



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

# **Comparaison inter-stations Certification des analyseurs**

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de  
l'Air

Convention 31/2001

*O. LE BIHAN*

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

Décembre 2002

# Comparaison inter-stations

## Certification des analyseurs

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Convention 31/2001

Décembre 2002

O. LE BIHAN – R.PERRET – J.POULLEAU

Ce document comporte 25 pages (hors couverture et annexes).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	O. Le Bihan	R. Perret	M. Ramel
<b>Qualité</b>	Ingénieur de l'unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité Qualité de l'Air	Responsable LCSQA/INERIS
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RÉSUMÉ</b> .....	<b>3</b>
Certification.....	3
Intercomparaison .....	3
<b>2. INTRODUCTION</b> .....	<b>4</b>
<b>3. CERTIFICATION EUROPÉENNE</b> .....	<b>4</b>
3.1 Travaux de normalisation.....	4
3.2 Projet de certification au niveau français .....	6
<b>4. INTERCOMPARAISON</b> .....	<b>6</b>
4.1 Retour d’expérience à l’aide d’une synthèse bibliographique .....	6
4.2 Retombées sur notre programme d’activité .....	9
4.3 Etude de faisabilité d’intercomparaisons « air ambiant » sur la boucle INERIS10	
4.4 Campagne « station + camion » en collaboration avec Atmo Picardie .....	23
<b>5. CONCLUSION</b> .....	<b>24</b>
Certification.....	24
Intercomparaison .....	24
<b>6. RÉFÉRENCES</b> .....	<b>25</b>

## 1. RESUME

---

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude limitée.

Celle-ci dépend en particulier des qualités métrologiques intrinsèques des matériels de mesure, de la qualité des procédures d'étalonnage (apport de la chaîne nationale d'étalonnage), des conditions de mise en œuvre des matériels sur le site (installation, exploitation).

L'étude présentée ici a eu pour objet de contribuer à apporter des réponses adaptées à ces exigences, d'une part en s'impliquant dans les projets de certification des appareils, et d'autre part en étudiant la faisabilité d'exercices de comparaison inter-stations.

### **Certification**

Ces travaux ont pour objectif la détermination d'un référentiel d'évaluation des analyseurs, notamment air ambiant. Ils ont été menés à deux niveaux :

- Au sein du groupe CEN TC 264 WG 22 ; cette première année a été marquée principalement par la confrontation entre les tenants du référentiel allemand, préexistant, et les représentants des autres pays.
- Au niveau d'un projet de marque « NF Instrumentation pour l'Environnement » (collaboration AFNOR Certification-LNE-INERIS). Une première version du règlement de la marque a été soumise aux deux principaux constructeurs français qui ont confirmé leur intérêt pour cette initiative. Il reste, cependant, à préciser un certain nombre de modalités de mise en œuvre et de financement, nécessaires au démarrage de cette activité et à sa pérennité.

### **Intercomparaison**

Il s'agit d'identifier les outils permettant la détermination de l'incertitude associée aux mesures, par tout acteur du système français de surveillance de la qualité de l'air.

Un état des lieux a permis d'identifier deux démarches complémentaires :

1. La détermination globale de l'incertitude par le biais d'une comparaison entre plusieurs intervenants (« intercomparaison »), ou méthode directe ;
2. La détermination par le biais des incertitudes individuelles des différents éléments de la chaîne de mesure, ou méthode indirecte.

Sur cette base, un programme expérimental a démarré, visant le test de ces méthodes :

- ✓ Une étude de faisabilité, réalisée durant l'automne 2002, indique que la boucle INERIS présente un potentiel très intéressant d'intercomparaison selon la méthode directe (norme ISO 5725), mais aussi et surtout, un potentiel de validation de la méthode indirecte (démarche ISO 14956), a priori seule approche applicable à l'ensemble du parc français.
- ✓ La méthode directe sera également testée sous la forme d'un exercice d'intercomparaison, réunissant un nombre important de participants, placés sur un même site (technique de « voisinage »). Ceci sera réalisé en collaboration avec l'ASPA, dans le cadre de son programme de recherche Interreg III.
- ✓ Par ailleurs, une première action de comparaison « station + camion » est en cours, avec l'appui d'Atmo Picardie.

## 2. INTRODUCTION

---

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude limitée (15% pour SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et CO, 25% pour le benzène, les particules et le plomb).

Ceci conduit donc les états membres et les AASQA à justifier de l'incertitude des mesures réalisées. Celle-ci dépend en particulier :

- Des qualités métrologiques intrinsèques des matériels de mesure, qui devraient être déterminées pour chaque type d'appareil, par exemple dans le cadre d'une Certification des analyseurs de gaz.
- De la qualité des procédures d'étalonnage de ces matériels, et tout particulièrement de l'utilisation de mélanges de gaz pour étalonnage réalisés ou contrôlés dans des conditions de traçabilité satisfaisantes. Ceci est bien entendu l'objectif de la chaîne nationale d'étalonnage mise en œuvre à l'instigation du LNE.
- Des conditions de mise en œuvre des matériels sur le site (installation, exploitation). Les incertitudes individuelles liées aux différents facteurs d'influence devraient être déterminées lors des essais en vue de la certification des matériels et il devrait donc être possible de calculer l'incertitude globale par combinaison des incertitudes individuelles. Mais il apparaît que certains effets (encrassement de la ligne d'échantillonnage, etc.) sont difficiles à estimer et que l'approche théorique doit donc être complétée par une approche plus directe, faisant appel à une intercomparaison de différents moyens de mesure.

L'objet de ce programme est de contribuer à apporter des réponses adaptées à ces exigences, sur l'ensemble du territoire d'une part en s'impliquant dans les projets de certification des appareils, et d'autre part en étudiant la faisabilité d'exercices de comparaison inter-stations.

## 3. CERTIFICATION EUROPEENNE

---

### 3.1 TRAVAUX DE NORMALISATION

Ces travaux, réalisés dans le cadre du programme normalisation, sont repris ici pour mémoire, par souci de cohérence.

Le groupe de travail CEN TC 264 WG 22 a pour objectif de poser les bases d'un futur système européen de certification des analyseurs qui sont mis en œuvre pour la mesure de la qualité de l'air et des effluents gazeux.

Plus précisément, il s'agit de fixer les exigences minimales concernant :

- Les performances métrologiques des analyseurs
- Les conditions (modes opératoires etc) dans lesquelles ces performances doivent être vérifiées

- La qualification de l'organisme en charge de la réalisation des essais (assurance qualité, indépendance )
- Les moyens mis en œuvre par les constructeurs pour maîtriser la production et garantir que les matériels commercialisés sont conformes au modèle testé.
- L'organisme en charge de la gestion et du suivi des dossiers (représentativité, indépendance)

Le GT a commencé ses travaux en 2001, et la première réunion avait semblé très constructive. En particulier, les représentants du Royaume Uni et de l'Allemagne (c'est à dire des deux Etats membres qui disposent de systèmes opérationnels et délivrent des 'type approval') semblaient montrer une volonté d'harmonisation rapide des exigences techniques. Il avait été admis par ailleurs que :

- La nature juridique des organismes délivrant dans chaque Etat le certificat ou l'agrément importait peu.
- L'essentiel, pour les constructeurs comme pour les utilisateurs, était d'arriver à une reconnaissance mutuelle des résultats obtenus, pourvu que les exigences minimales définies par le GT soient respectées

Par ailleurs la priorité était accordée de facto à la mesure des émissions, domaine dans lequel les britanniques et les allemands ont le plus de recul, et où des efforts d'harmonisation importants ont déjà été entrepris en vue d'une reconnaissance mutuelle. Pour ce qui concerne la mesure de la qualité de l'air ambiant, il a été convenu de reprendre les exigences telles qu'elles sont définies par le WG 12 dans les projets de norme presque finalisés.

Le GT s'est réuni les 25-26 avril et 24-25 octobre 2002, et les deux réunions ont été marquées par une opposition quasi systématique de la délégation allemande à toute suggestion de modification des exigences en vigueur en Allemagne (il semble que toute modification devrait faire l'objet d'un décret ou arrêté, et serait de ce fait très lourde à gérer ?). Ceci a très fortement freiné le GT, qui n'a pris aucune décision marquante au cours de ces réunions, d'autant que l'animateur britannique actuel J.Tipping (Environment Agency) doit prochainement être remplacé par S.Newstead (EA également).

Au plan français, une réunion du Groupe Certification / Qualité de l'air, s'est tenue le 25 mars 2002 à l'AFNOR (CR 3). Outre un point sur l'avancement des travaux CEN, ont été abordées les questions de la valorisation des travaux passés (évaluations INERIS), la définition de la position française et la mise en place d'un système français transitoire.

### 3.2 PROJET DE CERTIFICATION AU NIVEAU FRANÇAIS

Par la suite, des discussions entre l'AFNOR Certification, le LNE et l'INERIS ont permis de jeter les bases d'une marque 'NF Instrumentation pour l'Environnement'. Cette marque couvrirait à terme un domaine assez vaste, mais concernerait en première priorité les analyseurs de polluants gazeux dans l'air ambiant. Une première version du règlement de la marque a été soumise aux deux principaux constructeurs français, qui ont confirmé leur intérêt pour cette initiative. Au plan technique (conditions d'essais, caractéristiques de performances minimales) les exigences seraient, dans un premier temps, celles qui ont été définies par le GT Certification de l'AFNOR, de manière à permettre le démarrage effectif du système et la valorisation des évaluations réalisées antérieurement à l'INERIS. Dans un deuxième temps, les exigences prendraient en compte les spécifications définies par les CEN TC 264 WG 12 et 22, de manière à permettre une prise en compte des résultats dans les Etats membres.

Il reste à préciser les modalités des incitations à l'utilisation de matériels certifiés et des soutiens financiers qui seront nécessaires au démarrage de cette activité et à sa pérennité.

Par ailleurs, la rédaction d'une compilation des résultats d'évaluation a été effectuée, l'objectif étant de valoriser à l'étranger les travaux menés au plan français. La traduction en anglais de ce document, indispensable à cet effet, n'a pu encore être réalisée.

## 4. INTERCOMPARAISON

---

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant posent une exigence en terme d'incertitude sur la mesure des polluants en air ambiant (Ref. A, B et C).

De ce fait, nous cherchons ici à répondre à la question suivante : quels sont les outils permettant la détermination de l'incertitude associée aux mesures dans le domaine de la qualité de l'air ?

Notre souci est de proposer aux AASQA des méthodes pouvant être communes à l'ensemble du réseau national de surveillance.

Pour y répondre, nous avons tout d'abord cherché à réaliser un état de l'art (chapitre 4.1). Sur cette base, un programme de travail a été proposé (chapitre 4.2) ; une première action a été menée (chapitre 4.3), et une seconde est en cours (chapitre 4.4).

### 4.1 RETOUR D'EXPERIENCE A L'AIDE D'UNE SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Au cours du premier semestre 2002, un travail de synthèse bibliographique a été réalisé sur le thème de l'intercomparaison ; il figure désormais sous la forme d'un rapport (Ref. D - Convention 41/2000 - Le Bihan, juin 2002).

Notre intérêt a porté sur les techniques permettant la détermination de l'incertitude associée aux mesures de qualité de l'air, sur la manière de les appliquer (approche), étant entendu qu'il s'agit de travailler dans les conditions les plus proches de la réalité (question des interférents, et notamment de la vapeur d'eau).

#### 4.1.1 Techniques

Trois techniques ont été identifiées :

- Voisinage : elle consiste à placer un camion laboratoire à proximité d'une station de mesure, avec pour objectif de comparer les observations respectives. Si elle permet de travailler sur la matrice réelle, par contre la gamme de concentration n'est pas maîtrisée.
- Dopage (ajout dosé) : cette technique n'est pas à proprement parler une technique opérationnelle puisque nous n'avons pas trouvé de précédent dans le contexte précis qui nous intéresse. Ce vocable désigne en fait l'ajout de polluant dans la boucle d'essais de l'INERIS lors des exercices d'intercomparaison à l'émission.
- Matrice artificielle : elle concerne la génération d'une matrice entièrement recomposée. La vapeur d'eau n'est pas intégrée, ce qui constitue une limitation notable de cette méthode.

#### 4.1.2 Approches

- Campagne « station + camion » : nous pouvons définir une campagne « station + camion » par la comparaison d'un moyen mobile et d'un moyen fixe ; cela concerne potentiellement les trois techniques vues ci-dessus (méthode de voisinage, de dopage ou matrice artificielle). Les expériences rencontrées existent sous deux formes : une vision de « contrôle » ou une vision « étude », coopérative.
- A l'opposé, se trouve la campagne d'intercomparaison, réunissant un nombre de participants suffisant pour permettre une approche statistique, selon la norme ISO 5725 (« *Application de la statistique – Exactitude (justesse et fidélité des résultats et méthodes de mesure)* ») : cette approche est la seule à permettre une estimation réaliste de l'incertitude sur la mesure.

#### 4.1.3 Détermination de l'incertitude sur la mesure

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

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

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

Deux voies ont été identifiées :

- **La voie directe** consiste en la participation à une intercomparaison (ISO 5725). Tout moyen mobile est susceptible d'y participer, et quelques moyens fixes pour autant qu'il soit possible de réunir autour d'eux un ensemble de camions laboratoire.
- **La voie indirecte**, basée sur la somme quadratique d'incertitudes individuelles (norme ISO 14956 (« *Qualité de l'air – Evaluation de l'aptitude à l'emploi d'une procédure de mesurage par comparaison avec une incertitude de mesure requise* »)). Cela suppose la détermination par ailleurs, de l'incertitude due à la ligne de mesure.

En résumé :

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

#### 4.1.4 Réflexion sur l'approche directe

La norme ISO 5725 demanderait à être adaptée à la situation qui nous intéresse. A titre d'exemple, l'exigence portant sur deux systèmes de mesure par participant, n'est pas du tout réaliste : cela nécessiterait des moyens mobiles équipés en double.

De même, s'il est aisé de maîtriser l'ordre de grandeur d'une concentration sur un système dopé ou une matrice artificielle, cela n'est pas possible sur site (technique du « voisinage »). Dans ce cas, une adaptation serait à trouver, tel un traitement a posteriori de la base de données pour constituer un ensemble de mesures situées dans un intervalle donné.

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

- La mise en œuvre de la méthode de voisinage : il s'agirait de placer dans un périmètre restreint plusieurs moyens mobiles, et de comparer leurs mesures respectives de l'air ambiant. Une telle campagne serait peut être à centrer sur un type de polluant ; par exemple un site trafic devrait offrir un spectre de variation satisfaisant pour les oxydes d'azote. Toutefois un risque d'inhomogénéité de l'échantillon à l'échelle du parc est également à prendre en compte.
- la méthode d'ajout dosé : il s'agirait ici de réunir l'ensemble des participants sur le site de l'INERIS, et de les connecter sur la boucle d'essai, citée précédemment. De l'air ambiant serait mis en circulation dans la boucle, et dopé. Il serait néanmoins nécessaire de faire des essais préalables, notamment sur un gaz tel que l'ozone. Par contre cette boucle n'est pas adaptée pour les mesures de particules « air ambiant ».

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

#### **4.1.5 Conclusion**

##### *La matrice*

La question de la matrice d'essai peut être abordée selon trois axes : une matrice réelle, réelle et enrichie, ou enfin artificielle.

Dans ce dernier cas, sur la base de nos références bibliographiques, il semble pour l'instant difficile de simuler des matrices d'humidité variable, ce qui tend à éliminer cet axe.

Par ailleurs, le dopage permet d'assurer un spectre large de travail, et ce dans un laps de temps raisonnable.

##### *Détermination de l'incertitude*

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

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

La voie indirecte est basée sur le calcul des incertitudes individuelles ; elle semble convenir aux stations fixes, d'autant que les projets de normes du WG 12 sous-entendent son application. Toutefois, il serait impératif de la valider par comparaison avec la voie directe : on peut imaginer comparer une station fixe et un moyen mobile ayant participé par ailleurs à un exercice d'intercomparaison (ISO 5725). La portée et la reconnaissance de cette solution restent cependant à déterminer.

## **4.2 RETOMBÉES SUR NOTRE PROGRAMME D'ACTIVITE**

Ce retour d'expérience nous a permis d'une part de clarifier la thématique, et d'autre part d'identifier les principales solutions potentielles.

Cela a permis le démarrage, fin 2002, d'un programme expérimental, qui sera poursuivi en 2003.

En préalable, nous avons procédé à l'aménagement du nouveau camion laboratoire INERIS. Ce travail, réalisé au cours de l'automne 2002, nous permet de disposer d'un élément mobile assimilable à une station de mesure conventionnelle.

Ce programme expérimental se décline selon deux voies :

### **4.2.1 Voie indirecte**

L'objectif est ici de réaliser quelques campagnes « station + camion », de manière à

1. Apprécier l'importance des écarts entre des stations fixes et une chaîne de mesure mobile indépendante.
2. tester la méthode de calcul selon la norme ISO 14956.

Tout ceci fournira des éléments d'appréciation quant à la nécessité de poursuivre et d'intensifier ce programme, ou au contraire de limiter le travail futur à quelques exercices périodiques (cas où les écarts seraient faibles).

Une première campagne « station + camion » a été réalisée fin 2002, en partenariat avec Atmo Picardie. Le traitement des données est en cours. Une description du programme de travail est proposée dans le chapitre 4.4.

#### **4.2.2 Voie directe**

Comme nous avons pu le voir, dans la partie retour d'expérience, trois techniques de génération sont disponibles : voisinage, ajout dosé, matrice artificielle. Cette dernière présente actuellement une limitation notable, à savoir l'exclusion de la vapeur d'eau.

De ce fait, nous travaillons selon les deux premiers axes.

##### **4.2.2.1 Ajout dosé**

Une campagne de faisabilité sur la boucle INERIS a été réalisée cet automne, afin d'évaluer le potentiel de cet outil au cas de l'air ambiant – les résultats sont présentés plus loin (chapitre 4.3). L'objectif est ici d'évaluer l'approche voie directe / technique d'ajout dosé.

##### **4.2.2.2 Voisinage**

Nous étions à la recherche de projet de programme scientifique regroupant plusieurs intervenants (type Escompte) pouvant permettre l'organisation d'un exercice terrain.

Le programme de recherche Interreg III piloté par l'ASPA, nous a semblé à ce titre correspondre à nos préoccupations. En effet, ce projet démarre par une vaste campagne d'acquisition de données, impliquant de nombreuses AASQA, par le biais d'une quinzaine d'unités mobiles de surveillance de la qualité de l'air, en mai-juin 2003.

Afin de valider ce travail, l'ASPA a inclus un exercice préalable d'intercomparaison de ces unités mobiles, sous la forme d'une campagne de « voisinage ». Nous sommes désormais impliqués dans cette phase, notamment en ce qui concerne la méthode. Grâce à cette collaboration, l'application de la norme ISO 5725 à l'approche « voisinage » va pouvoir être testée.

### **4.3 ETUDE DE FAISABILITE D'INTERCOMPARAISONS « AIR AMBIANT » SUR LA BOUCLE INERIS**

#### **4.3.1 Introduction**

Comme résumé précédemment, l'approche « voie directe » par la technique de l'ajout dosé (sur matrice réelle), reste à valider.

C'est l'objet de l'étude présentée, laquelle est rapportée ici de manière détaillée.

L'INERIS dispose en effet d'un outil permettant de réaliser des essais interlaboratoires selon la norme ISO 5725, ceci dans le cadre des mesures à l'émission. Le dispositif consiste en une boucle en acier, intérieurement protégée par un revêtement en PTFE, où circule un effluent ; chaque participant dispose d'une bride de prélèvement. La recirculation de la matrice gazeuse permet son homogénéisation, et de ce fait le prélèvement par chaque équipe de mesure d'échantillons estimés identiques.

La problématique posée est de savoir si des intercomparaisons en air ambiant sont réalisables sur cet outil.

En effet, son grand intérêt est de permettre un travail en matrice réelle (interférents, humidité, etc.) tout en apportant la maîtrise des niveaux émis : la dépendance vis à vis de la variation du polluant dans l'environnement s'efface puisque la source est maîtrisée, ce qui permet d'explorer une gamme complète de concentrations en un temps réduit. Autrement dit, la technique d'ajout dosé cumule a priori les avantages de la matrice artificielle et de la comparaison en air ambiant (technique de voisinage), avec toutefois une réserve quant à la possibilité de pouvoir considérer des polluants tels que les particules et l'ozone.

Il convient dans un premier temps de répondre à deux questions :

- A. Mise en œuvre : est-il possible d'assurer la connexion d'un camion laboratoire à un tel dispositif ? Ce dispositif, conçu pour des intercomparaisons à l'émission, est-il à même de générer des concentrations typiques de l'air ambiant ?
- B. Dans une configuration « air ambiant », ce dispositif est-il à même d'assurer l'homogénéité des effluents aux différents points de prélèvement ?

### **4.3.2 Présentation de la boucle « émission » de l'INERIS**

#### **4.3.2.1 Cadre actuel**

Les mesures de polluants gazeux à l'émission sont fréquemment réalisées dans un cadre réglementaire sans que les organismes de contrôle soient toujours en mesure de préciser l'incertitude associée à leurs résultats de mesurage.

Les essais interlaboratoires constituent un élément privilégié d'une politique d'assurance qualité permettant de qualifier et valider les méthodes de mesure et leur mise en œuvre ; cependant ces essais sont lourds à mettre en œuvre sur sites industriels et ont une portée limitée (nombre de participants réduit, domaine de concentration peu variable pour un site donné).

C'est pourquoi l'INERIS, aidé du Ministère de l'Environnement et de l'ADEME, a conçu en 1997, un banc de mesures de polluants, outil qui permet, grâce à sa souplesse d'utilisation, une multiplication des exercices interlaboratoires (Ref. E – Poulleau 2001).

Depuis décembre 1998, l'INERIS a organisé plusieurs exercices interlaboratoires faisant intervenir de nombreux laboratoires français et différents organismes européens portant sur la mesure en continu de composés tels que O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, COVT, etc.

Au niveau national, la participation systématique à ces exercices permet désormais à nombre de professionnels d'asseoir et de maintenir leur système qualité.

#### **4.3.2.2 Caractéristiques du banc d'essai**

Le banc d'essai (voir schéma du banc ci-après) permet de simuler des effluents gazeux issus de combustions, d'incinération d'ordures ménagères. Dans ce cadre « mesures à l'émission », il est équipé pour accueillir simultanément cinq équipes.

Les gaz sont produits à partir de chaudières. Les concentrations en certains polluants peuvent être augmentées par l'ajout contrôlé de gaz en bouteilles (CO, NO, SO<sub>2</sub>, etc.).

Les gaz ainsi générés entrent dans une boucle en acier, intérieurement protégée par un revêtement en PTFE, où circule un débit de 300 kg/h. Cette boucle est maintenue en température par traçage électrique.

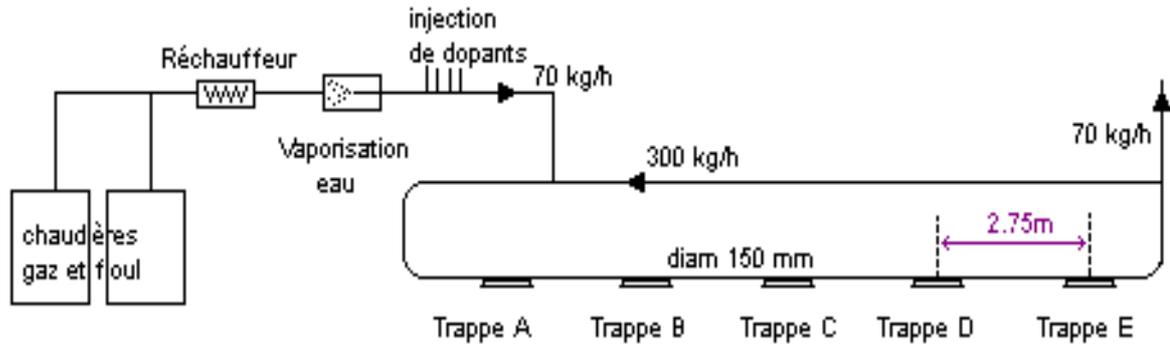


Schéma de la boucle de mesure à l'émission

Chaque équipe de mesure dispose d'une bride normalisée (400x100mm), d'une alimentation électrique et d'une alimentation en air comprimé. Les brides sont étanchées et la pression dans le conduit est maintenue positive en chacun des postes (+1 à +5 mmCE) de façon à ce qu'un éventuel défaut d'étanchéité au niveau d'une bride, ne vienne pas perturber les résultats des autres équipes situées en aval.

### 4.3.3 Adaptation de la boucle à la génération « air ambiant »

#### Matrice

En vue d'une configuration « air ambiant », les sources habituelles de génération des polluants (chaudières) ont été déconnectées ; le schéma de fonctionnement reste le même (cf. ci-dessus), à ceci près que la partie « chaudières gaz et fioul » est remplacée par une entrée d'air ambiant. L'injection de dopants se fait donc en sus des niveaux déjà présents dans l'air extérieur, et en présence de tous les éléments qui peuvent s'y trouver, dont la vapeur d'eau.

#### Conditionnement

La boucle étant utilisée pour des études à l'émission, nous avons jugé nécessaire de nous assurer que ses parois ne pourraient constituer une source de polluants, bien que les débits mis en œuvre soient très importants.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord injecté dans la boucle de l'air extérieur (air ambiant), en maintenant la température du conduit à plus de 150°C durant 48h. Il s'agissait de favoriser, le cas échéant, le relargage des composés adsorbés sur les parois intérieures du conduit.

A titre indicatif, après un retour à température ambiante, nous avons comparé des prélèvements simultanés de COV, en entrée de conduit et en sortie, ce qui a permis d'établir un niveau négligeable d'émission par la boucle de ce type de produit.

#### Génération de polluant dans la boucle

Nous avons décidé de sélectionner 3 gaz pour cette étude : NO, SO<sub>2</sub>, CO.

Ozone et particules n'ont pas été retenus pour ce premier essai, en raison des difficultés potentielles de génération.

Pour l'essentiel, nous avons utilisé des bouteilles de gaz étalon de forte concentration. Le niveau de concentration a été obtenu en régulant leur débit à l'aide de débitmètres massiques à faible débit.

Les gammes cibles sont présentées dans le tableau suivant :

Gaz	Gamme
CO	0 – 50 ppm
NO	0 – 1000 ppb
SO <sub>2</sub>	0 – 500 ppb

#### La station mobile

La station mobile a été garée face à la trappe 3. Une ligne de prélèvement de 10 m a été utilisée pour transférer le gaz échantillonné de la boucle vers l'ensemble des 3 analyseurs.

La connexion est réalisée de manière alternée aux trappes 1, 3 et 5 ; en aval, les trois analyseurs sont connectés à ce tube.

La simplicité de la connexion au conduit laisse supposer qu’il serait possible de connecter plusieurs lignes de prélèvement à une même trappe, et donc d’augmenter considérablement le nombre de participants (10-15 au lieu de 5). Le facteur limitant deviendrait non plus le nombre de trappes, mais plutôt l’espace disponible pour placer les stations mobiles.

### 4.3.4 Procédure

Pour un essai donné, nous avons procédé comme suit :

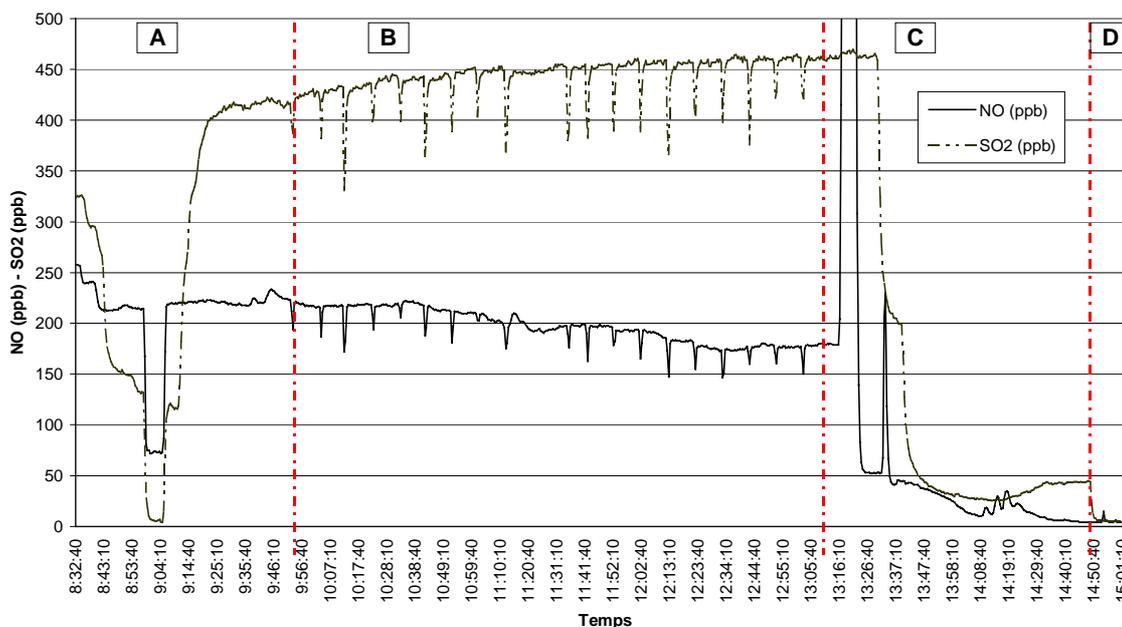
1. Réglage de l’ajout dosé pour chaque gaz afin de parvenir à un niveau de concentration dans la gamme cible ;
2. Une mesure consiste à brancher le tube de prélèvement à une trappe donnée, durant 10 minutes ; une partie des résultats de mesure est exclue (2-3 minutes) pour supprimer l’influence du branchement (artéfact) ;
3. Un cycle d’essai consiste en trois mesures successives aux trappes 1, 3 et 5 ;
4. Pour des raisons de statistiques, nous avons décidé de valider les essais comportant un minimum de 6 cycles (cette valeur correspond à la zone de stabilisation du coefficient de Student).

### 4.3.5 Résultats

#### 4.3.5.1 Données brutes

Cette partie de notre exposé sera illustrée par le cas du NO, celui ci étant tout à fait représentatif des deux autres gaz. Les quelques différences seront abordées en fin de chapitre dans la partie « points particuliers ».

**Graphe a - essai NO à 20% et essai SO2 à 90%**



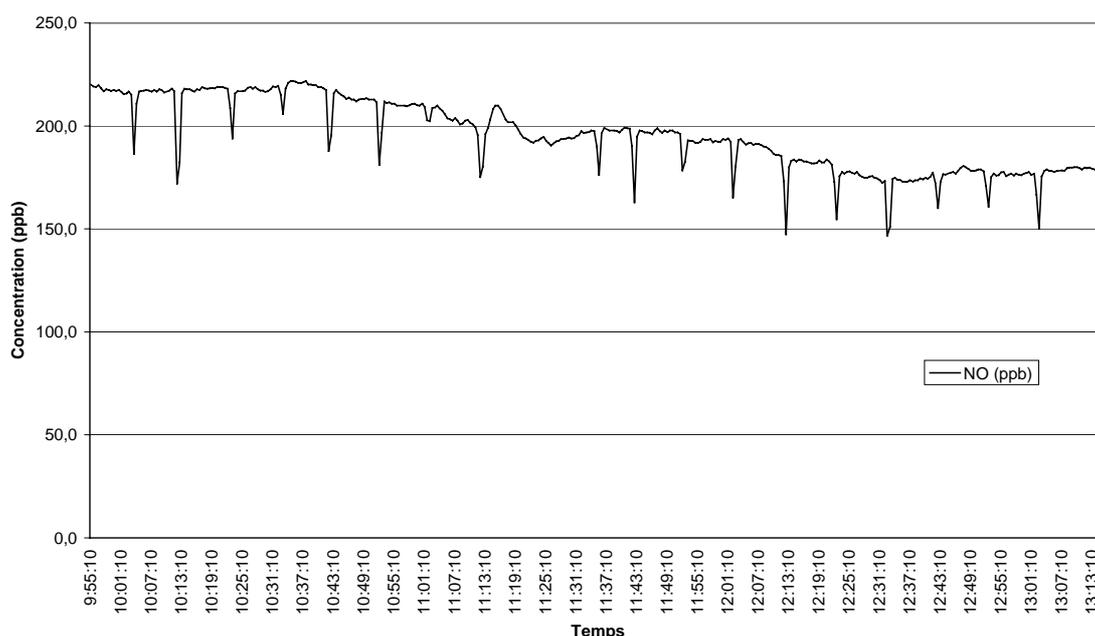
Le graphe « a » présente les données brutes de l'analyseur de NO durant l'essai à 20% de la gamme, ainsi que celles de l'analyseur de SO<sub>2</sub>, à titre de comparaison. Chaque point correspond à la moyenne sur 30 secondes, de données importées toutes les 10 secondes.

Quatre parties sont distinguées :

- La mise en œuvre du dopage et l'attente de stabilisation des concentrations en gaz dans la boucle (A) ;
- La mesure elle-même (B), caractérisée par des artefacts (baisse temporaire de concentration) correspondant au changement de trappe, c'est à dire à une courte période durant laquelle l'air dopé de la boucle est remplacé par de l'air extérieur ;
- L'arrêt de la source, avec la descente vers des concentrations nettement inférieures, perturbées par différentes manipulations (C),
- Le « bruit » de fond c'est à dire la concentration en air extérieur sur le site de l'INERIS (D).

La partie concernée par notre analyse (B) est représentée pour le NO sur le graphe « b ». Pendant l'essai à 20% de la gamme, soit 200 ppb, la concentration varie globalement de 170 à 220 ppb, ce qui est tout à fait satisfaisant puisque nous restons dans l'ordre de grandeur de concentration cible.

**Graphe b - essai NO 20% - partie concernée par l'analyse**



#### 4.3.5.2 Traitement des données

##### Filtration

Chaque point présenté sur le graphe « c » correspond à une moyenne sur 60 secondes. Il appartient par ailleurs, à une mesure faite à une trappe donnée, sur une durée de 10 minutes, soit 10 points.

La première étape de notre traitement consiste à ôter de la base de données les points influencés tout ou partie par les changements de trappe : la plupart sont aisément reconnaissables sur le graphe, car ils présentent une concentration inférieure, issue de la mesure cumulée d'air dopé, et d'air extérieur à la boucle – beaucoup moins concentré.

##### Moyenne et écart-type associé

C'est ce travail qui différencie les graphes « c » (avant filtration) et « d » (après filtration). On note la disparition des points les plus bas, mais aussi de points plus proches de la tendance globale.

La filtration des données a permis de conserver, pour une mesure de 10 minutes sur une trappe donnée, la partie non influencée par le branchement et le débranchement. Nous avons obtenu un graphe en pointillé, chaque trait correspondant à une mesure sur plusieurs minutes sur une trappe donnée.

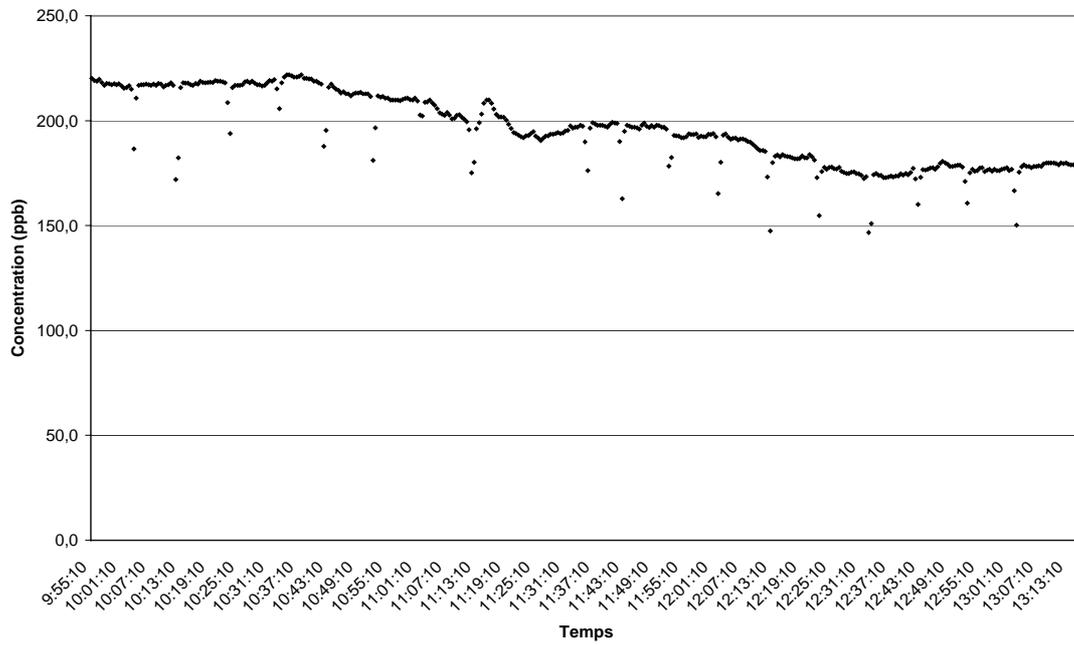
Nous pouvons désormais calculer la valeur moyenne correspondante et l'écart-type associé : à chaque trait de pointillé (graphe « d ») est alors associé sur le graphe « e » sa valeur moyenne (croix), plus ou moins son écart-type (barre verticale).

Le graphe « f », pour sa part, présente les écart-types exprimés en pourcentage.

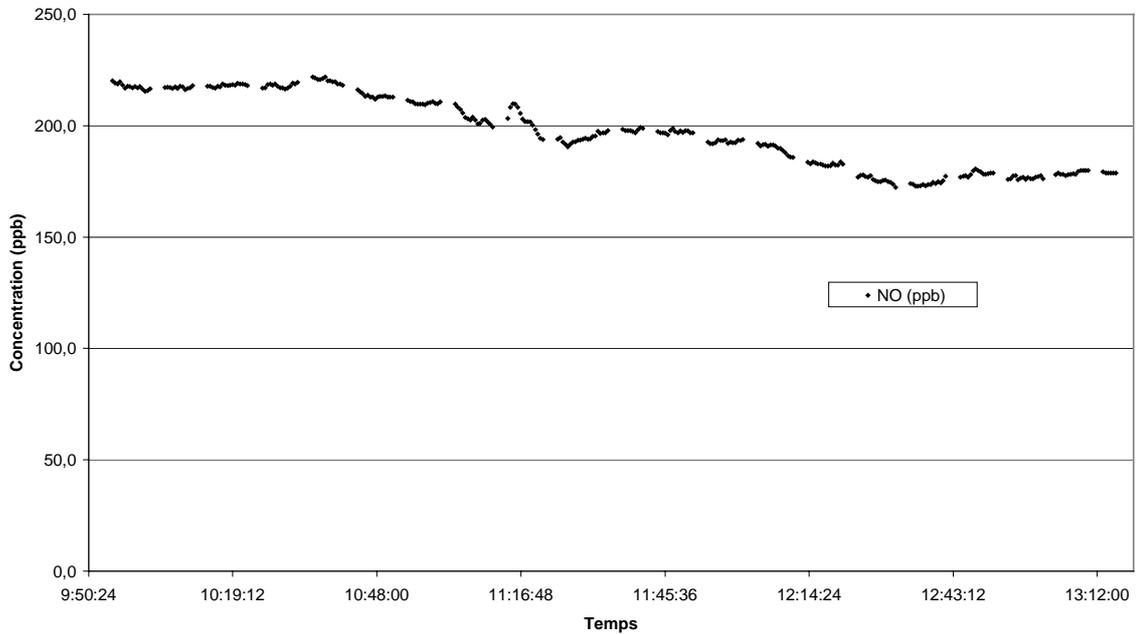
Tout ceci nous permet de constater que dans 95% des cas (20 cas sur 21), l'écart-type est inférieur à 1.5% (graphe « f »).

**Nous constatons donc que si la source présente une variation à l'échelle de la demi-journée (cf. graphe « c »), elle peut être considérée comme très stable à l'échelle de la mesure individuelle, soit 10 minutes sur une trappe donnée.**

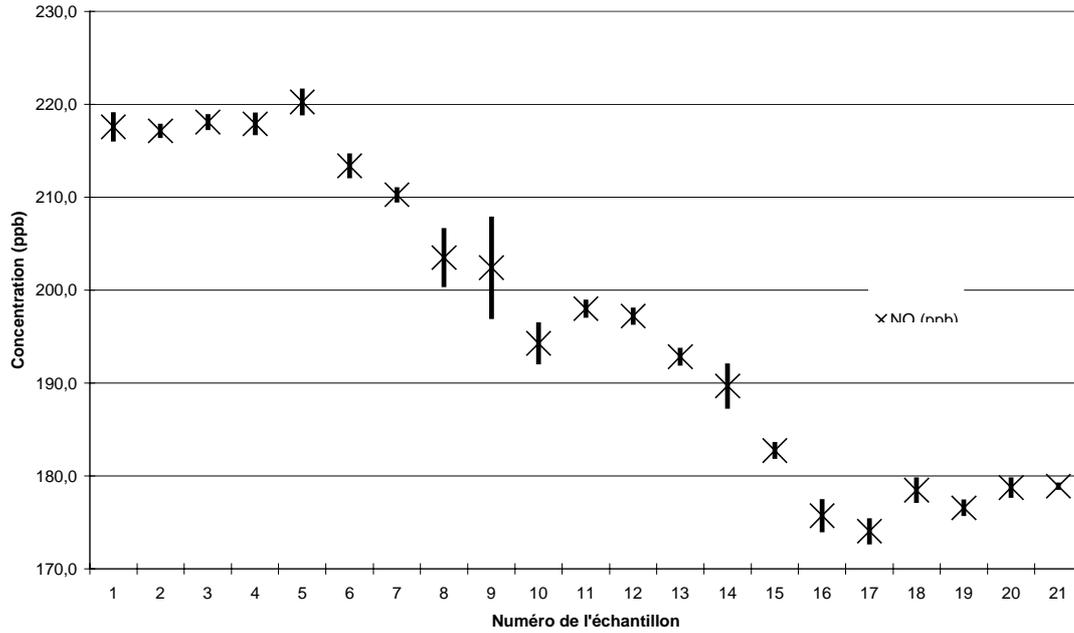
**Grappe c - essai NO 20% - avant filtration**



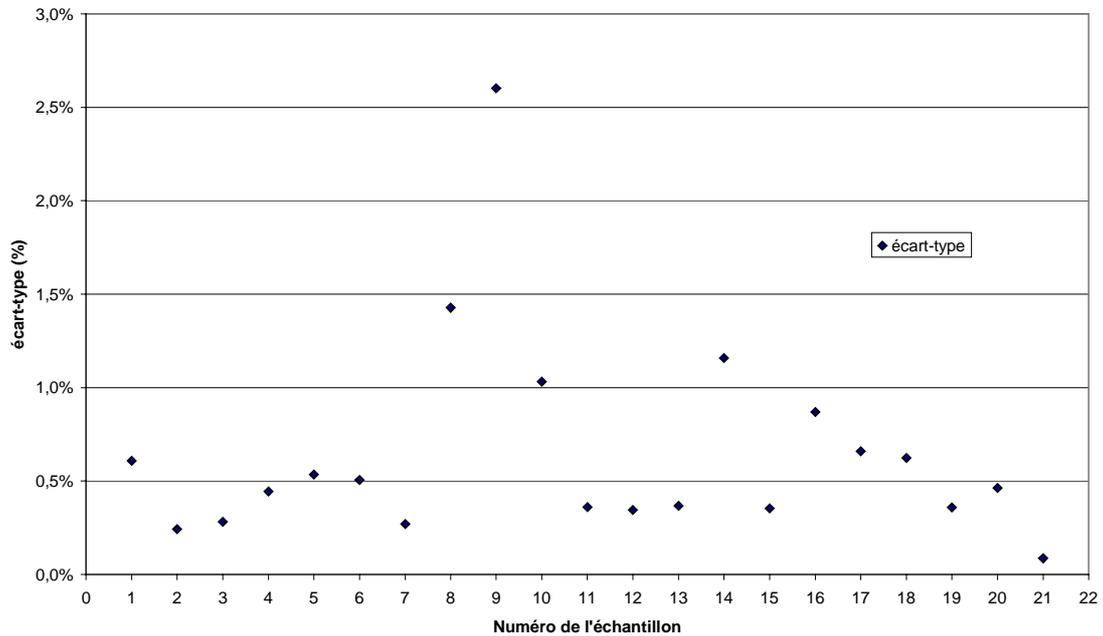
**Grappe d - essai NO 20% - après filtration**



**Graphe e - essai NO 20% - valeurs moyennes avec écart-type associé**



**Graphe f - essai NO 20% - écart-type exprimé en %**



Evaluation de la dispersion entre les trappes

Il est très important de souligner que la stabilité de la source n'a que peu d'importance dans le cadre d'une intercomparaison. S'il est souhaitable de rester dans un ordre de grandeur, afin de pouvoir valider l'intercomparaison à différents niveaux de concentration, à l'inverse une certaine variabilité permet au contraire de se rapprocher des conditions réelles.

Ceci étant posé, dans le cas précis qui nous occupe, il aurait été au contraire extrêmement pratique de pouvoir disposer d'une source parfaitement stable, puisqu'il s'agit de détecter des écarts potentiels de faible niveau entre les trappes.

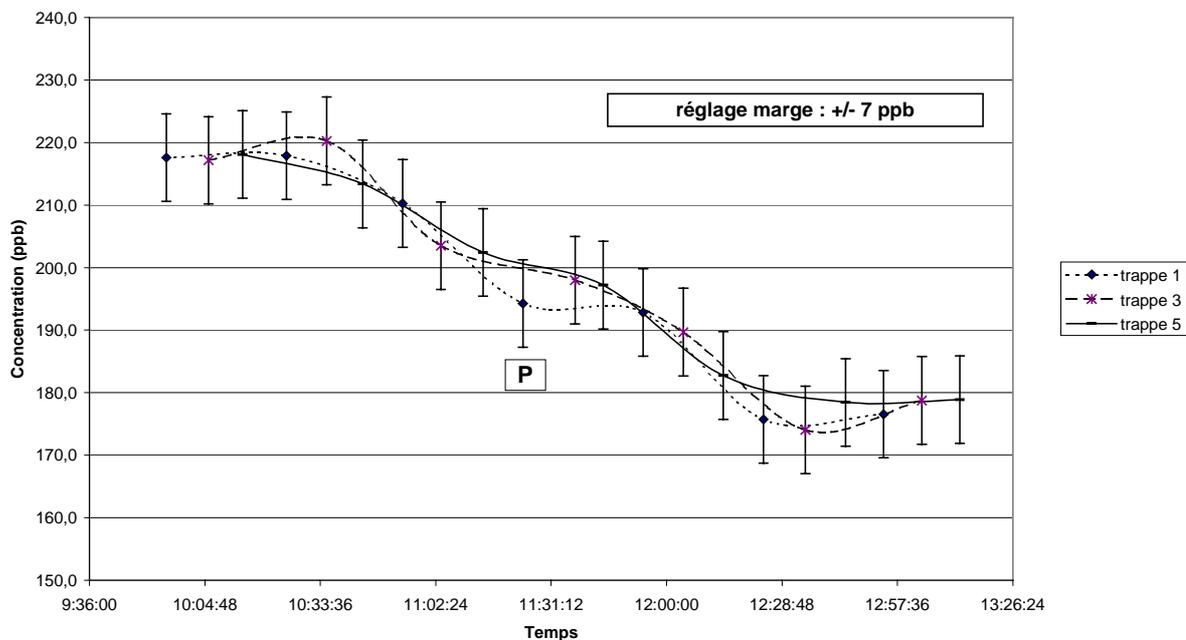
D'une part, l'obtention d'une telle stabilité nécessiterait probablement un développement spécifique, et n'aurait d'autre intérêt que cette étude ; d'autre part, en se plaçant de toute manière dans le cas du dopage de l'air ambiant, notre système reproduit, même à haute concentration, les variations de concentration de l'air ambiant.

En conséquence, il nous a fallu identifier une démarche permettant l'évaluation de la dispersion, prenant en compte :

- l'évolution permanente de la source ;
- le fait que la mesure se fasse successivement à une trappe, puis à une autre, et non de manière simultanée (une mesure permanente à chaque trappe en même temps)

Le graphe « d » résume parfaitement cette situation.

**Graphe g - essai NO 20% - évaluation de la dispersion**



La solution que nous avons retenue est celle d'une évaluation « graphique » ; elle est illustrée par le graphe « g ».

Son principe est le suivant : il s'agit d'encadrer chaque valeur par une marge. Cette dernière est ajustée de manière à ce qu'elle soit compatible avec les concentrations estimées au même moment, pour les autres brides.

Considérons par exemple le point « P » : il appartient à la série de mesures de la trappe 1 ; sa marge a été fixée de manière à incorporer les courbes associées aux trappes 3 et 5. Dans ce cas précis, la marge est de +/- 7 ppb.

A l'échelle du graphique, le point P est celui pour lequel la marge nécessaire pour encadrer les concentrations des trois trappes, se trouve être la plus grande. Par conséquent, nous avons étendu cette valeur à l'ensemble des points ; la conclusion devient alors que la dispersion entre les trappes lors de cet essai, a été inférieure ou égale à 7 ppb.

#### Critère de comparaison

Nous venons de présenter une méthode visant à établir la dispersion des concentrations mesurées au niveau des différentes trappes. Il s'agissait d'évaluer la dispersion des échantillons fournis aux participants d'une éventuelle intercomparaison.

Cette dispersion étant caractérisée par une valeur, il convient ensuite de savoir si elle est acceptable ou non, ce qui revient à la confronter à une spécification.

Dans ce but, nous avons cherché à sélectionner une spécification qui soit pertinente. Il nous a semblé que la notion de limite de quantification, pouvait être retenue dans la mesure où elle porte sur la plus petite valeur significative fournie par un analyseur.

*Nota : La norme NF X 20-300 (mai 1994) « Evaluation des caractéristiques des analyseurs de gaz sur banc d'essai » définit la notion de limite de quantification. Cette définition stricto sensu est peu explicite ; elle pourrait être résumée comme « la première valeur mesurable de manière significative juste au-dessus de zéro ».*

Tableau des résultats

Les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous. Les spécifications sur la limite de quantification, sont issues du travail de groupe AFNOR « Certification » (réf. CR réunion groupe certification).

	Gamme	Niveau	Dispersion évaluée	Lim. Quantif.	Comparaison
<b>NO</b>	<b>0-1000 ppb</b>	<b>20%</b>	<b>7 ppb</b>	<b>5 ppb</b>	<b>≡</b>
<b>NO</b>	<b>0-1000 ppb</b>	<b>8-9%</b>	<b>2 ppb</b>	<b>5 ppb</b>	<b>&lt;</b>
<b>SO2</b>	<b>0-500 ppb</b>	<b>90 %</b>	<b>5 ppb</b>	<b>5 ppb</b>	<b>≡</b>
<b>SO2</b>	<b>0-500 ppb</b>	<b>17 %</b>	<b>3 ppb</b>	<b>5 ppb</b>	<b>&lt;</b>
<b>SO2</b>	<b>0-500 ppb</b>	<b>4-7 %</b>	<b>2 ppb</b>	<b>5 ppb</b>	<b>&lt;</b>
<b>CO</b>	<b>0-50 ppm</b>	<b>20%</b>	<b>0.3 ppm</b>	<b>0.2 ppm</b>	<b>≡</b>

Comme nous pouvons le constater, la dispersion des concentrations entre les différentes trappes est comparable à la limite de quantification ; certaines valeurs sont légèrement supérieures (3), d'autres sont inférieures (3).

Autrement dit, la différence de concentration en NO, SO<sub>2</sub> et CO au niveau des trappes de la boucle, se situe au niveau du seuil de signification des instruments eux-mêmes.

**Les différences entre les trappes étant comparables au seuil de signification des instruments, il nous semble possible de conclure en considérant que la boucle constitue une source convenant parfaitement à un exercice interlaboratoire.**

4.3.5.3 Points particuliers :

Humidité relative

L'essai a été mené à des conditions significatives d'humidité, les valeurs allant globalement de 55% à 90% au niveau de la prise d'air alimentant la boucle. Ces conditions sont celles de l'air ambiant.

Rappelons que ceci n'a pas été le cas, jusqu'ici, pour la technique de la matrice artificielle.

Stabilisation de la génération

Dans le cas du CO et du NO, il est apparu que les analyseurs répondaient rapidement aux variations de réglages des bouteilles sources, et donc aux variations de concentration dans le banc : la mesure atteint 90% de la valeur finale en moins de 5 minutes.

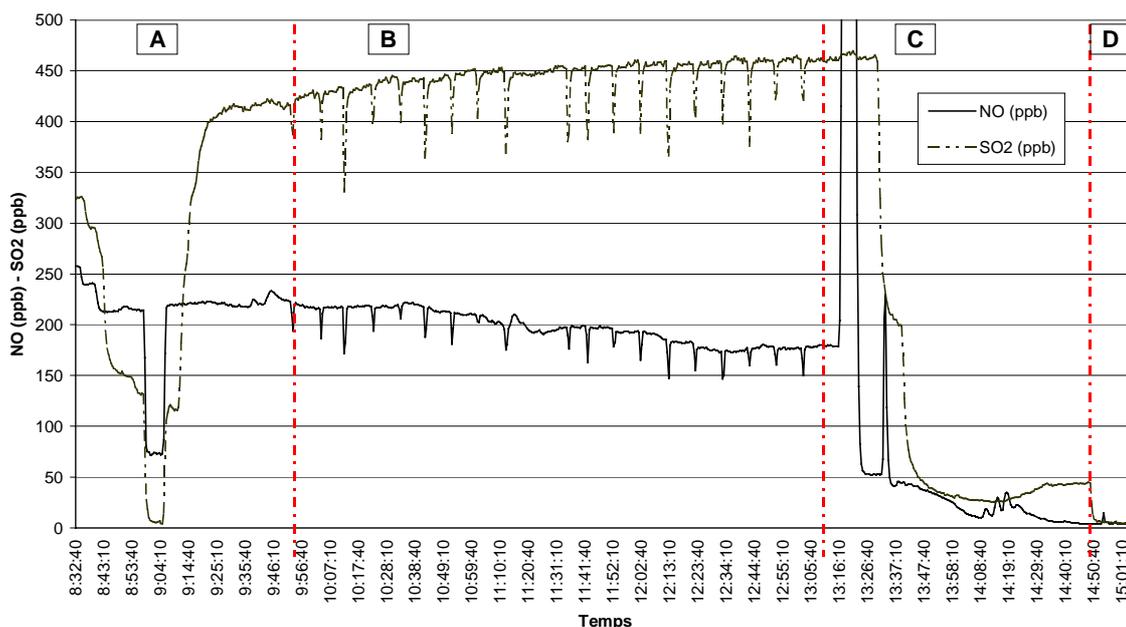
Par contre, pour le SO<sub>2</sub>, un temps de stabilisation plus important a été nécessaire. Le graphe « a » reproposé ci-dessous, en donne une très bonne illustration.

Si l'ouverture de la bouteille entraîne une augmentation très rapide de la concentration, lors de l'essai à 400 ppb, celle-ci a mis 20 et 25 minutes pour atteindre respectivement 90% et 95% de la valeur finale. Pour les essais vers 30 ppb, il a fallu 2 heures, et 2h30.

Cette observation suggère un processus de passivation des parois de la boucle.

Ceci est sans conséquence sur le concept.

**Graphe a - essai NO à 20% et essai SO<sub>2</sub> à 90%**



#### 4.3.6 Conclusion concernant l'utilisation de la boucle INERIS

Cette étude a consisté en l'évaluation de la capacité de la boucle INERIS à permettre un travail d'intercomparaison entre moyens mobiles « air ambiant ». Une attention toute particulière a été accordée à la notion de matrice réelle (interférents, humidité, etc.) et à l'aspect efficacité de mise en œuvre (possibilité d'explorer en temps réduit une gamme complète de concentration).

A. Techniquement, il est apparu aisé de mettre en œuvre un camion laboratoire sur la boucle INERIS, tout simplement à l'aide d'une ligne de prélèvement flexible reliée aux analyseurs. Ceci semble directement extensible à plusieurs camions. Il a été également possible de générer sans difficulté particulière, des concentrations de CO, NO et SO<sub>2</sub> représentatives de l'air ambiant. Enfin, nous avons travaillé dans des conditions d'humidité significatives, ce qui constitue un acquis très important.

B. La seconde question posée, fondamentale, portait sur la capacité ou non de proposer aux participants une intercomparaison « air ambiant », à des niveaux de concentration comparables. Afin de pouvoir répondre à cette question, il a été nécessaire de trouver une technique permettant d'évaluer les différences entre les trappes, et ensuite de juger ces différences. Cela a été réalisé à l'aide d'une évaluation graphique (ajustement manuel de marges) et en considérant les spécifications établies par la commission AFNOR Qualité de l'air / Certification, à savoir la limite de quantification. Il s'avère que la boucle présente une dispersion très réduite : nos mesures ont en effet établi une dispersion de l'ordre de la spécification sur la limite de quantification des instruments eux-mêmes, ce qui constitue un résultat tout à fait satisfaisant.

**Cette étude de faisabilité a donc permis d'établir le caractère opérationnel de la boucle INERIS, pour un travail d'intercomparaison sur la mesure « air ambiant » de CO, NO et SO<sub>2</sub>.**

#### **4.4 CAMPAGNE « STATION + CAMION » EN COLLABORATION AVEC ATMO PICARDIE**

En collaboration avec Atmo Picardie, nous avons réalisé une campagne de mesure impliquant notre camion laboratoire, à proximité d'une station fixe.

L'objectif est de réaliser des mesures conjointes afin, d'une part, de quantifier les écarts, et d'autre part, d'en identifier les origines, ce qui permet ensuite des actions d'amélioration.

Le site retenu a été celui du stade de Nogent-sur-Oise, commune du département de l'Oise (60). Les paramètres considérés sont les suivants : O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, PM10 (TEOM).

Cette campagne s'est déroulée du 18 au 29 novembre. Elle a compris un croisement d'étalons.

Les données sont en cours de traitement, et feront l'objet d'une première discussion entre les partenaires début 2003.

## 5. CONCLUSION

---

Cette étude LCSQA a comporté deux volets :

### **Certification**

Ces travaux ont pour objectif la détermination d'un référentiel d'évaluation des analyseurs, notamment air ambiant. Ils ont été menés à deux niveaux :

- Au sein du groupe CEN GT 22, dont l'objectif est de poser les bases du futur système européen de certification ; cette première année a été marquée principalement par la confrontation entre le projet, et les tenants du référentiel allemand, préexistant.
- Au niveau français, les bases d'une marque 'NF Instrumentation pour l'Environnement' ont été discutées par l'AFNOR Certification, le LNE et l'INERIS ; ce projet est suivi avec intérêt par les deux principaux constructeurs français.

### **Intercomparaison**

La réalisation d'une synthèse à travers une étude bibliographique, a permis d'identifier différentes approches possibles.

Si certains outils semblent théoriquement irréprochables, leur application concrète n'est pas toujours extensible à l'ensemble du système français de surveillance de la qualité de l'air.

En parallèle à la mise en place d'un outil de référence, il est nécessaire de trouver une démarche de détermination de l'incertitude sur la mesure, pour l'ensemble du parc français.

D'ores et déjà, une étude de faisabilité indique que la boucle INERIS présente un potentiel très intéressant d'intercomparaison selon la norme ISO 5725, mais aussi, et surtout un potentiel de validation de la démarche ISO 14956, a priori seule approche « universelle ».

Reste à tester l'axe ISO 5725 lors d'un exercice d'intercomparaison, réunissant un nombre important de participants, placés sur un même site (technique de « voisinage »). Ceci sera réalisé en collaboration avec l'ASPA, dans le cadre de son programme de recherche Interreg III.

Par ailleurs, une première action de comparaison « station + camion » est en cours, avec l'appui d'Atmo Picardie.

## 6. REFERENCES

Ref.	Désignation
A	Directive 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant.
B	Directive 2000/69/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant.
C	Directive 2002/3/CE du Parlement Européen et du Conseil du 12 février 2002, relative à l'ozone dans l'air ambiant.
D	O. Le Bihan, « Développement d'un outil d'intercomparaison », Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, Convention 41/2000, rapport final, juin 2002.
E	Poulleau 2001 : « Essais interlaboratoires de mesures à l'émission – Retour d'expérience et synthèse » - rapport INERIS – Jean Poulleau, février 2001.
F	Compte rendu de la réunion du groupe certification / qualité de l'air du 4 avril 2001, à l'AFNOR (CR 2).

