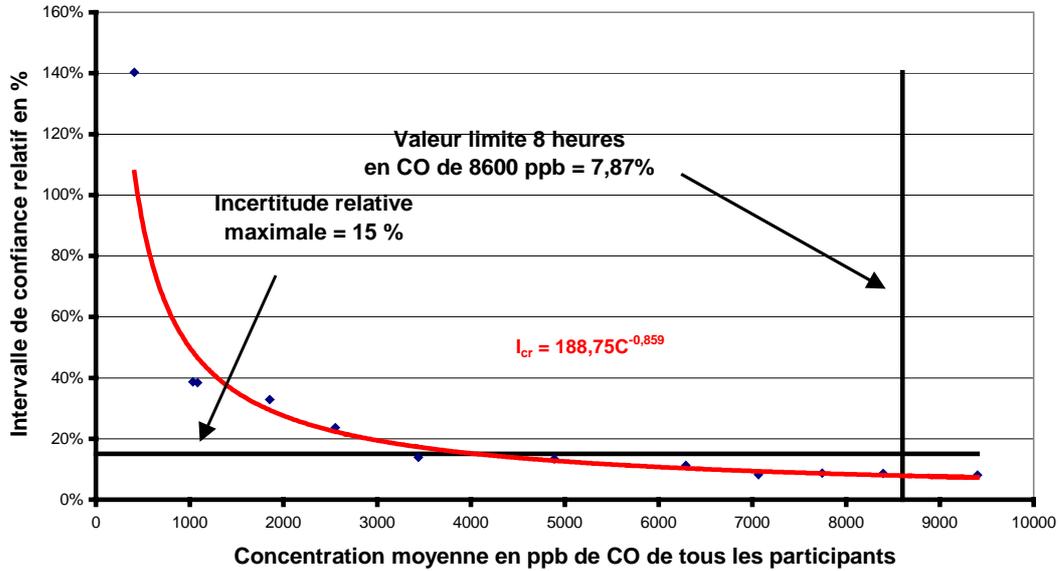


**Figure 13**

### 6.3.3 CO

Dès la concentration de 5 ppm, l'intervalle de confiance de reproductibilité est inférieur aux 15 % requis par la Directive Européenne. Il est de 8% environ à la valeur réglementaire de 8.6 ppm.

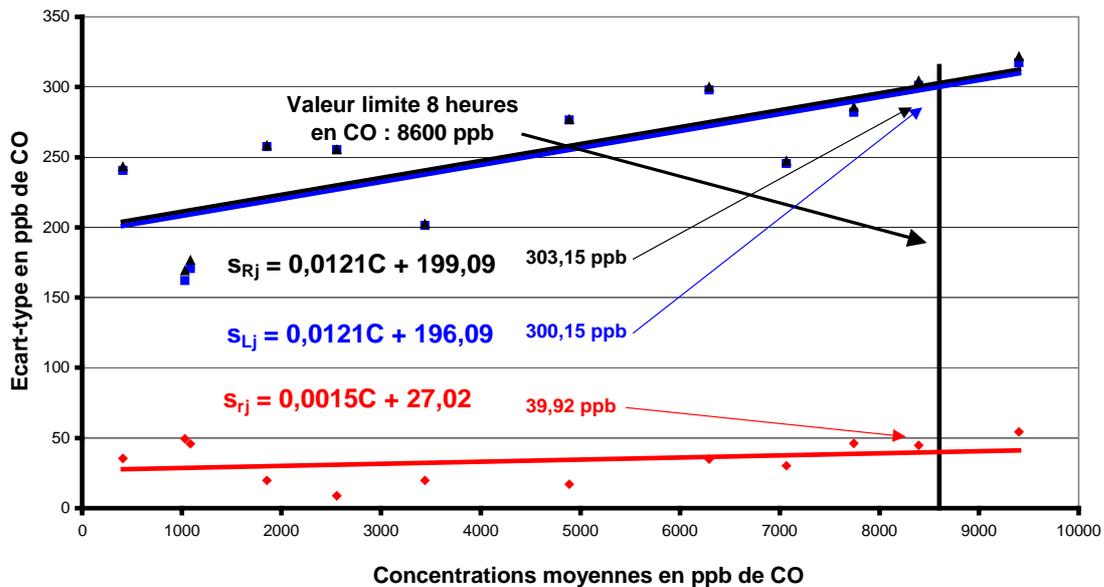
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO  
après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 14**

L'écart-type de reproductibilité est de l'ordre de 300 ppb. Il est essentiellement dû aux écarts interlaboratoires, ce qui amène à penser que les différents étalons de transferts ne sont pas cohérents entre eux. Pour autant ces écarts, en moyenne, ne sont pas suffisamment importants pour conduire à une valeur excessive de l'intervalle de confiance de reproductibilité.

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

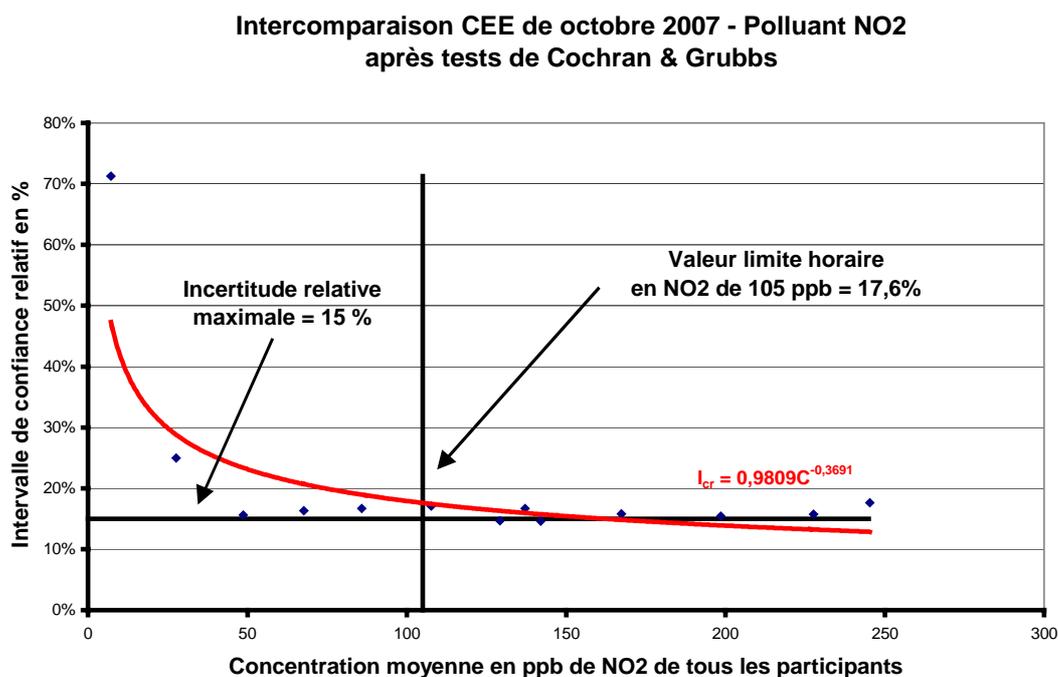


**Figure 15**

### 6.3.4 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.

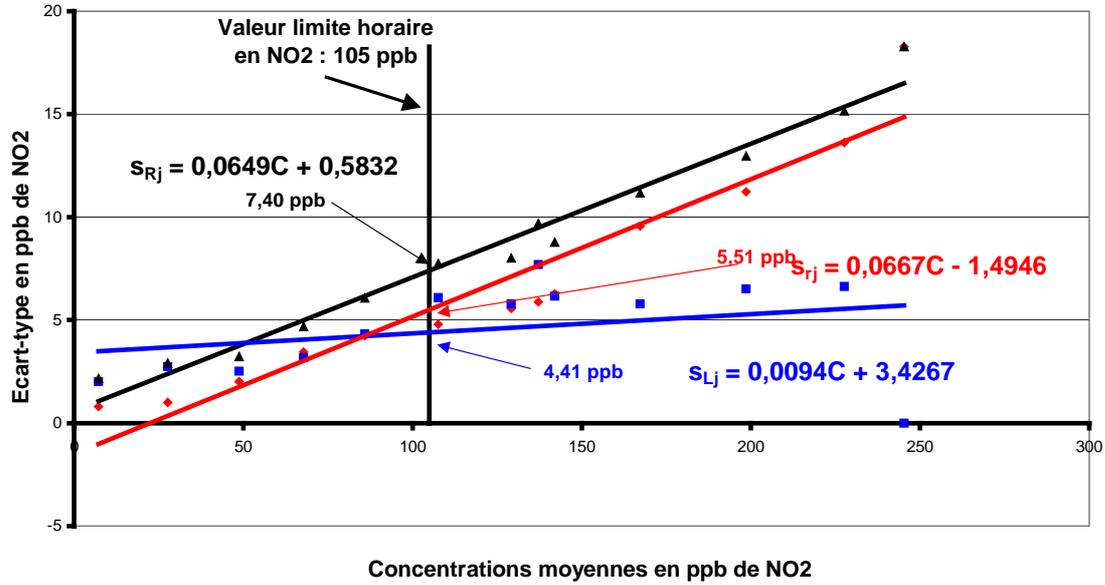
Le tracé de l'évolution de l'intervalle de confiance de reproductibilité (figure 16) conduit à une valeur de 17.6 % à la concentration réglementaire. Cette valeur semble stable dès les faibles concentrations (50 ppb sur la figure 16).



**Figure 16**

La figure 17 indique que l'écart-type de reproductibilité repose principalement sur la dispersion de la répétabilité des participants. Les étalons de transferts sont donc a priori plutôt cohérents entre eux mais les participants équipés de 2 analyseurs présentent des résultats avec des écarts plus importants. L'écart-type de reproductibilité est de 7.4 ppb à la valeur limite horaire.

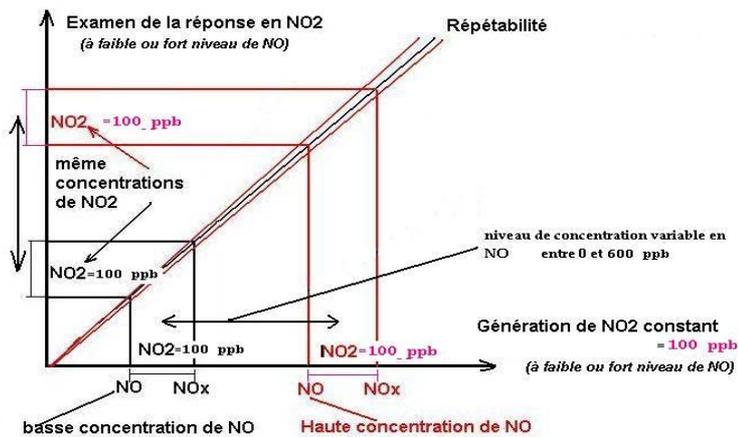
**Ecart-type de répétabilité interlaboratoires et de reproductibilité en NO2 après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 17**

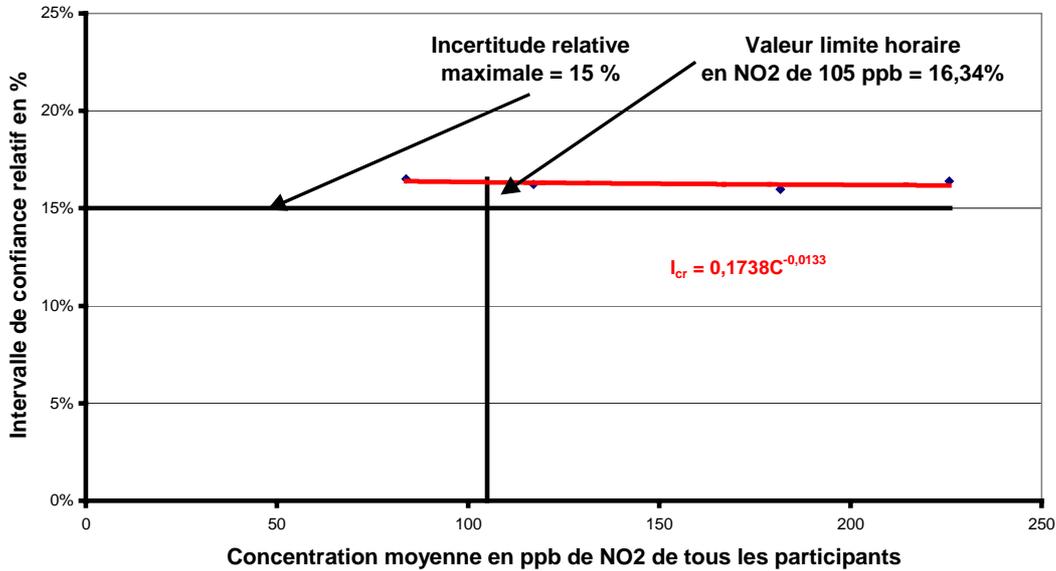
Deux autres séries de dopages ont été effectuées afin de mettre en évidence l'influence du niveau de NO sur l'intervalle de confiance de reproductibilité de la mesure du NO<sub>2</sub>.

Cette influence est explicitée par le schéma suivant où l'on peut constater qu'à niveau de NO<sub>2</sub> constant, la répétabilité évolue de manière croissante avec la concentration en NO.



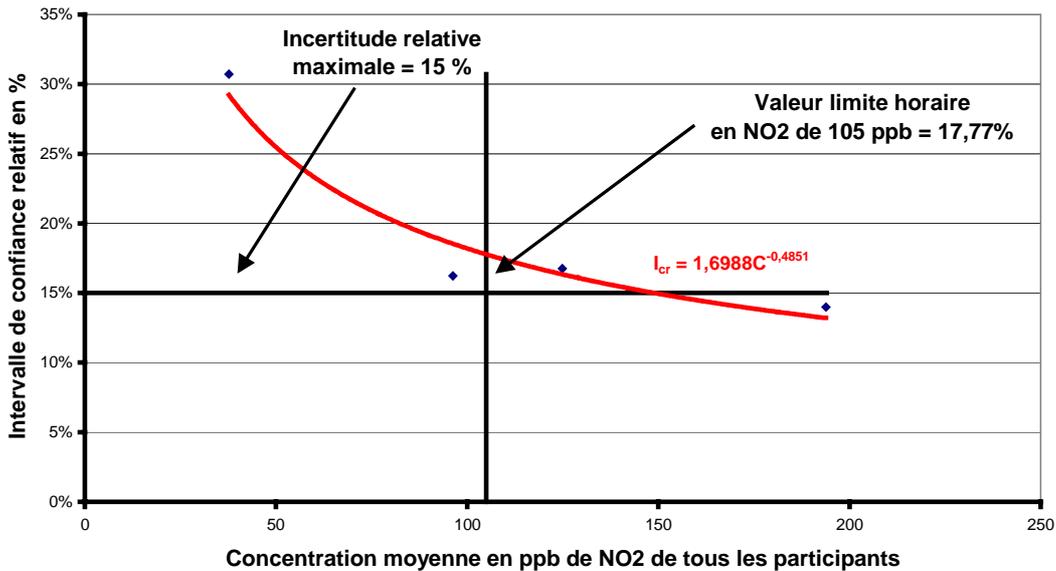
Une première série a considéré un niveau de NO de 100 ppb, une seconde un niveau de 500 ppb. Les résultats du traitement de données après élimination de valeurs aberrantes sont présentés sur les figures ci-dessous.

**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2 + 100 ppb NO  
après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 18**

**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2 + 500 ppb NO  
après tests de Cochran & Grubbs**



**Figure 19**

On note qu'un faible niveau de NO (Figure 18) conduit à une valeur de l'intervalle de confiance de reproductibilité à la valeur réglementaire de 16.3%. 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 19), on ne constate pas de variation significative de l'intervalle de confiance dont la valeur se situe à 17.7%. Il semble donc que le niveau d'incertitude de mesure du NO<sub>2</sub> à la valeur limite réglementaire ne subisse pas l'influence de la concentration de NO.

Ce constat est en contradiction avec les résultats obtenus lors exercices d'intercomparaisons des réseaux français où il avait été observé l'augmentation de l'incertitude de mesure du NO<sub>2</sub> à la valeur limite horaire de 15 à 19 % lors de l'ajout de 100 à 400 ppb de NO. On peut penser que les conditions climatiques de réalisations de ces essais (en avril par temps sec puis en octobre en atmosphère très humide) ont pu avoir une influence sur nos observations.

### 6.3.5 TABLEAU DES RESULTATS DES VALEURS ABERRANTES

Le tableau suivant présente le résultat des traitements de données visant à identifier les mesures 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 particulièrement faible et conduit à l'élimination de très peu de valeurs. On rappelle que les valeurs isolées sont conservées pour le traitement statistique..

<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>958</b>	<b>4 (0.4%)</b>	<b>0 (0 %)</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	<b>922</b>	<b>4 (0.4 %)</b>	<b>2 (0.2 %)</b>
<b>CO</b>	<b>998</b>	<b>0 (0 %)</b>	<b>0 (0 %)</b>
<b>NO<sub>2</sub> seul</b>	<b>1191</b>	<b>7 (0.6 %)</b>	<b>1 (0.8 %)</b>
<b>NO<sub>2</sub> avec 100 ppb NO</b>	<b>339</b>	<b>7 (2 %)</b>	<b>0 ( 0%)</b>
<b>NO<sub>2</sub> avec 500 ppb NO</b>	<b>308</b>	<b>1 (0.3%)</b>	<b>0 (0 %)</b>

### 6.3.6 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>	17.6	9.7
O <sub>3</sub>	9.5	7.1
CO en ppm	7.9	0.3
NO <sub>2</sub> sans NO	17.6	7.4
NO <sub>2</sub> avec 100 ppb de NO	16.3	7.2
NO <sub>2</sub> avec 500 ppb de NO	17.7	7.6

On peut vérifier qu'à l'exception du SO<sub>2</sub> et du NO<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.

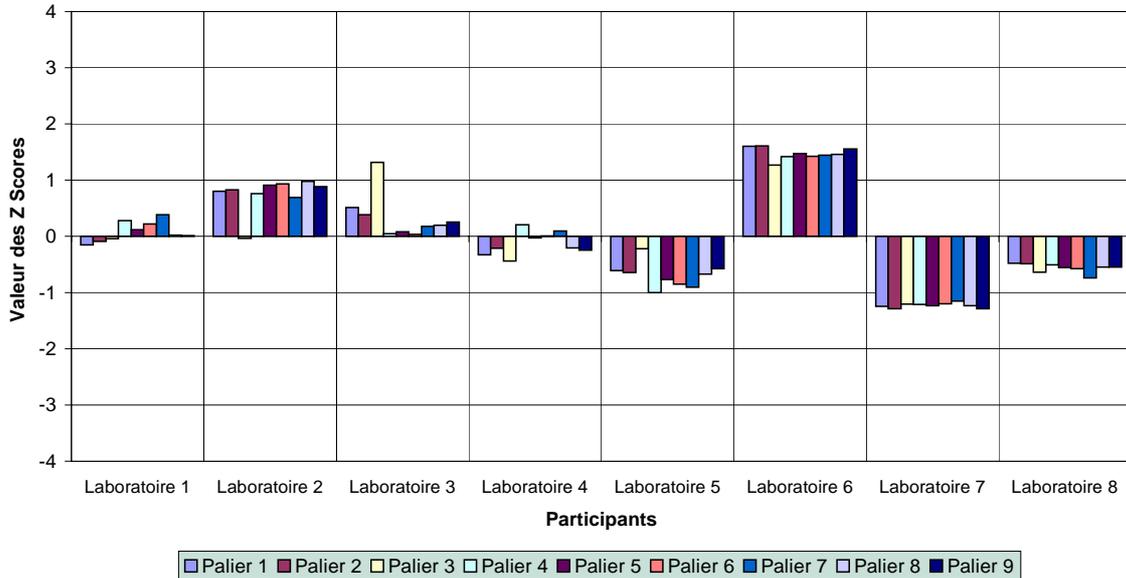
On remarquera cependant que les intervalles de confiance des polluants SO<sub>2</sub> et NO<sub>2</sub> sont assez proches du seuil des 15 %.

### 6.4 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 4.6).

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.

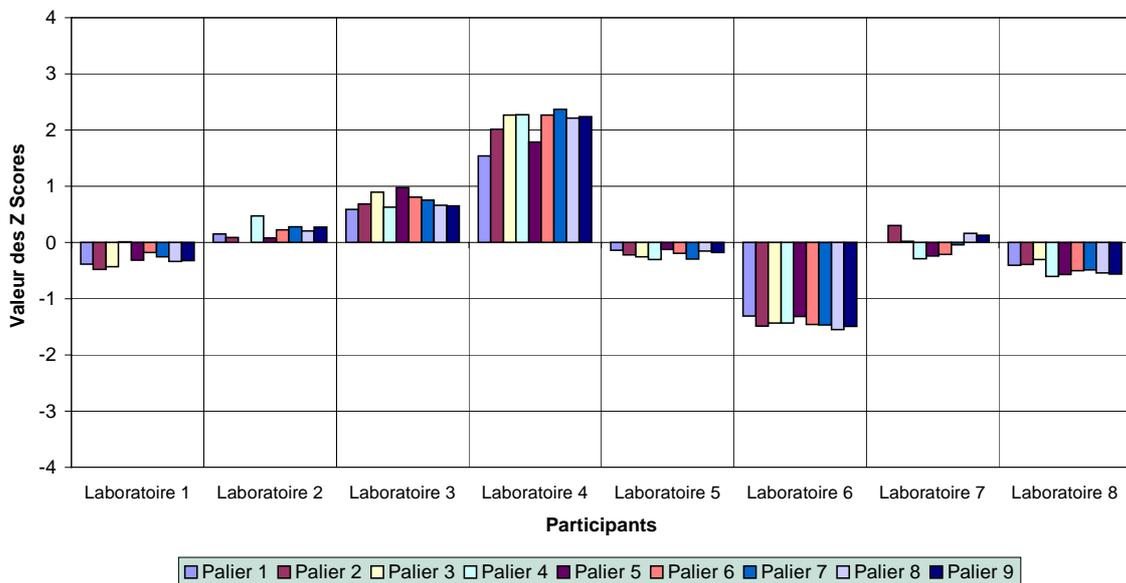
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO2  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 20**

L'ensemble des z-scores se situe entre  $-2$  et  $+2$ . On notera pour quelques participants des z-scores très homogènes pour les différents paliers de dopage.

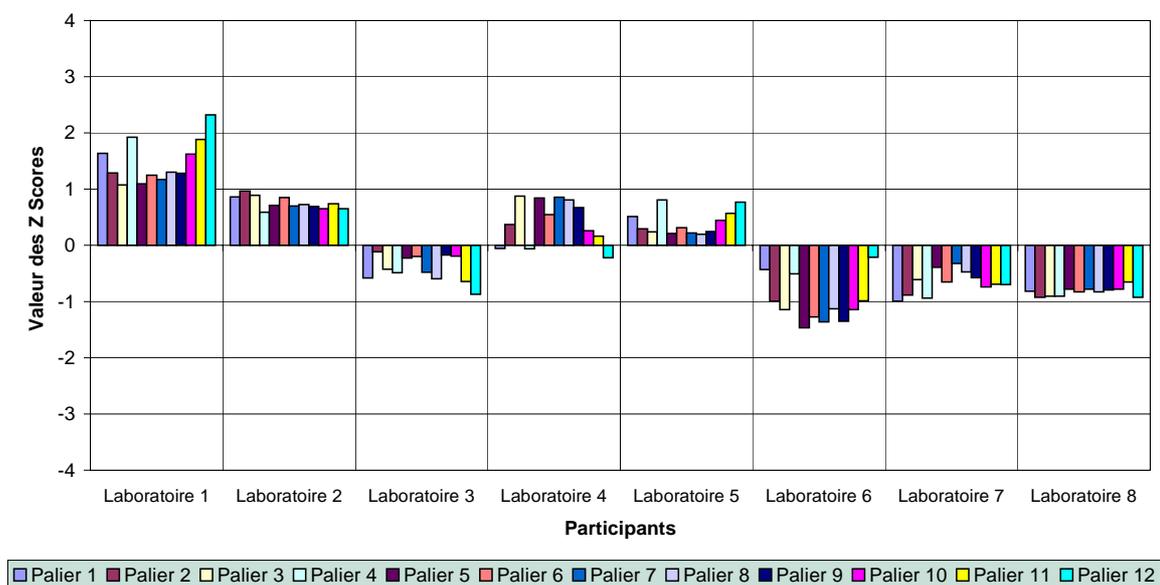
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O3  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 21**

L'ensemble des z-scores se situe entre  $-2$  et  $+2$  sauf pour le participant 4 dont quelques z-scores dépassent  $+2$ , ce qui nécessite une action corrective.

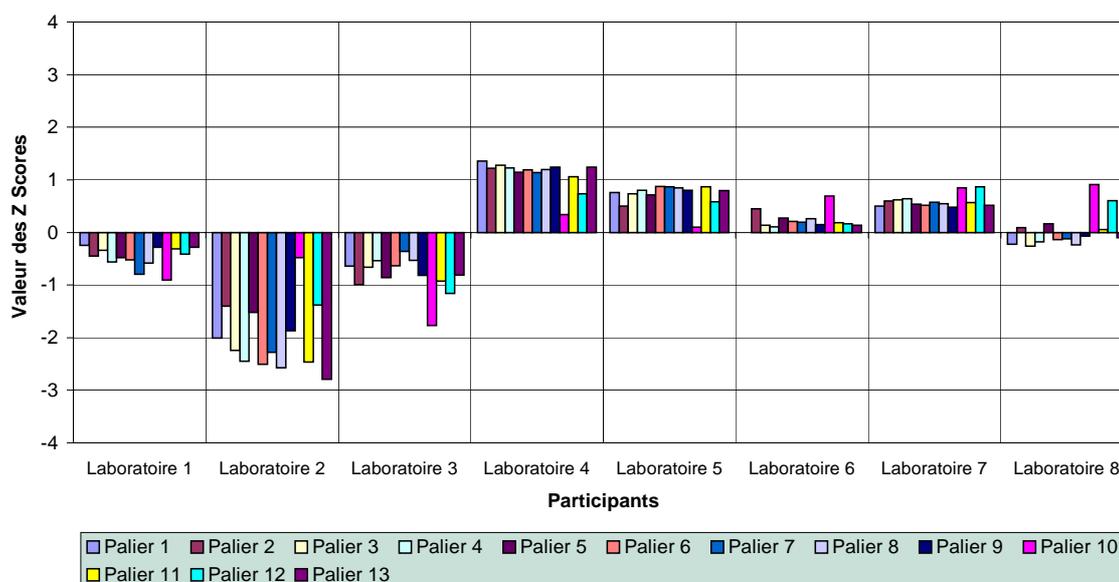
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 22**

La grande majorité des z-scores se situe entre +2 et -2 sauf pour le participant n°1 dont un palier dépasse +2.

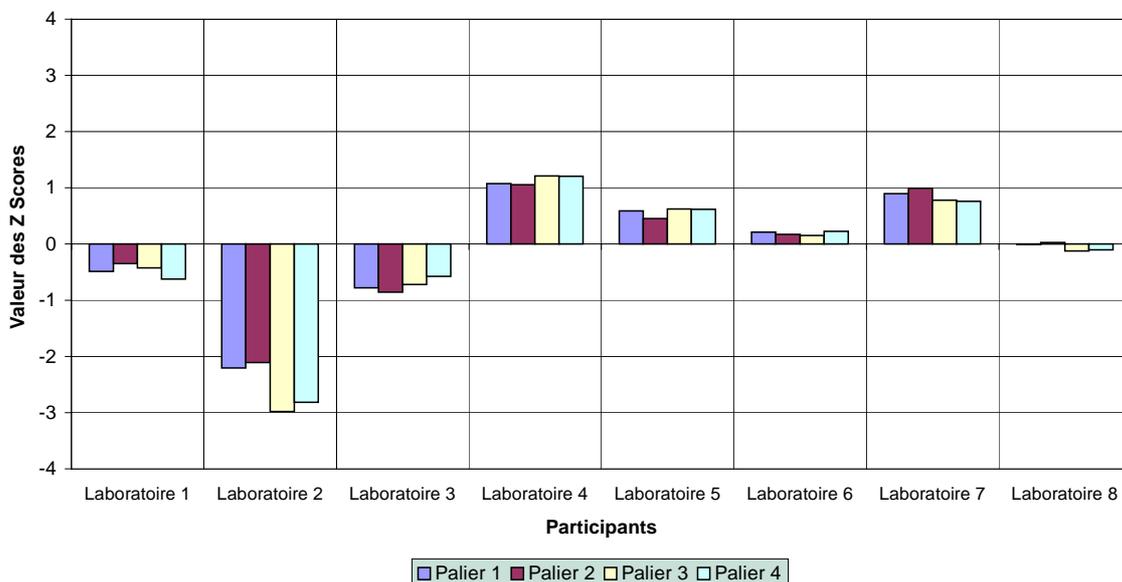
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 23**

La grande majorité des z-scores se situent entre +2 et -2. On note que le participant n°2 présente plusieurs paliers au-delà de +2 ce qui impliquera une action corrective.

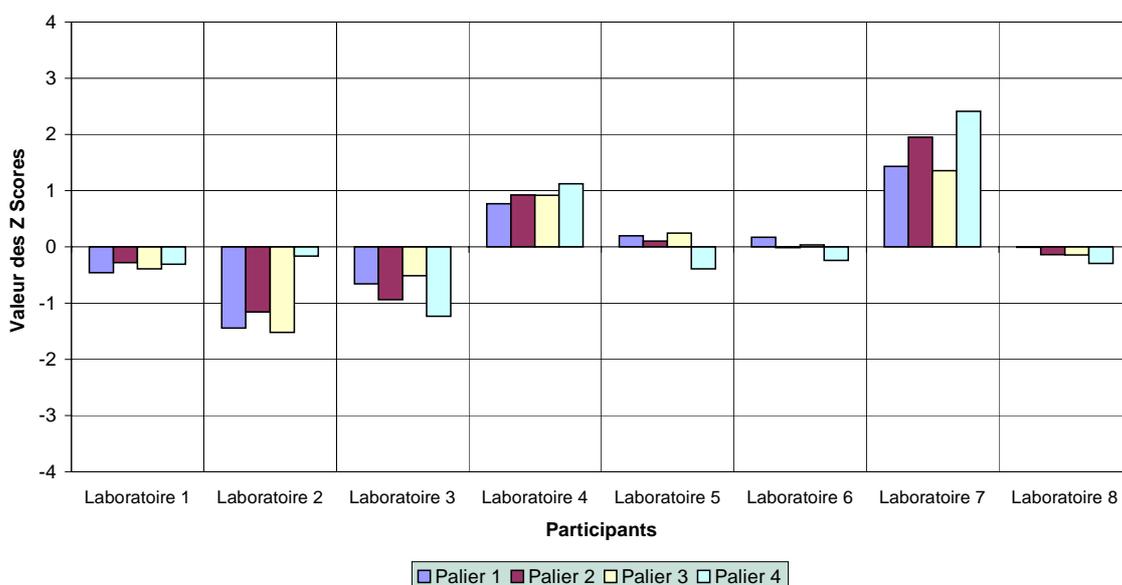
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2 + 100 ppb NO  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 24**

Les z-scores obtenus sont compris entre -2 et +2 sauf pour le laboratoire 2 dont les z-scores dépassent -2 voire atteignent -3 pour un des paliers ce qui impliquera une action corrective.

**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2 + 500 ppb NO  
Z Scores des participants par palier**



**Figure 25**

La grande majorité des z-scores se situe entre +2 et -2 sauf pour le participant n°7 dont un palier dépasse +2.

## **7. CONCLUSION**

Un exercice d'intercomparaison de moyens de mesures mobiles européens a été réalisé en octobre 2007 sur le site de l'INERIS. Il a réuni 8 participants dont 5 laboratoires étrangers constituant un parc de 48 analyseurs.

Durant cette intercomparaison, le système de dopage du LCSQA/INERIS permettant une distribution homogène des gaz sur 2 directions a été mis en œuvre. Il a notamment montré son intérêt dans le respect du 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.

Trois analyseurs ont fait l'objet d'un diagnostic d'instabilité lors de la mise en route au début de campagne ; 2 ont été retirés de l'intercomparaison, un a été remplacé.

Lors de la circulation de gaz pour étalonnage en aveugle, des écarts de mesure assez importants ont fréquemment été observés de même qu'une dérive significative sur les quelques jours qu'a duré la campagne d'intercomparaison. Une 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. Au global, l'étendue des écarts avant essais traduit le niveau d'incertitude que les différents dispositifs en présence permettent d'obtenir en pratique dans les conditions d'essais rencontrées lors de cette campagne à l'échelon européen avec des laboratoires raccordés à des systèmes différents. 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 dans des conditions qui ne sont pas habituelles pour le laboratoire.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité pour chaque polluant et à différents niveaux ont été déterminés.

On soulignera un pourcentage de valeurs quart-horaires éliminées par les tests statistiques de Cochran et de Grubbs particulièrement faible.

Au global, on retiendra que pour les polluants SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et CO, les écarts sont essentiellement dus aux écarts interlaboratoires donc aux étalons de transfert des participants. A l'inverse, les écarts observés pour les NO<sub>x</sub> sont principalement dus à la répétabilité médiocre des participants équipés de 2 analyseurs.

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

Pour le polluant SO<sub>2</sub> l'intervalle de confiance (17.6%) est légèrement supérieur aux 15% requis à la valeur limite horaire. On signalera que les résultats de la circulation en aveugle du SO<sub>2</sub> avaient donné des écarts très importants de -10 à + 21 %.

Pour les polluants O<sub>3</sub> et CO, les intervalles de confiance de reproductibilité sont respectivement de 9.5 % et 7.9 % aux seuils réglementaires.

Une partie 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>. Le polluant NO<sub>2</sub> seul a présenté un intervalle de confiance de 17.6 % à la valeur réglementaire. La présence simultanée d'une concentration de 100 ppb et 500 ppb de NO conduit respectivement à des intervalles de confiance de 16.3 % et 17.7%, et n'a pas permis la mise en évidence de l'augmentation significative de l'incertitude de mesure du NO<sub>2</sub>.

Concernant le NO, il conviendra d'apprécier son intervalle de confiance propre dans les conditions de réalisation d'une campagne d'intercomparaison lors d'un prochain exercice.

D'une manière générale, les résultats du traitement statistique selon la norme ISO 13528 et conduisant aux z-scores sont très satisfaisants pour l'ensemble des participants. Pour les différents polluants testés, les z-scores de chaque participant sont homogènes pour les différents niveaux de concentration et sont compris entre -2 et +2.

On rappellera que le type d'exercice proposé par l'INERIS est actuellement le seul en Europe à reposer sur l'intercomparaison de mesures dans les conditions réelles de terrain et sur matrice réelle, permettant ainsi d'apprécier la qualité de mise en œuvre des mesures au niveau européen.

La réalisation d'exercices réguliers d'intercomparaison permettra aux dispositifs de surveillance européens, de par les résultats obtenus et les nombreux échanges entre participants, d'enrichir leurs procédures de maintenance, de contrôle et de transfert. Dans cet objectif, une planification bi-annuelle de cet exercice est envisagée afin de permettre la confrontation du niveau de compétence du dispositif national à celui de nos homologues européens, et ainsi contribuer à l'harmonisation des pratiques respectives.

## **8. LISTE DES ANNEXES**

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Définitions	4
Annexe 2	Courbes de suivi des mesures collectives en SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , CO, NO et NO <sub>2</sub>	28
Annexe 3	Programme « Intercomparaison de stations de mesures »	3



## **Annexe 1**

### **DEFINITIONS**



## VARIANCE DE REPETABILITE

La répétabilité ne concerne que les laboratoires disposant d'au moins deux analyseurs par polluant.

La variance de répétabilité  $S_{rj}^2$  est une variance commune, mesurant la dispersion des réponses. Elle s'exprime de la façon suivante:

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

- p représente le nombre de laboratoires équipé de deux analyseurs
- $n_{ij}$  représente le nombre de mesures réalisées par le laboratoire numéroté i et pour un niveau d'essai j
- j le niveau d'essai qui correspond ici à un palier de dopage
- $S_{ij}^2$  représente la variance propre à chaque laboratoire effectuant deux mesures simultanées sur un palier de dopage.

$S_{ij}$  se calcule de la manière suivante :

$$S_{ij} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2}{n_{ij} - 1}}$$

et dans le cas de deux résultats simultanés,  $S_{ij} = \frac{|y_{ij1} - y_{ij2}|}{\sqrt{2}}$

où  $y_{ijk}$  représente la mesure effectuée.

Dans le cas de deux mesures simultanées, k=1 ou 2 est le numéro attribué à la première et à la deuxième mesure effectuée par un participant.

$\bar{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}$  est la moyenne des mesures effectuées par les laboratoires.

## VARIANCE INTERLABORATOIRE

La variance interlaboratoire représente la distribution des moyennes des laboratoires. Elle représente également la façon dont se dispersent les estimations de biais.

Les biais (ou erreurs systématiques) sont dus à des imperfections du dispositif instrumental et/ou aux conditions inadaptées dans lesquelles l'évaluation ou la mesure a lieu.

La variance interlaboratoire, notée  $S_{Lj}^2$ , a pour expression :

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

- $n_j$  représente la moyenne des nombres d'essais réalisés sur un niveau j

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

- p représente le nombre total de laboratoires participant à l'exercice
- $S_{rj}^2$  est la variance de répétabilité
- $S_{dj}^2$  est la variance de l'ensemble des écarts algébriques  $d_j$  obtenus

Elle est définie par :

$$S_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (y_{ij} - \bar{y}_j)^2$$

- $y_{ij} - \bar{y}_j = d_j$  représente l'écart algébrique ou plus exactement l'estimation du biais de mesure
- $y_{ij}$  est soit la mesure réalisée par un laboratoire i si celui-ci possède un seul analyseur, soit la moyenne  $\bar{y}_{ij}$  des mesures si le participant présente un couple de mesures.

- $\bar{y}_j = \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij} \cdot y_{ij}}{\sum_{i=1}^p n_{ij}}$  est la moyenne générale des essais obtenus pour un palier de dopage j

Remarque: lorsque le calcul de  $S_{Lj}^2$  conduit à une valeur négative, il convient de remplacer cette valeur par zéro (cf. norme NF ISO 13528).

## VARIANCE DE REPRODUCTIBILITE

La variance de reproductibilité, notée  $S_{Rj}^2$ , est égale à la somme de la variance interlaboratoire et de la variance de répétabilité.

$$S_{Rj}^2 = S_{Lj}^2 + S_{rj}^2$$

## INTERVALLE DE CONFIANCE DE REPRODUCTIBILITE (OU INCERTITUDE ELARGIE)

L'intervalle de confiance  $IC_R$  est estimé par :

$$IC_R = t_{1-\alpha/2} \cdot \sigma_R$$

- $t_{1-\alpha/2}$  est le fractile d'ordre  $1-\alpha/2$  de la loi de Student à  $p-1$  participants et à un niveau de signification  $\alpha = 0,05$  soit  $1-\alpha/2 = 0,975$

La loi de Student (ou loi de Student-Fisher) est utilisée lors des tests de comparaison de paramètres comme la moyenne et dans l'estimation de paramètres de la population à partir de données sur un échantillon.

- $\sigma_R = \sqrt{S_R^2}$  est l'écart type de reproductibilité



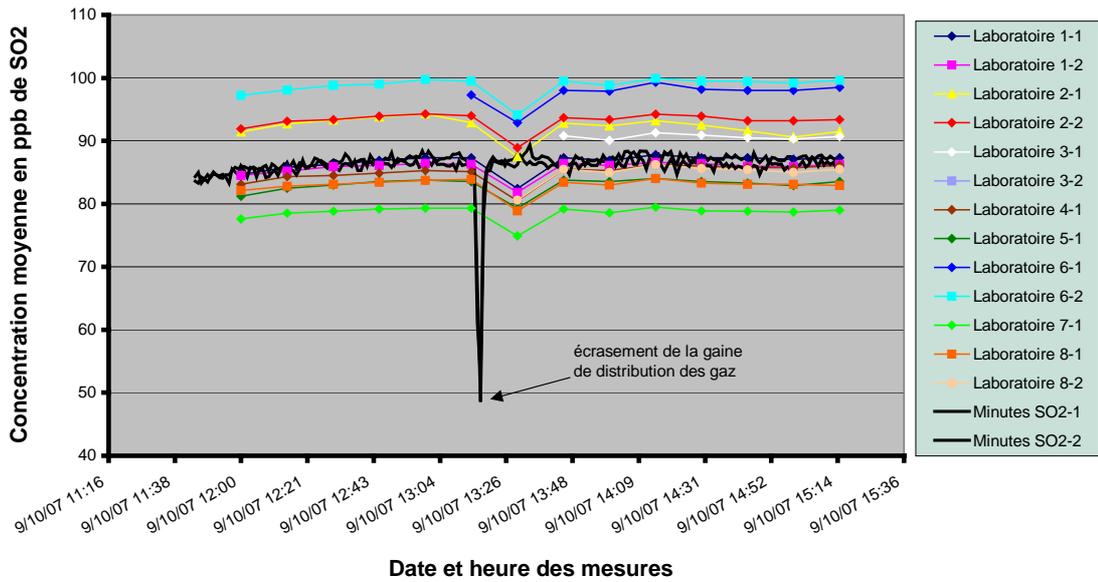
## **Annexe 2**

### **Suivi des mesures collectives**

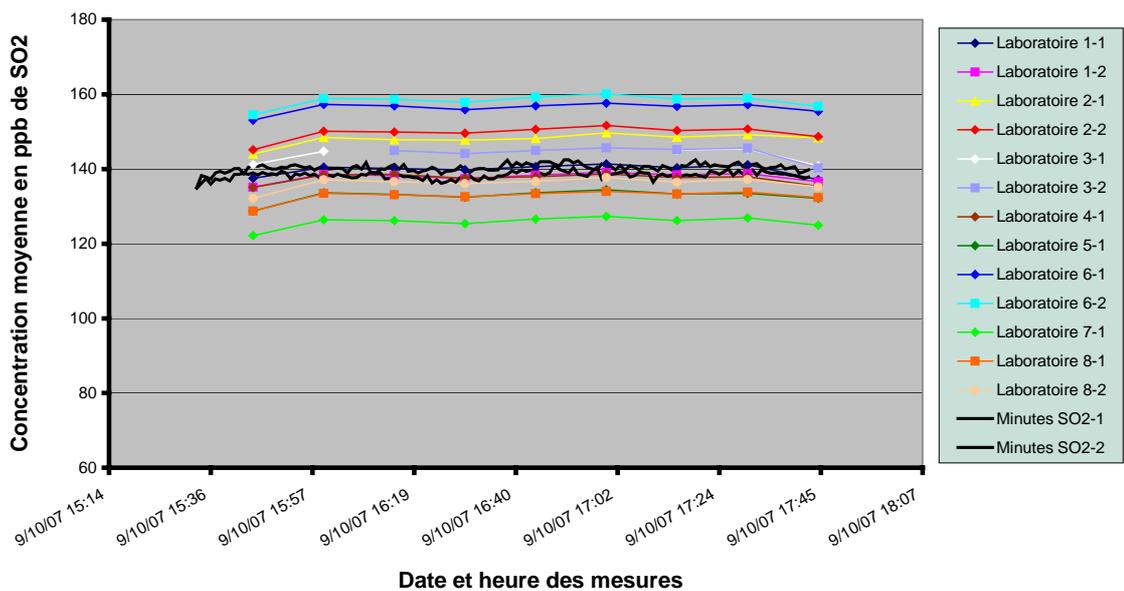


# POLLUANT SO<sub>2</sub>

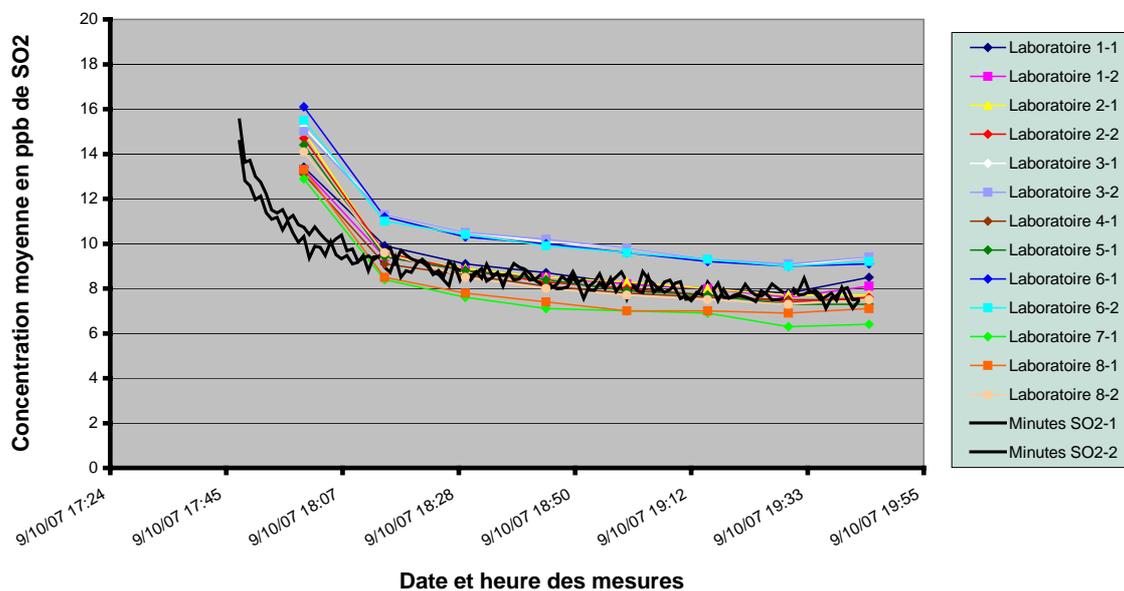
## Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO<sub>2</sub> Période de dopage n° 1/9 et données minute par minute



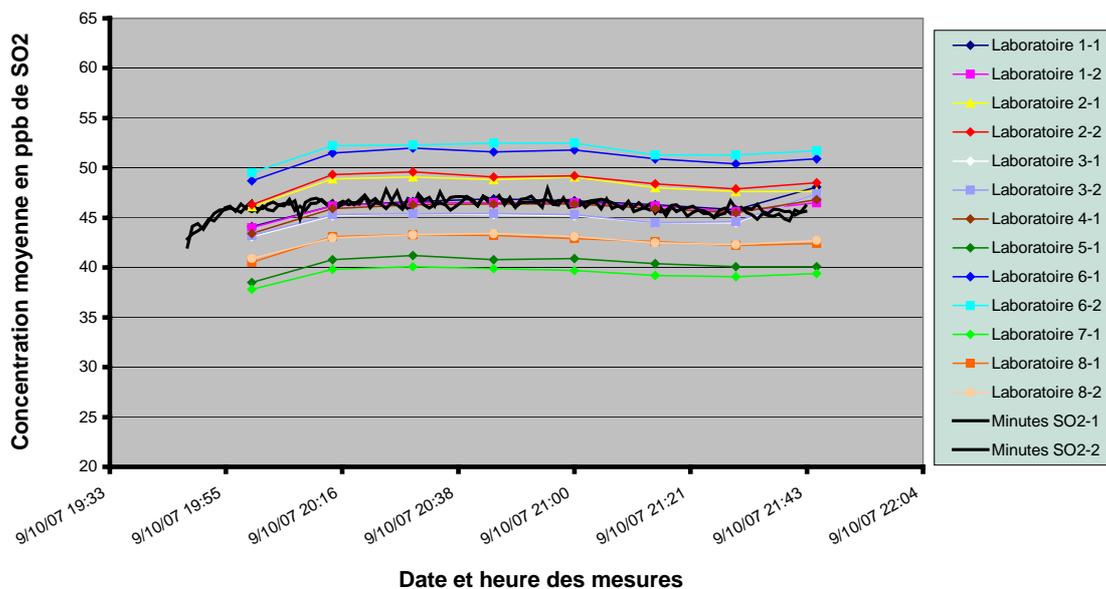
## Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO<sub>2</sub> Période de dopage n° 2/9 et données minute par minute



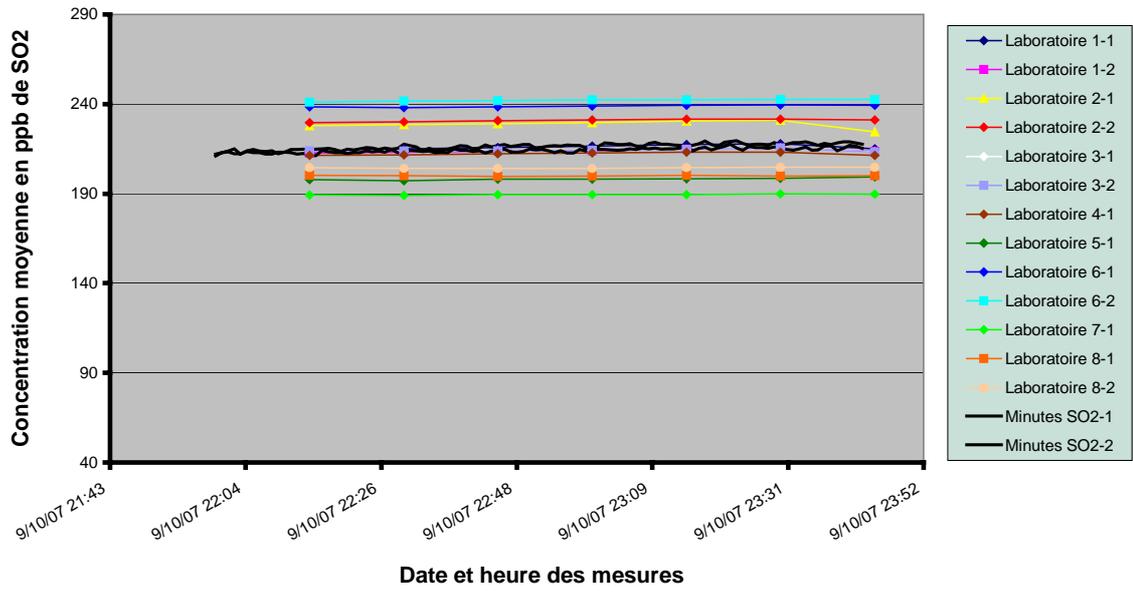
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO2  
Période de dopage n° 3/9 et données minute par minute**



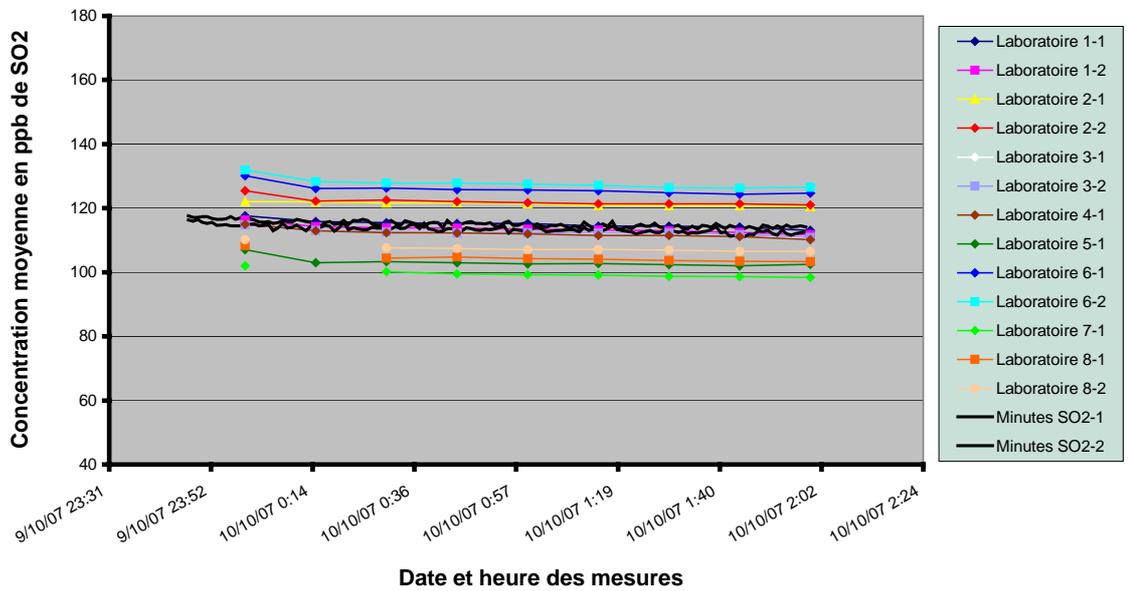
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO2  
Période de dopage n° 4/9 et données minute par minute**



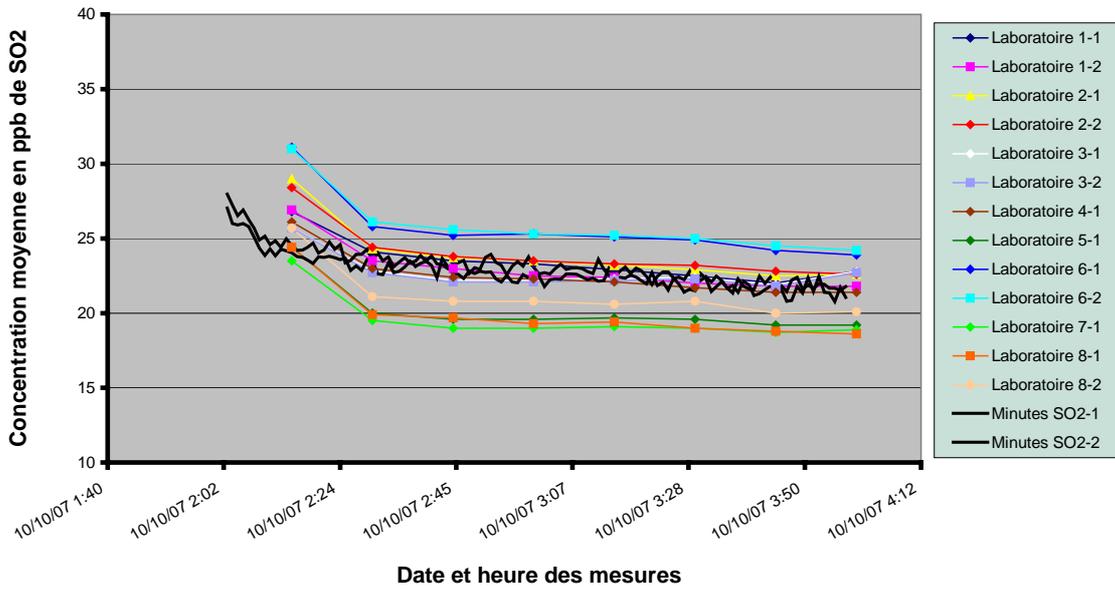
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO2**  
**Période de dopage n° 5/9 et données minute par minute**



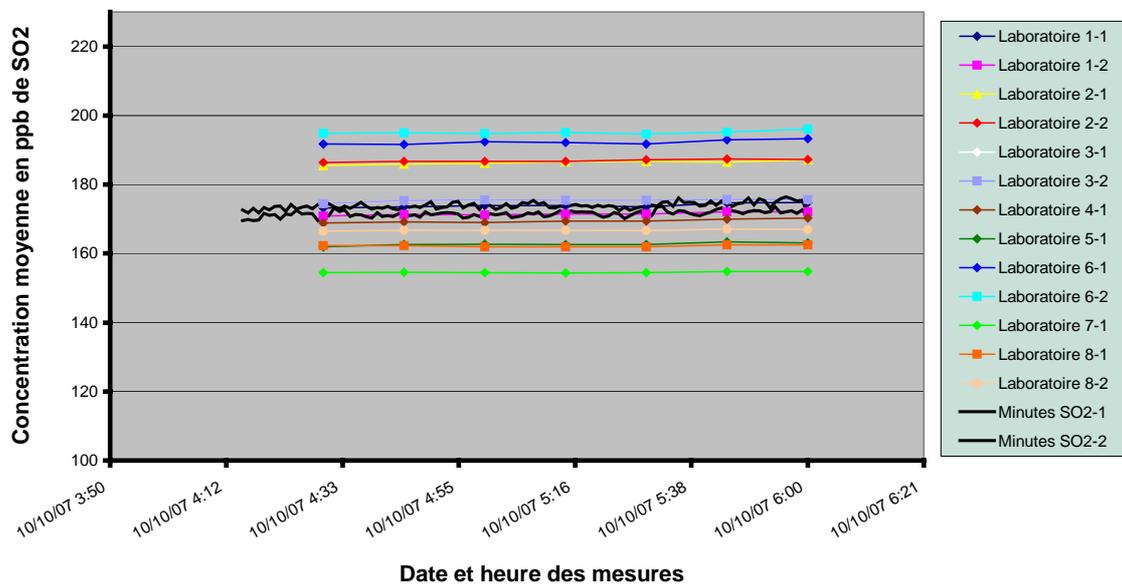
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO2**  
**Période de dopage n° 6/9 et données minute par minute**



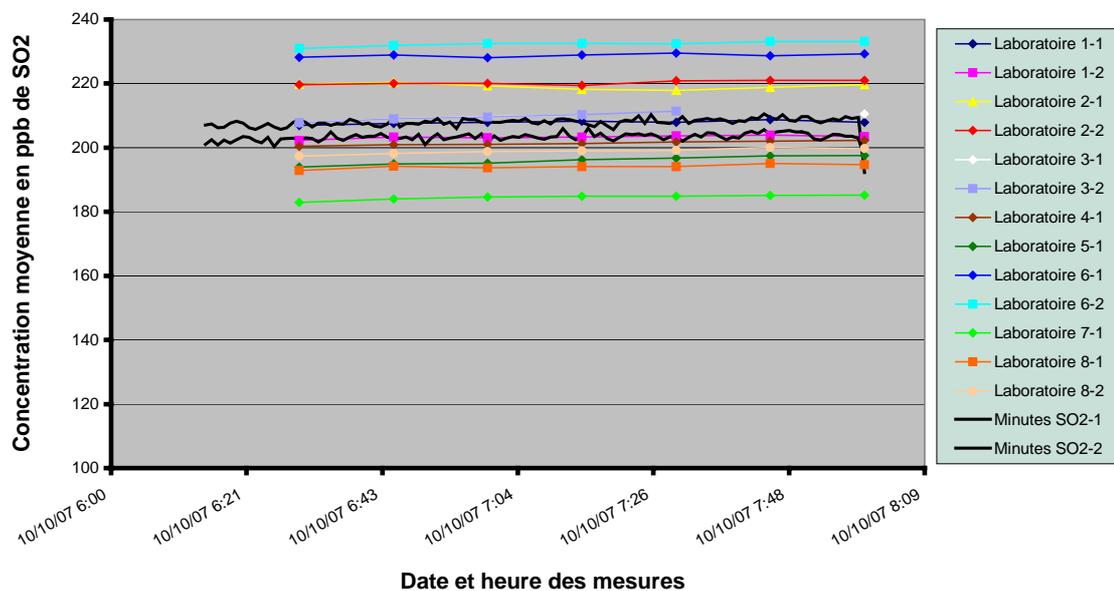
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO2**  
**Période de dopage n° 7/9 et données minute par minute**



**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO2**  
**Période de dopage n° 8/9 et données minute par minute**

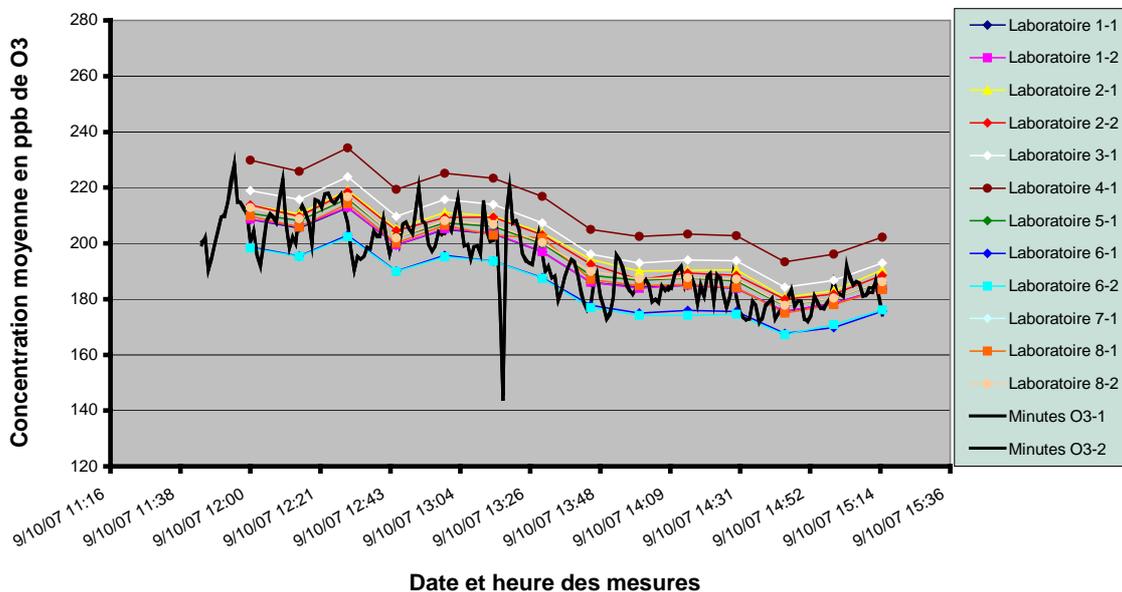


### Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant SO2 Période de dopage n° 9/9 et données minute par minute

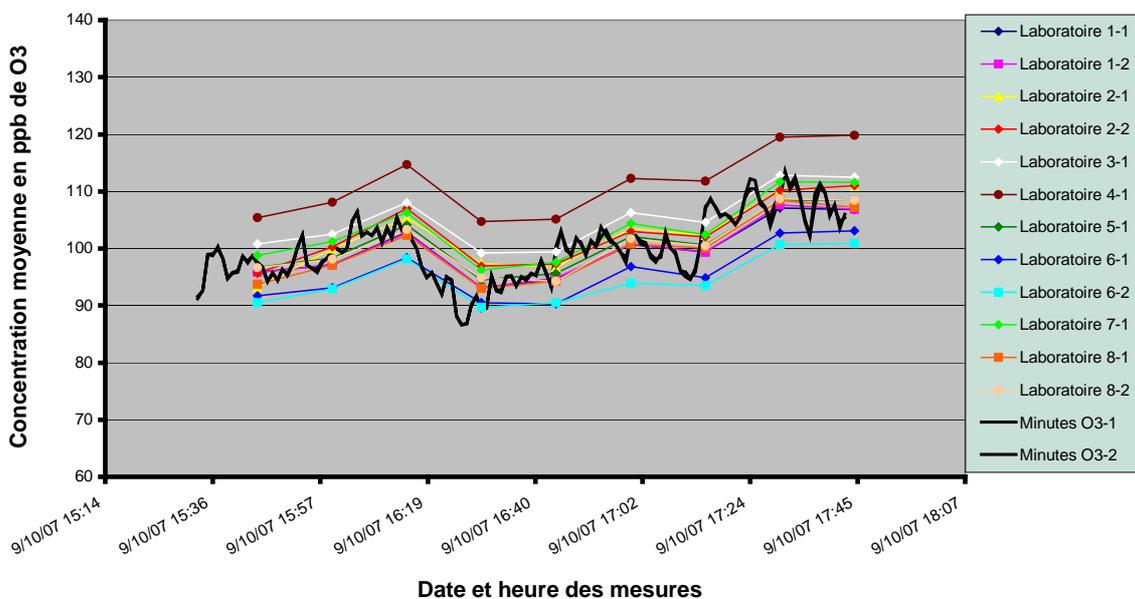


# POLLUANT O<sub>3</sub>

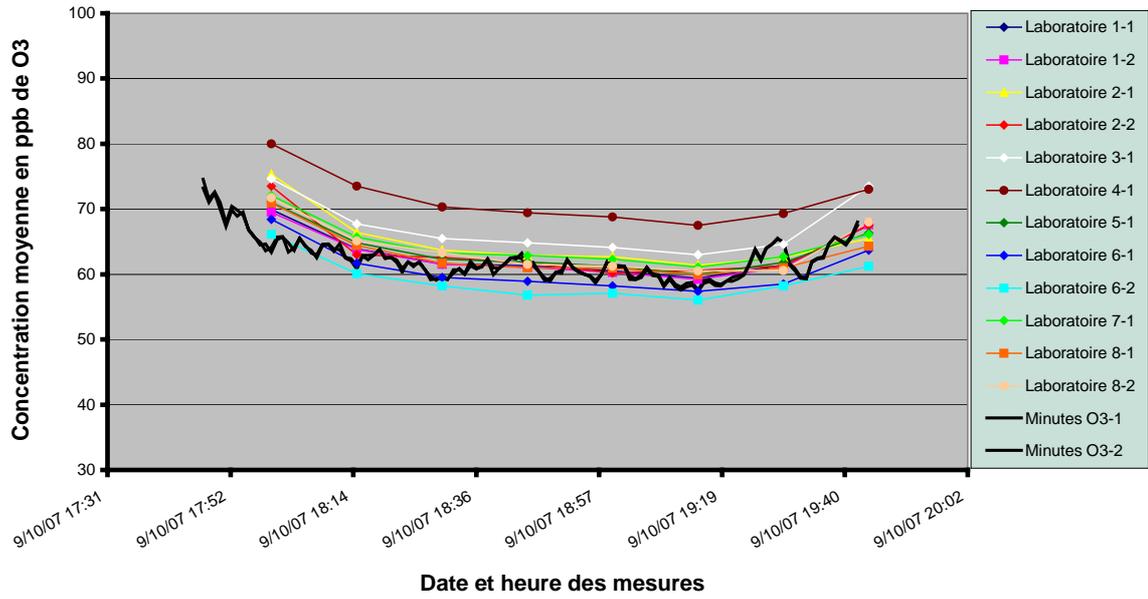
Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O<sub>3</sub>  
Période de dopage n° 1/9 et données minute par minute



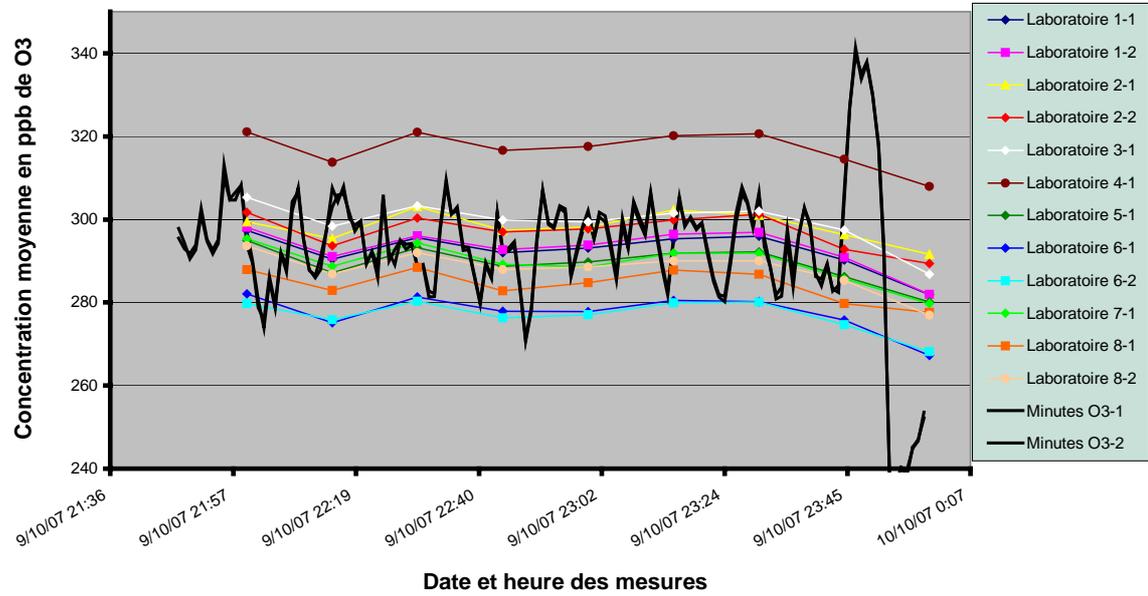
Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O<sub>3</sub>  
Période de dopage n° 2/9 et données minute par minute



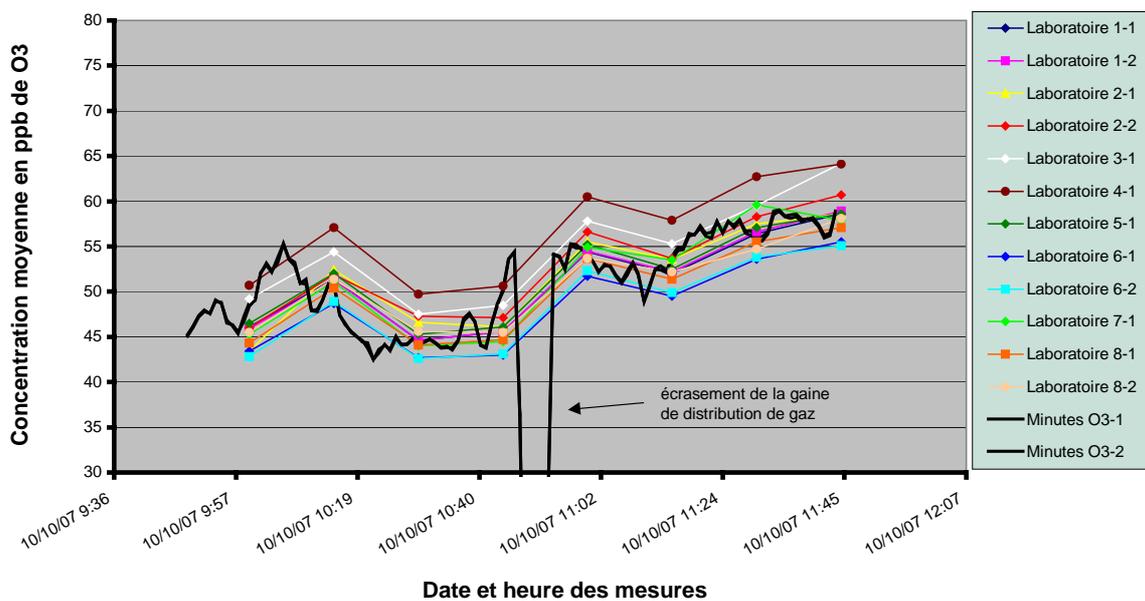
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O3**  
**Période de dopage n° 3/9 et données minute par minute**



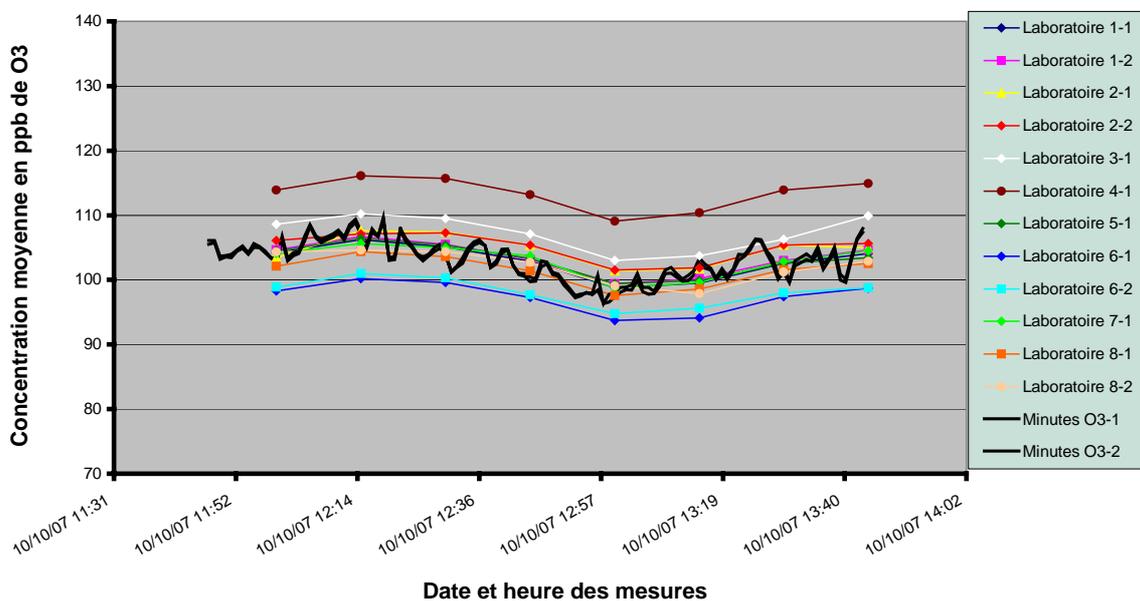
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O3**  
**Période de dopage n° 4/9 et données minute par minute**



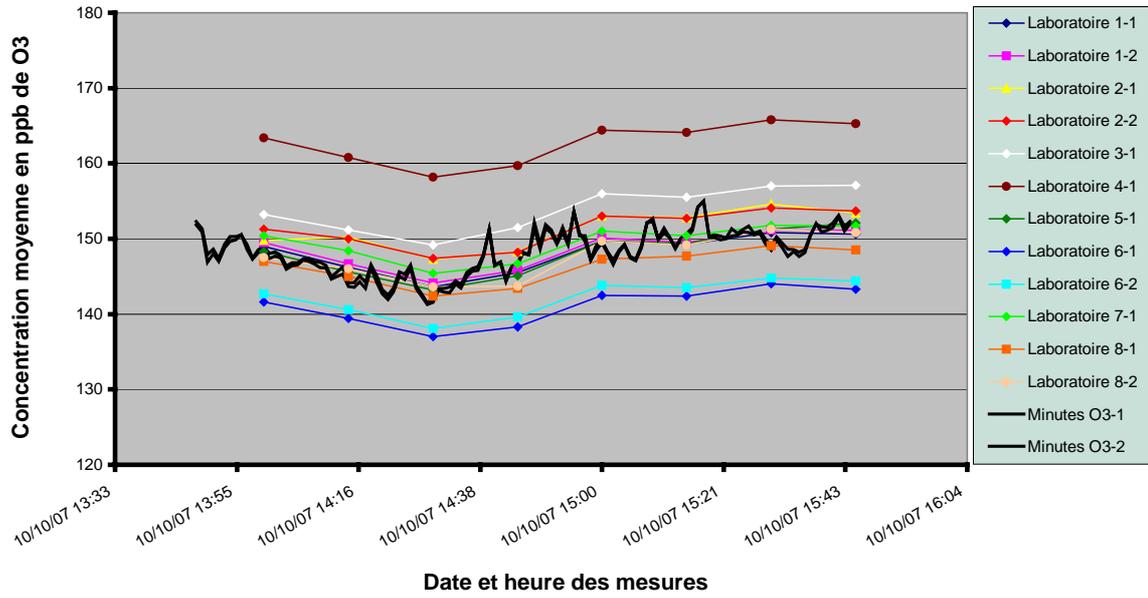
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O3**  
**Période de dopage n° 5/9 et données minute par minute**



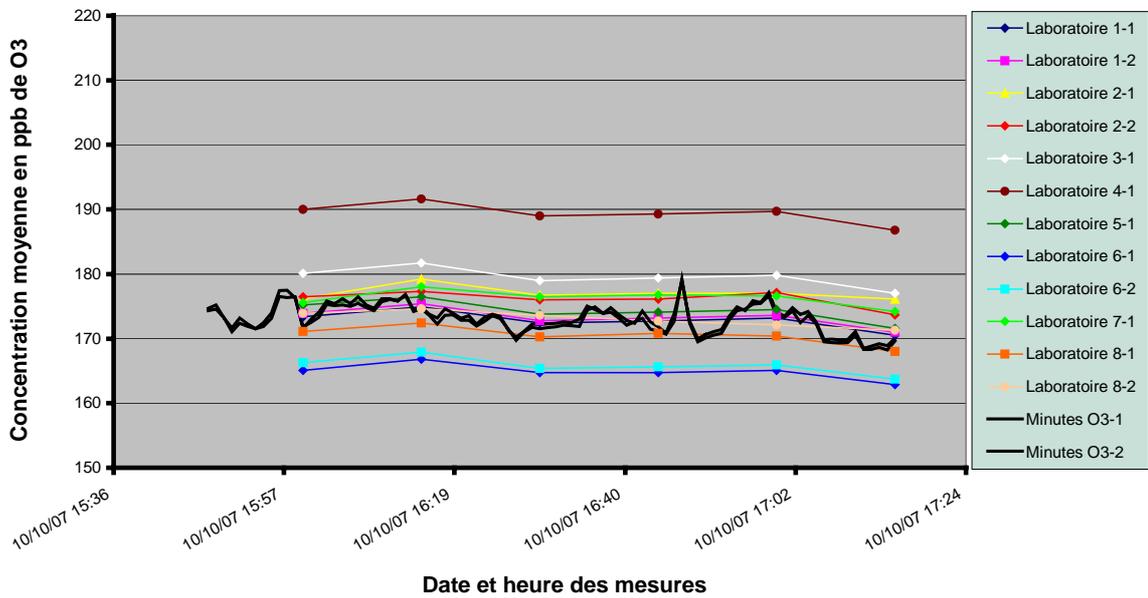
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O3**  
**Période de dopage n° 6/9 et données minute par minute**



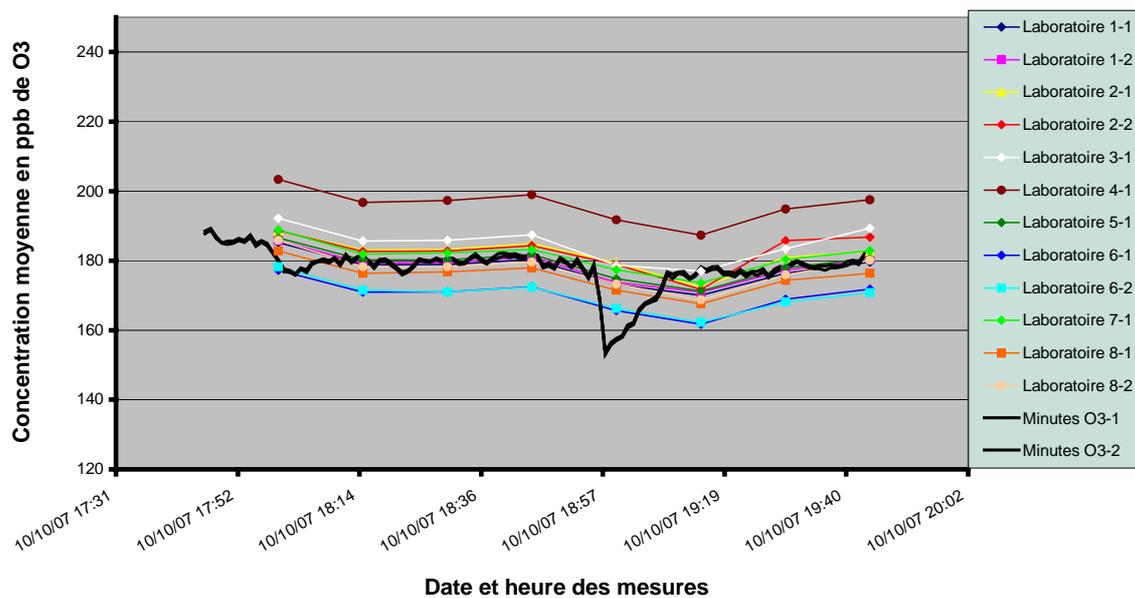
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O3**  
**Période de dopage n° 7/9 et données minute par minute**



**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O3**  
**Période de dopage n° 8/9 et données minute par minute**

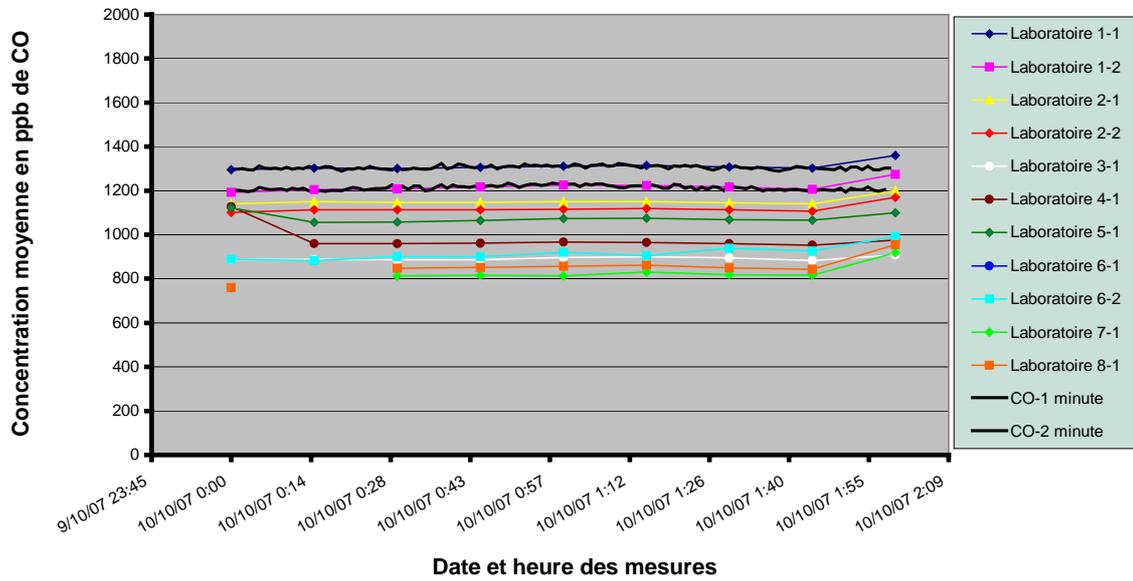


Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant O3  
Période de dopage n° 9/9 et données minute par minute

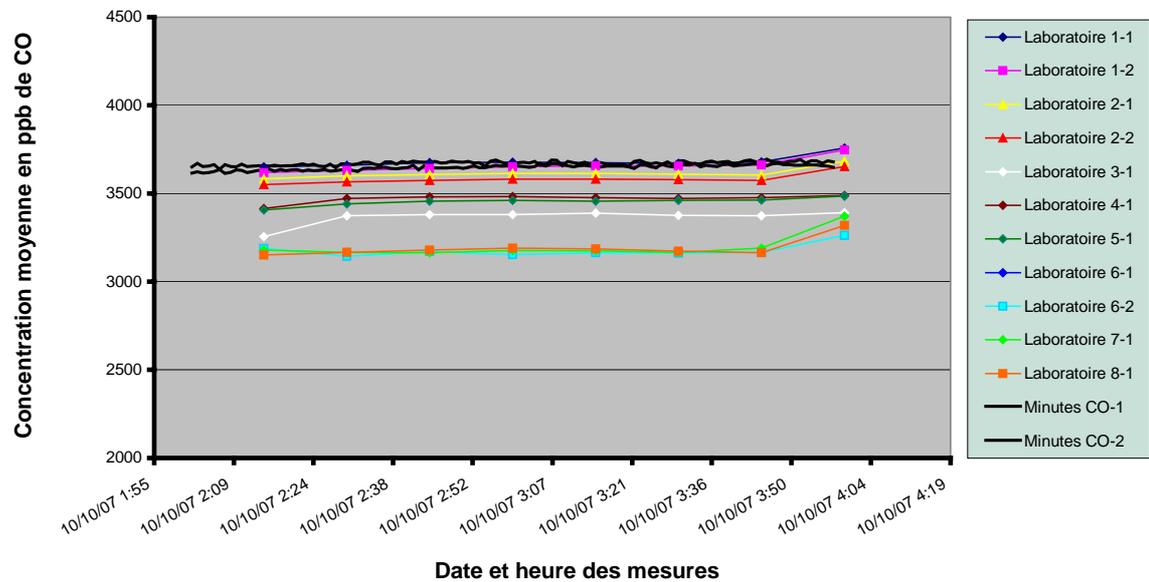


# POLLUANT CO

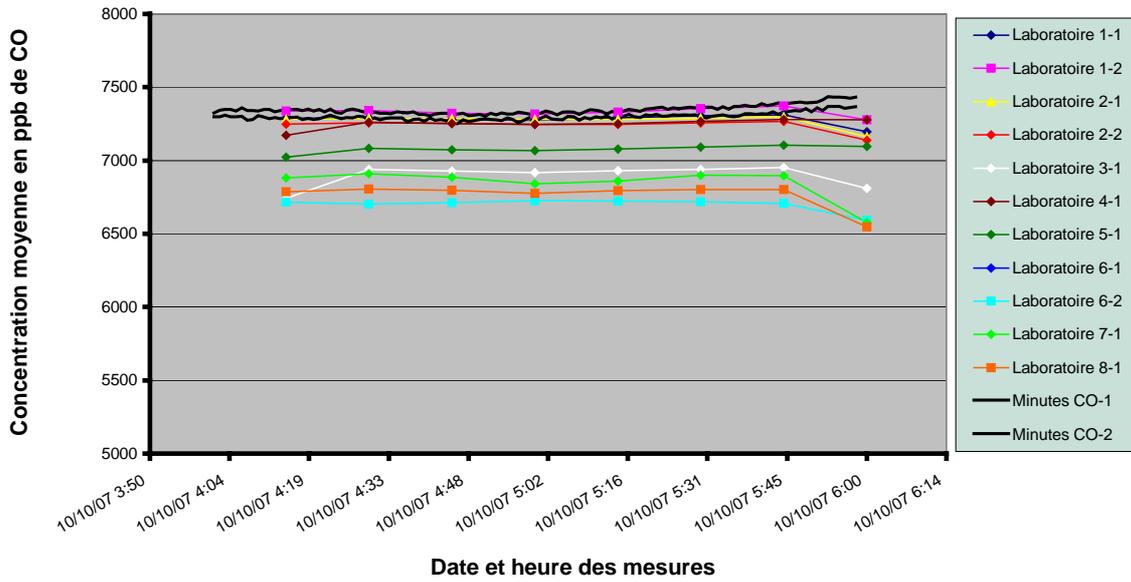
Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO  
Période de dopage n° 1/12 et données minute par minute



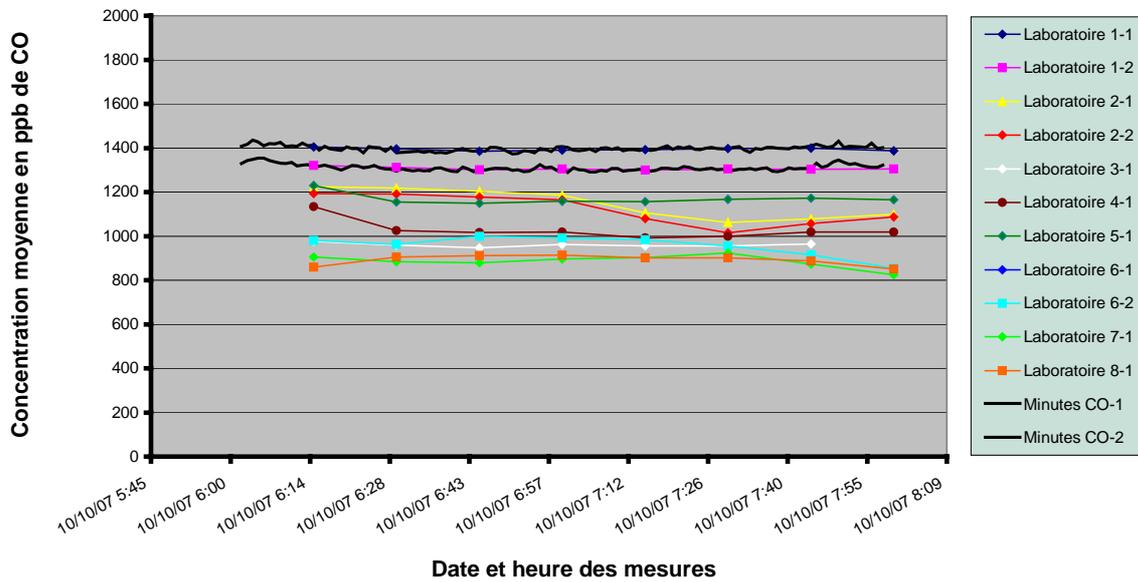
Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO  
Période de dopage n° 2/12 et données minute par minute



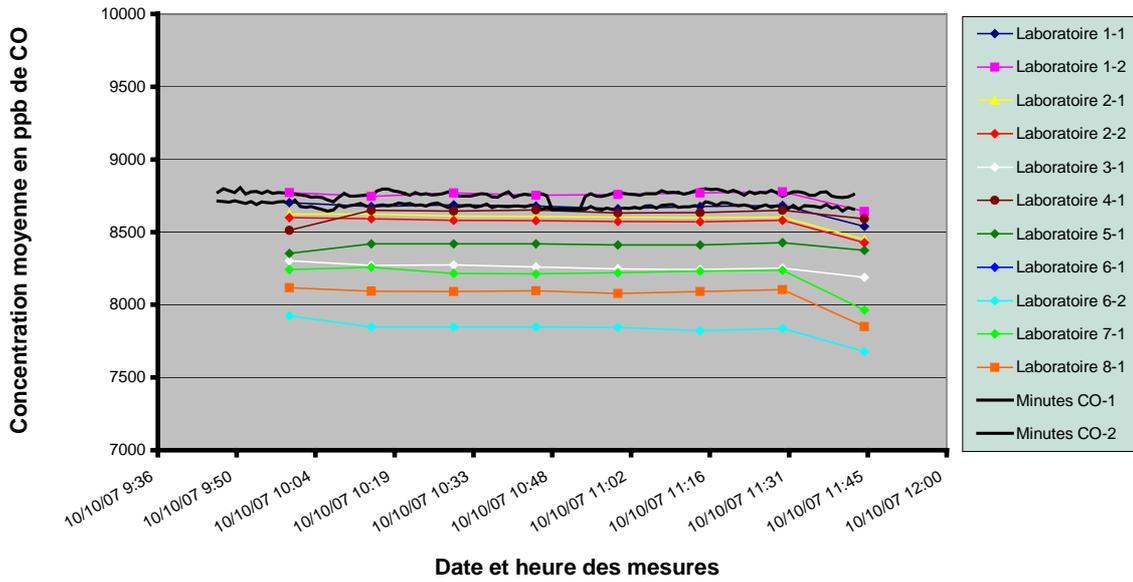
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période de dopage n° 3/12 et données minute par minute**



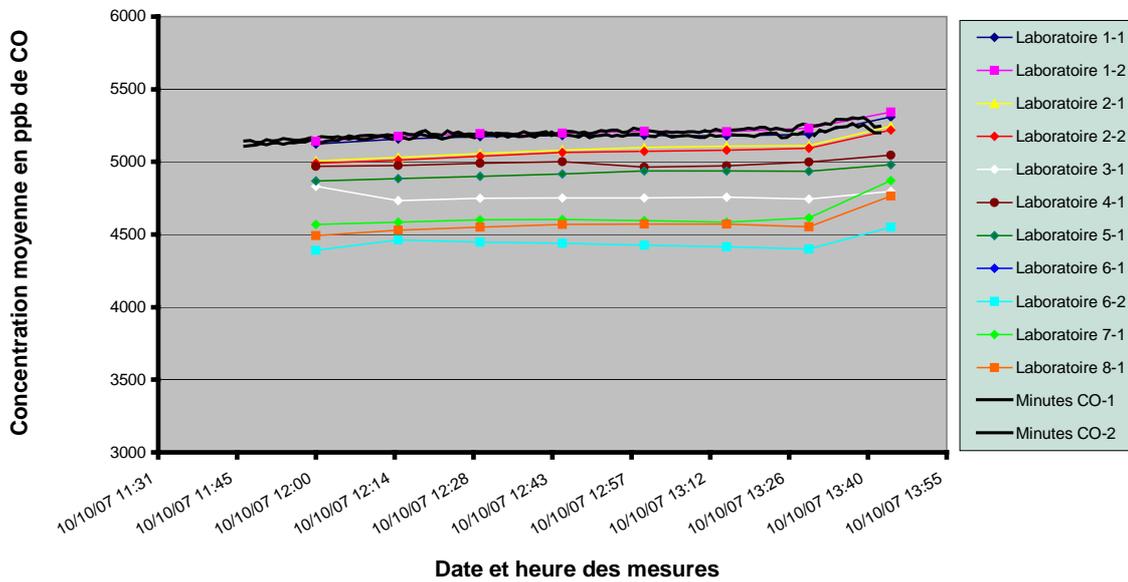
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période de dopage n° 4/12 et données minute par minute**



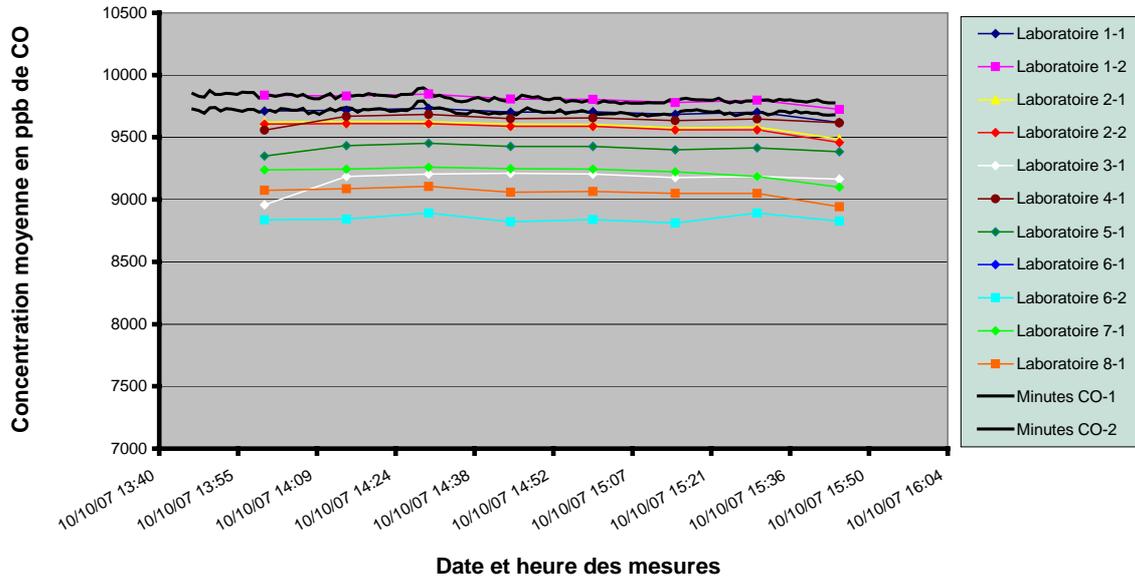
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période de dopage n° 5/12 et données minute par minute**



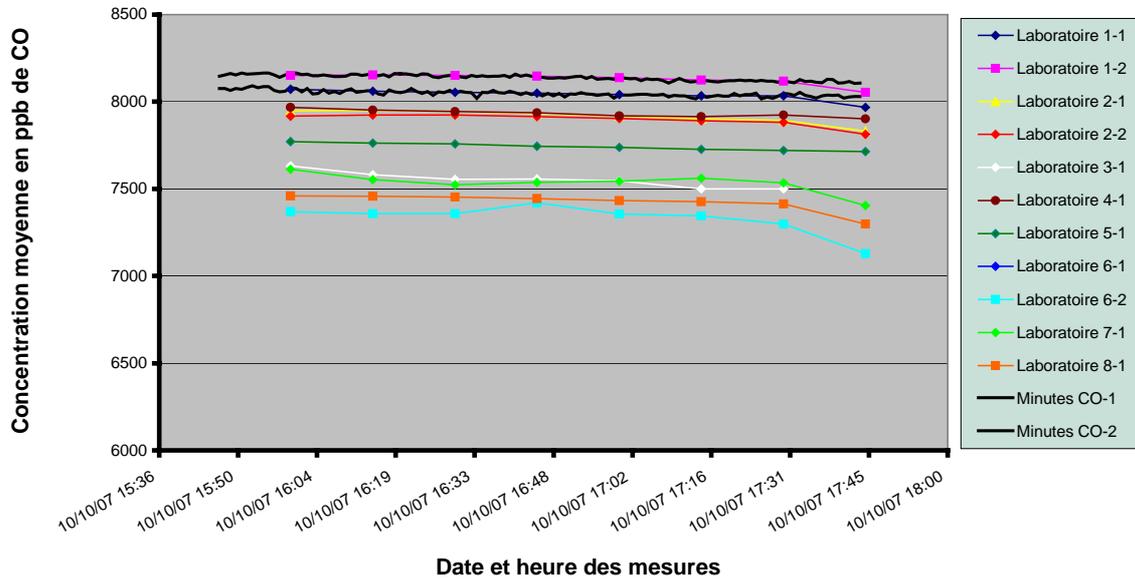
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période de dopage n° 6/12 et données minute par minute**



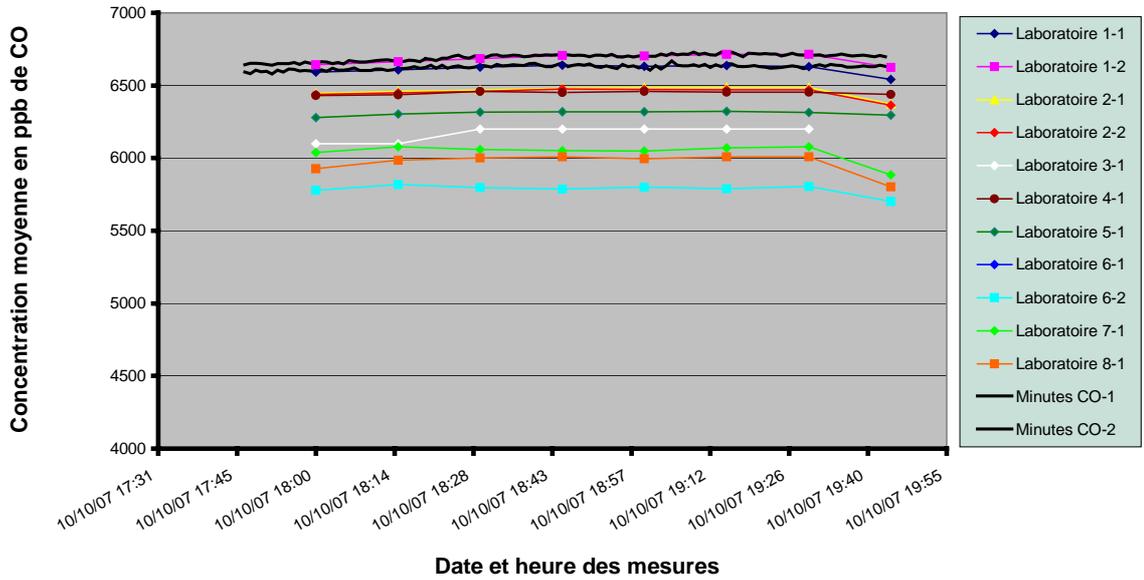
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période de dopage n° 7/12 et données minute par minute**



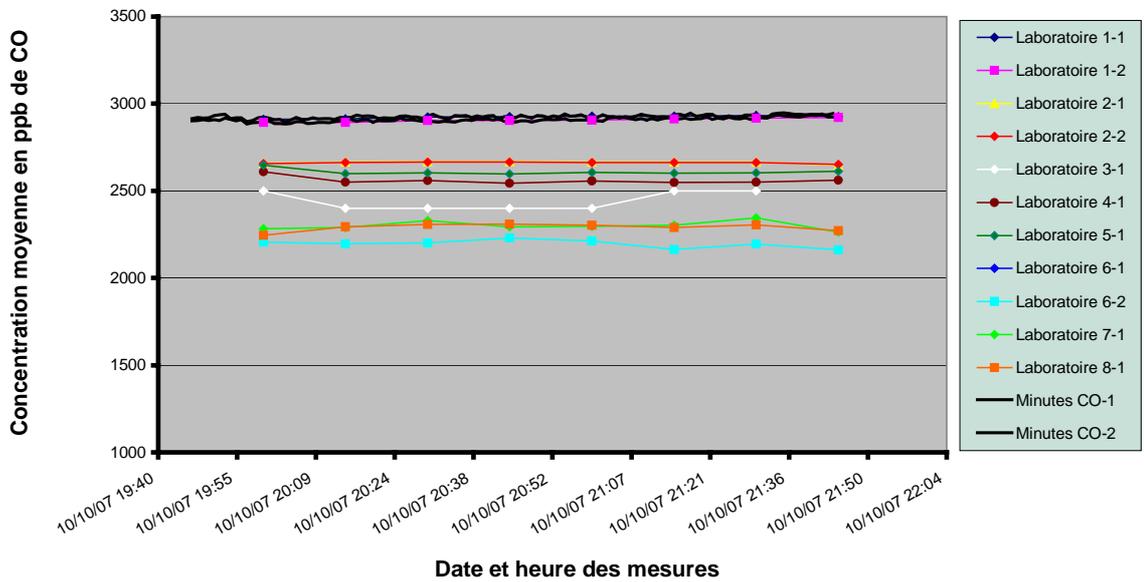
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période de dopage n° 8/12 et données minute par minute**



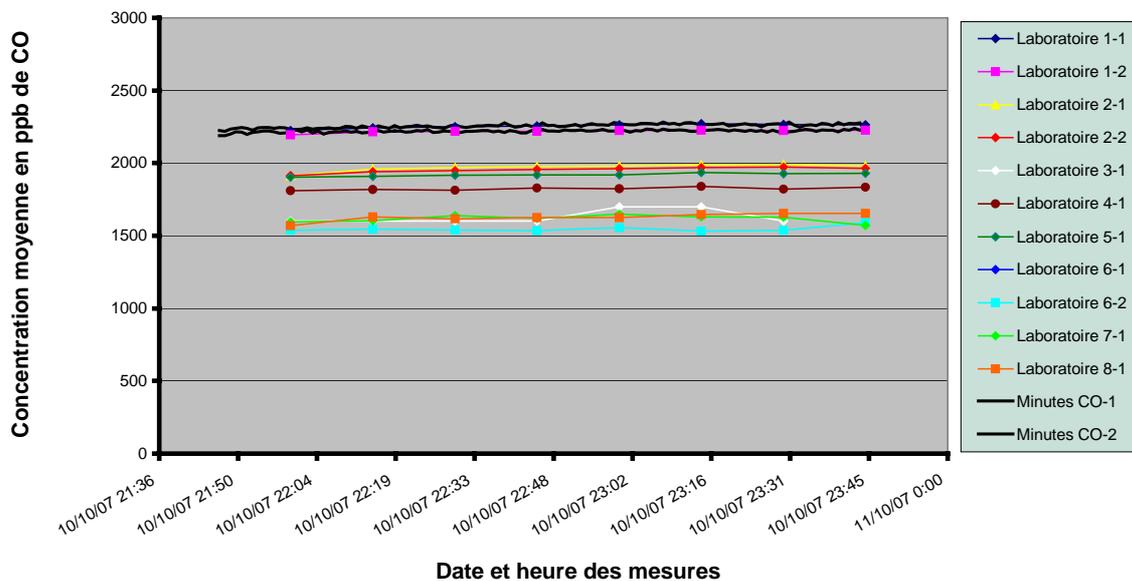
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période de dopage n° 9/12 et données minute par minute**



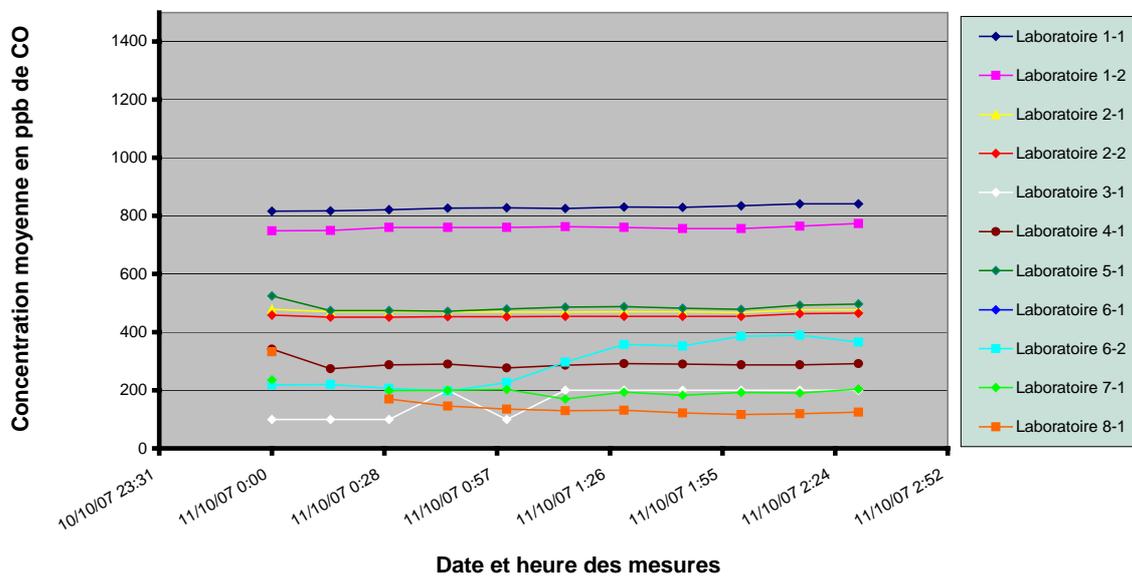
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période de dopage n° 10/12 et données minute par minute**



**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période de dopage n° 11/12 et données minute par minute**

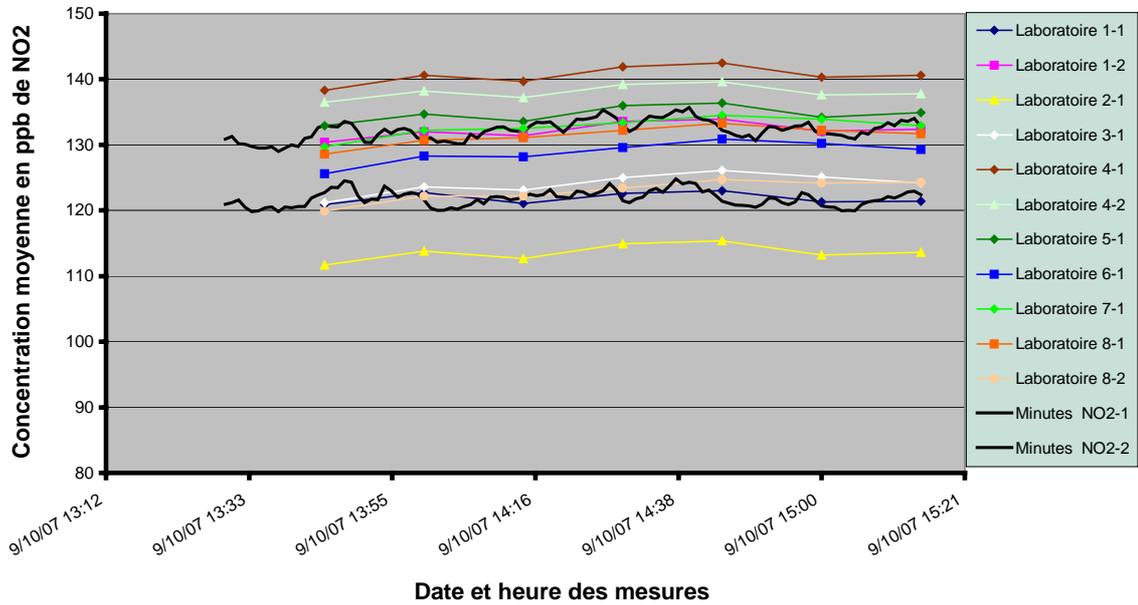


**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant CO**  
**Période n° 12/12 sans dopage**

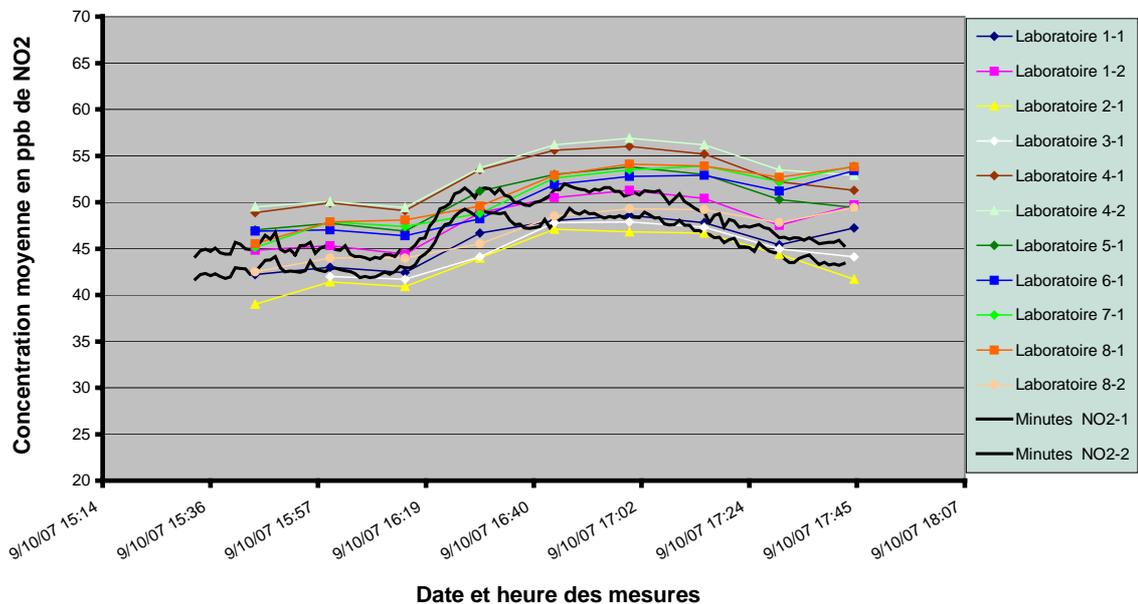


# POLLUANT NO<sub>2</sub>

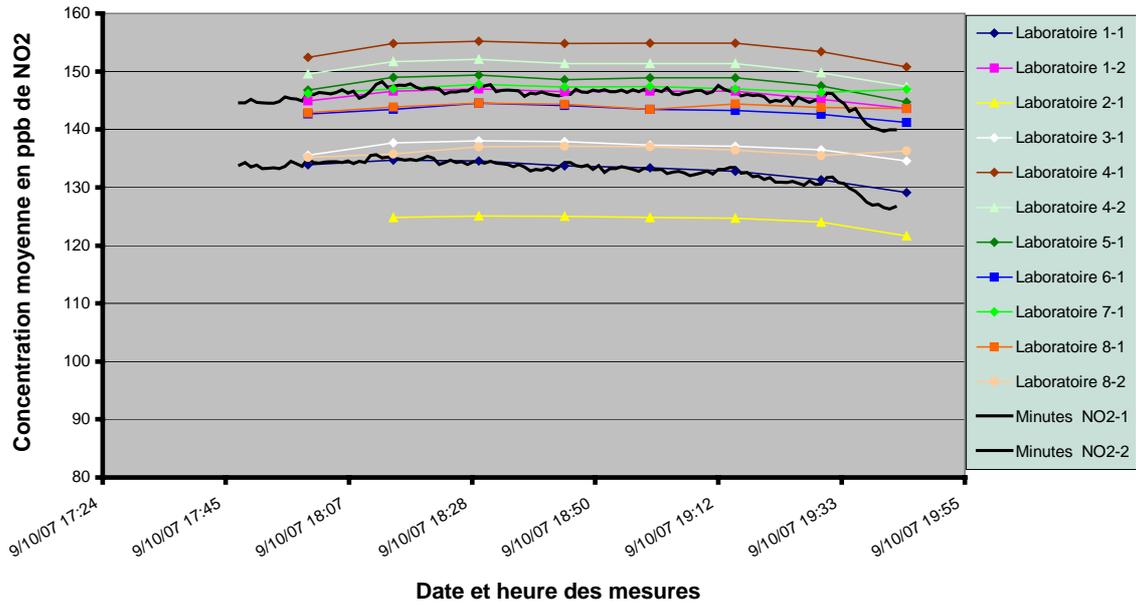
Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO<sub>2</sub>  
Période de dopage n° 1/13 et données minute par minute



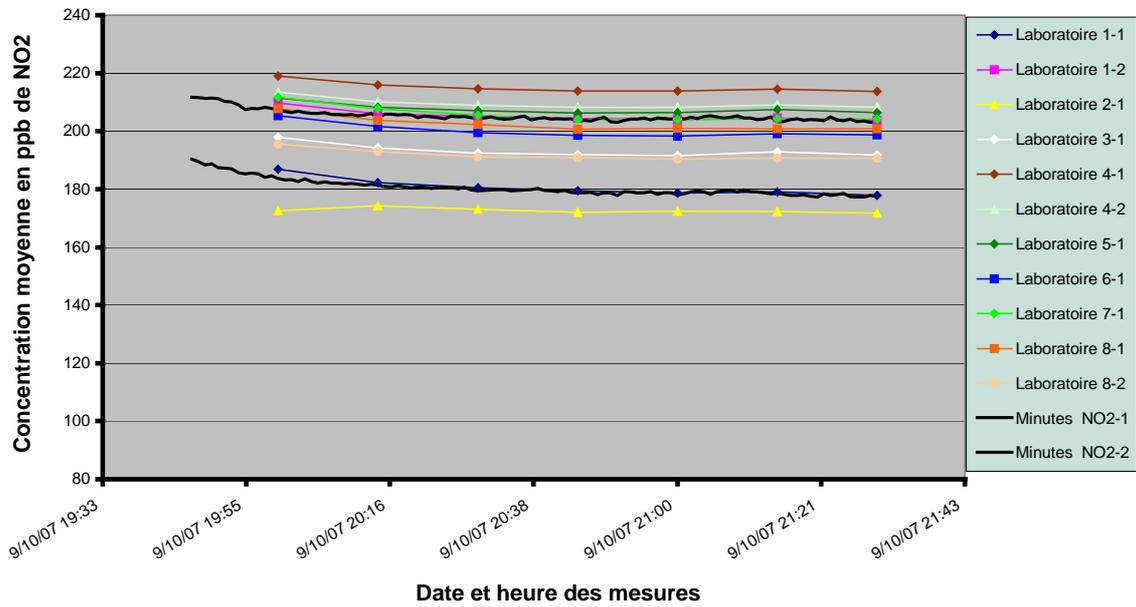
Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO<sub>2</sub>  
Période de dopage n° 2/13 et données minute par minute



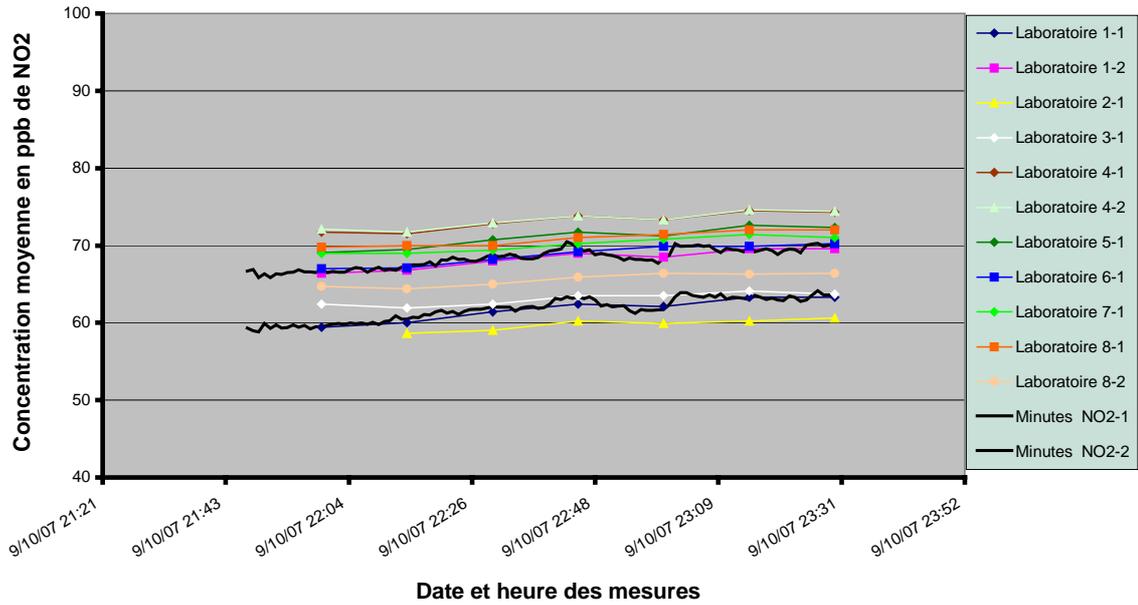
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 3/13 et données minute par minute**



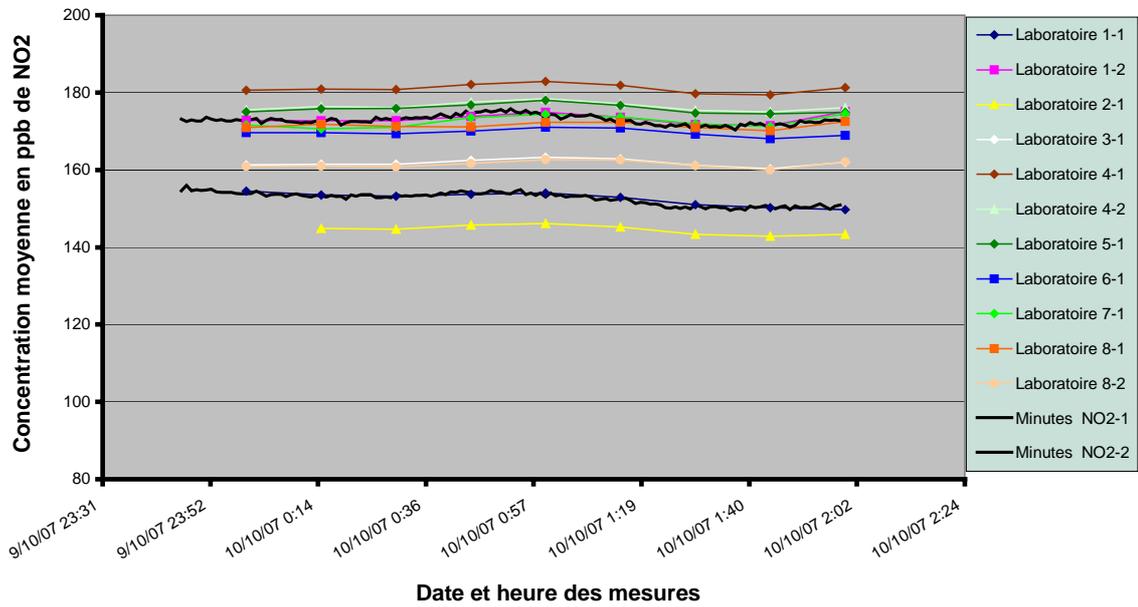
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 4/13 et données minute par minute**



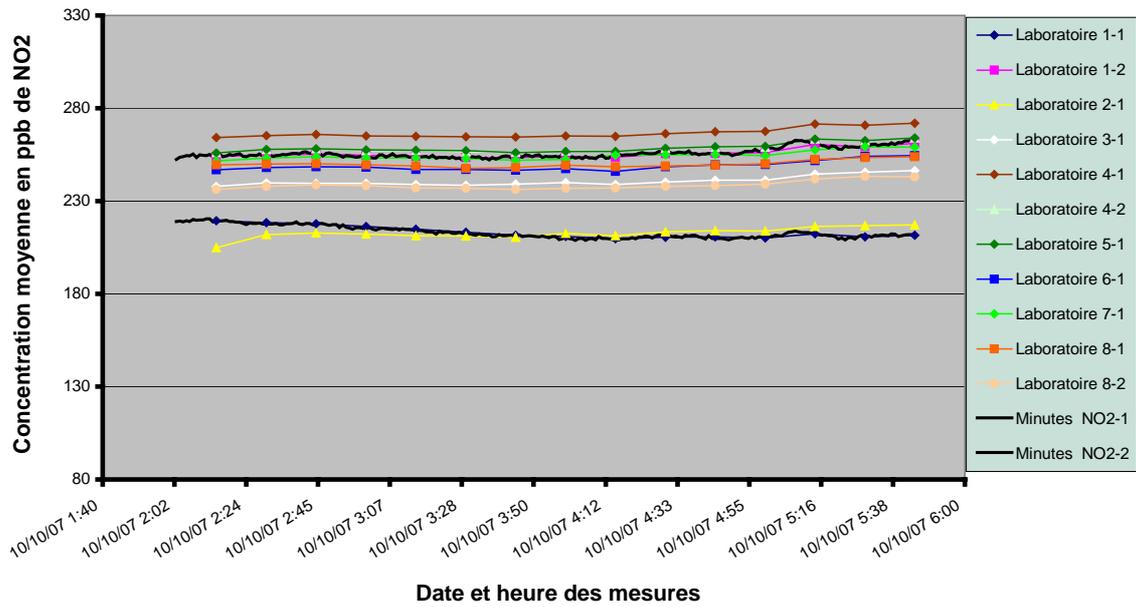
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 5/13 et données minute par minute**



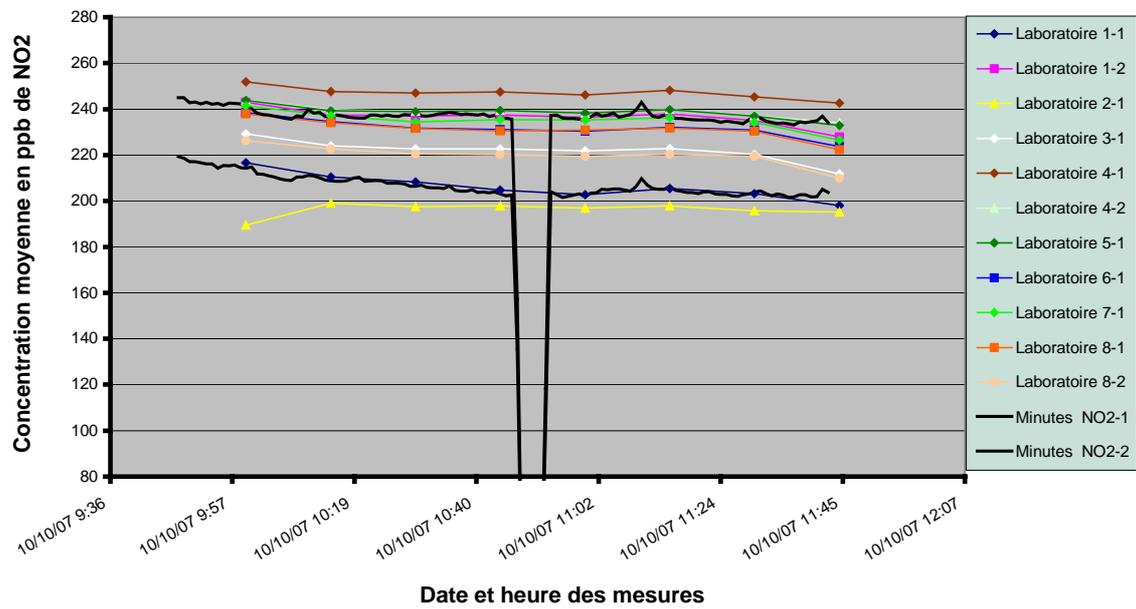
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 6/13 et données minute par minute**



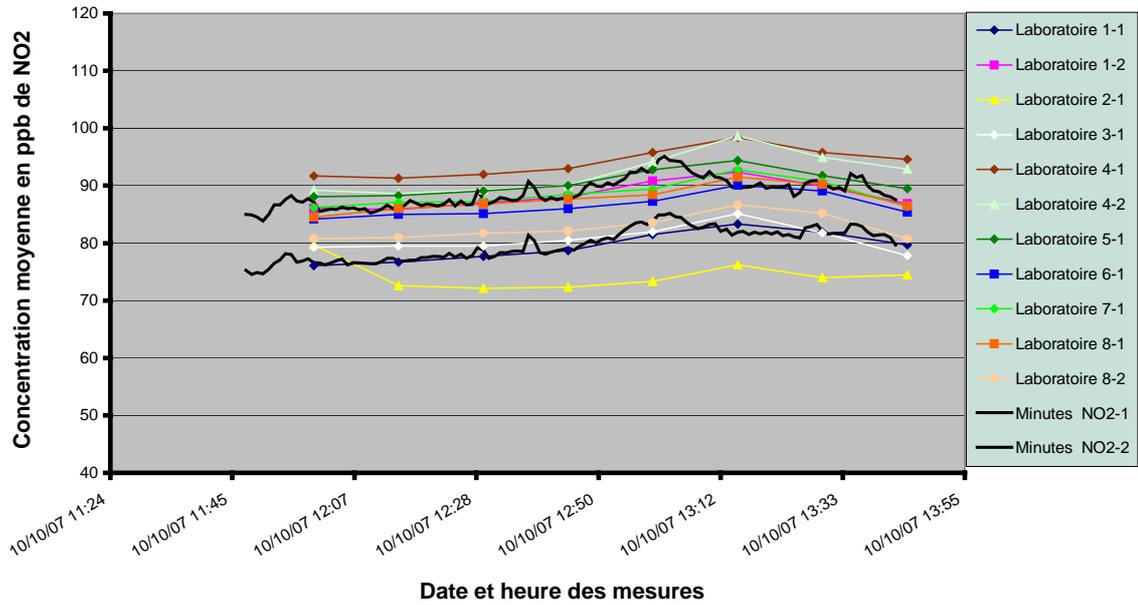
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 7/13 et données minute par minute**



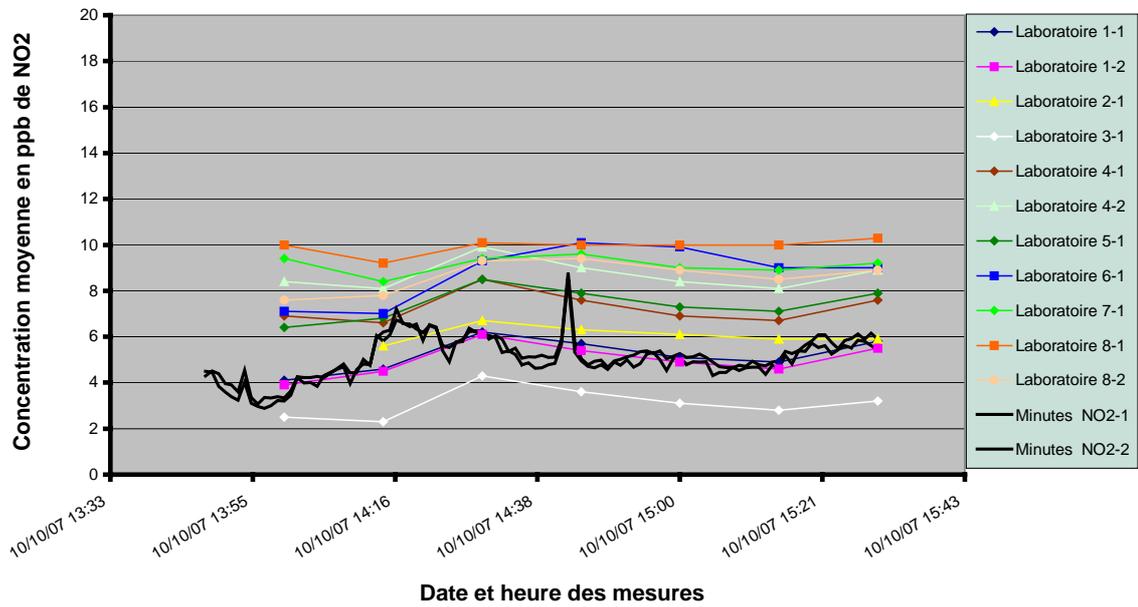
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 8/13 et données minute par minute**



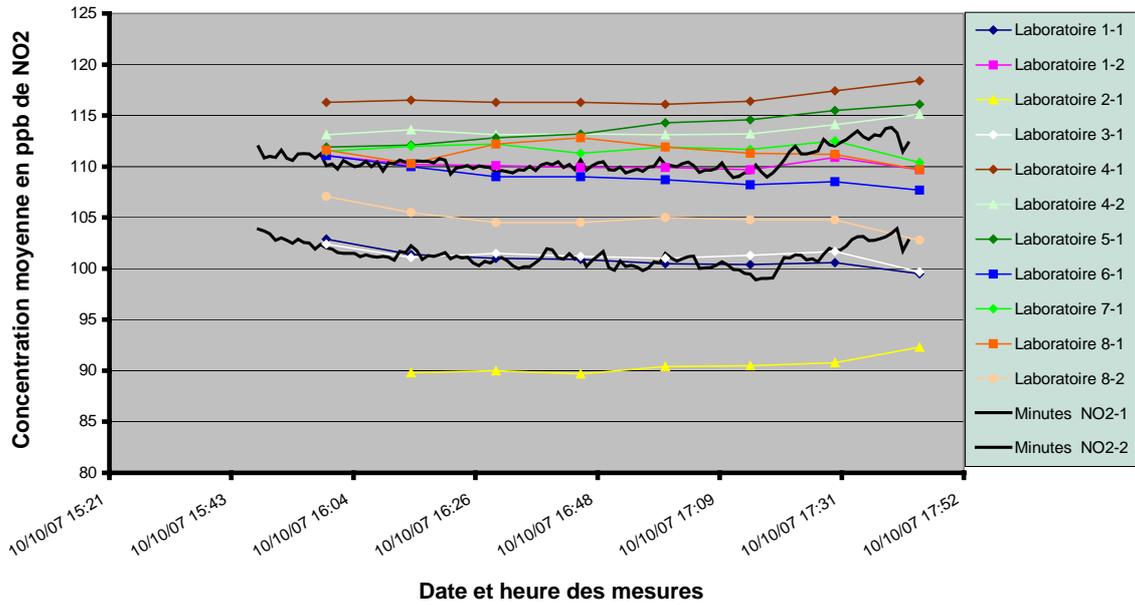
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 9/13 et données minute par minute**



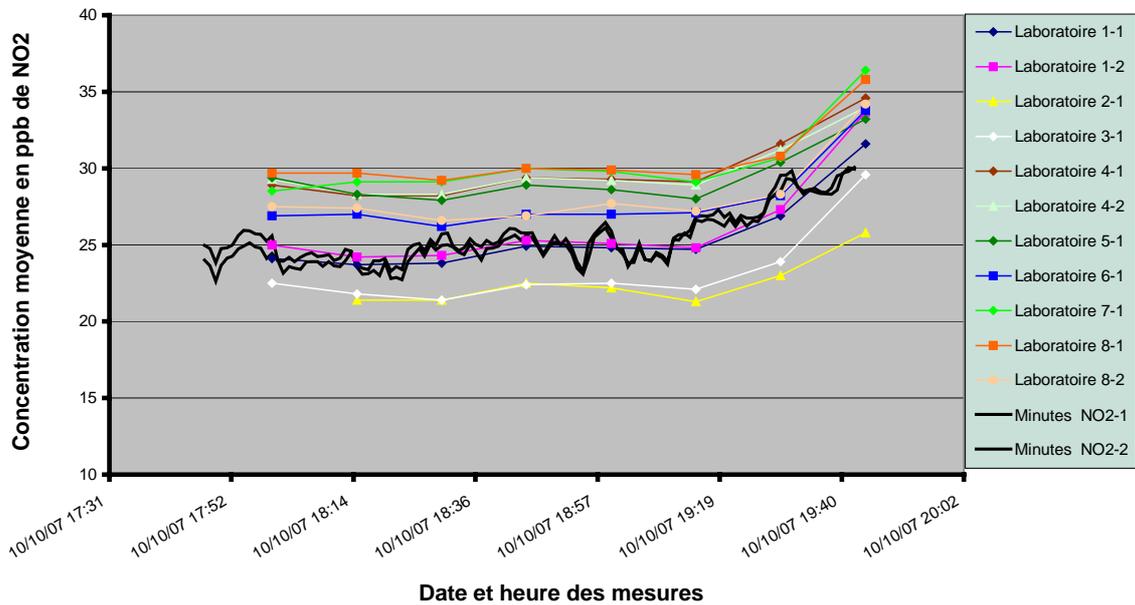
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 10/13 et données minute par minute**



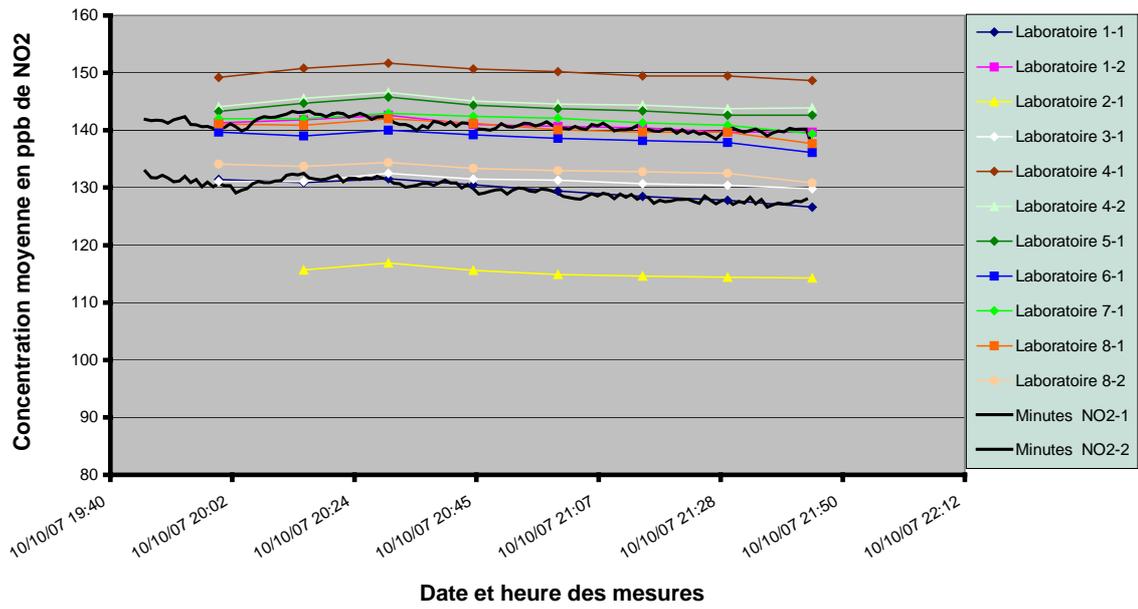
**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 11/13 et données minute par minute**



**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 12/13 et données minute par minute**



**Intercomparaison CEE de octobre 2007 - Polluant NO2**  
**Période de dopage n° 13/13 et données minute par minute**





## **Annexe 3**

### **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 :

INERIS - DRC- 08-85112-00089A version finale

- **d'une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux** avec dopage multipolluant (NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, 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<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, 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.