



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie - Assurance Qualité

**Intercomparaisons des stations de mesures (2/2) :
Intercomparaison 2 à 2 à la station Schoeneck (Atmo
Lorraine Nord)**

Décembre 2008

Programme 2008

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'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer 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.



Intercomparaisons des stations de mesures (2/2) : Intercomparaison 2 à 2 à la station Schoeneck (Atmo Lorraine Nord)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie - Assurance Qualité

Programme financé par le
Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement durable et de la Mer
(MEEDDM)

2008

F. MARLIERE

Ce document comporte 28 pages (hors couverture et annexes)



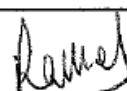
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. MARLIERE	D. GOMBERT	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur Chimie, Métrologie, Essais	Responsable Unité CIME (par intérim) Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
1. INTRODUCTION	8
2. PRESENTATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON	9
2.1 Déroulement d'une intercomparaison.....	9
2.2 Système de dopage	11
2.3 Laboratoire mobile du LCSQA/INERIS.....	12
2.3.1 Analyseurs.....	12
2.3.2 Transferts en cylindres	12
2.3.3 Photomètre ozone	13
3. INTERCOMPARAISON DE LA STATION DE SCHOENECK	14
3.1 Présentation de la station.....	14
3.2 Installation du système de dopage	15
3.3 Cohérence des étalons respectifs	16
3.4 Niveaux de dopages.....	18
3.5 Résultats bruts	19
3.5.1 Mesures de SO ₂	19
3.5.2 Mesures de O ₃	20
3.5.3 Mesures de NO.....	21
3.5.4 Mesures de NO ₂	22
3.6 Résultats	23
3.7 Résultats traités selon la norme XP 43-331	24
4. CONCLUSION DE L'EXERCICE	27
5. LISTE DES ANNEXES	28

RESUME

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

La présente étude concerne le réseau Atmo Lorraine Nord qui a souhaité l'examen d'une station de fond rural qui avait été examinée en 2006. Il avait alors été constaté des écarts systématiques entre les dispositifs de mesures de SO₂, le NO et le NO₂, ainsi qu'un dépassement parfois assez important des valeurs d'intervalles de confiances externes par rapport aux 15 % tolérés par les directives européennes

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

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

Les temps de résidence mesurés pour les différents analyseurs sont inférieurs aux exigences des normes européennes.

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

Cette station est donc conforme sur l'ensemble des points (temps de résidence, incertitude).

On aura noté au cours de cet exercice, l'influence du dispositif de séchage intégré dans les analyseurs de NO_x. Plusieurs écarts ou comportements anormaux d'analyseurs sont vraisemblablement à attribuer à cet élément. Il conviendra, dans le cadre du LCSQA, d'étudier plus en détail ces dispositifs.

La dérive d'un étalon de transfert d'ozone a également été mise en évidence.

1. INTRODUCTION

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

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

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

Dans ce cadre, trois types d'exercices complémentaires faisant systématiquement appel au dispositif de dopage de l'air ambiant ont été développés et optimisés au cours des dernières années (cf. rapport Intercomparaison entre stations – synthèse des travaux 2002-2004. Ref. INERIS DRC-04-55262-AIRE n°1076-OLe/V1b) :

- **Exercice interlaboratoire multipolluants** : Il s'agit d'une intercomparaison de groupe des moyens mobiles qui permet de vérifier le respect des exigences réglementaires de la Directive Européenne pour chacun des polluants étudiés, par la détermination de l'intervalle de confiance relatif (reproductibilité selon la norme ISO 5725-2) assimilable à l'incertitude de mesure collective, par polluant et par niveau de concentration. Le calcul de la répétabilité interne est intégré pour les participants équipés de doublon d'analyseurs. Cet exercice, réalisé sur des stations mobiles de surveillance à part entière, présente l'intérêt pour les participants d'intercomparer leurs résultats sur l'ensemble de la chaîne de mesure (de la ligne de prélèvement à l'acquisition), y compris les procédures de contrôle. Il a permis, en particulier, de mettre en évidence un certain nombre de dysfonctionnements non décelés lors des maintenances préventives.
- **Exercice interlaboratoire monopolluant** : Cet exercice, dont les objectifs sont identiques, est réalisé en collaboration avec Atmo Picardie sur une station fixe dédiée (Atmo-Picardie/Creil). Chaque intercomparaison se concentre sur un polluant et ne concerne que les appareils de mesure, déplacés et mis en œuvre sur une station pour l'exercice, mais présente l'intérêt d'être plus léger de mise en œuvre pour les AASQA concernées, et peut donc se dérouler sur une plus longue période. Le doublement des appareils pour chaque participant permet, également, de déterminer la répétabilité intralaboratoire.
- **Intercomparaison 2 à 2 moyen mobile/station fixe** : Cet exercice permet d'assurer, en un temps très court, la comparaison entre un « moyen mobile de référence » et une station fixe, et ce pour des valeurs de concentration

étendues, en incluant les valeurs limites réglementaires. Il s'agit d'intégrer les stations fixes et de les relier aux stations mobiles intercomparées et ainsi de vérifier le respect des exigences de la Directive et des normes européennes. L'intervalle de confiance externe déterminé pour chaque station de mesure peut être considéré comme une estimation de l'incertitude de mesurage et donc être comparée à la valeur limite d'incertitude fixée par la Directive. Il ne s'agit que d'une estimation car on suppose que le moyen mobile réalise des mesurages exempts de biais systématique ce qui n'est rigoureusement pas exact. Cet exercice permet aussi de répondre à des demandes spécifiques d'AASQA au niveau d'une station donnée, et de réaliser des synthèses/bilan sur la base d'un échantillon représentatif de stations fixes étudiées.

L'exercice d'intercomparaison 2 à 2 consiste désormais en une comparaison entre un moyen mobile LCSQA/INERIS et une station fixe, pour les polluants SO₂, O₃, NO, NO₂ et CO à différents niveaux de concentration et tout particulièrement au voisinage des valeurs limites horaires.

La présente étude rapporte le déroulement de l'exercice 2008 d'intercomparaison à la station fixe de Schoeneck d'Atmo Lorraine Nord.

On rappellera que cette station avait été examinée en 2006. Il avait été constaté des écarts systématiques entre les dispositifs de mesures pour le SO₂, le NO et le NO₂. Les intervalles de confiances externes observés étaient supérieurs, parfois assez largement, aux 15 % tolérés par les directives européennes. Ces résultats impliquaient des actions correctives en terme de réduction des longueurs de ligne d'échantillonnage, la résolution des dysfonctionnements d'analyseurs (défaut de linéarité et dérive), la vérification des étalons de transfert.

Il avait été convenu qu'une fois ces actions engagées, la station serait de nouveau examinée.

2. PRESENTATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON

2.1 DEROULEMENT D'UNE INTERCOMPARAISON

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

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

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

paliers de 2 h pour chaque polluant seul ou en mélange, afin de disposer d'au moins six valeurs quart-horaires par niveau de dopage.

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

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

- Intervalle de confiance externe $I_{CR} = t_{(1-\alpha/2)} \cdot S_{Rj}^2$

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

- S_{Rj}^2 la variance de reproductibilité

où $S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$

- S_{rj}^2 la variance de répétabilité

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

- S_{Lj}^2 la variance interlaboratoire

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

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

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

p le nombre de participants

2.2 SYSTEME DE DOPAGE

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

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

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

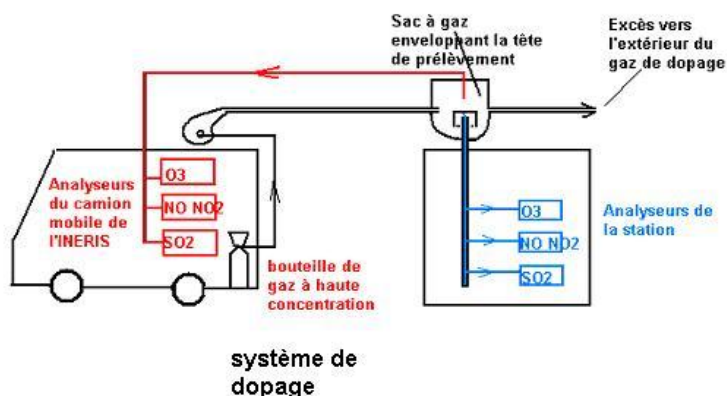


Figure 1 : schéma de principe du système de dopage.

2.3 LABORATOIRE MOBILE DU LCSQA/INERIS

2.3.1 ANALYSEURS

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

Mesurande	Références
NO _x	TEI 42i MCe 15313 (Titulaire) TEI 42C MCe 15307
O ₃	TEI 49i MCe 15115 (Titulaire) TEI 49C MCe 15114
SO ₂	TEI 43C MCe 15110 (Titulaire) TEI 43C MCe 15111

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

2.3.2 TRANSFERTS EN CYLINDRES

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

N° du certificat d'étalonnage	Date	Type de transfert	Emballage n°	Concentration du polluant et incertitude élargie	Concentration en NO _x et incertitude élargie
J017087/44	28/01/08	B11	6712	117,4 ppb de SO ₂ ± 1,7	
J017087/37	28/01/08	B20	583426	811,7 ppb de NO ± 5,8	811,7 ppb de NO _x ± 5,8
J017087/31	28/01/08	B11	20503	199,6 ppb de NO ± 1,9	199,6 ppb de NO _x ± 2,0
Voir certif . AL	28/01/08	B11	526 07 00 4818	AIR N57POL	
Voir certif . AL	28/01/08	B11	526 07 00 4819	AIR N57POL	

2.3.3 PHOTOMETRE OZONE

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

Le dernier procès verbal de raccordement n° J017087/36 édité par le LNE le 22 janvier 2008 mentionne les relevés suivants :

Valeur de consigne (en nmol/mol)	Concentration en ozone fournie (en nmol/mol)	Incertitude élargie (en nmol/mol)
0	0.3	1.4
25	25.1	1.3
50	50.0	1.4
100	98.9	2.3
150	148.3	2.9
200	197.6	3.4
300	296.6	5.0
400	395.4	6.5

3. INTERCOMPARAISON DE LA STATION DE SCHOENECK

L'exercice d'intercomparaison de 2008 a consisté à examiner les résultats d'une station fixe d'Atmo Lorraine Nord.

3.1 PRESENTATION DE LA STATION

La station de Schoeneck est située près de Forbach (Moselle), dans un ancien site industriel minier. Elle mesure la pollution de fond.



Figure 2 : Vue générale de la station

La station est en gestion partagée avec une équipe allemande du Ministère de l'Environnement du land Sarre ([www. Lua.saarland.de](http://www.Lua.saarland.de)).

La station double se présente sous forme d'un local de 80 mètres cubes environ (6.5 m de long, 5m de large et 2.5 m de haut) climatisé à $21^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Des plans de travail disposés le long des murs permettent de disposer les appareils d'Atmo Lorraine Nord

- Un analyseur NO/NO₂ : NO_x 2000G n° 9120118
- Un analyseur NO/NO₂ : NO_x API 200E n°27933 (appareil titulaire)
- Un analyseur SO₂ : SF 2000 n°9090123
- Un analyseur O₃ : OZ 2000G n°9140216 (appareil titulaire)
- Un analyseur O₃ : O₃ 41M n°991
- Une station d'acquisition de type ARGOPOL permet l'acquisition des données .

La tête d'échantillonnage est de type « allo Jacques » dans laquelle des lignes individuelles viennent prélever les gaz. Ces lignes sont disposées à l'intérieur de gaines fourreau noires semi-rigides.

On notera que les analyseurs actuels ne sont plus ceux testés en 2006, ces derniers ayant été retourné chez le constructeur pour maintenance générale.

3.2 INSTALLATION DU SYSTEME DE DOPAGE

Le dopage a été effectué à l'aide d'une partie du « système pieuvre » habituellement utilisé lors des essais collectifs sur moyens mobiles. La tête d'échantillonnage a été coiffée et alimentée par un mélange de polluants à un débit de $34.5 \text{ m}^3/\text{h}$.



Figure 3 : Tête de prélèvement équipée en vue des dopages

Les temps de résidence de chaque entité de mesure sont mentionnés dans le tableau ci-dessous. L'implantation de la tête de prélèvement de la station a nécessité le déploiement de longueurs de lignes relativement importantes pour le LCSQA/INERIS, ce qui a entraîné un temps de résidence supérieur à 5 s pour les

mesures du SO₂, bien que les appareils utilisés aient été couplés sur la même ligne fluidique. Le temps de résidence d'Atmo LN pour le SO₂ est du même ordre de grandeur. Il est rappelé que ce polluant n'est pas visé par la contrainte du temps de résidence dans la norme européenne. Pour les autres polluants, les temps de résidence d'Atmo LN et du LCSQA/INERIS sont inférieurs à 5s

Entité de mesure	Appareil	Longueur de ligne (m) et diamètre intérieur (mm)	Débit (L/min)	Temps de résidence total (s)
Atmo LN O ₃	O3 41M	5,3/3	1,79	1,26
Atmo LN O ₃	OZ 2000G	5,4/3	0,93	2,46
Atmo LN SO ₂	SF 2000	6,2/4	0,5	9,35
Atmo LN NO _x	NO _x 2000G	5,4/3	0,57	4,02
Atmo LN NO _x	API 200E	5,3/3	4,59	4,59
LCSQA O ₃	49C	11,6/3,2	1,24	2,17
LCSQA O ₃	49i	11,7/3,2	1,41	2,19
LCSQA SO ₂	43C	13,4/3,2	0,26	9,81
LCSQA SO ₂	43C	12,7/3,2	0,46	8,47
LCSQA NO _x	42C	11,4/3,2	0,82	3,92
LCSQA NO _x	42i	11,2/3,2 /	0,63	3,83

3.3 COHERENCE DES ETALONS RESPECTIFS

Les appareils utilisés par Atmo LN sont raccordés tous les trois mois au niveau 2 (ASPA).

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

Une circulation des étalons LCSQA/INERIS a été effectuée en début et en fin de campagne afin d'observer d'éventuels décalages entre les deux entités de mesures. On aura noté les remarques suivantes :

- L'analyseur SF 2000G présentait un écart de -7 % par rapport à la bouteille étalon (gaz sec) mais était en phase avec l'étalon Atmo LN VE3M (gaz humide). Ce constat a été vérifié en fin de campagne avec cette fois un écart de - 8 % et aucune dérive du zéro ou du point de concentration avec la valise de transfert. Il semble donc que l'appareil SF2000G soit sensible à l'humidité lors de la phase d'étalonnage.
- les analyseurs d'ozone O3 41 M et OZ 2000 G présentait un comportement différent en terme de rapidité de réponse.

Nous avons constaté, lors du passage d'un étalon à 98.9 ppb sur l'O3 41M, une réponse de 80 ppb après 30 minutes de connexion au générateur étalon, et de 104 ppb après 1h30 d'attente. Lors de ces opérations, il a été noté le passage du zéro dans les valeurs négatives puis un retour très lent à la valeur nominale. Ce phénomène est lié au temps nécessaire à

l'analyseur pour s'adapter entre un étalonnage humide réalisé à l'aide d'une valise KTGPT par Atmo LN et à l'aide d'une bouteille de gaz sec par le LCSQA/INERIS. Une fois le circuit de mesure séché, l'analyseur répond rapidement. Ceci a été vérifié par le passage d'une seconde concentration immédiatement après la stabilisation du signal de l'analyseur pour la première concentration.

L'appareil OZ2000G a présenté une réponse rapide et un écart systématique de + 9 % pour des étalons de 98.9 ppb et de 197.6 ppb.

La différence de comportement des appareils est à rapprocher de leur conception : l'OZ2000G est équipé de laine d'argent chauffée à 120 °C alors que l'O3 41M est équipé d'un scrubber MnO₂.

La surestimation des concentrations d'ozone a été confirmée en fin d'exercice, par le contrôle des analyseurs à l'aide d'un second KTGPT d'Atmo LN. Il s'avère donc que le premier KTGPT utilisé pour l'étalonnage présentait un décalage et que le réglage effectué en début de campagne ne se justifiait pas. De fait, c'est ce réglage qui induit un écart systématique de 9%.

- Les analyseurs de NOx d'Atmo LN présentaient un écart de l'ordre de 1 à 2% par rapport à la valeur attendue. Cet écart se situe dans la limite des incertitudes combinées des étalons du LCSQA/INERIS et d'Atmo LN.

NB : on aura noté par contre une sous-estimation des concentrations pour les appareils API 200 et TEI 42i lors des phases de dopage, en raison de la sensibilité de ces équipements à l'humidité de l'échantillon.

3.4 NIVEAUX DE DOPAGES

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

Les différents paliers de dopages réalisés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

	SO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO (ppb)
1 ^{er} palier	59	90	81	
2 ^{ème} palier	120	60	54	
3 ^{ème} palier	29	120	107	
4 ^{ème} palier	149	180	27	
5 ^{ème} palier	89	150	134	
6 ^{ème} palier	179	210	187	
7 ^{ème} palier				134
8 ^{ème} palier				268
9 ^{ème} palier				402
10 ^{ème} palier				537
11 ^{ème} palier				671
12 ^{ème} palier	90	179		
13 ^{ème} palier	180	89		

Les paliers 12 et 13 ont été effectués afin de confirmer l'influence des zéro-ref automatique programmés sur les analyseurs de SO₂ et ozone.

3.5 RESULTATS BRUTS

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

3.5.1 MESURES DE SO₂

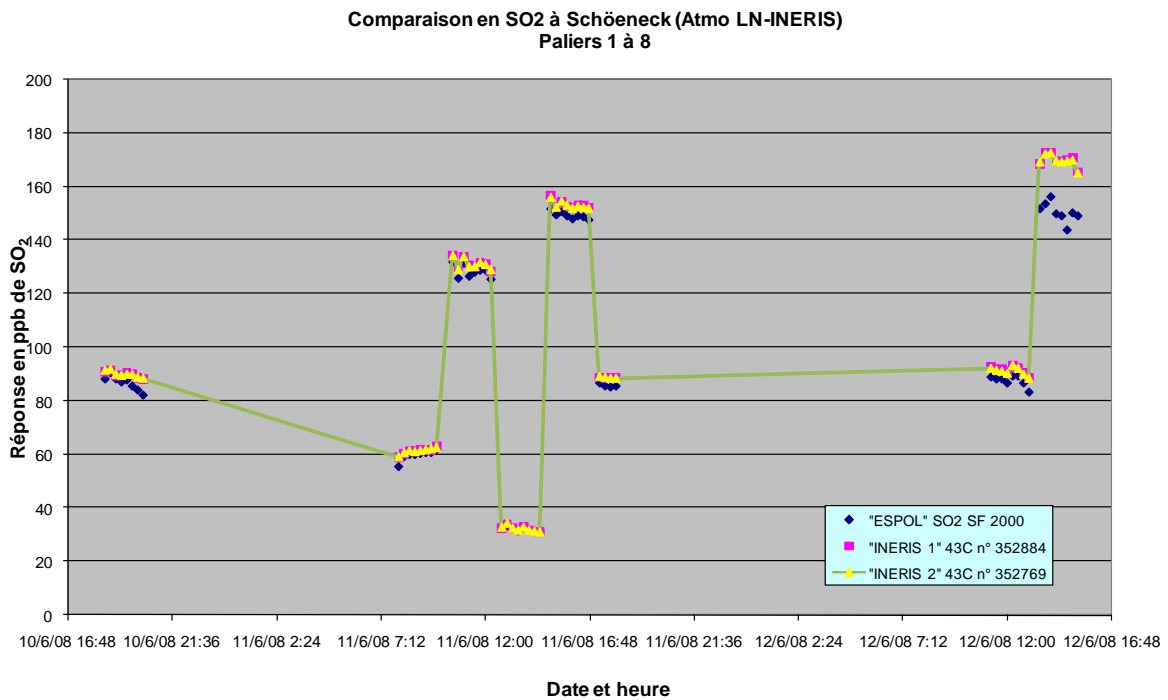


Figure 4

Le tracé des mesures de SO₂ présente des niveaux de concentration correspondant aux différents paliers de dopage facilement identifiables. Les mesures de SO₂ sont en bon accord, les mesures d'Atmo LN ont néanmoins tendance à être légèrement plus faibles que celles du LCSQA/INERIS. On ne note pas de source locale. On constate un écart en fin de cycle de dopage, pour le dernier palier, induit par le décalage du zéro-ref automatique.

3.5.2 MESURES DE O₃

Comparaison en ozone à Schöeneck (Atmo LN-INERIS)
Paliers 1 à 4

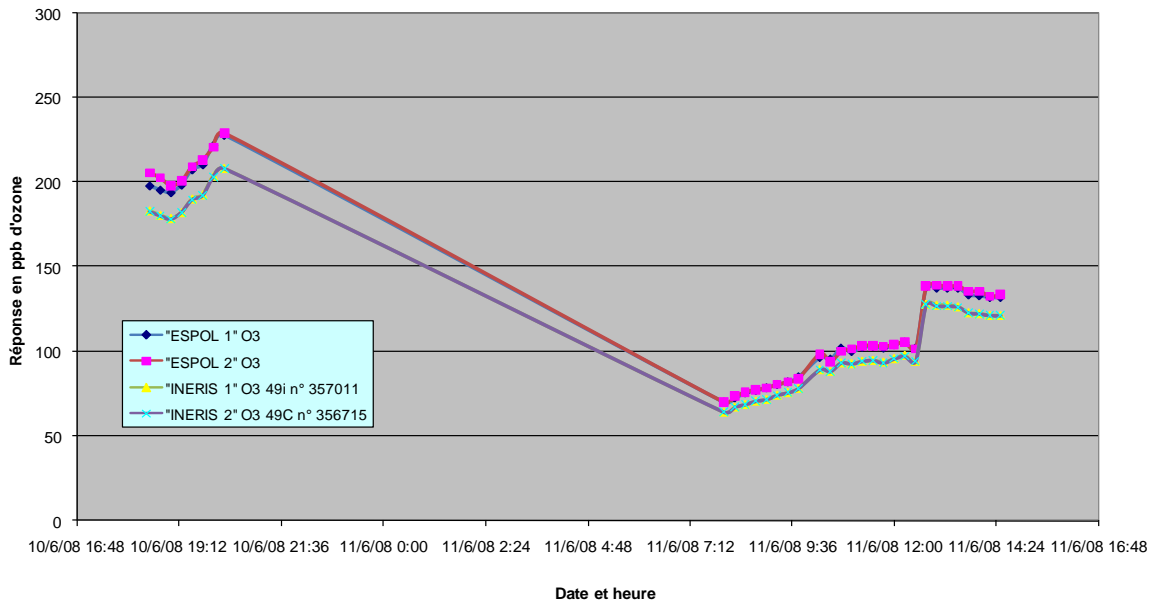


Figure 5

Comparaison en ozone à Schöeneck (Atmo LN-INERIS)
Paliers 5 à 8

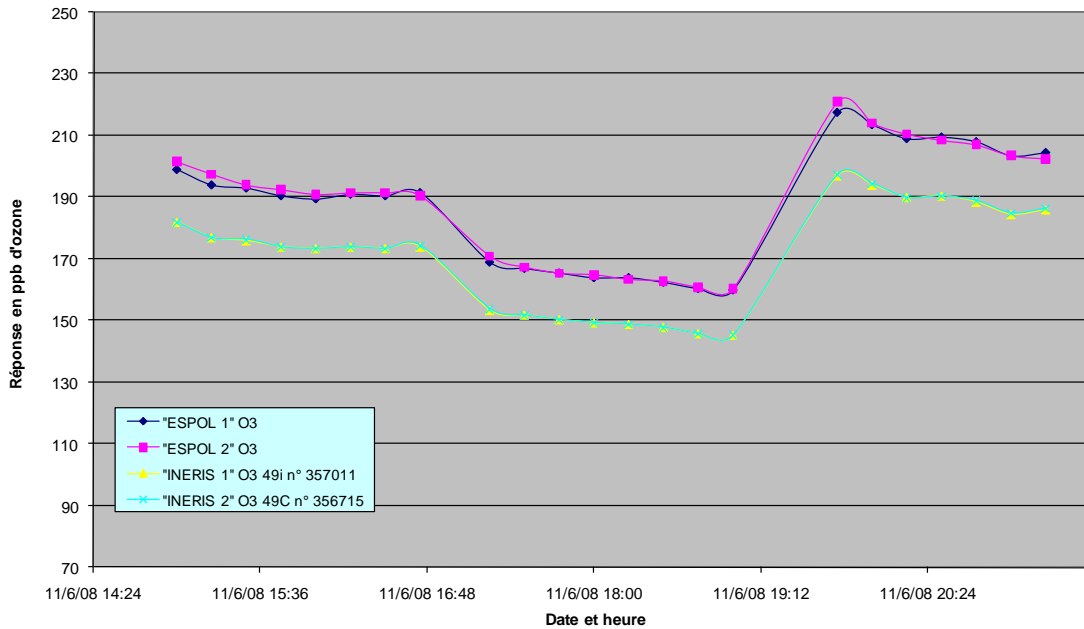


Figure 6

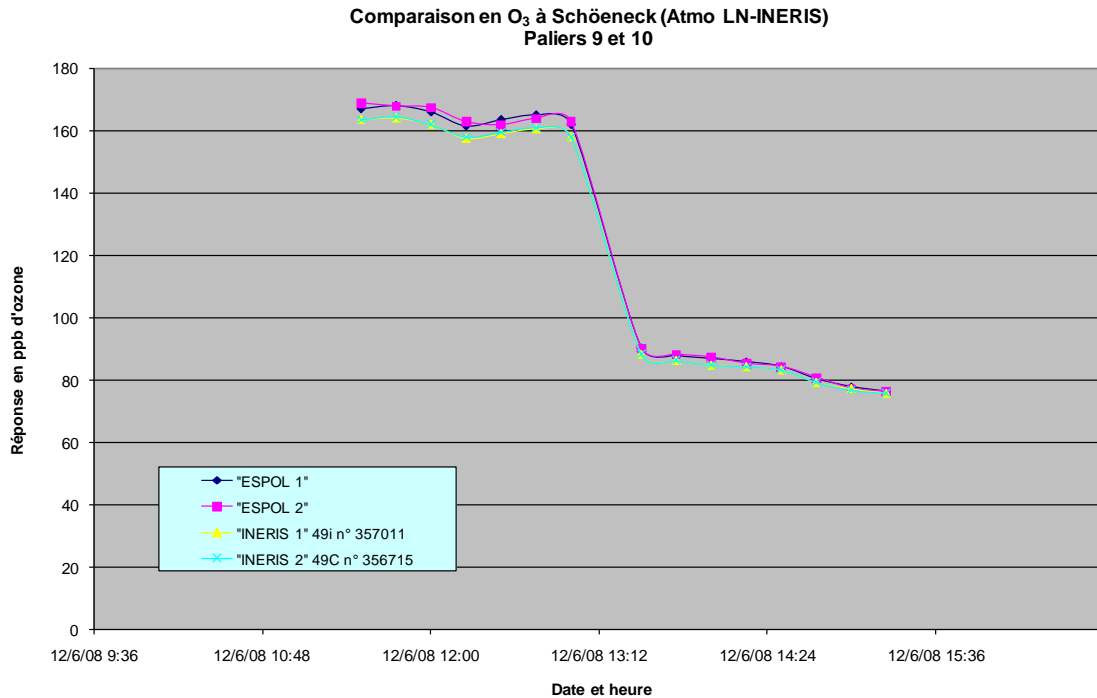


Figure 7

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

On peut constater que les mesures d’ozone sont bien en phase pour chacune des entités de mesure. Globalement, les valeurs sont proches pour les paliers de faible niveau de concentration puis divergentes de 10 à 20 ppb lors des paliers de concentration supérieure à environ 100 ppb. Ce décalage est lié au réglage effectué avec l’étalon de transfert d’Atmo LN en début de campagne. La figure 7 présente les paliers réalisés en fin de campagne pour valider le fait que le réglage initial des analyseurs d’Atmo LN n’était pas justifié. On note que l’écart entre les analyseurs se trouve réduit après un étalonnage réalisé avec un KTGPT fiable.

3.5.3 MESURES DE NO

La figure 8 illustre les différentes concentrations générées en NO. On note que les analyseurs suivent le même profil de concentration, et que l’appareil 42i se distingue par la sous-estimation systématique de la concentration. On rappellera que ce phénomène se produit uniquement lors des phases de mesures en air ambiant. Aucun défaut n’étant constaté lors de l’étalonnage, l’influence de la qualité du sécheur est à privilégier. Les données des appareils d’Atmo LN sont parfaitement superposées.

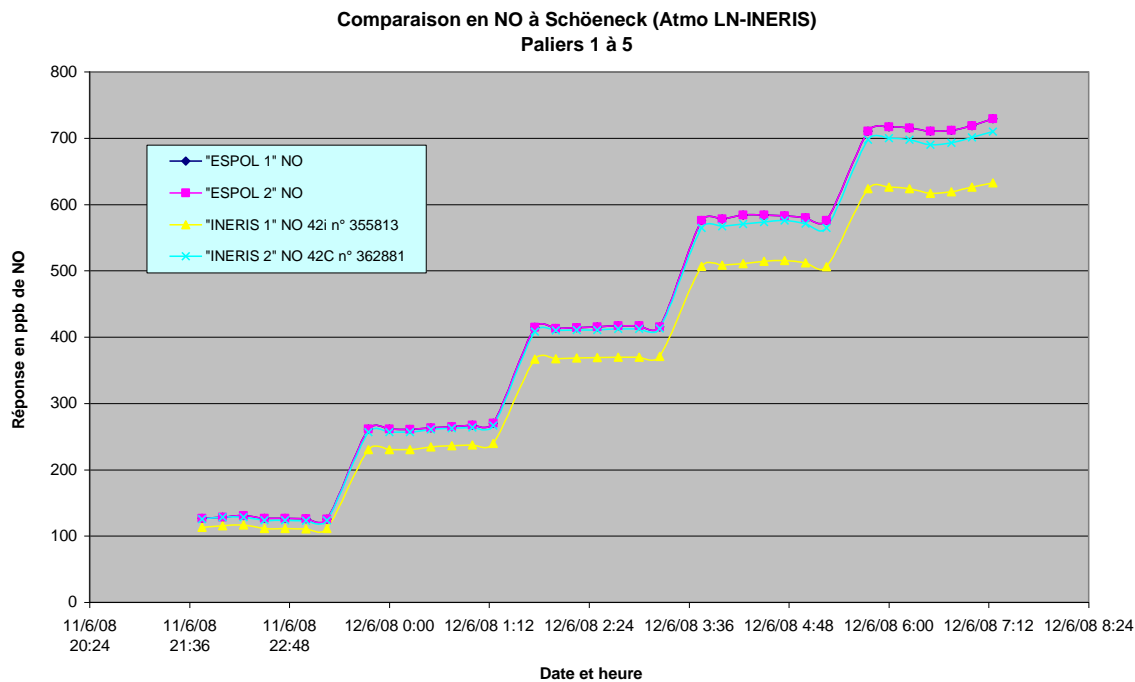


Figure 8

3.5.4 MESURES DE NO₂

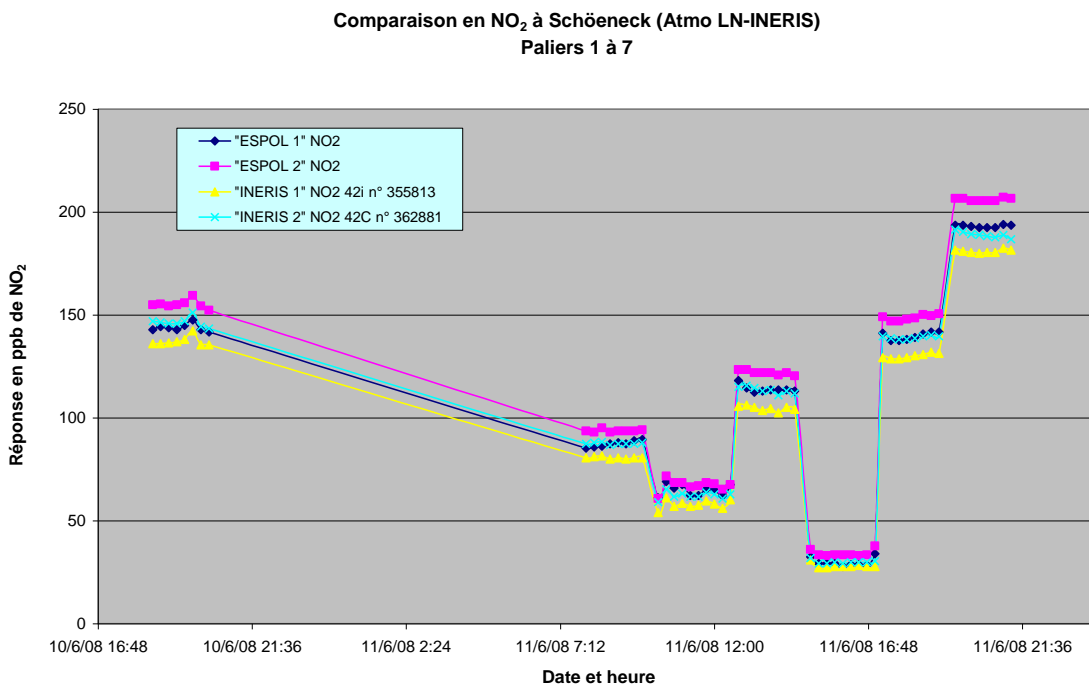


Figure 10

De la figure 10, on retire que les appareils 42i et API200 donnent des résultats respectivement inférieurs et supérieurs aux appareils 42c et NOx2000G.

3.6 RESULTATS

Afin de comparer les mesures, des régressions linéaires ont été effectuées entre les analyseurs d'une même entité de mesures et également entre les deux entités se comparant (annexe 2). Les tracés des régressions permettent de mettre en évidence des écarts de mesure attribuables à des écarts entre les moyens de calibrage pleine échelle, à des défauts de linéarité des appareils, à l'influence de la ligne de prélèvement, à la dérive des instruments, ...).

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

Les données du SO₂ influencées par les zéro-ref automatiques ont été écartées du calcul de régression linéaire. Ils apparaissent cependant sur les graphiques (voir annexe 1).

Dans le cas des NO_x, les écarts interlaboratoires ont été calculés suivant 2 cas de figure : le premier prenant en compte les 2 analyseurs du LCSQA/INERIS, le second en ne tenant compte que du 42c.

Polluant	Offset en ppb	Pente	Corrélation
O₃			
O₃ intra INERIS	-0,18	1,00	1,00
O₃ inter Atmo LN	2,17	0,90	0,99
NO₂			
NO₂ intra INERIS	2,22	1,04	0,99
NO₂ inter Atmo LN (42C et 42i)	-1,11	0,93	0,99
NO₂ inter Atmo LN (42C)	-0,06	0,96	0,99
NO			
NO intra INERIS	-1,79	1,12	1,00
NO inter Atmo LN (42C et 42i)	3,12	0,91	0,98
NO inter Atmo LN (42C)	2,45	0,96	0,99
SO₂			
SO₂ intra INERIS	0,16	0,99	0,99
SO₂ inter Atmo LN	-4,42	1,09	0,98

On note une bonne corrélation entre les mesures du LCSQA/INERIS pour l'ensemble des polluants. On constate cependant un écart de 12 % pour les mesures du NO, et d'environ 5% pour le NO₂.

La comparaison des mesures d'Atmo LN avec l'analyseur 42c du LCSQA/INERIS donne des résultats satisfaisants (écarts < 5%) pour les polluants NO et NO₂.

Ce n'est pas le cas de l'ozone et du SO₂ qui affichent un écart d'environ 9 %. On retiendra que l'écart observé pour l'ozone chute à 5 % si l'on ne prend en compte que les points issus des 2 paliers effectués en fin de campagne après réglage des analyseurs d'Atmo LN (voir figure 7).

3.7 RESULTATS TRAITES SELON LA NORME XP 43-331

Les données ont été traitées suivant la norme AFNOR XP X 43-331 et ISO 5725-2 afin de déterminer l'intervalle de confiance externe IC_R (reproductibilité) et interne I_c (répétabilité) de l'INERIS et de la station fixe. Le traitement des données a été réalisé avec les données quart-horaires de paliers de dopage situé au voisinage des valeurs limites mentionnées ci-dessus. Seuls les points de chaque palier ont été pris en compte, les points des régimes transitoires ont été éliminés du traitement. Pour le SO₂, faute d'analyseur en doublon, l'intervalle de confiance de répétabilité d'Atmo LN a été estimé équivalent à celui déterminé pour le LCSQA/INERIS.

Pour NO et NO₂, suite à un problème au niveau d'un analyseur de l'INERIS, l'intervalle de confiance interne de l'INERIS est estimé équivalent à celui déterminé pour Atmo LN.

Les résultats du traitement sont regroupés dans le tableau ci-dessous. Les intervalles sont exprimés en absolu (ppb) et en relatif par rapport à la valeur de concentration retenue. Nous avons retenu 3 niveaux de concentration pour effectuer les calculs d'incertitude :

- pour le SO₂, une valeur inférieure, une valeur supérieure et une valeur proche de la valeur limite horaire (132 ppb),

Polluant	Intervalles de confiance					
	INERIS		ATMO LN		INERIS	
SO₂						
Concentration	89 ppb		129 ppb (~ VL)		151 ppb	
ICr (ppb)	5,3		4,0		5.6	
en %	5,9		3.1		3.7	
Ic en ppb	0,7		0,5		0.6	
en %	0,8		0,4		0,4	

- pour l'O₃, une valeur proche du seuil d'information (90ppb), une valeur proche du niveau d'alerte 1 (120 ppb), une valeur proche du niveau d'alerte 2 (180 ppb).

Polluant O ₃	Intervalles de confiance							
	INERIS		ATMO LN		INERIS		ATMO LN	
Concentration	97 ppb(~ SI)		130 ppb (~ SA1)		184 ppb(~ SA2)			
ICr (ppb)	12.0		17,2		26,5			
en %	12,3		13,2		14,4			
Ic en ppb	0,4	2,2	0,4	3,2	0,4	3,1		
en %	0,4	2,3	0,3	2,5	0,2	1,7		

Une seconde détermination a été effectuée sur la base des données obtenues avec des analyseurs correctement réglés. On constate une amélioration sensible des intervalles de confiance.

Polluant O ₃	Intervalles de confiance			
	INERIS		ATMO LN	
Concentration	80 ppb (~ SI)		160 ppb (~ SA2)	
ICr (ppb)	2		6	
en %	2,7		4,0	
Ic en ppb	0,3	0,6	0,6	2,3
en %	0,4	0,8	0,4	1,4

- pour le NO, 2 valeurs inférieures et une valeur proche de la pseudo-valeur limite horaire (500 ppb)

Polluant NO	Intervalles de confiance					
	INERIS	ATMO LN	INERIS	ATMO LN	INERIS	ATMO LN
Concentration	264 ppb		416 ppb		578 ppb	
ICr (ppb)	12,9		21,4		29,9	
en %	5,0		5,1		5,2	
Ic en ppb		11,6		22,1		23,0
en %		4,4		5,3		4,0

- pour le NO₂ une valeur inférieure, une valeur supérieure et une valeur proche de la valeur limite horaire (105 ppb),

Polluant NO ₂	Intervalles de confiance					
	INERIS	ATMO LN	INERIS	ATMO LN	INERIS	ATMO LN
Concentration	89,0		115,7 (~VL)		147,9	
ICr (ppb)	10,1		12,5		17,0	
en %	11,4		10,8		11,5	
Ic en ppb		11,1		13,5		19,0
en %		12,5		11,7		12,8

Les intervalles de confiance de reproductibilité de l'ensemble des polluants respectent les 15 % d'incertitude requis quel que soit le niveau de concentration considéré.

4. CONCLUSION DE L'EXERCICE

L'intercomparaison de la station de Schoeneck (Atmo Lorraine Nord) s'est déroulée en juin 2008 dans des conditions météorologiques clémentes.

Cette station est désormais équipée du point de vue sécurité pour l'accès à la tête d'échantillonnage située en toiture.

Les analyseurs sont raccordés en direct (lignes échantillons individuelles) à la tête de prélèvement à l'aide de lignes PTFE de faible section :

- diamètre intérieur 3 mm pour les NOx et l'ozone qui conduisent à des temps de résidence inférieurs à 5 secondes.
- diamètre intérieur 4 mm pour le SO₂. Le temps de réponse est plus élevé (environ 10 s) mais on rappellera que ce polluant ne fait pas l'objet d'une exigence en terme de temps de résidence.

On aura noté le remplacement des analyseurs présents en 2006, ceux-ci ayant été retournés chez le constructeur pour maintenance générale.

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

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

Au final, les résultats obtenus lors de cet exercice démontrent toute son utilité. En effet, l'examen de cette station en 2006 avait montré des écarts par rapport aux exigences des normes et de la directive européennes. Désormais, cette station est conforme sur l'ensemble des points (temps de résidence, incertitude).

On aura noté au cours de cet exercice, l'influence du dispositif de séchage intégré dans les analyseurs de NOx. Plusieurs écarts ou comportements anormaux d'analyseurs sont vraisemblablement à attribuer à cet élément. Il conviendra, dans le cadre du LCSQA, d'étudier plus en détail ces dispositifs (principe de fonctionnement, fournisseurs, influence du degré de vieillissement, critères de remplacement,...), qu'ils soient intégrés d'origine aux analyseurs ou fournis en kit.

On aura également mis en évidence la dérive d'un étalon de transfert. Cette information est à intégrer et traiter dans le dispositif qualité mis en place au sein d'Atmo LN et plus largement dans les réseaux du Grand-Est.

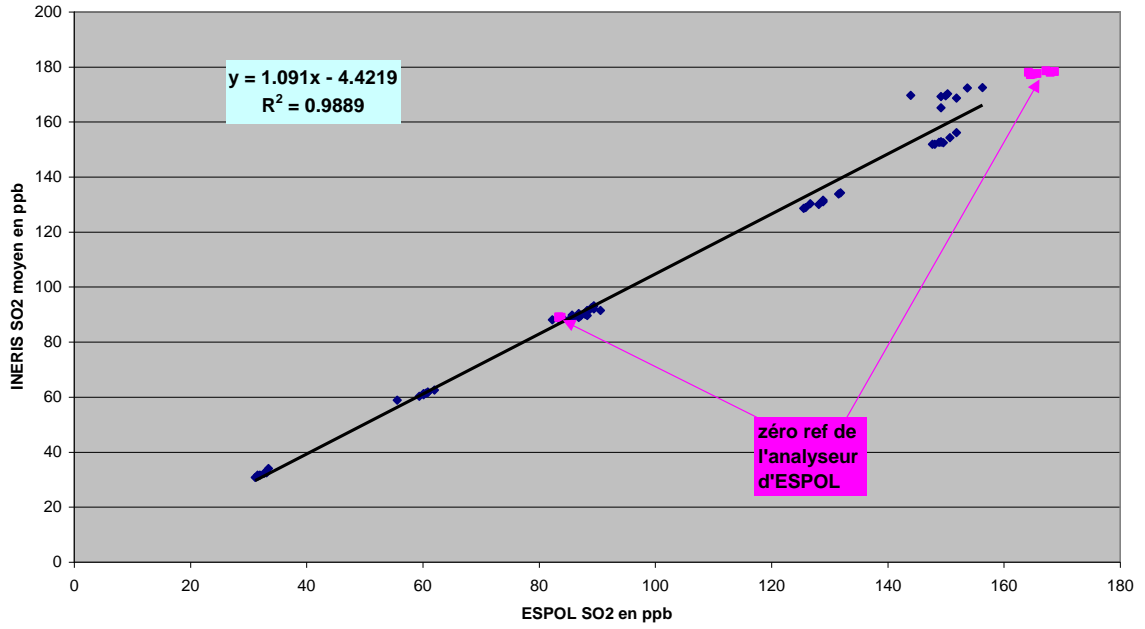
5. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Graphes des régressions linéaires	2
Annexe 2	Fiche LCSQA 2008 « intercomparaison de stations »	2

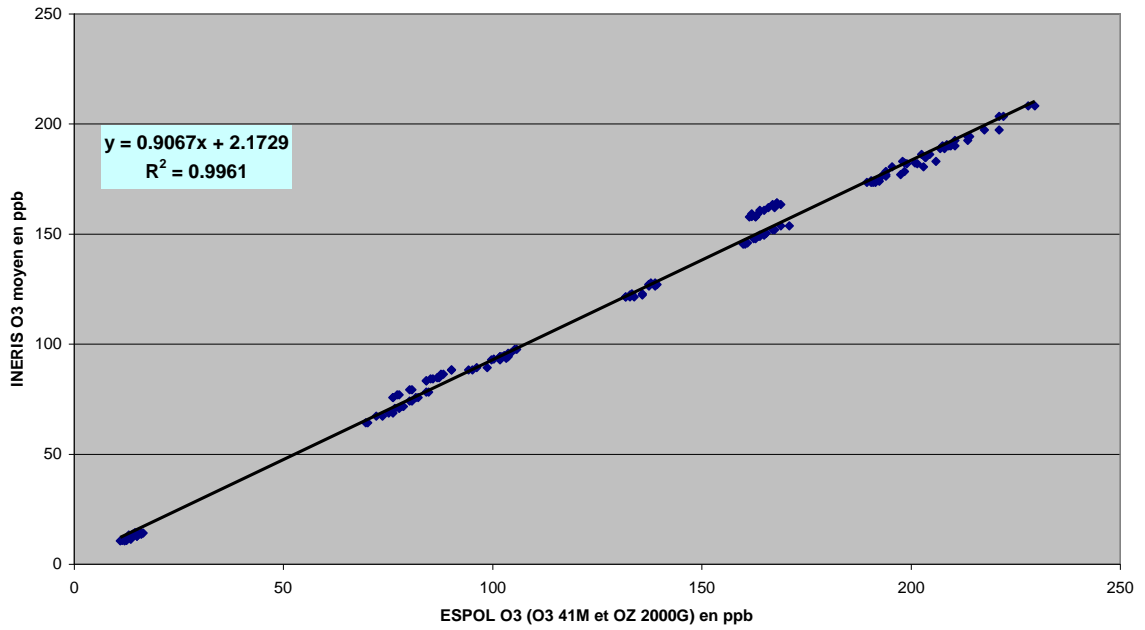
Annexe 1

Régressions linéaires

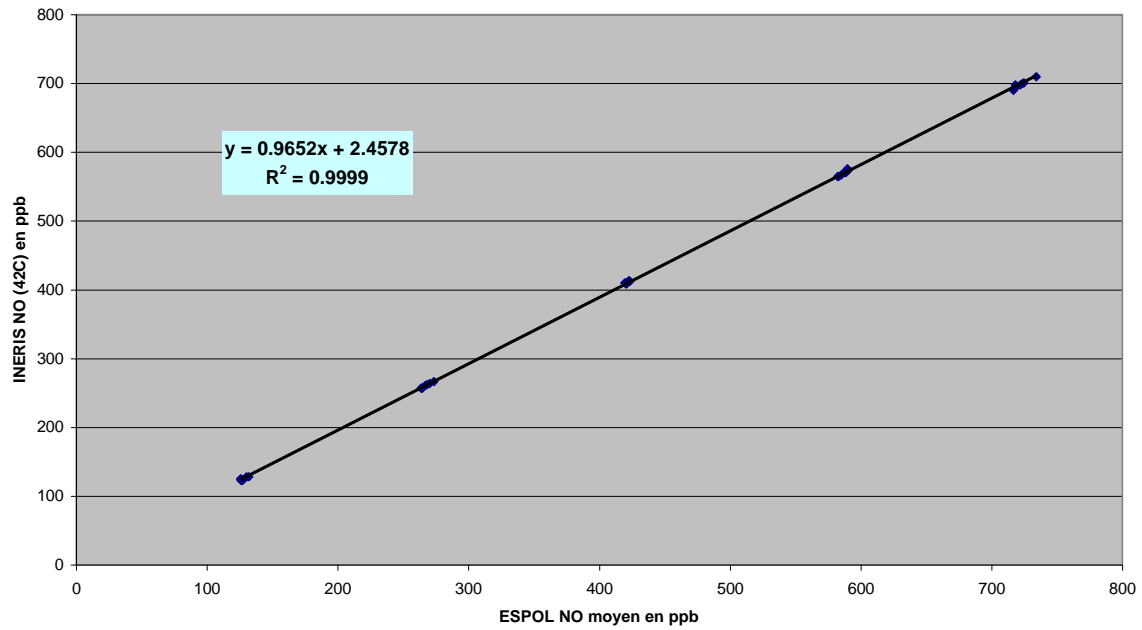
Comparaison SO2 Atmo LN / INERIS



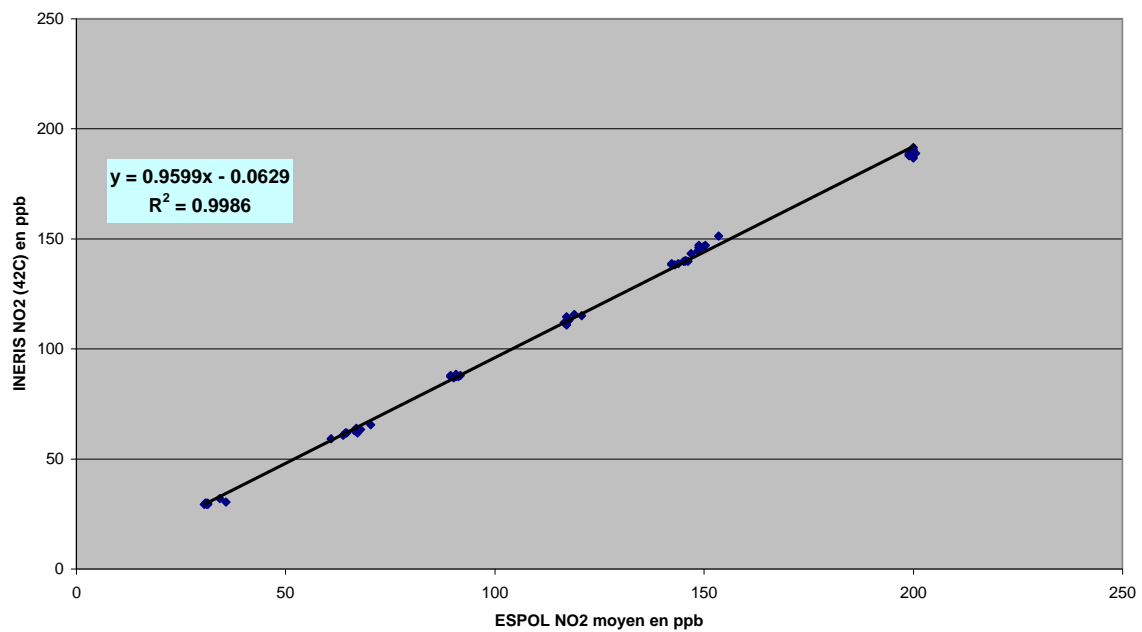
Comparaison O3 Atmo LN / INERIS



Comparaison NO Atmo LN / INERIS



Comparaison NO2 Atmo LN / INERIS



Annexe 2

Programme 2008 « Intercomparaison de stations de mesures »

THEME 1 : METROLOGIE – ASSURANCE QUALITE

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 2007 a consisté en :

- une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux avec dopage multipolluant de l'air ambiant. Elle a été réalisée en collaboration avec Atmosf'Air Bourgogne Sud. Les participants étaient Airparif, Limair, Atmo Nord/Pas de Calais, Atmo Auvergne, Air de l'Ain et des Pays de Savoie, Espol, ASPA et ASQAB. L'automatisation des dopages a été réalisée ce qui a permis d'en augmenter la durée, et globalement d'améliorer le poids statistique de chaque palier. Un nombre plus important de paliers de dopage a pu également être réalisé, un volet du programme a d'ailleurs été spécifiquement dédié à l'influence du niveau de NO sur l'incertitude de la mesure du NO₂. Par ailleurs, le traitement des données a intégré la combinaison des incertitudes lors de la circulation de bouteilles en aveugle et le calcul de l'intervalle de confiance interne de chaque participant.

- une campagne européenne d'intercomparaison des moyens mobiles, avec la participation de l'Espagne (Barcelone), la Hollande (DCMR et Amsterdam), Andorre, la Belgique (Issep) et 2 AASQA (Atmo Champagne-Ardennes, Atmo Picardie). Elle permettra la rencontre de quelques-uns de nos homologues européens et la confrontation des dispositifs de surveillance nationaux respectifs mis en place. A cette occasion le LCSQA/INERIS procédera à l'acquisition, la centralisation et la restitution des données grâce au poste central nouvellement acquis.
- un exercice interlaboratoire monopolluant organisé par Atmo-Picardie sur la station dédiée de Creil, avec dopage d'air ambiant en O₃
- une intercomparaison 2 à 2 « moyen mobile de référence – station fixe » avec dopage multipolluant sur une station fixe d'Atmos'Air Bourgogne Sud. A cette occasion, une importante interférence d'origine locale a été mise en évidence sur la mesure des NO_x.

Travaux proposés pour 2008

Le programme d'interventions établi jusqu'en 2010 a été diffusé 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.

Le programme 2008 sera constitué :

- d'une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux avec dopage multipolluant (NO_x, O₃, SO₂, CO) de l'air ambiant. Il sera réalisé en collaboration avec Atmo Poitou-Charentes qui accueillera les AASQAs participantes. Le programme d'essais intégrera les améliorations identifiées lors de l'exercice 2007 (zéro-ref, contrôles divers,...). Le traitement statistique des données conduira à l'incertitude de mesure collective par polluant et au Z-score de chaque participant (par polluant et niveau de concentration).
- de la préparation d'une nouvelle campagne d'intercomparaison des moyens mobiles européens avec dopage multipolluant (NO_x, O₃, SO₂, CO) de l'air ambiant, qui aura lieu au 1^{er} semestre 2009. En effet bon nombre de nos homologues qui étaient indisponibles en 2007 (VMM, Suisse, RIVM,...) ont manifesté le souhait de participer à une autre édition. Cette campagne sera réalisée 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. L'année 2008 sera consacrée à la préparation de la campagne, à l'appel à candidatures et à la finalisation de la liste des participants.
- d'un exercice interlaboratoire monopolluant, organisé en collaboration avec Atmo-Picardie sur la station dédiée de Creil. Le traitement des données sera effectué sur les moyennes quart-horaires au lieu des moyennes horaires.
- d'une intercomparaison 2 à 2 « moyen mobile de référence INERIS – station fixe » avec dopage multipolluant sur une station gérée par Atmo Poitou-Charentes.

La mise sous assurance qualité de l'exercice d'intercomparaison de moyens mobiles sera finalisée et soumise à audit COFRAC au cours du 1^{er} semestre en vue de l'obtention de l'accréditation COFRAC « organisation d'essais interlaboratoires ».