



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude: Intercomparaison de stations fixes

rapport 3/3

Intercomparaison monopolluant 2006 (SO₂) à la station de Creil

Décembre 2006

Version finale

Yves GODET - F MARLIERE





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

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

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



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

Intercomparaison monopolluant 2006 (SO₂) à la station de Creil

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Thème : Assurance Qualité

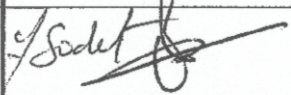
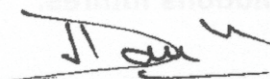
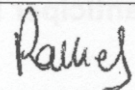
Programme financé par la Direction des Préventions des Pollutions et des
Risques (DPPR)

décembre 2006

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE :

Y.GODET – F. MARLIERE - B. ROCQ (Atmo-Picardie)

Ce document comporte 18 pages (hors couverture et annexes)

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

o

TABLE DES MATIERES

1. RESUME.....	2
2. INTRODUCTION	3
3. DEROULEMENT DE L'EXERCICE.....	3
4. INTERCOMPARAISON MONOPOLLUANT – SO₂.....	4
4.1 Installation sur le site de CREIL	4
4.2 Caractéristiques des lignes d'échantillonnage	6
4.3 Caractéristiques des gaz mis en œuvre par l'INERIS	6
4.3.1 Gaz d'étalonnage.....	6
4.3.2 Gaz haute concentration.....	6
4.3.3 Circulation de gaz.....	7
4.4 Chronologie des dopages	8
5. DESCRIPTION DE L'ANALYSE STATISTIQUE.....	8
5.1 Elimination des valeurs aberrantes	8
5.1.1 Test de Cochran	9
5.1.2 Test de Grubbs.....	9
5.2 intervalle de confiance.....	10
5.3 z-scores.....	11
5.4 résultats.....	11
5.4.1 Suivi temporel des mesures	11
5.4.2 Intervalle de confiance.....	11
5.4.3 z-scores	14
6. CONCLUSION.....	17
7. LISTE DES ANNEXES	18

1. RESUME

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

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

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

L'exercice d'intercomparaison 2006 a porté sur le SO₂ et a regroupé 6 participants :

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

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

Parmi 12 analyseurs ainsi réunis, nous n'avons constaté aucune panne lors de la mise en route du début de campagne et un seul dysfonctionnement (dérive importante) a conduit au retrait d'un analyseur de l'exercice.

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

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de reproductibilité ont été déterminés pour chaque niveau de concentration et ont conduit à des valeurs sensiblement inférieures à 15 % notamment au niveau de la valeur limite respective horaire (132 ppb), vérifiant ainsi le respect, pour le groupe de participants, des recommandations des Directives européennes.

Les résultats du traitement statistique conduisant aux z-scores pour chaque palier de concentration et chaque participant ont été très satisfaisants, aucun z-score supérieur à 2 n'ayant été relevé.

Au global, les résultats de cette intercomparaison permettent de juger de la qualité de mise en œuvre des mesures par les AASQA.

2. INTRODUCTION

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

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

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

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

La présente étude rapporte le déroulement de l'exercice 2006 qui a traité la cas du SO₂.

3. DEROULEMENT DE L'EXERCICE

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

Avant de procéder à l'intercomparaison, chaque participant procède à son propre calibrage SO₂ avec des gaz raccordés au niveau 2 ou 1 selon l'organisation de la chaîne nationale d'étalonnage.

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

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

tout en conservant la représentativité du travail en matrice réelle (interférents, humidité, etc.).

Version finale

Lors de l'exercice, un coiffage des deux têtes de prélèvement a été réalisé et l'ensemble des analyseurs a pu ainsi caractériser le même échantillon via des lignes fluidiques individuelles. Un enrichissement des concentrations ambiantes a été effectué à l'aide du système de dopage afin de balayer une large gamme de concentrations allant au-delà de la valeur limite. Les essais consistent à procéder à des dopages par palier d'une demie-journée.

La campagne d'essais se déroule sur une quinzaine de jours afin d'intégrer la dérive des analyseurs.

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

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

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

4. INTERCOMPARAISON MONOPOLLUANT – SO₂

L'exercice d'intercomparaison s'est déroulé du 18 septembre au 2 octobre 2006. Il a regroupé 6 participants (dont un invité extérieur au territoire national) et un total de 11 analyseurs de SO₂ :

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

4.1 INSTALLATION SUR LE SITE DE CREIL

La station de Creil dispose de 2 têtes de prélèvements aménagées pour l'accueil des exercices d'intercomparaison monopolluant. Elles sont dénommées « tête A » et « tête B ». Chaque tête a été coiffée par le dispositif d'enrichissement de la matrice ambiante développé par le LCSQA/INERIS. Le tableau* suivant présente la configuration de l'installation des différents participants. On notera que chaque

* L'élément présenté est issu du rapport d'Atmo Picardie « Intercomparaison sur la mesure du SO₂ dans l'air ambiant à Creil (60) - Septembre 2006 » n°2006/08/MET version du 26 décembre 2006.

participant procède à des mesures au niveau des deux têtes faisant l'objet du dopage.

Nom du Participant	Tête	Ligne échantillon	Analyseur	
			Marque	Modèle
Air Normand	A	PTFE	ESA	AF21M
	B	PTFE	TEI	43 I
Lig'Air	A	PTFE	ESA	AF21M
	B	PTFE	SERES	SF2000
Atmo NPDC	A	PTFE	ESA	AF22M
	B	PTFE	ESA	AF21M
INERIS	A	PTFE	TEI	43C
	B	PTFE	TEI	43C
ISSeP	A	PTFE	API	100A
	B	PTFE	API	100A
Atmo Picardie	A	PTFE	ESA	AF21M
	B	PTFE	ESA	AF21M

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

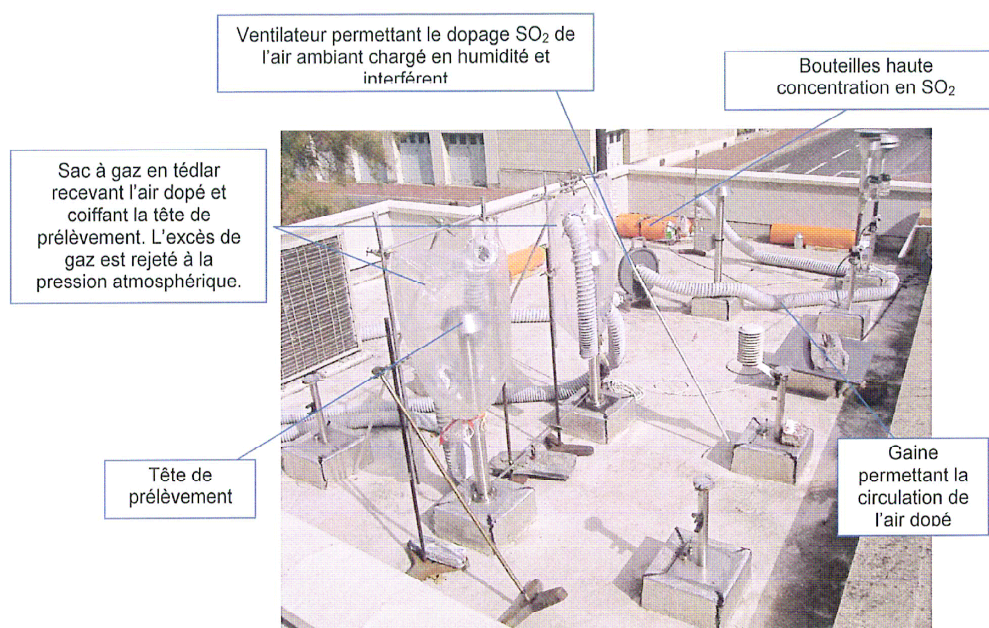


Figure 1*

* L'élément présenté est issu du rapport d'Atmo Picardie « Intercomparaison sur la mesure du SO₂ dans l'air ambiant à Creil (60) - Septembre 2006 » n°2006/08/MET version du 26 décembre 2006

4.2 CARACTERISTIQUES DES LIGNES D'ÉCHANTILLONNAGE

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

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

Nom du Participant	Tête	Longueur ligne échantillon (m)	Section de la ligne échantillon (mm)	Débit de prélèvement (L/min)	Temps de résidence (s)
Air Normand	A	3.50	4	0.63	4.2
	B	3.00	4	0.47	4.8
Lig'Air	A	3.00	4	0.48	4.7
	B	3.00	4	0.50	4.5
Atmo NPDC	A	3.50	3	0.35	4.2
	B	3.50	4	0.57	4.6
INERIS	A	4.50	3.2	0.45	4.8
	B	4.50	3.2	0.48	4.
ISSeP	A	6.00	3	0.61	4.2
	B	6.00	3	0.64	4
Atmo Picardie	A	3.50	4	0.64	4.1
	B	3.50	4	0.63	4.2

4.3 CARACTERISTIQUES DES GAZ MIS EN ŒUVRE PAR L'INERIS

4.3.1 GAZ D'ÉTALONNAGE

Les gaz étalons utilisés par l'INERIS pour ses calibrages ont été raccordés au LNE.

N° du certificat d'étalonnage	date	Type	Emballage n°	Concentration mesurande incertitude élargie	Concentration
G010206/080	21/03/06	B20	14208	192.1 ppb de SO ₂ ± 0.94 %	
G010206/76	21/03/05	B20	5259	814.0 ppb de NO ± 6.0	815.0 ppb de NO _x ± 6.0
		B11	115437	AIR N57POL	Voir certificat A.L.

4.3.2 GAZ HAUTE CONCENTRATION

Les cylindres de gaz à haute concentration utilisés pour les dopages ont été raccordés à Air Liquide

Les cylindres de NO ont été utilisés lors de quelques dopages visant à tester l'interférence de ce polluant sur la mesure du SO₂.

* L'élément présenté est issu du rapport d'Atmo Picardie « Intercomparaison sur la mesure du SO₂ dans l'air ambiant à Creil (60) - Septembre 2006 » n°2006/08/MET version du 26 décembre 2006

N° bouteille	Date	N° emballage	Concentration et incertitude
52606003337	18/05/09	D43273	906 ppm SO ₂ ± 5 %
52605000994	30/05/08	13696	1012 ppm NO ± 2 %
52605000993	31/05/05	5261	1007 ppm NO ± 2 %

4.3.3 CIRCULATION DE GAZ

En début et fin de campagne, une bouteille de SO₂ de concentration connue a été mise en circulation par Atmo Picardie sur l'ensemble des analyseurs afin de déterminer d'une part les écarts entre les participants en début d'exercice et d'autre part la dérive des analyseurs pendant la durée de l'exercice. Le tableau* ci après regroupe les résultats relevés pour les différents analyseurs.

Nom du Participant	Analyseur	Concentration de calibrage en SO ₂ (ppb) des participants	Début SO ₂		Dérive à 100 ppb (%)
			Pente	Ord	
Air Normand	AF21M	100	1.03	1.3	-0.94%
	43I	100	1.04	-1.1	0.00%
Lig'Air	AF21M	100	1.01	1.6	0.00%
	SF2000	100	1.03	2.2	-28.97%
Atmo NPDC	AF22M	100	1	1	-0.97%
	AF21M	100	1.07	-2.9	0.94%
INERIS	43C	100	1.03	-0.8	-0.96%
	43C	100	1.03	-1.8	0.00%
ISSeP	100A	100	1.01	0.6	-0.96%
	100A	100	1.03	0.2	0.00%
Atmo Picardie	AF21M	100	1.01	-0.4	-3.88%
	AF21M	100	1.04	-1.1	0.95%

On note des écarts entre résultats fournis par les analyseurs peu élevés dans l'ensemble et variant de 0 à 4 %, en début de campagne, y compris pour le participant extérieur au dispositif national de mesures. On remarque un seul écart supérieur à 5%. On relève également une très faible dérive après 2 semaines de fonctionnement pour la plupart des participants, ce qui traduit la stabilité des

* L'élément présenté est issu du rapport d'Atmo Picardie « Intercomparaison sur la mesure du SO₂ dans l'air ambiant à Creil (60) - Septembre 2006 » n°2006/08/MET version du 26 décembre 2006

analyseurs et de leurs conditions de fonctionnement. Seul un analyseur a présenté une dérive importante qui a justifié son exclusion du traitement final des données.

4.4 CHRONOLOGIE DES DOPAGES

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

palier à 25 ppb	18/09/06 17:00	palier à 200 ppb	25/09/06 08:00
	19/09/06 06:00		25/09/06 17:00
palier à 50 ppb	19/09/06 08:00	palier à 125 ppb	27/09/06 07:00
	19/09/06 18:00		27/09/06 17:00
palier à 75 ppb	20/09/06 08:00	palier à 100 ppb	27/09/06 18:00
	20/09/06 18:00		28/09/06 06:00
palier à 100 ppb	20/09/06 20:00	palier à 75 ppb	28/09/06 08:00
	21/09/06 06:00		28/09/06 17:00
Palier à 125 ppb	21/09/06 08:00	palier à 50 ppb	28/09/06 18:00
	21/09/06 17:00		29/09/06 06:00
Palier à 150 ppb	21/09/06 19:00	palier à 25 ppb	29/09/06 08:00
	22/09/06 06:00		29/09/06 16:00
palier à 175 ppb	22/09/06 08:00	palier à 75 ppb	29/09/06 19:00
	22/09/06 17:00		02/10/06 07:00
Palier à 132 ppb	22/09/06 19:00		
	25/09/06 06:00		

5. DESCRIPTION DE L'ANALYSE STATISTIQUE

5.1 ELIMINATION DES VALEURS ABERRANTES

Dans un premier temps les résultats bruts de chaque participant ont été examinés afin de détecter et éliminer les moyennes horaires aberrantes car associées à des dysfonctionnements constatés lors des essais (période de zéro ref par exemple)

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

5.1.1 TEST DE COCHRAN

Il permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de dispersion (écart-type). A partir des écart-types S_i (classés par ordre croissant) des résultats de l'ensemble des laboratoires pour un même polluant, la statistique C du test est calculée pour

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

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

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

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

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

5.1.2 TEST DE GRUBBS

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

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

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

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

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

Les valeurs dont on a montré le caractère aberrant par le test de Cochran ne sont pas incluses dans ce test. Ce dernier est réalisé de façon itérative, alternativement

à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucun résultat aberrant ou douteux ne soit détecté. La moyenne M de la population est construite après élimination des résultats d'analyse douteux et aberrants.

5.2 INTERVALLE DE CONFIANCE

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

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

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

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

S_{Rj}^2 la variance de reproductibilité

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

S_{rj}^2 la variance de répétabilité

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

S_{Lj}^2 la variance interlaboratoire

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

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

\bar{y}_j la moyenne générale

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

p le nombre de participants

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

5.3 Z-SCORES

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

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

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

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

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

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

5.4 RESULTATS

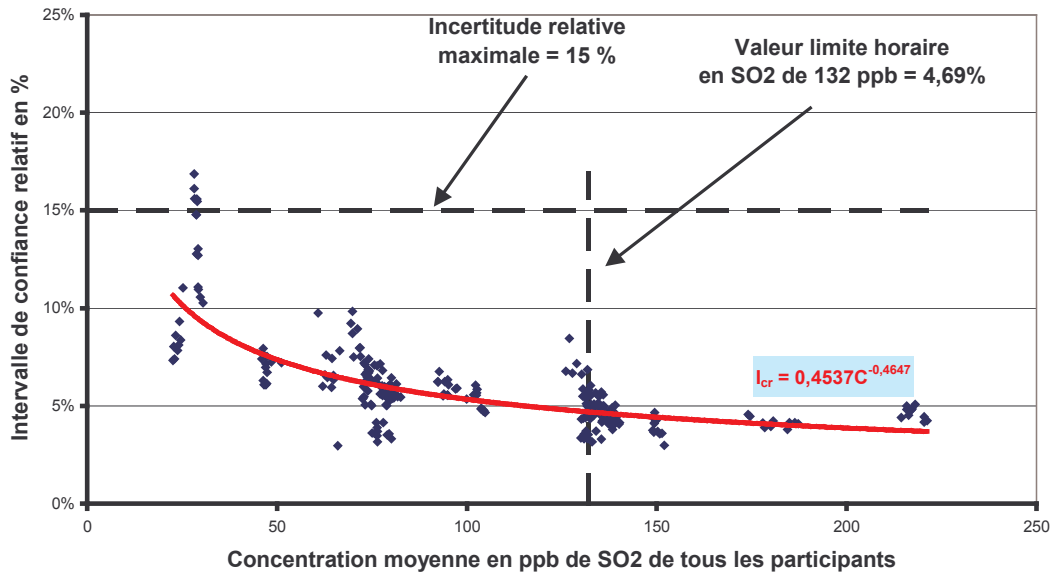
5.4.1 SUIVI TEMPOREL DES MESURES

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

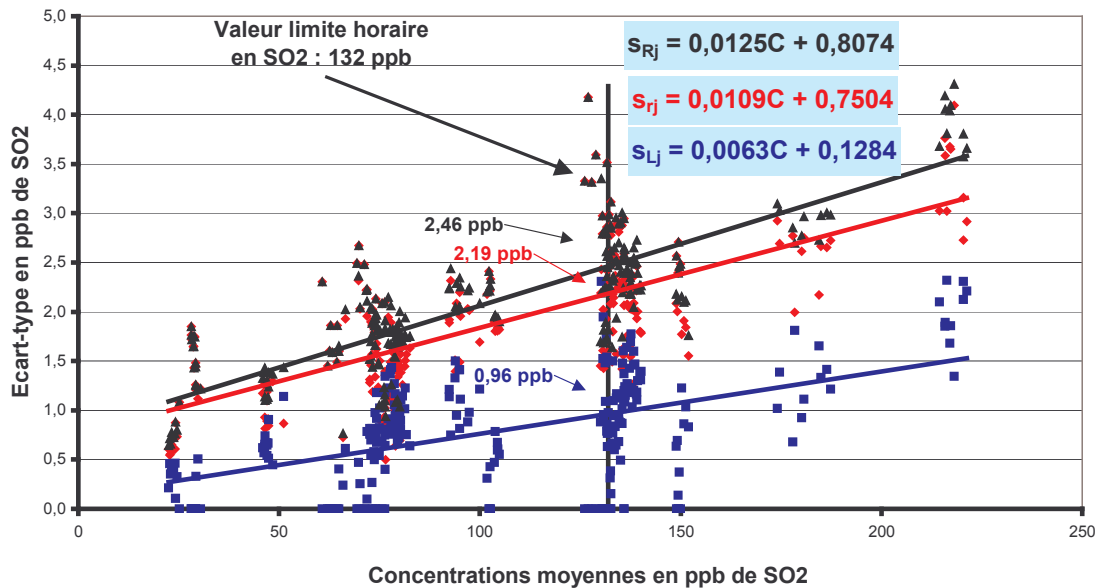
5.4.2 INTERVALLE DE CONFIANCE

Les graphiques qui suivent présentent le tracé de l'écart type de reproductibilité et de ces composants (écart type de répétabilité et interlaboratoire) en fonction de la concentration de SO₂ avant et après élimination des valeurs aberrantes par les tests statistiques ce qui permet de juger de l'impact de ces valeurs sur les résultats obtenus. Le tracé de l'intervalle de confiance de reproductibilité globale est également présenté.

Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
avant tests de Cochran & Grubbs



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

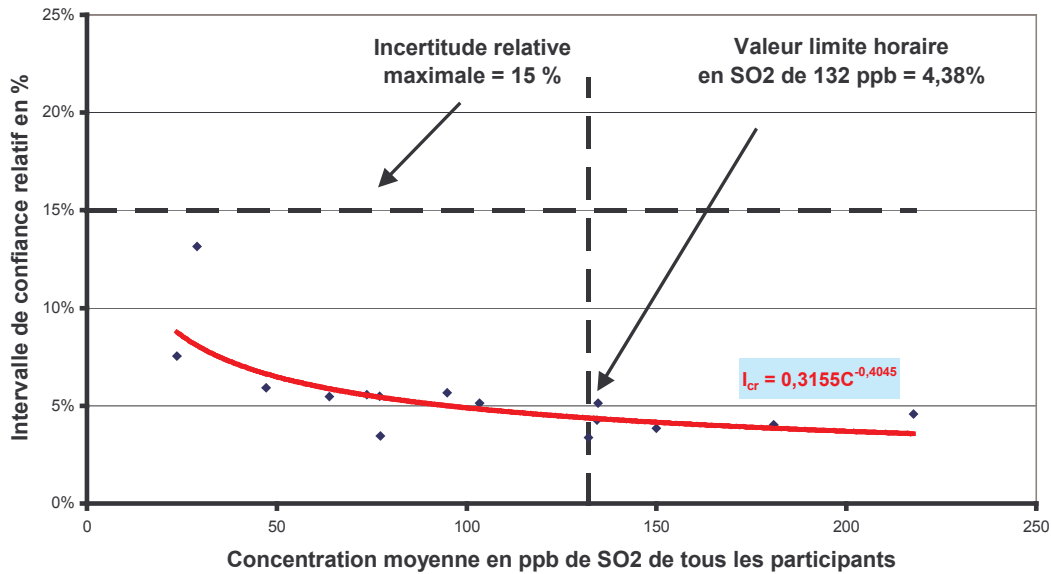


On constate que l'écart de répétabilité est supérieur à l'écart interlaboratoires ce qui traduit une dispersion relativement importante des 2 analyseurs d'un même participant. On remarquera toutefois que ces écarts sont très faibles (de l'ordre de 2 % maximum).

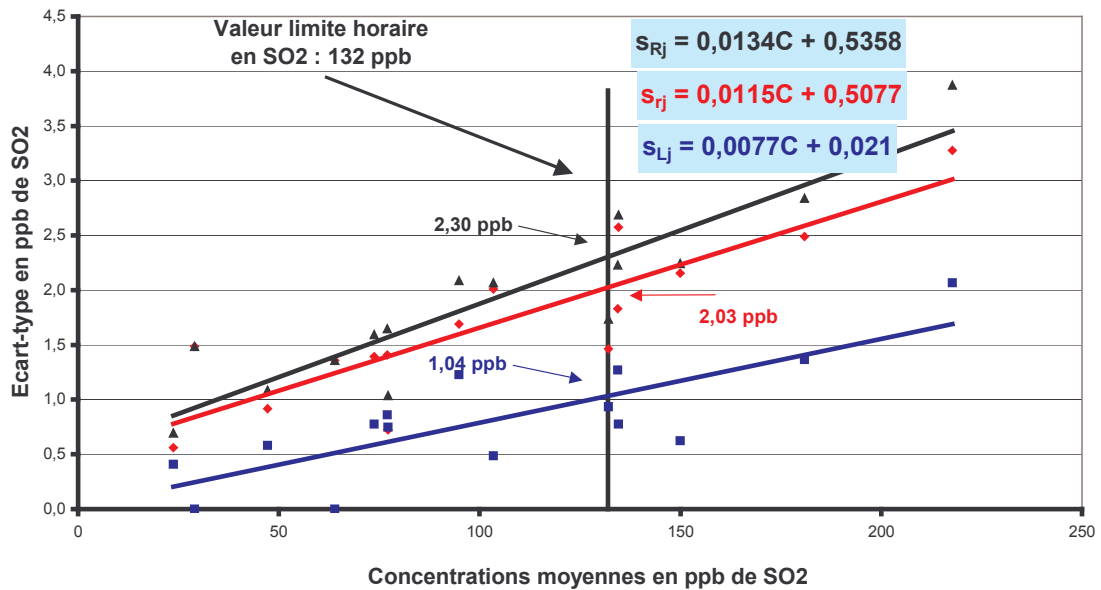
L'application des tests de Cochran et Grubbs conduit à 3 exclusions de moyennes horaires sur près de 3000 valeurs examinées: 2 en raison d'une dispersion trop

importante d'un couple de mesures d'un participant, et 1 en raison de l'éloignement trop important d'une mesure par rapport aux autres. L'élimination de ces valeurs du traitement des données conduit à des intervalles de confiance et écarts types par palier de concentration qui sont présentés ci-dessous.

**Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
après tests de Cochran & Grubbs**



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



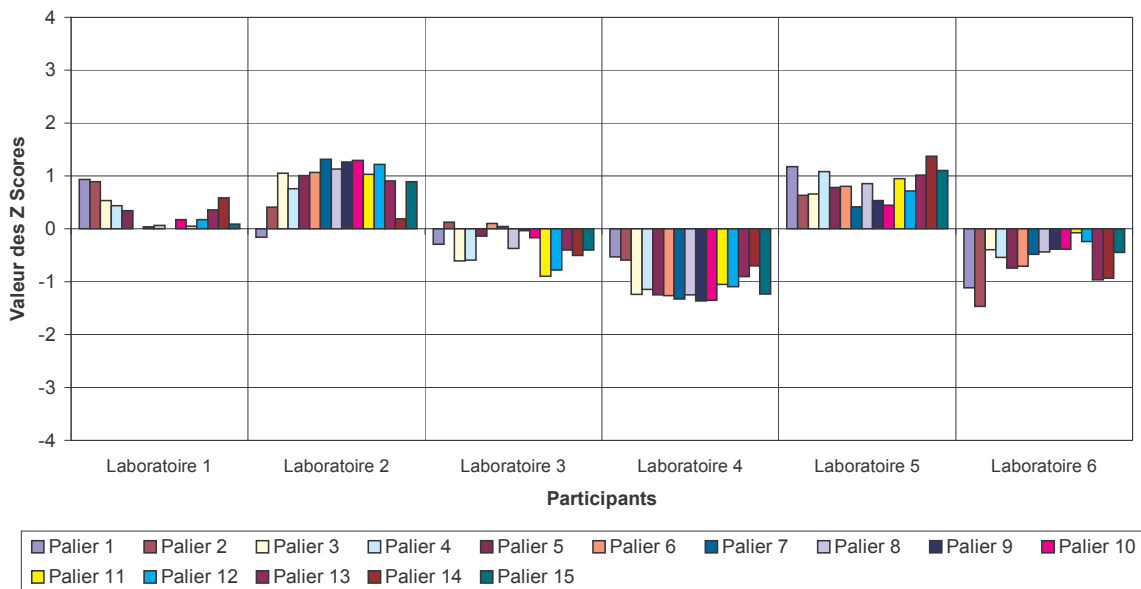
On peut constater que les mesures respectent les recommandations des Directives européennes en terme de qualité des données puisqu'elles présentent un intervalle de confiance nettement inférieur à 15 % à la valeur limite horaire. Cette remarque s'applique également de part et d'autre de cette concentration, avec une limite basse située vers 25 ppb.

On notera également que les valeurs aberrantes influent peu sur la valeur de l'intervalle de confiance de reproductibilité.

5.4.3 Z-SCORES

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

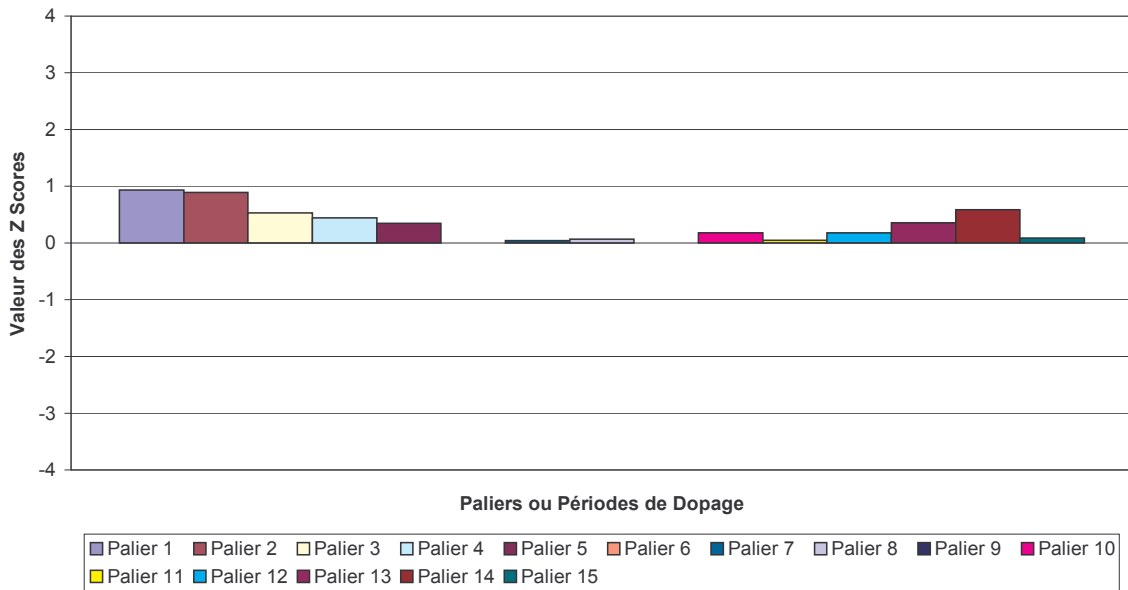
Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO₂
Z Scores des participants par palier



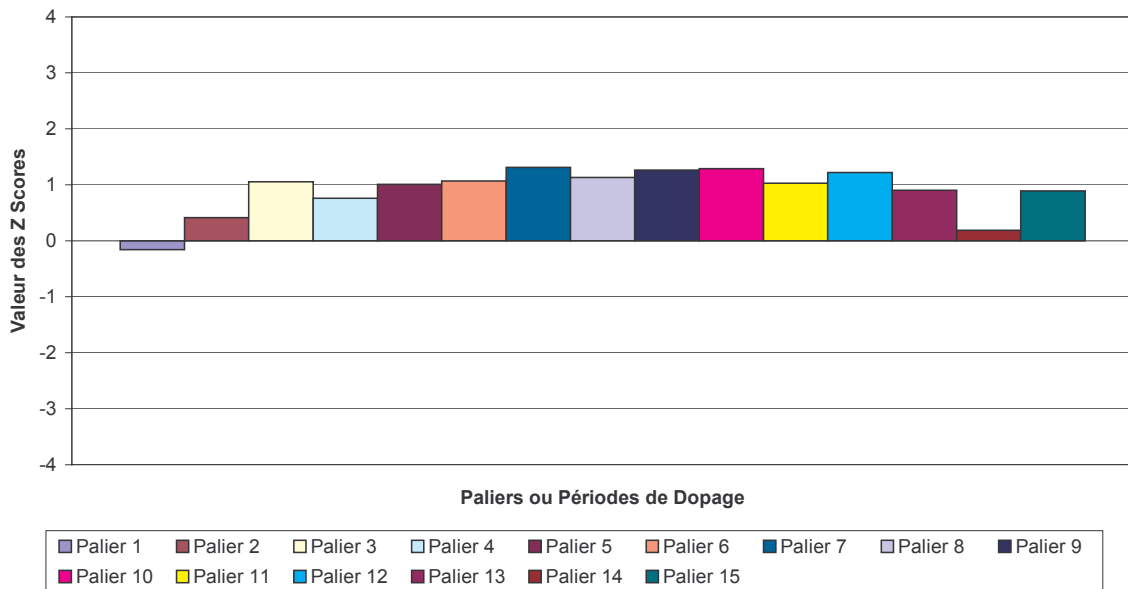
L'ensemble des z-scores se situe entre +2 et -2 ce qui traduit la bonne qualité des mesures du SO₂ par les participants.

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

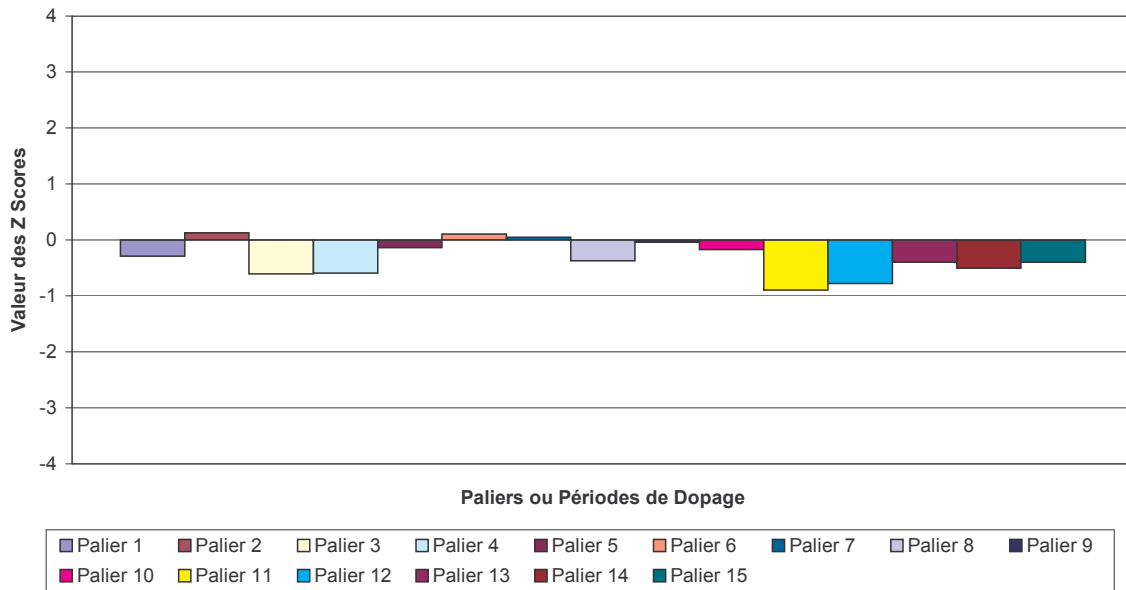
**Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 1**



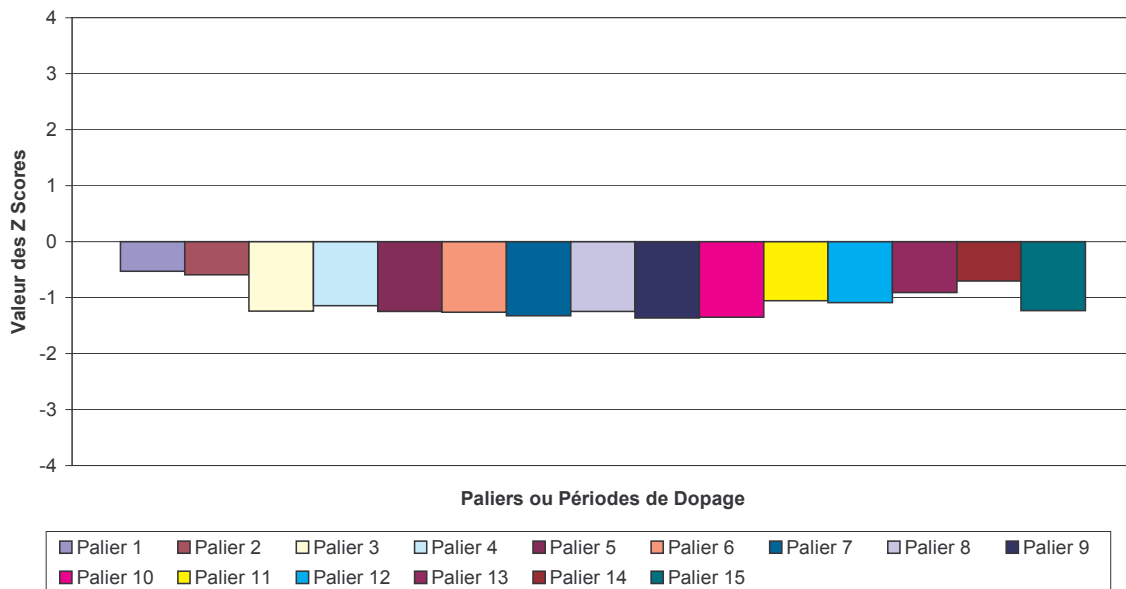
**Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 2**



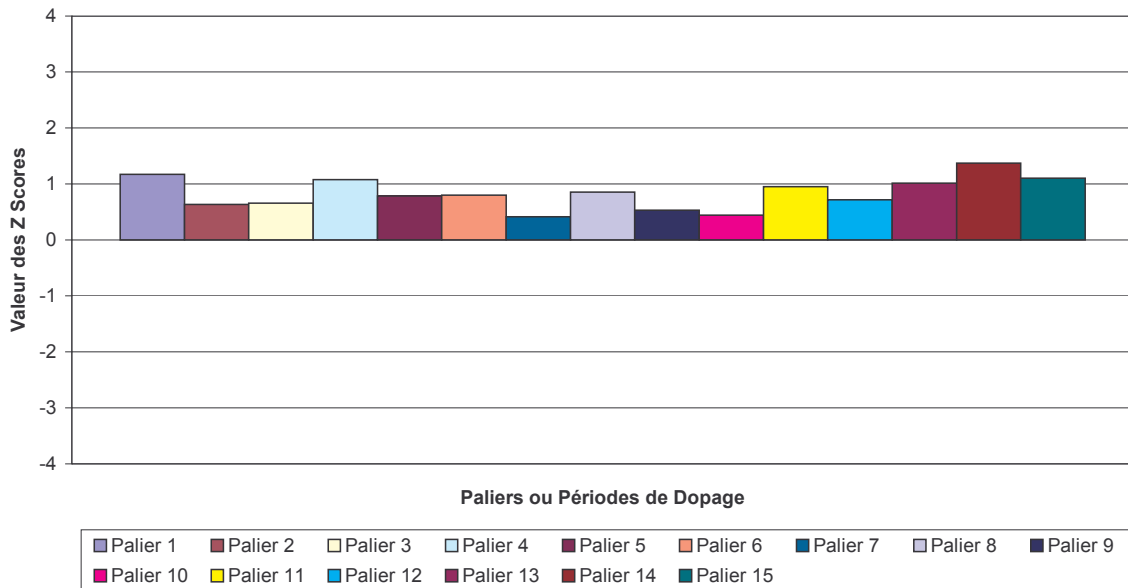
**Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 3**



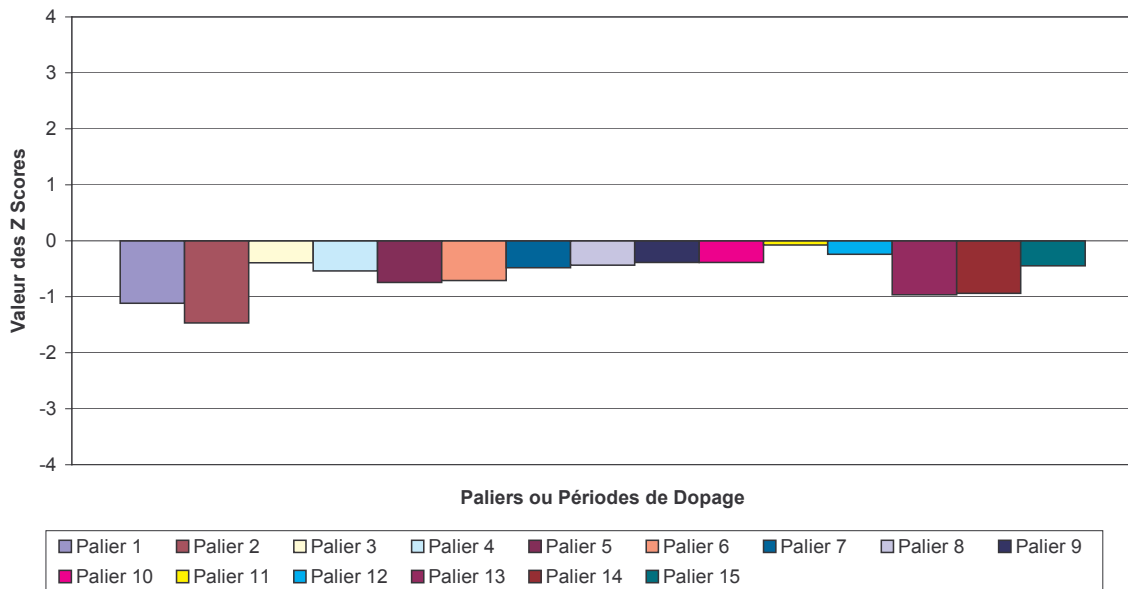
**Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 4**



**Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 5**



**Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 6**



6. CONCLUSION

Un essai d'intercomparaison monopolluant portant sur le SO₂ a été réalisé en septembre 2006 sur le site de la station fixe de Creil. Il a réuni 6 participants dont un extérieur au territoire français, constituant ainsi un parc de 12 analyseurs.

Au global, les résultats de cette intercomparaison permettent de juger de la qualité de mise en œuvre des mesures de SO₂ par les AASQA.

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

Aucune panne d'analyseur n'a été constatée en début de campagne. Il n'a été constaté qu'un dysfonctionnement (dérive importante) en cours de campagne, ce qui a conduit au retrait d'un analyseur de l'exercice.

Lors de la circulation de gaz en aveugle, des écarts de résultats peu élevés dans l'ensemble (0 à 4 %) ont été relevés en début de campagne, y compris pour le participant extérieur au dispositif national de mesures. On aura noté un seul écart supérieur à 5%. On aura également remarqué la très faible dérive à 2 semaines de l'ensemble des analyseurs.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité ont été déterminés pour chaque niveau de concentration. On signalera le peu de valeurs éliminées par les tests statistiques de Cochran et Grubbs (0.1 %).

Cet exercice aura permis de vérifier, pour le groupe de participants, que les mesures respectent les recommandations des Directives européennes puisqu'elles présentent des intervalles de confiance sensiblement inférieurs à 15 % notamment au niveau de la valeur limite respective horaire (132 ppb).

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

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

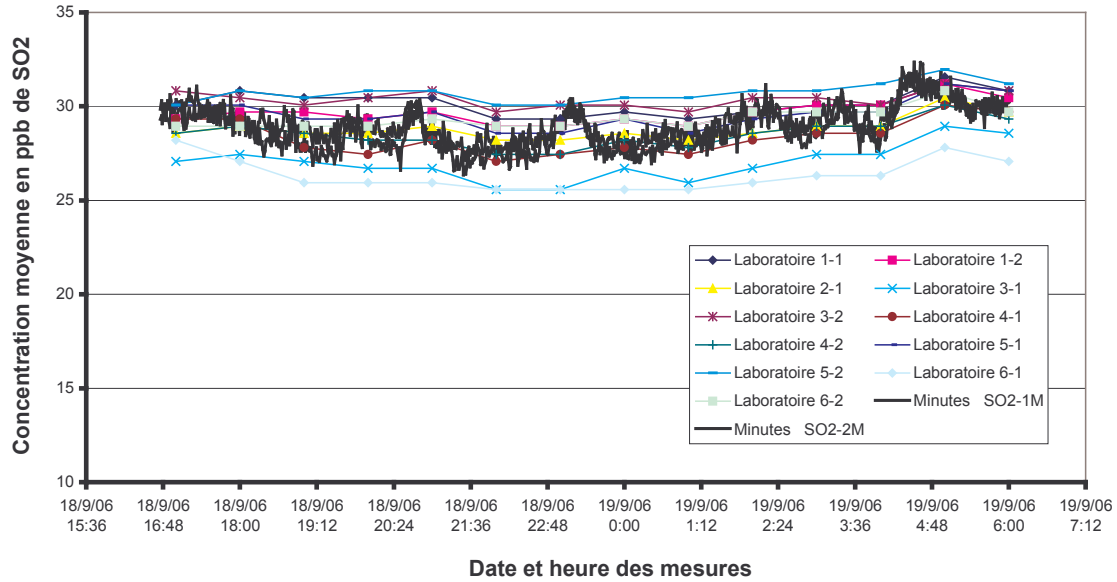
7. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Courbes de suivi chronologique des différents paliers	9

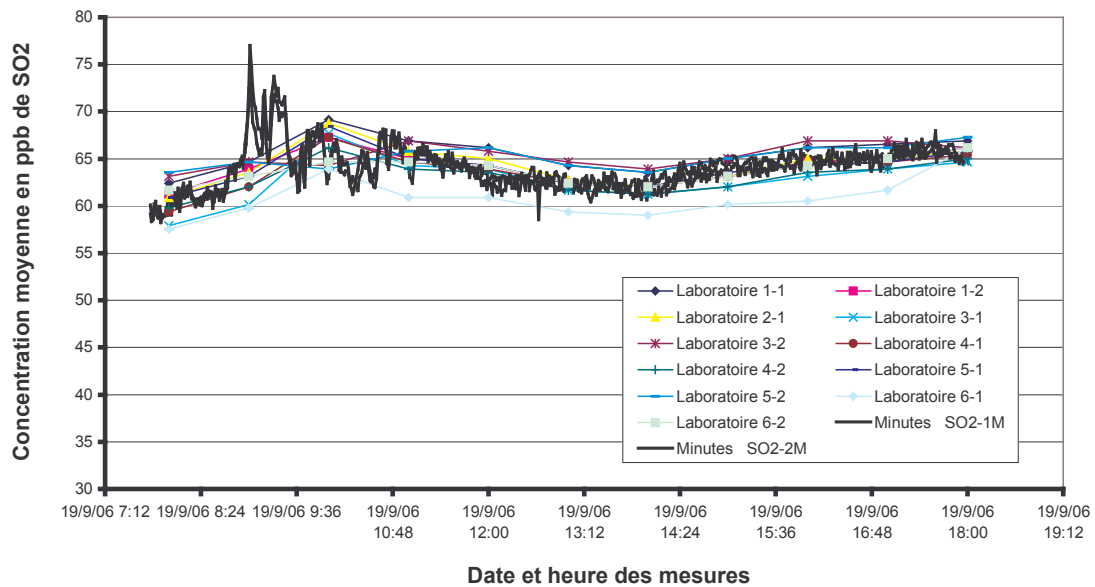
ANNEXE 1

Courbes de suivi temporel

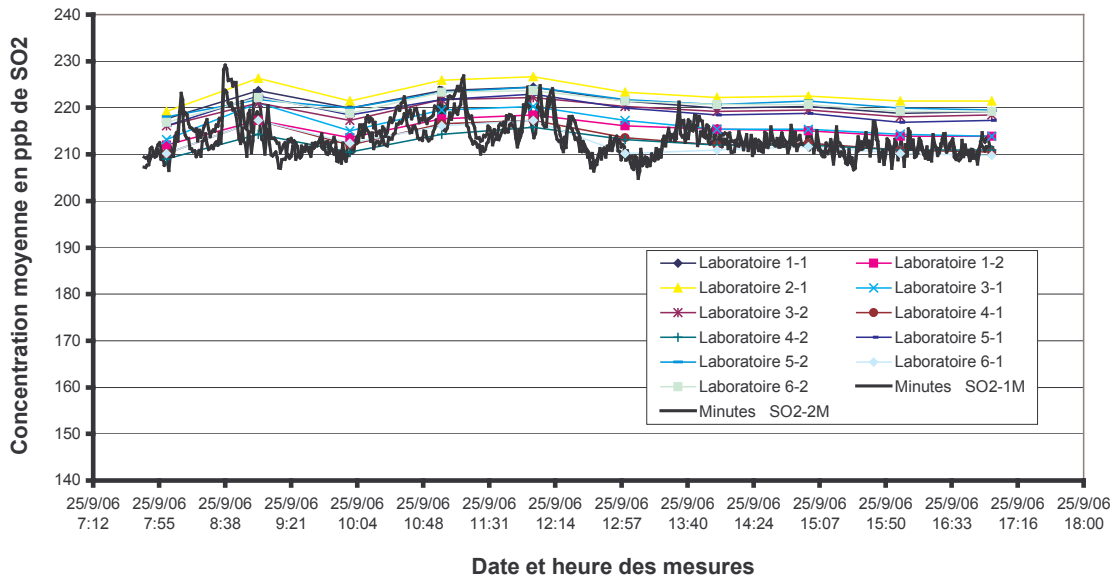
Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 1/15 et données minute par minute



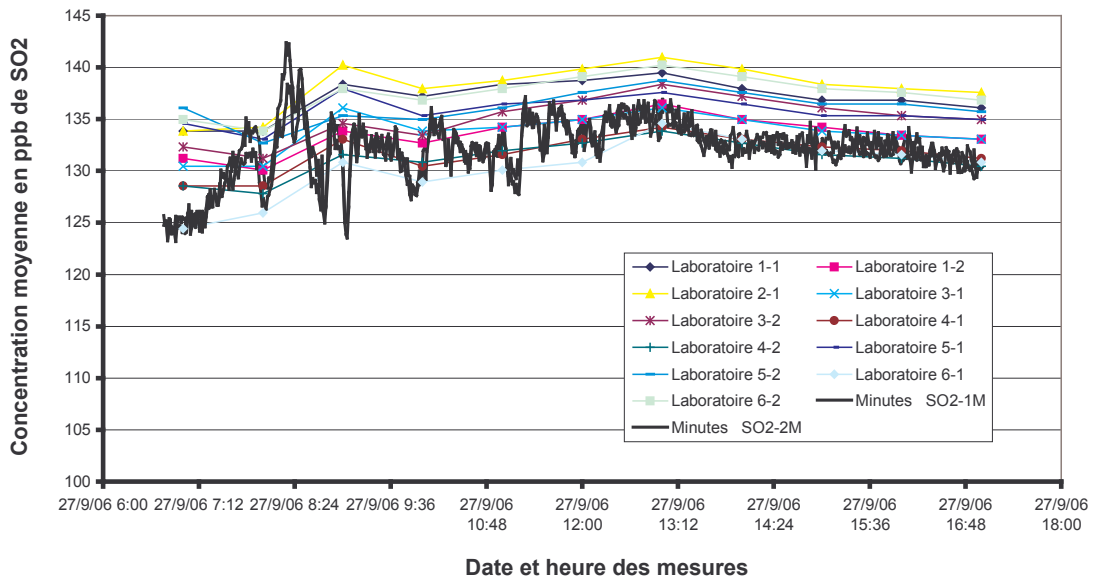
Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 2/15 et données minute par minute



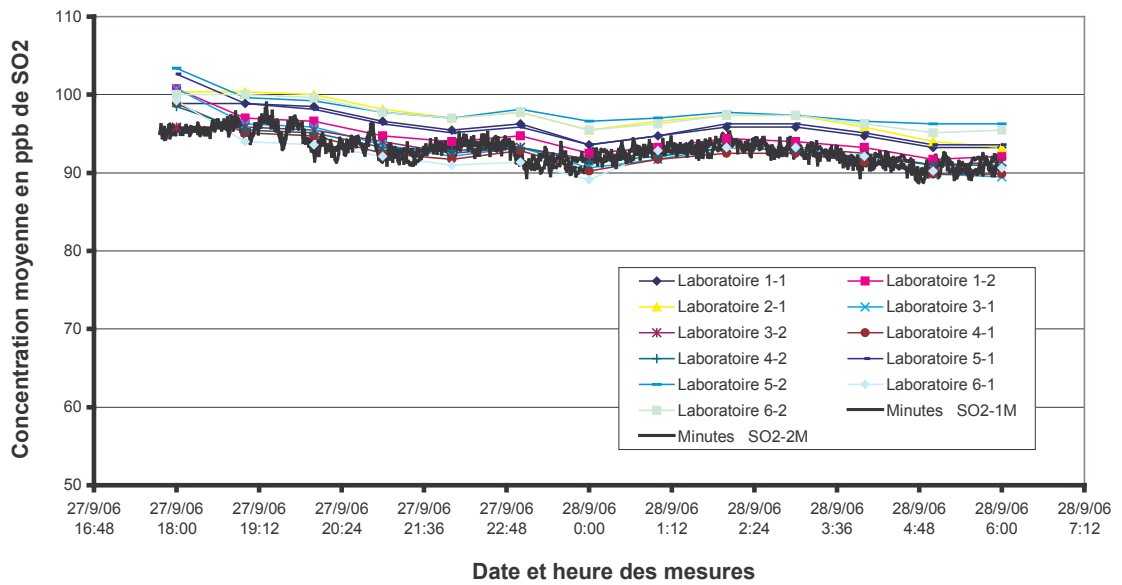
Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 9/15 et données minute par minute



Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 10/15 et données minute par minute



Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 11/15 et données minute par minute



Intercomparaison CREIL de septembre 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 12/15 et données minute par minute

