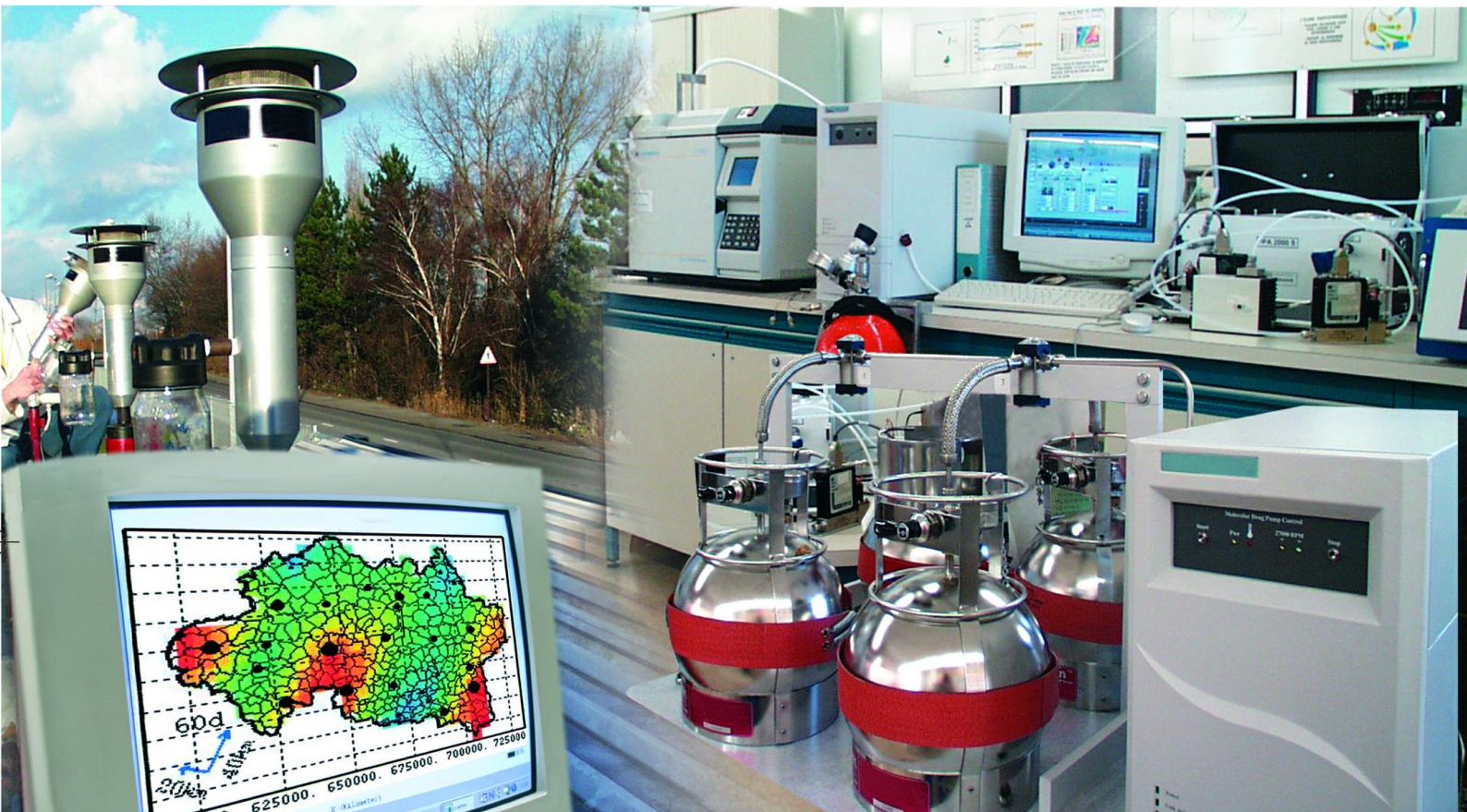




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie - Assurance Qualité

**Intercomparaisons des stations de mesures :**  
**Intercomparaison PM10 (1/4)**

Septembre 2009

Programme 2009

F. MARLIERE







## PREAMBULE

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

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'Energie et du Climat du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, 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 : Intercomparaison PM10 (1/4)

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air


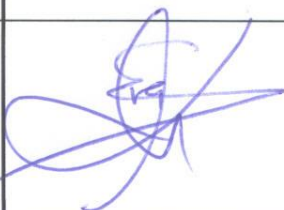

### Métrologie - Assurance Qualité

Programme financé par la  
Direction Générale de l'Énergie et du Climat (DGEC)

2009

**F. MARLIERE**

Ce document comporte 28 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. MARLIERE	E. LEOZ	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur Unité CIME	Responsable Unité CIME	Responsable LCSQA/INERIS
Visa			



## TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>8</b>
<b>2. DEROULEMENT DE L'EXERCICE</b> .....	<b>8</b>
<b>3. INTERCOMPARAISON MONOPOLLUANT – PM10</b> .....	<b>9</b>
3.1 Installation sur le site de CREIL .....	10
3.2 Contrôle des analyseurs TEOM .....	13
3.3 Vérifications préliminaires .....	13
3.4 Chronologie des essais .....	15
3.5 Résultats .....	17
3.5.1 Suivi temporel des mesures .....	17
3.5.2 Intervalle de confiance de reproductibilité.....	17
3.5.2.1 Mesures sous air ambiant .....	18
3.5.2.2 Mesures sous air pulsé .....	19
3.5.2.3 Mesures avec dopage (cste d'intégration 300s).....	20
3.5.2.4 Mesures avec dopage (cste d'intégration 1800s).....	22
3.5.3 Bilan.....	23
3.5.4 Z-scores.....	23
<b>4. CONCLUSION</b> .....	<b>26</b>
<b>5. LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>28</b>





## **RESUME**

Un essai d'intercomparaison monopolluant portant sur la mesure de particules en continu à l'aide de TEOM 50 °C a été réalisé en septembre/octobre 2008 sur la station fixe de Creil. Il a réuni 6 participants :

- Air Normand
- Atmo Picardie
- Atmo Nord/Pas-de-Calais
- Lig'air
- Qualit'air Corse
- LCSQA/INERIS

Cet exercice a mis en œuvre un système de dopage de particule développé au préalable par l'INERIS en collaboration avec LNIndustries et permettant une distribution homogène. La génération de particules est assurée par une combustion incomplète de propane. S'agissant d'une première expérience, cet exercice relevait également de l'étude de faisabilité. Sa durée exceptionnellement longue (2 mois) a permis de tester le dispositif et les analyseurs selon différentes configurations.

Les différentes configurations d'essais ont conduit aux résultats suivants en terme d'intervalle de confiance relatif ( $IC_R$ ) à la valeur limite journalière de  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  :

- Intercomparaison des analyseurs TEOM dans l'air ambiant, en conditions de fonctionnement standard (données de mesures moyennées sur 1800s) :  $IC_R = 10.5\%$ .
- Intercomparaison des mêmes analyseurs (données de mesures moyennées sur 1800s), têtes PM10 coiffées d'éléments cylindriques alimentées, via un ventilateur, par de l'air ambiant, afin d'apprécier l'influence du dispositif d'alimentation et de distribution :  $IC_R = 7.6 \%$ .
- Intercomparaison des analyseurs TEOM avec dopage, têtes PM10 coiffées, données de mesures moyennées sur 300 s :  $IC_R = 11 \%$ .
- Intercomparaison des analyseurs TEOM avec dopage, têtes PM10 coiffées, données de mesures moyennées sur 1800s :  $IC_R = 19 \%$ .

Il en ressort que la qualité des mesures respecte les exigences de la Directive européenne en terme d'intervalle de confiance (25 %) à la valeur limite journalière, quelle que soit la configuration d'essai considérée.

Cette première expérience a permis de vérifier les performances du système de dopage mis en œuvre. Ce dernier devra néanmoins subir quelques modifications, notamment l'amélioration des conditions de fonctionnement du brûleur et l'optimisation du circuit de distribution, et autoriser la réalisation de niveaux de concentrations répétables, stables et plus nombreux.

## **1. INTRODUCTION**

La directive européenne 2008/50/CE 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'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 grâce à la mise au point et la validation d'un système d'enrichissement de la matrice air ambiant par des polluants gazeux permettant de mener la comparaison à des niveaux variés pouvant atteindre les valeurs limites réglementaires.

Ce travail a été complété par un développement spécifique débuté en 2007 (cf Rapport DRC-07-85114-17680A, Mise au point d'un système de dopage PM, Décembre 2007) et poursuivi en 2008 (cf Rapport DRC-08-94273-15194A, Mise au point d'un système de dopage PM, Décembre 2008) ayant pour objectif la mise au point d'un système de dopage spécifique aux particules permettant de comparer jusqu'à 6 TEOM en parallèle.

Dans l'objectif de vérifier le respect de la directive européenne, le LCSQA en association avec Atmo Picardie propose annuellement aux AASQA une intercomparaison monopolluant portant sur le mesurage d'un polluant à différents niveaux de concentration. Le domaine de concentration couvert va au delà des valeurs limites. Cet exercice est réalisé dans la station fixe de Creil spécialement aménagée à cet effet.

Le programme 2008 a porté sur une intercomparaison des analyseurs de poussières TEOM 50 °C (PM10). S'agissant d'une première expérience, cet exercice relevait également de l'étude de faisabilité. Sa durée exceptionnellement longue (2 mois) a permis de tester le dispositif et les analyseurs selon différentes configurations.

La présente étude rapporte le déroulement et les enseignements de cet exercice.

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

L'exercice a réuni 6 d'analyseurs TEOM 50°C appartenant à plusieurs AASQA 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 a procédé à l'installation de son analyseur et à la vérification de son bon fonctionnement.

L'intérêt de l'exercice d'intercomparaison pouvant se trouver limité si les concentrations rencontrées dans l'air ambiant lors des périodes de mesure sont trop faibles et peu variables, un dispositif de distribution a été conçu de façon à ::

- garantir à chacun une alimentation en particules de caractéristiques identiques (temps de séjour similaires) à partir d'une matrice air ambiant naturelle enrichie par dopage, jusqu'au niveau des valeurs limites réglementaires,
- assurer l'exploration d'un domaine étendu de concentrations et pouvoir déterminer une incertitude de mesure globale sur toute la plage de mesure.

Ceci en conservant la représentativité des résultats, la génération étant réalisée en matrice réelle (particules de l'air ambiant, humidité, composés volatils, etc...).

Les essais avec dopage ont consisté à procéder à des générations de particules quotidiennes par palier.

La campagne d'essais s'est déroulée sur 7 semaines afin de pouvoir procéder aux essais exploratoires suivants :

- détermination de l'incertitude de mesures dans l'air ambiant (en l'absence de dopage), la constante d'intégration des TEOM étant fixée à 1800 s.
- détermination de l'incertitude de mesure en l'absence de dopage, la constante d'intégration des TEOM étant fixée à 1800 s et les têtes PM10 coiffées d'éléments cylindriques alimentées, via un ventilateur, par de l'air ambiant. Cette configuration portera la dénomination «air pulsé » dans la suite du rapport.
- détermination de l'incertitude de mesure lors de dopages, constante d'intégration des TEOM fixée à 300s.
- détermination de l'incertitude de mesure lors de dopages, constante d'intégration des TEOM fixée à 1800s.

L'exploitation des données s'est effectuée sur les moyennes quart-horaires des mesures. L'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme ISO 5725-2 qui permet de déterminer :

- la variance de répétabilité (uniquement pour l'essai sous air ambiant)
- la variance interlaboratoires
- l'intervalle de confiance de reproductibilité associé aux mesures fournies par l'ensemble des participants (norme ISO 5725-2),

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

### **3. INTERCOMPARAISON MONOPOLLUANT – PM10**

L'exercice d'intercomparaison s'est déroulé du 8 septembre au 24 octobre 2008. Il a regroupé 6 participants:

- Air Normand

- Atmo Picardie
- Atmo Nord/Pas-de-Calais
- Lig'air
- Qualit'air Corse
- LCSQA/INERIS

### 3.1 INSTALLATION SUR LE SITE DE CREIL

La station de Creil dispose de 6 passages de toiture permettant d'accueillir chacun une tête PM10 d'analyseur TEOM. Chaque tête a été coiffée par un élément cylindrique translucide (voir figure 1) raccordé au dispositif d'enrichissement de la matrice ambiante développé par le LCSQA/INERIS.

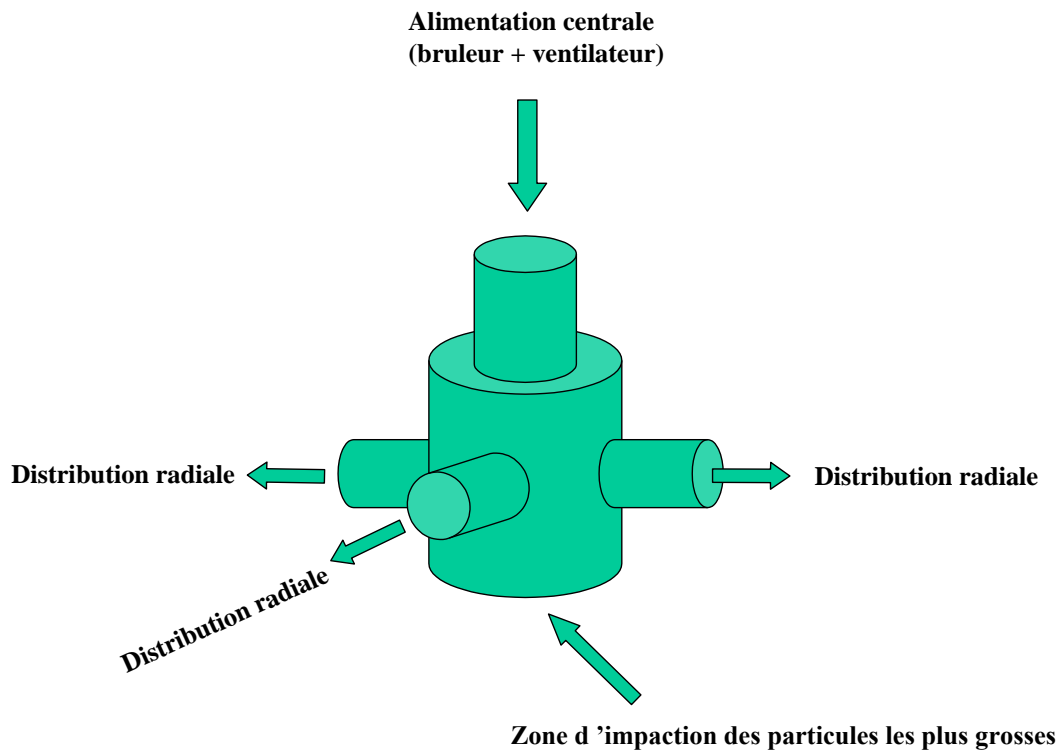


**Figure 1 : Tête PM10 sous coiffe de dopage**

L'alimentation de ces coiffes a été effectuée de manière symétrique grâce à un élément central disposant de 4 tubulures de sortie reliées aux raccords d'entrée des coiffes. Les figures 2 et 3 ci-dessous illustrent ce dispositif de distribution.

La figure 4 présente le schéma d'implantation des participants autour de l'élément central de distribution.

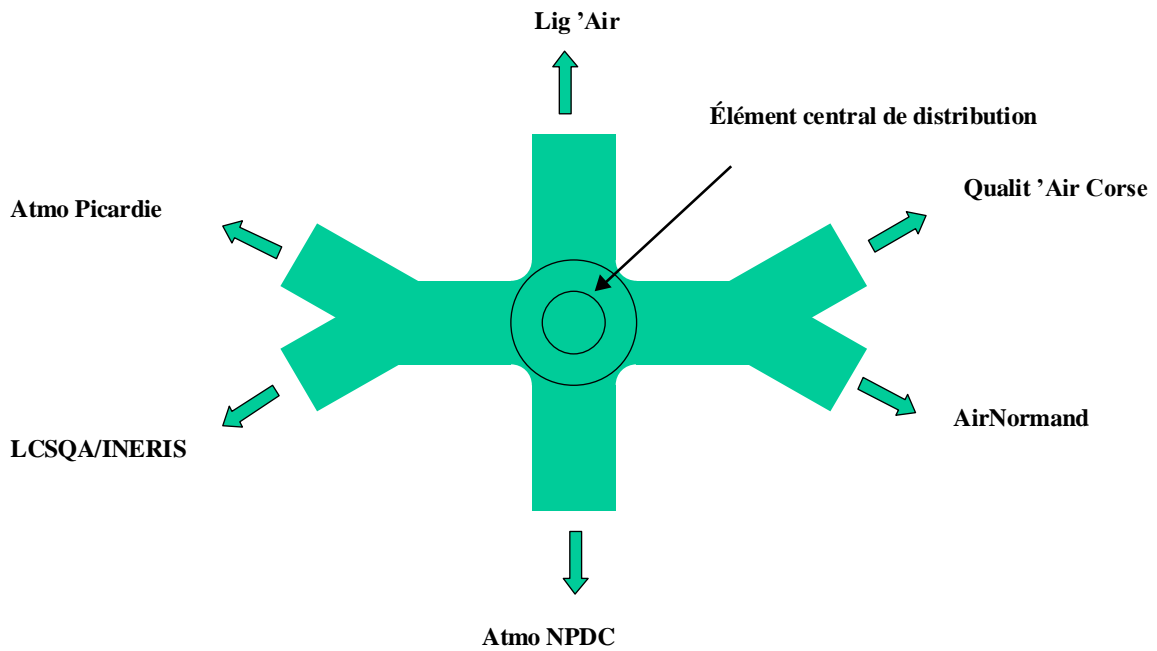
Les figures 5 et 6 présentent des vues générales des têtes PM10 installées sur le toit-terrasse de la station fixe, et des microbalances et unités centrales à l'intérieur de la station.



**Figure 2 : Schéma du dispositif de distribution**



**Figure 3 : Vue du dispositif de distribution**



**Figure 4 : Disposition des participants**



**Figure 5 : Vues générales de l'installation en toiture**



**Figure 6 : Vue générale de l'intérieur de la station**

### 3.2 CONTROLE DES ANALYSEURS TEOM

La cohérence des mesures des analyseurs TEOM a fait l'objet de contrôles en début et fin de campagne. Pour ce faire, Atmo Picardie a fait circuler une série de filtres étalons sur les différents appareils et a relevé les écarts des constantes de calibration (K0).

Participant	K0 initial	Ecart en début de campagne (%)	Ecart en fin de campagne (%)
ATMO NPDC	12986	-0.85	-1.7
INERIS	14833	-2.08	-1.81
ATMO PICARDIE	16044	-0.54	-0.45
AIR NORMAND	12408	-0.45	-0.28
Qualit'Air Corse	12523	-1.52	-1.44
Lig'Air	14922	-1.94	-1.77

On note que l'ensemble des analyseurs présentent une tendance à la sous-estimation, qui reste toutefois dans les limites (2.5 %) recommandées par le constructeur. Les constantes n'ont donc pas fait l'objet de correction.

### 3.3 VERIFICATIONS PRELIMINAIRES

Une phase de vérification du système de génération des particules a précédé la phase d'intercomparaison. Elle a consisté à déterminer les réglages du bruleur

permettant de générer des concentrations de particules dans la gamme 50 – 150  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

De plus, les vitesses d'air en sortie de coiffe ont été mesurées afin de vérifier l'absence de passages préférentiels dans le dispositif de distribution. Le tableau ci-dessous regroupe les résultats de mesures.

Participants	Vitesse de l'air en sortie de coiffe
INERIS	1.6 – 1.8 m/s
ATMO PICARDIE	1.4 – 1.6 m/s
ATMO NPDC	1.9 – 2 m/s
Lig'Air	1.7 – 1.9 m/s
AIR NORMAND	1.5 – 1.6 m/s
Qualit'Air Corse	1.4 – 1.6 m/s

On notera que les coiffes situées au plus proche de l'élément central de répartition présentent des valeurs plus élevées, en raison de pertes de charges plus faibles liées à une longueur de ligne plus faible et de courbures moins importantes.

Enfin, il a été vérifié, notamment par des interversions de microbalances, que les disparités observées sur les mesures de certains analyseurs lors de la phase de réglage étaient indépendantes de la position de la microbalance dans la station (absence d'influence de la climatisation), et de l'emplacement de la tête TEOM dans le circuit de distribution (absence de passages préférentiels dans le circuit de distribution).



### 3.4 CHRONOLOGIE DES ESSAIS

Lors de la campagne, nous avons effectué la saisie des données des analyseurs TEOM dans différentes configurations, avec ou sans dopage :

- Intercomparaison des analyseurs TEOM dans l'air ambiant, en conditions de fonctionnement standard,
- Intercomparaison des mêmes analyseurs, têtes PM10 coiffées d'éléments cylindriques alimentées par de l'air ambiant non dopé en particules via un ventilateur (configuration air pulsé), afin d'apprécier l'influence du dispositif d'alimentation et de distribution,
- Intercomparaison des analyseurs TEOM avec dopage, têtes PM10 coiffées, données de mesures moyennées sur 300 s et 1800s afin de mettre en évidence l'influence du temps d'intégration sur l'intervalle de confiance. On rappellera ici que la constante d'intégration du TEOM peut être modifiée pour conduire à des mesures « lissées » lorsque la constante est fixée à 1800 s entraînant ainsi le calcul d'une moyenne glissante sur 30 minutes de mesures, ou des mesures plus dynamiques avec une constante de 300 s (et moyenne glissante sur 5 minutes).

Chacun de ces essais a duré plusieurs jours voire plusieurs semaines. Les données retenues pour le traitement statistique sont regroupées dans les tableaux ci-dessous. Elles ont principalement été sélectionnées dans les périodes de faible variation de concentration (mesures stables) et sont représentatives de la gamme de concentration rencontrée lors de chaque essai.

N° Palier	Date + Heure	Concentration µg/m3
1	20/10/2008 16:30	35
	20/10/2008 19:00	
2	20/10/2008 21:30	18
	21/10/2008 00:00	
3	21/10/2008 00:30	14
	21/10/2008 03:00	
4	21/10/2008 04:45	3
	21/10/2008 07:45	
5	21/10/2008 21:45	17
	22/10/2008 02:15	
6	22/10/2008 06:45	25
	22/10/2008 08:45	
7	22/10/2008 11:00	10
	22/10/2008 14:30	
8	22/10/2008 22:45	20
	23/10/2008 06:15	
9	23/10/2008 06:45	38
	23/10/2008 08:45	

**Tableau 1 : Niveaux de concentration dans l'air ambiant**

Palier	Date + Heure	Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	05/10/2008 22:45	6
	06/10/2008 01:00	
2	10/10/2008 06:45	35
	10/10/2008 08:15	
3	10/10/2008 21:30	19
	11/10/2008 00:30	
4	11/10/2008 10:15	16
	11/10/2008 14:00	
5	12/10/2008 04:00	13
	12/10/2008 06:45	
6	15/10/2008 10:30	21
	15/10/2008 13:00	
7	16/10/2008 02:30	10
	16/10/2008 05:00	
8	19/10/2008 22:00	29
	20/10/2008 00:00	
9	18/10/2008 18:00	45
	18/10/2008 19:30	
10	18/10/2008 19:00	51
	18/10/2008 20:15	

**Tableaux 2 : Niveaux de concentration dans l'air ambiant pulsé**

Palier	Date + Heure	Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	17/09/2008 09:00	64
	17/09/2008 13:30	
2	18/09/2008 07:45	90
	18/09/2008 12:45	
3	19/09/2008 08:45	64
	19/09/2008 13:00	
4	23/09/2008 07:15	104
	23/09/2008 13:45	

**Tableau 3 : Niveaux de concentration avec dopage (TEOM 300 s)**

Palier	Date + Heure	Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	24/09/2008 09:15	63
	24/09/2008 12:30	
2	25/09/2008 08:45	77
	25/09/2008 14:30	
3	26/09/2008 09:00	69
	26/09/2008 13:15	
4	29/09/2008 08:45	137
	29/09/2008 12:45	

**Tableau 4 : Niveaux de concentration avec dopage (TEOM 1800 s)**

### 3.5 RESULTATS

L'exploitation des données s'est effectuée sur les moyennes quart-horaires des mesures. L'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme ISO 5725-2 qui permet de déterminer la variance de répétabilité (uniquement pour l'essai sous air ambiant), la variance interlaboratoires et l'intervalle de confiance de reproductibilité associé aux mesures fournies par l'ensemble des participants (norme ISO 5725-2). Un « z-score » par palier de concentration est ensuite calculé pour chaque participant selon la norme ISO 13 528.

Le traitement statistique mis en œuvre est présenté de manière détaillée en annexe 2.

#### 3.5.1 SUIVI TEMPOREL DES MESURES

Les graphiques de suivi temporel des niveaux de concentration obtenus lors des différentes intercomparaisons sont présentés en annexe 1. On en retiendra la bonne cohérence des mesures des TEOM mis en œuvre, avec une dispersion qui évolue de manière croissante avec les concentrations générées.

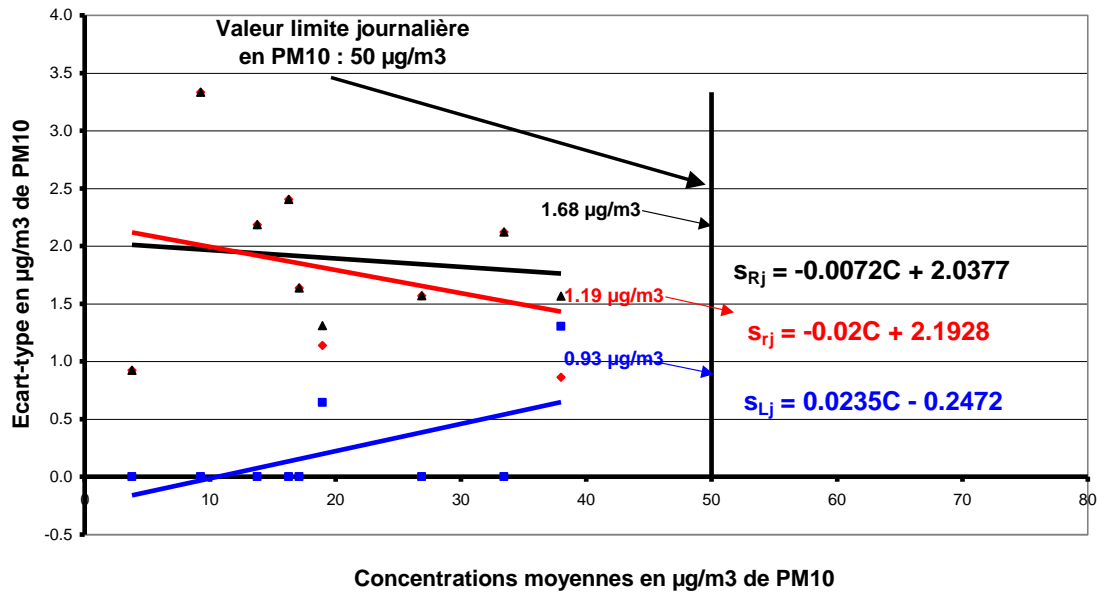
#### 3.5.2 INTERVALLE DE CONFIANCE DE REPRODUCTIBILITE

Les graphiques qui suivent présentent les tracés des écart-types de répétabilité ( $S_{ri}$ ) et interlaboratoire ( $S_{Lj}$ ) d'une part, et de reproductibilité globale ( $S_{Rj}$ ) d'autre part, pour chaque configuration d'essais.

La valeur limite journalière est définie à  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  selon la Directive 2008/50/CE du 21 mai 2008. Les graphiques ci-dessous présentent les valeurs calculées des écarts et de l'incertitude à ce niveau de concentration.

### 3.5.2.1 MESURES SOUS AIR AMBIANT

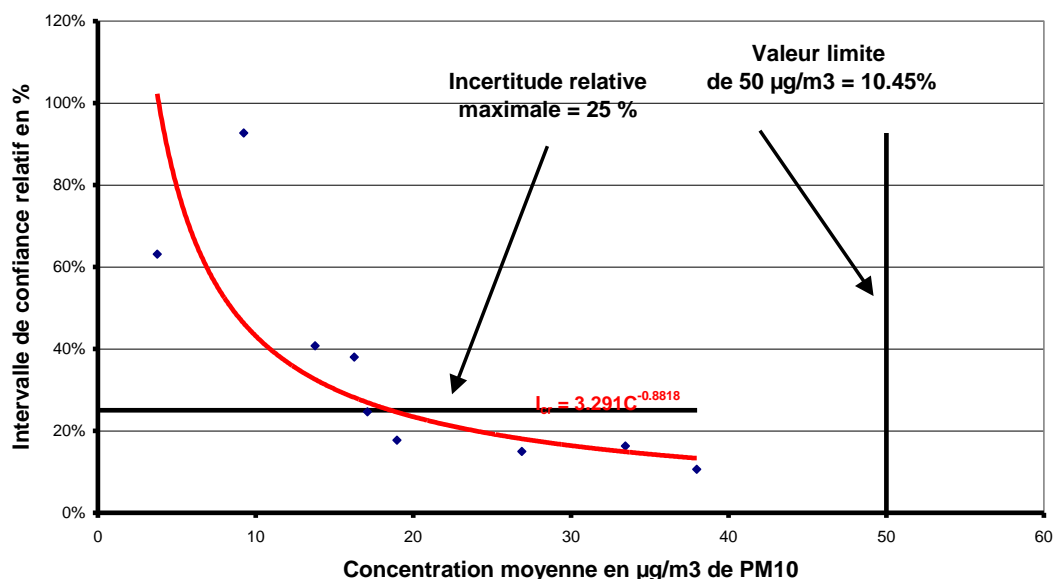
**Ecart-type de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité en PM10/Air Ambiant après tests de Cochran & Grubbs**



On note que l'écart-type interlaboratoire est nul à l'exception de 2 points qui influencent le profil de la courbe de tendance. On peut considérer que l'écart de reproductibilité est essentiellement régit par l'écart-type de répétabilité, uniquement basé sur les 2 TEOM d'Atmo-Picardie.

On signalera que seul 0.5% des données ont été exclues (5 Quart-Horaires). Leur élimination n'a pas entraîné de modification sensible des graphiques.

### Intercomparaison CREIL de octobre 2008 - Polluant PM10/Air Ambiant après test de Grubbs

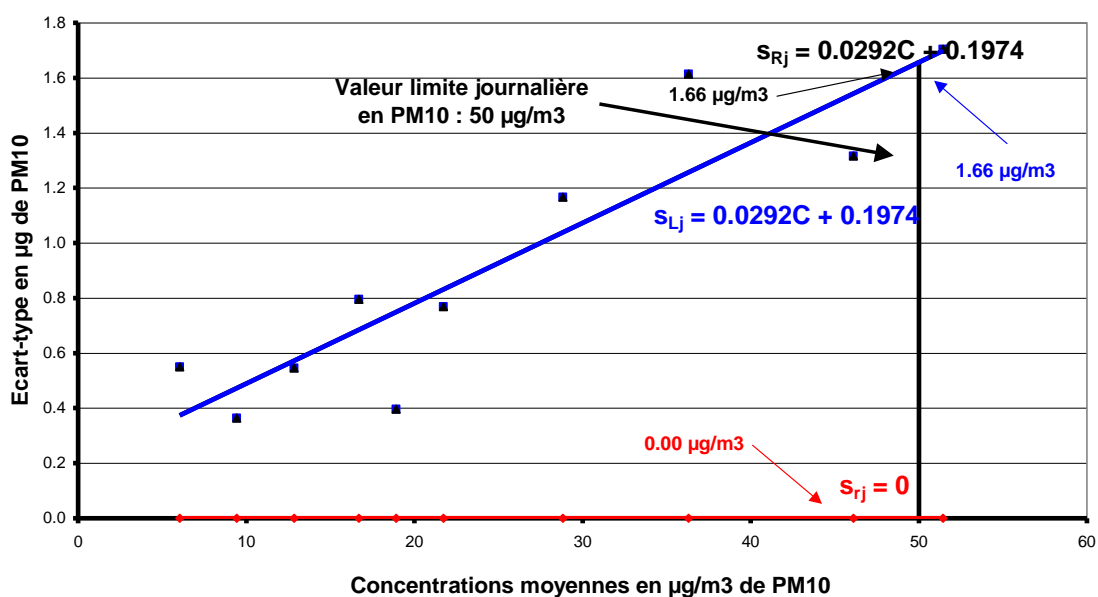


La courbe de tendance de l'incertitude suit un profil classique. Son extrapolation conduit à une incertitude globale de 10,4 % à la valeur limite journalière.

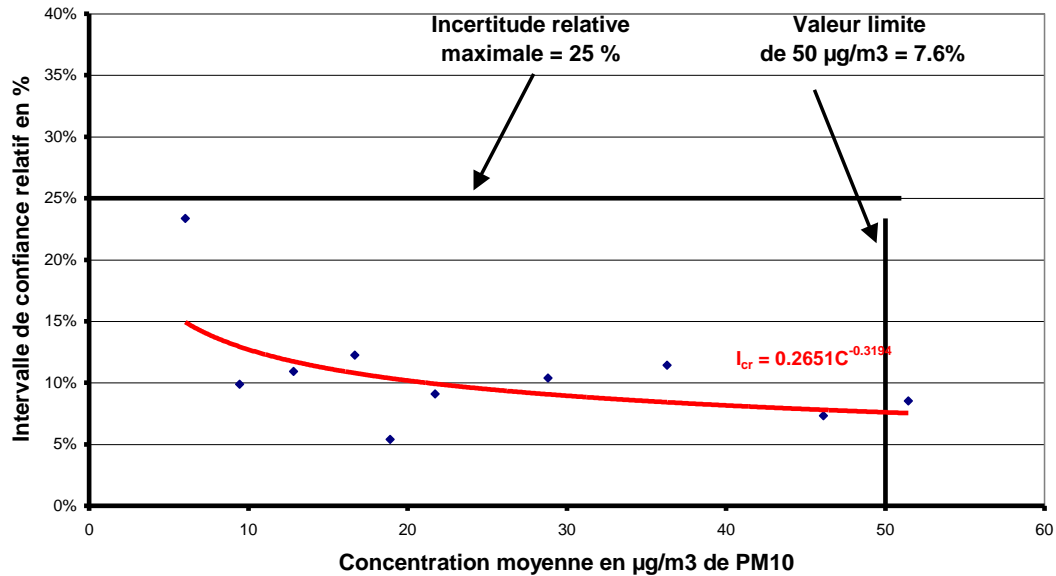
#### 3.5.2.2 MESURES SOUS AIR PULSE

L'absence de doublon dans le dispositif conduit à un écart-type de répétabilité nul. Les valeurs exclues représentent 1.3% des mesures soit 10 Quart-Horaires.

#### Ecart-type interlaboratoires et de reproductibilité en PM10/Air Ambiant pulsé après test de Grubbs



**Intercomparaison Creil de octobre 2008 - Polluant PM10/Air Ambient pulsé  
après test de Grubbs**

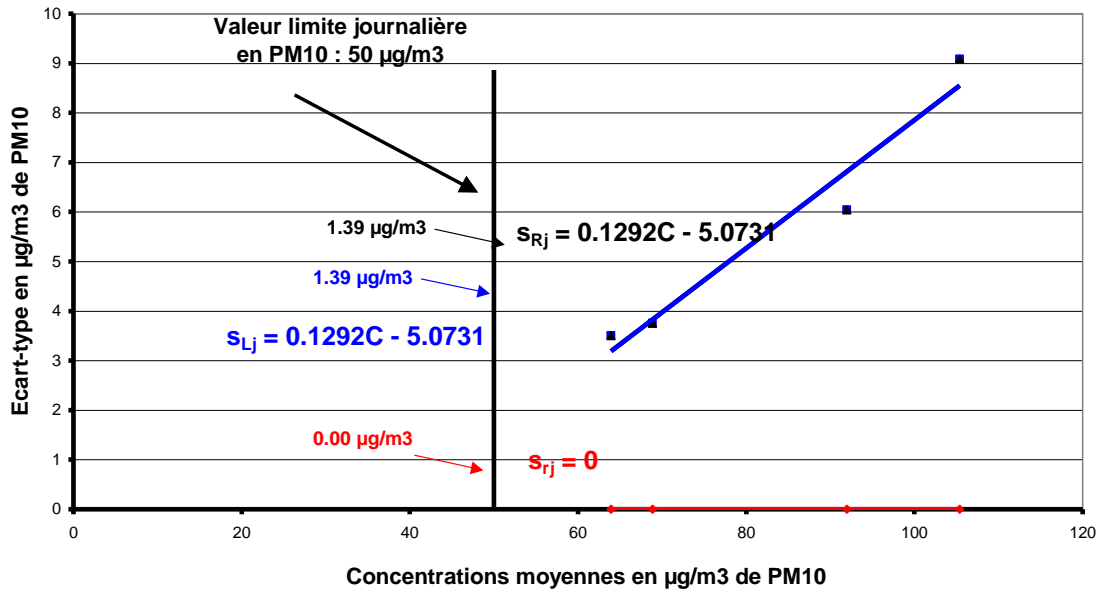


La courbe de tendance de l'incertitude suit un profil assez linéaire qui conduit à une estimation de l'incertitude globale de 7.6 % à la valeur limite journalière. Cette valeur d'incertitude est inférieure à celle obtenue sous air ambient et peut s'expliquer par une meilleure homogénéité des particules dans le flux d'air ambient « brassé » par le ventilateur, comparé aux mesures individuelles du chapitre précédent, effectuées à une distance d'un mètre les unes des autres.

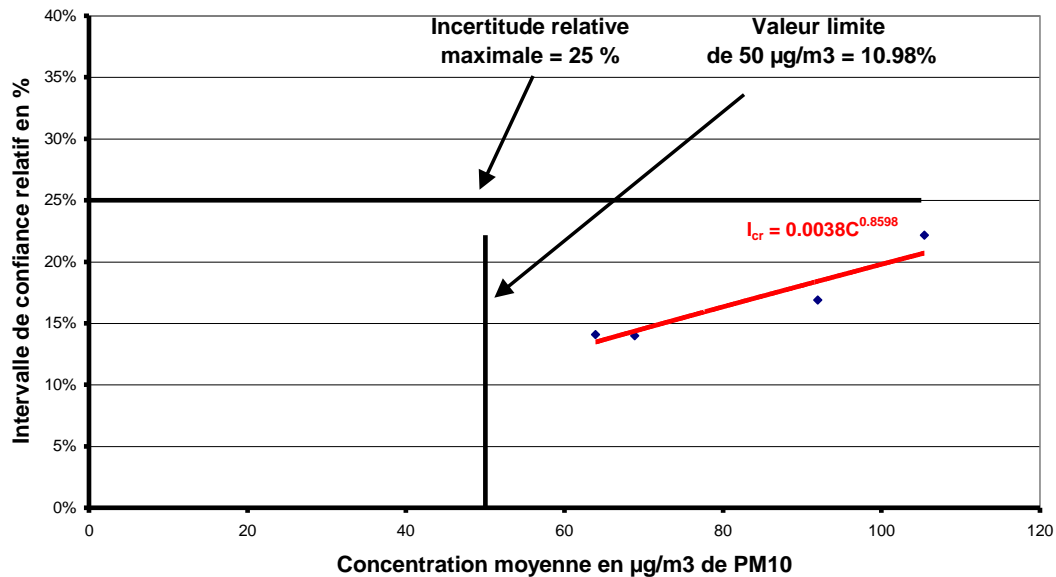
**3.5.2.3 MESURES AVEC DOPAGE (CSTE D'INTEGRATION 300s)**

L'absence de doublon dans le dispositif conduit à un écart de répétabilité nul. Les valeurs exclues représentent 0.2% des mesures soit 1 Quart-Horaire.

**Ecart-type interlaboratoires et de reproductibilité  
en PM10/Cste d'intégration TEOM 300s, après test de Grubbs**



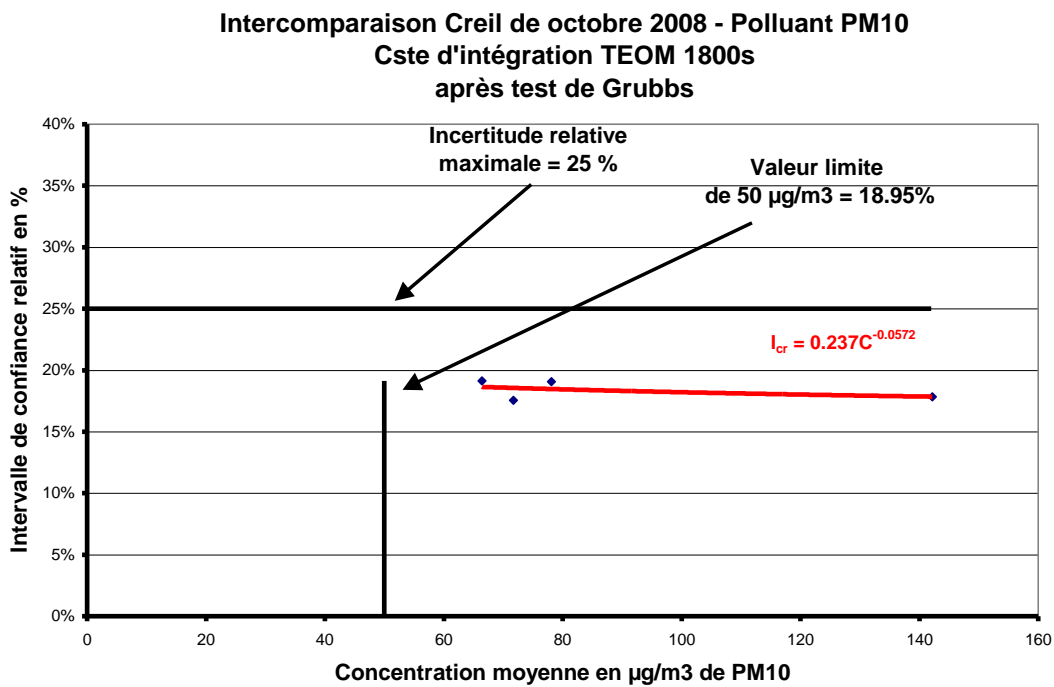
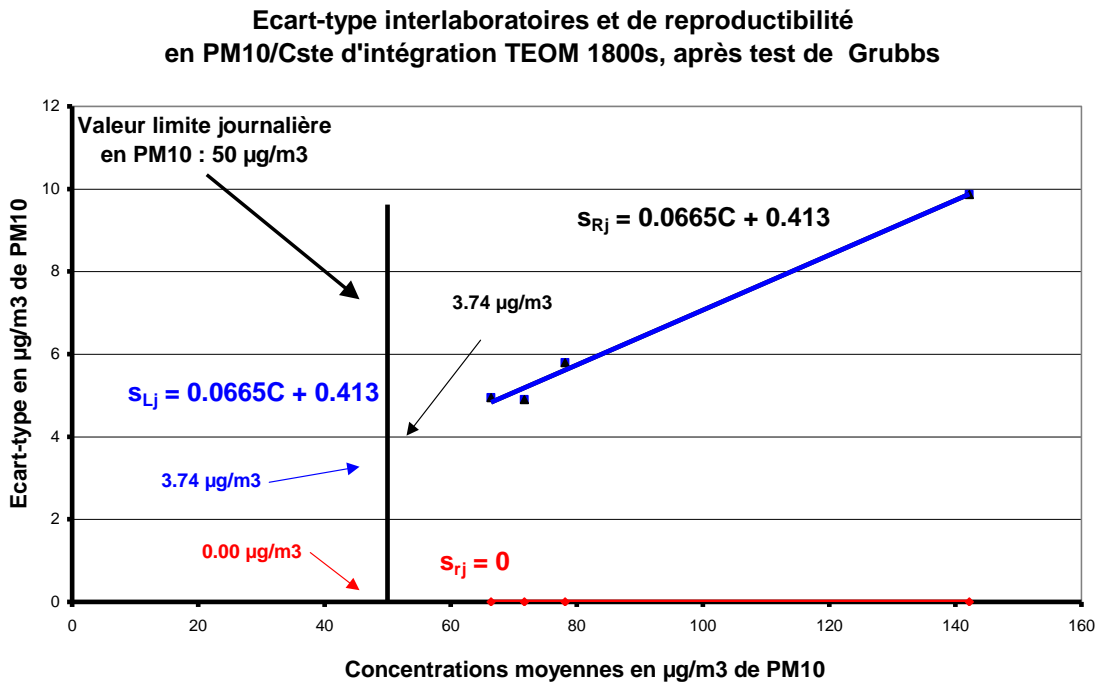
**Intercomparaison Creil de octobre 2008 - Polluant PM10  
Cste d'intégration TEOM 300s  
après test de Grubbs**



La courbe de tendance de l'incertitude suit un profil croissant qui conduit, par interpolation, à une estimation de l'incertitude globale de 11 % à la valeur limite journalière. Il convient de remarquer que cette valeur repose sur un profil de tendance construit sur uniquement 4 points de concentration et, en conséquence, de ne lui accorder qu'un crédit limité.

### 3.5.2.4 MESURES AVEC DOPAGE (CSTE D'INTEGRATION 1800s)

L'absence de doublon dans le dispositif conduit à un écart de répétabilité nul. Aucune mesure n'a été exclue du traitement statistique.



La courbe de tendance de l'incertitude suit un profil horizontal qui conduit, par interpolation, à une estimation de l'incertitude globale de 19 % à la valeur limite journalière. Là encore, la tendance est basée sur 4 niveaux de concentration, dont



3 sont relativement proches. On peut toutefois estimer que le profil linéaire traduit l'influence de la constante d'intégration de 1800 s qui, contrairement à l'essai présenté au § 3.5.2.3, permet de lisser la réaction des TEOM et les imperfections des paliers de concentration.

### **3.5.3 BILAN**

On retiendra la très bonne cohérence des mesures sur l'ensemble des essais. Le pourcentage d'exclus varie de 0 à 1.3 % selon l'essai considéré. Ces faibles pourcentages de valeurs écartées par le test de Grubbs n'ont donc pas eu d'influence sur le calcul des incertitudes de mesure.

Il ressort que la qualité des mesures respecte les exigences de la Directive européenne puisqu'elles sont associées à un intervalle de confiance nettement inférieur à 25 % à la valeur limite journalière, quelle que soit la configuration d'essai considérée.

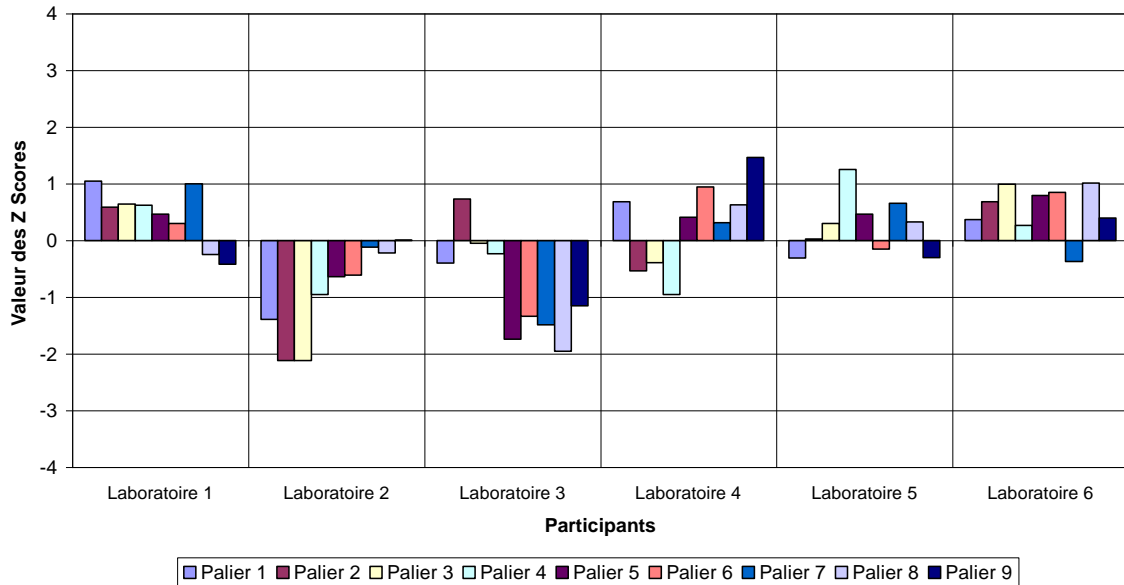
Au regard des essais menés sous air ambiant, on peut conclure que le dispositif de distribution remplit parfaitement son rôle en matière d'homogénéité de la matrice.

Les essais avec dopages présentent une incertitude de mesure plus élevée qui traduit vraisemblablement une certaine instabilité du générateur de particules. Par ailleurs on remarquera que ces incertitudes ont été calculées à partir de 4 paliers, ce qui n'autorise pas l'optimisation de la courbe de tendance de l'incertitude. La différence d'incertitude obtenue lors des essais avec des constantes d'intégration différentes est dès lors à considérer avec précaution.

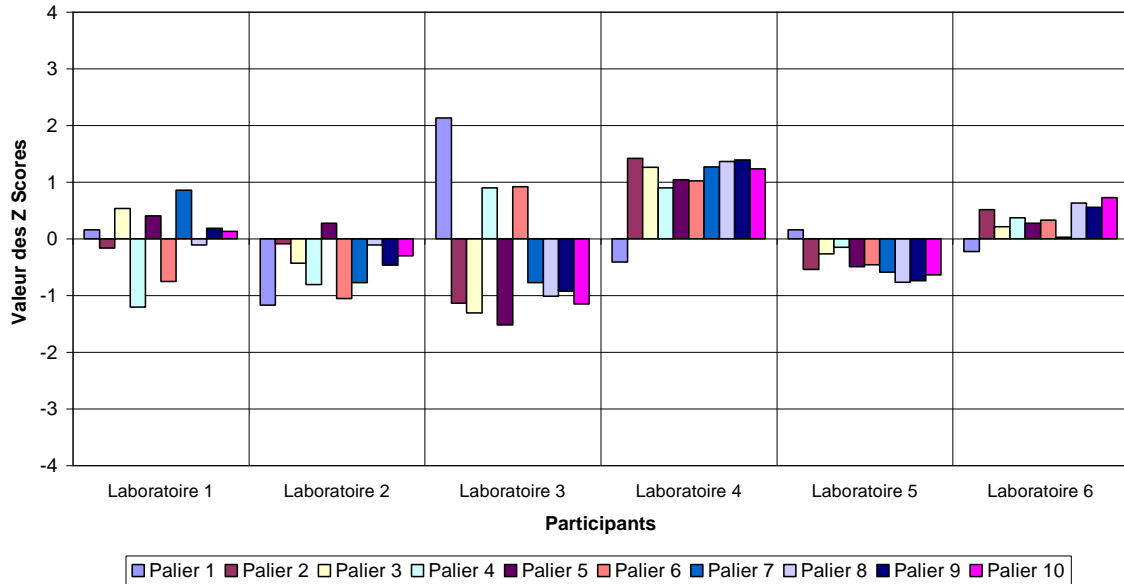
### **3.5.4 Z-SCORES**

Les graphiques suivants présentent les z-scores obtenus par les différents participants pour chaque palier de concentration après élimination des mesures aberrantes. Les numéros des paliers correspondent à l'ordre chronologique des niveaux de dopages réalisés dans les tableaux de dopage (voir chapitre 3.4.)

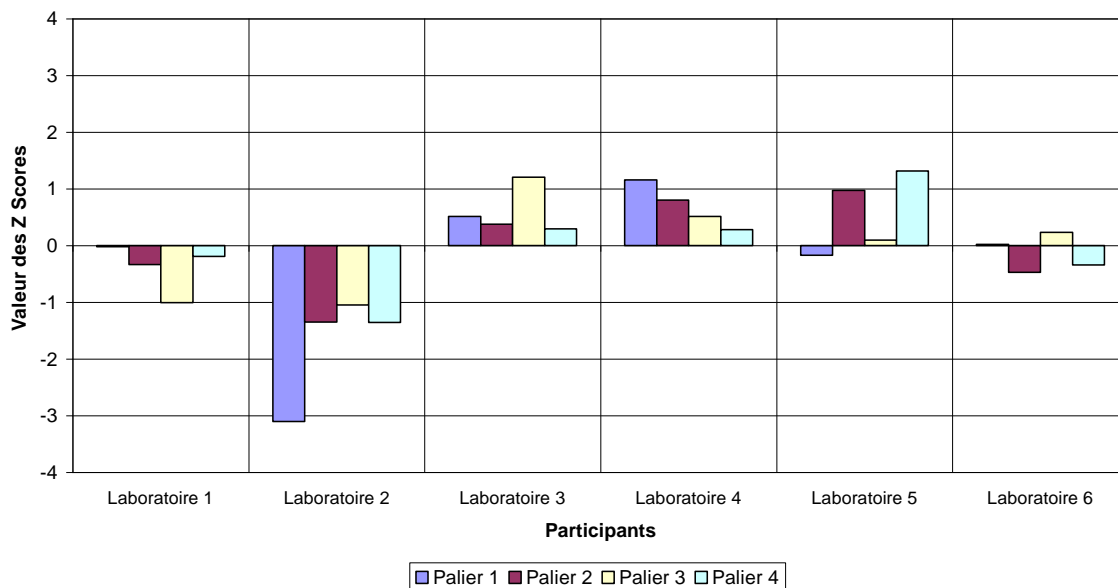
**Intercomparaison CREIL de octobre 2008 - Polluant PM10/Air Ambiant  
Z Scores des participants par palier**



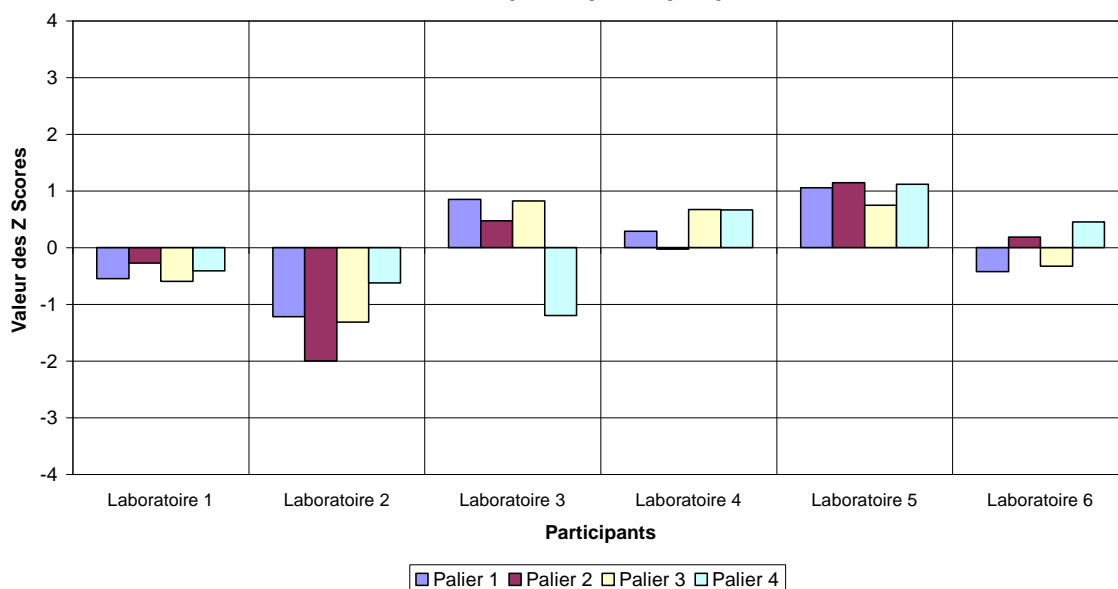
**Intercomparaison Creil de octobre 2008 - Polluant PM10/Air Pulsé  
Z Scores des participants par palier**



**Intercomparaison Creil de octobre 2008 - Polluant PM10  
Cste d'intégration TEOM 300s  
Z Scores des participants par palier**



**Intercomparaison Creil de octobre 2008 - Polluant PM10  
Cste d'intégration TEOM 1800s  
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 PM10 par les participants. Un seul palier d'un participant atteint le score de -3 lors de l'essai avec dopage et une constante d'intégration de 300s.

## **4. CONCLUSION**

Un essai d'intercomparaison monopolluant portant sur la mesure de particules en continu à l'aide de TEOM 50 °C a été réalisé en septembre/octobre 2008 sur la station fixe de Creil. Il a réuni 6 participants.

Durant cet exercice, un système de dopage de particule développé au préalable par l'INERIS en collaboration avec LNIndustries et permettant une distribution homogène a été mis en œuvre. S'agissant d'une première expérience, cet exercice relevait également de l'étude de faisabilité. Sa durée exceptionnellement longue (2 mois) a permis de tester le dispositif et les analyseurs selon différentes configurations.

En application de la norme ISO 5725-2, les variances de répétabilité, interlaboratoires, et de reproductibilité ont été déterminés pour chaque niveau de concentration. On signalera peu de valeurs éliminées par les tests statistiques de Cochran et Grubbs (0 à 1.3 % des mesures quart-horaires).

Au global, les résultats de cette intercomparaison permettent de montrer une bonne qualité de mise en œuvre des mesures de PM10 par les analyseurs TEOM. Les différentes configurations d'essais ont conduit aux résultats suivants (intervalle de confiance relatif  $IC_R$ ) à la valeur limite journalière :

- Intercomparaison des analyseurs TEOM dans l'air ambiant, en conditions de fonctionnement standard :  $IC_R = 10.5\%$ .
- Intercomparaison des mêmes analyseurs, têtes PM10 coiffées d'éléments cylindriques alimentées, via un ventilateur, par de l'air ambiant, afin d'apprécier l'influence du dispositif d'alimentation et de distribution :  $IC_R = 7.6\%$ .

Cette incertitude plus faible peut s'expliquer par une meilleure homogénéité du flux de particules au niveau des coiffes obtenu grâce au brassage de l'air ambiant par le ventilateur.

- Intercomparaison des analyseurs TEOM avec dopage, têtes PM10 coiffées, données de mesures moyennées sur 300 s :  $IC_R = 11\%$ .
- Intercomparaison des analyseurs TEOM avec dopage, têtes PM10 coiffées, données de mesures moyennées sur 1800s :  $IC_R = 19\%$ .

Cet écart entre les incertitudes des essais avec dopage est à considérer avec prudence compte-tenu du fait que les calculs sont basés sur des profils de tendance construits sur uniquement 4 niveaux de concentration.

Il en ressort globalement que la qualité des mesures respecte les exigences de la Directive européenne en terme d'intervalle de confiance (25 %) à la valeur limite journalière, quelle que soit la configuration d'essai considérée.

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 positifs constituent une première indication des performances du système de dopage mis en œuvre. Pour autant, un certain nombre de point

restent à améliorer, notamment la stabilité et la répétabilité de l'organe de génération, ainsi que sa durée de mise en régime. Ces évolutions seront effectuées dans le cadre du programme du LCSQA 2009. Elles permettront en particulier de baser le calcul de l'incertitude sur un plus grand nombre de points de concentration, et donc de gagner en fiabilité et précision.

## 5. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Courbes de suivi temporel	6
Annexe 2	Traitement statistique des données	3
Annexe 3	LCSQA	2

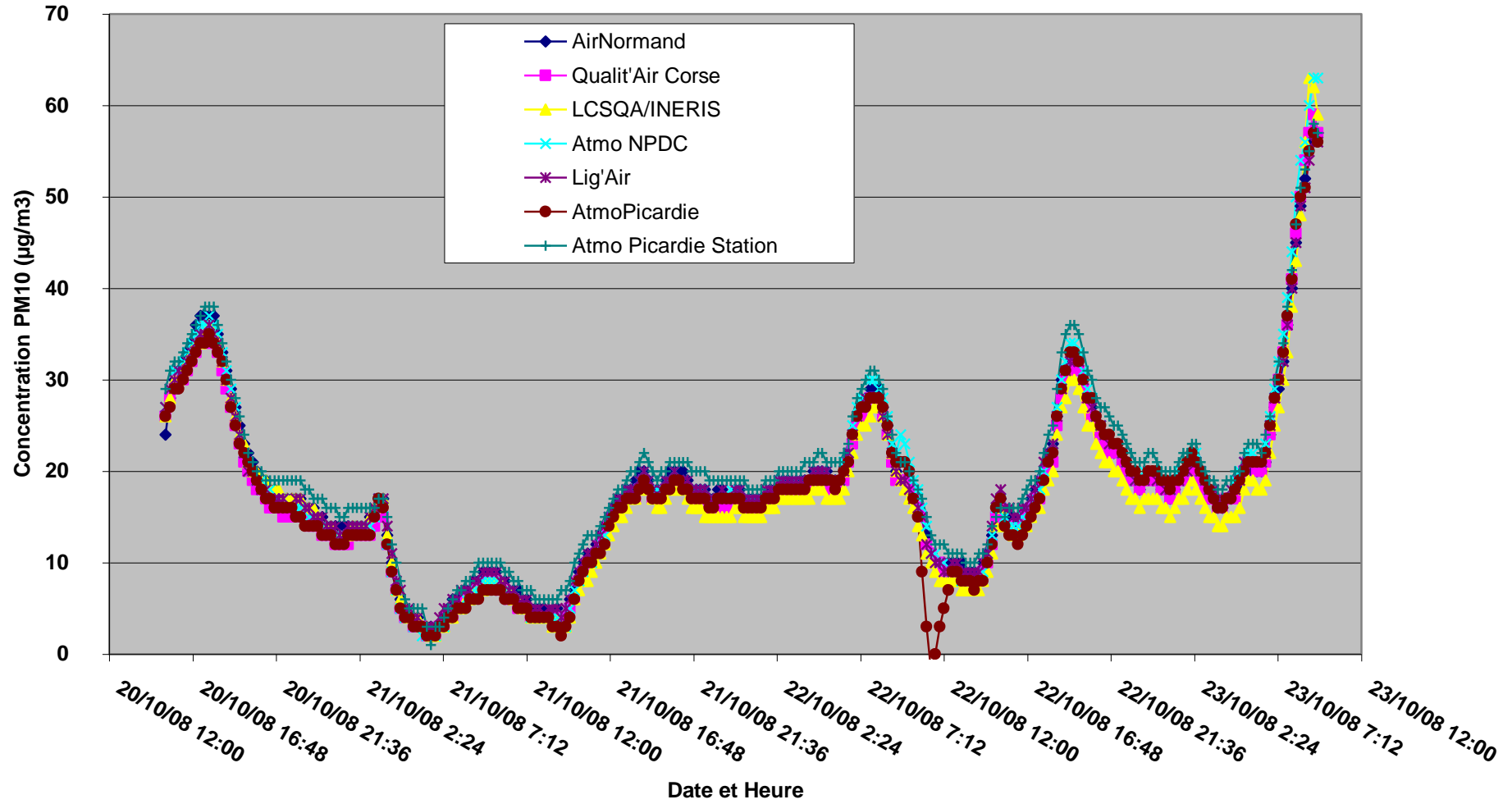
## **ANNEXE 1**

### **Courbes de suivi temporel**

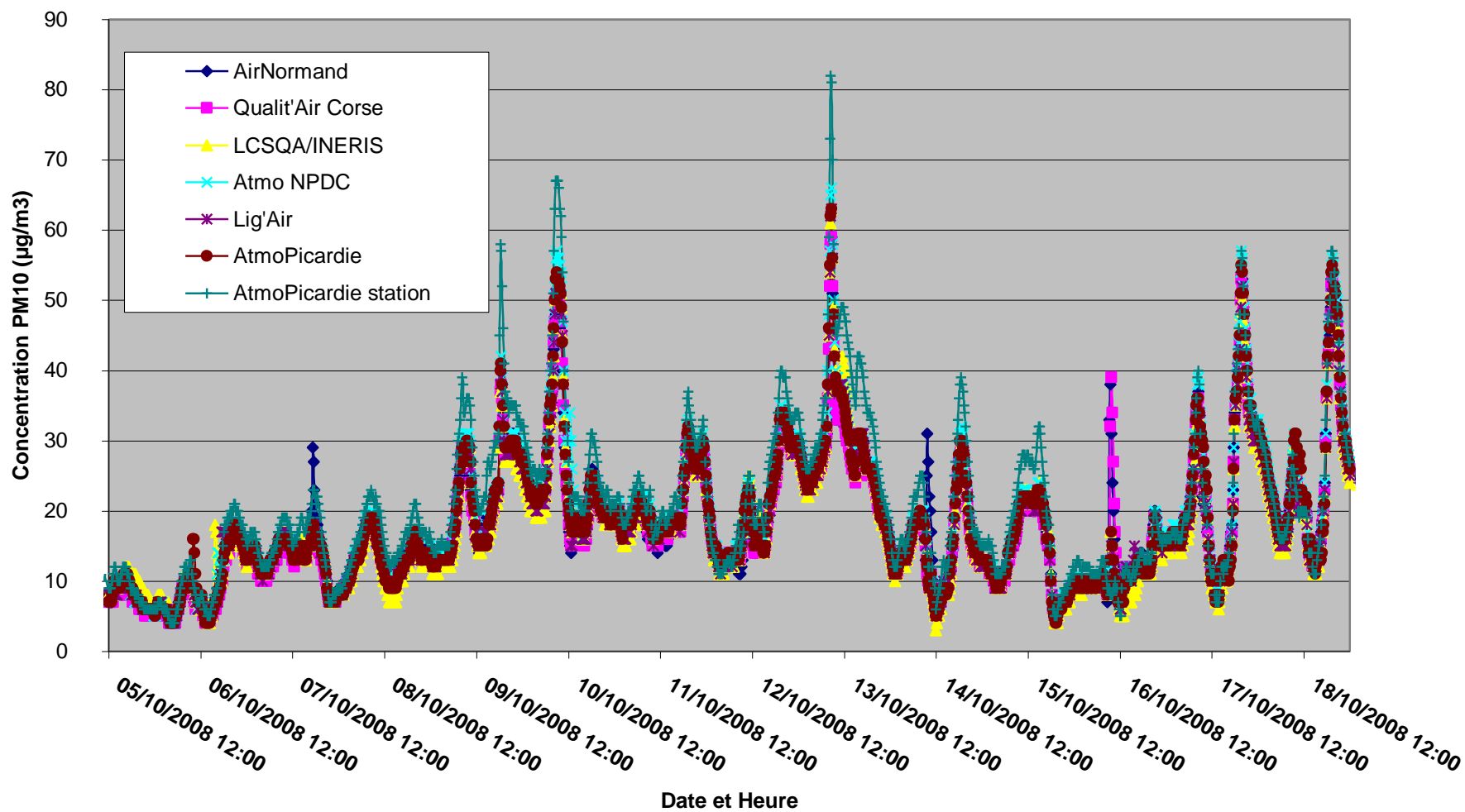




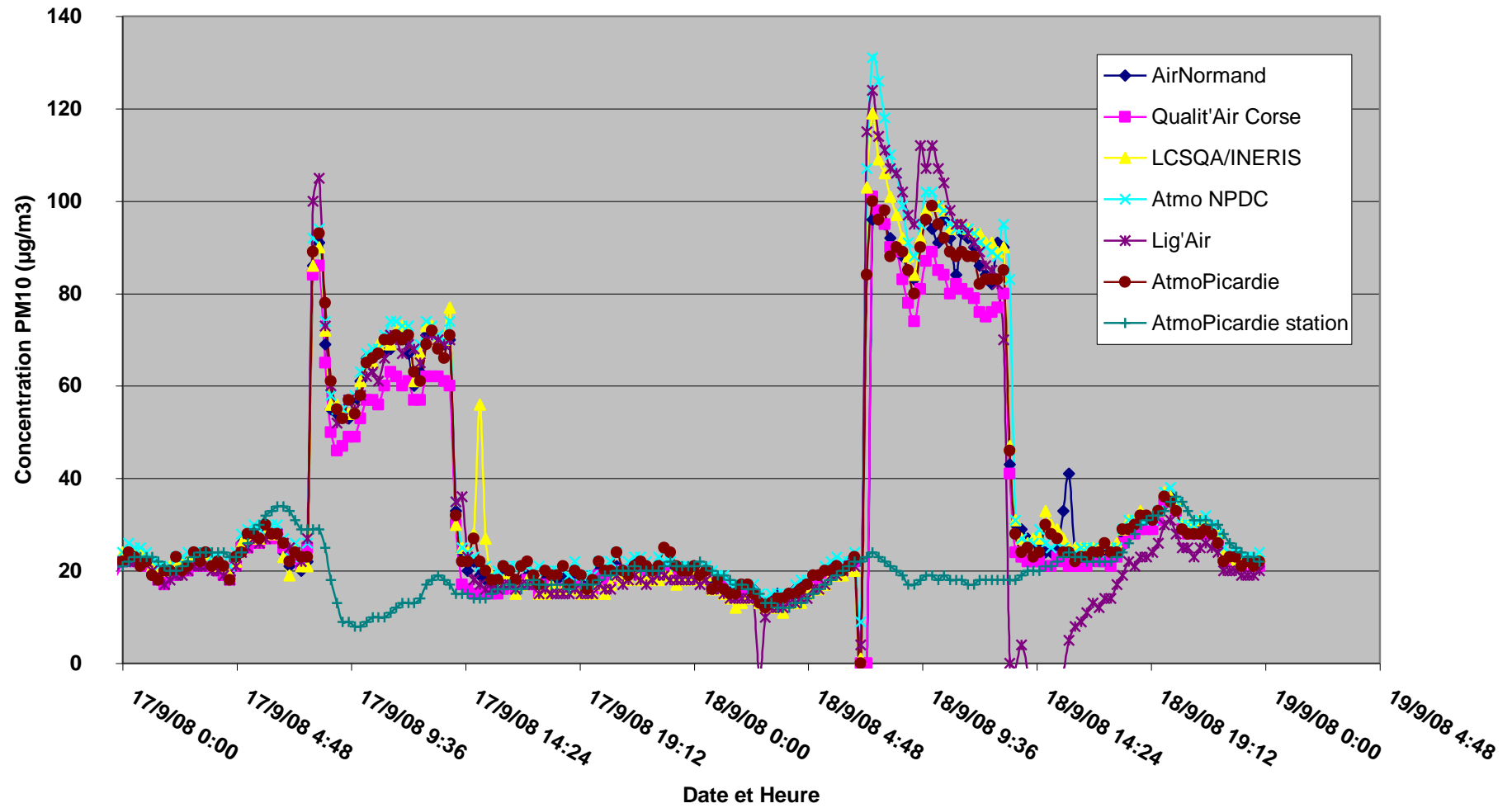
## Mesures sous air ambient



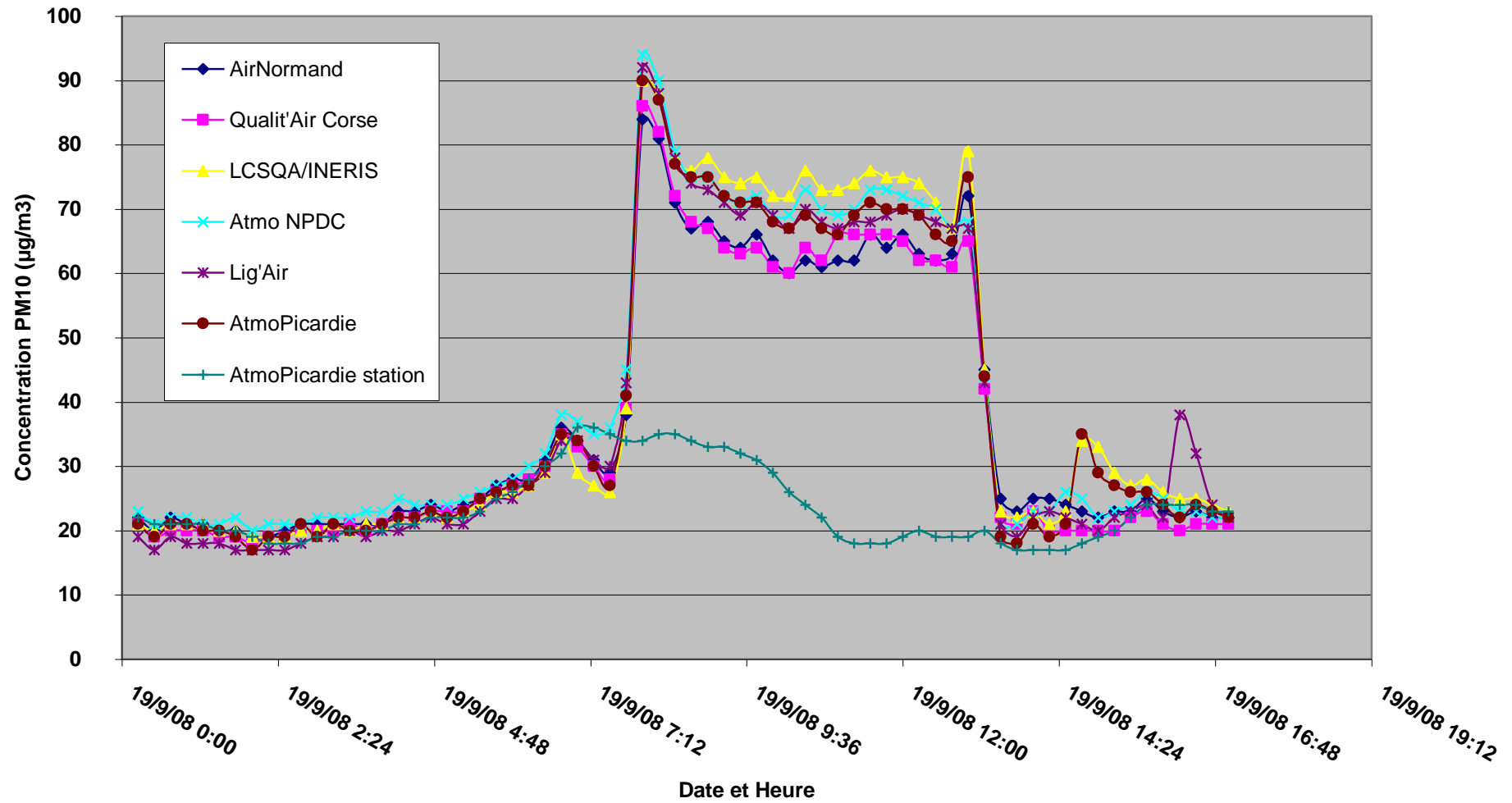
# Mesures sous air ambient pulsé



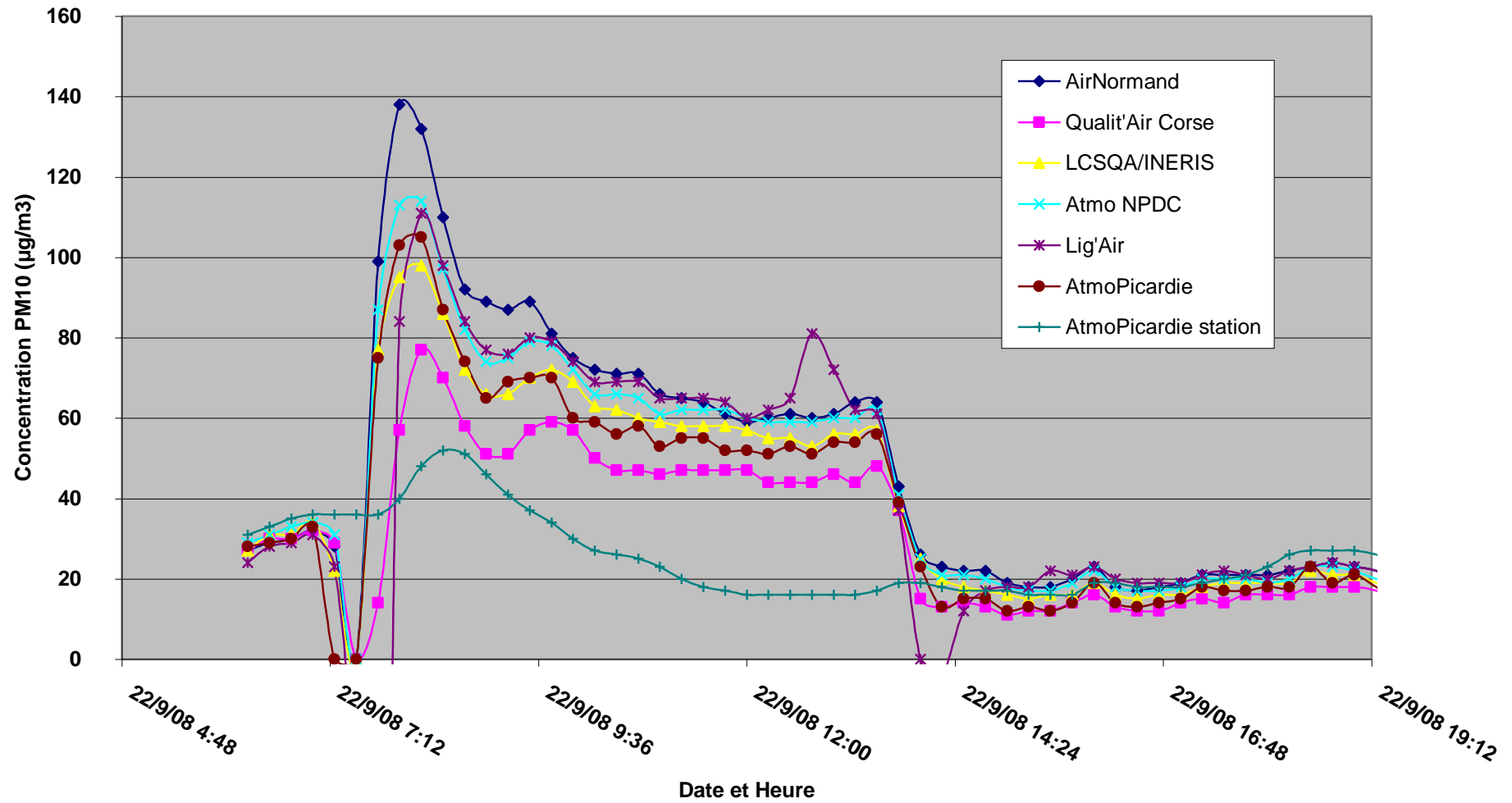
## Mesures avec dopage - Constante d'intégration 300 s



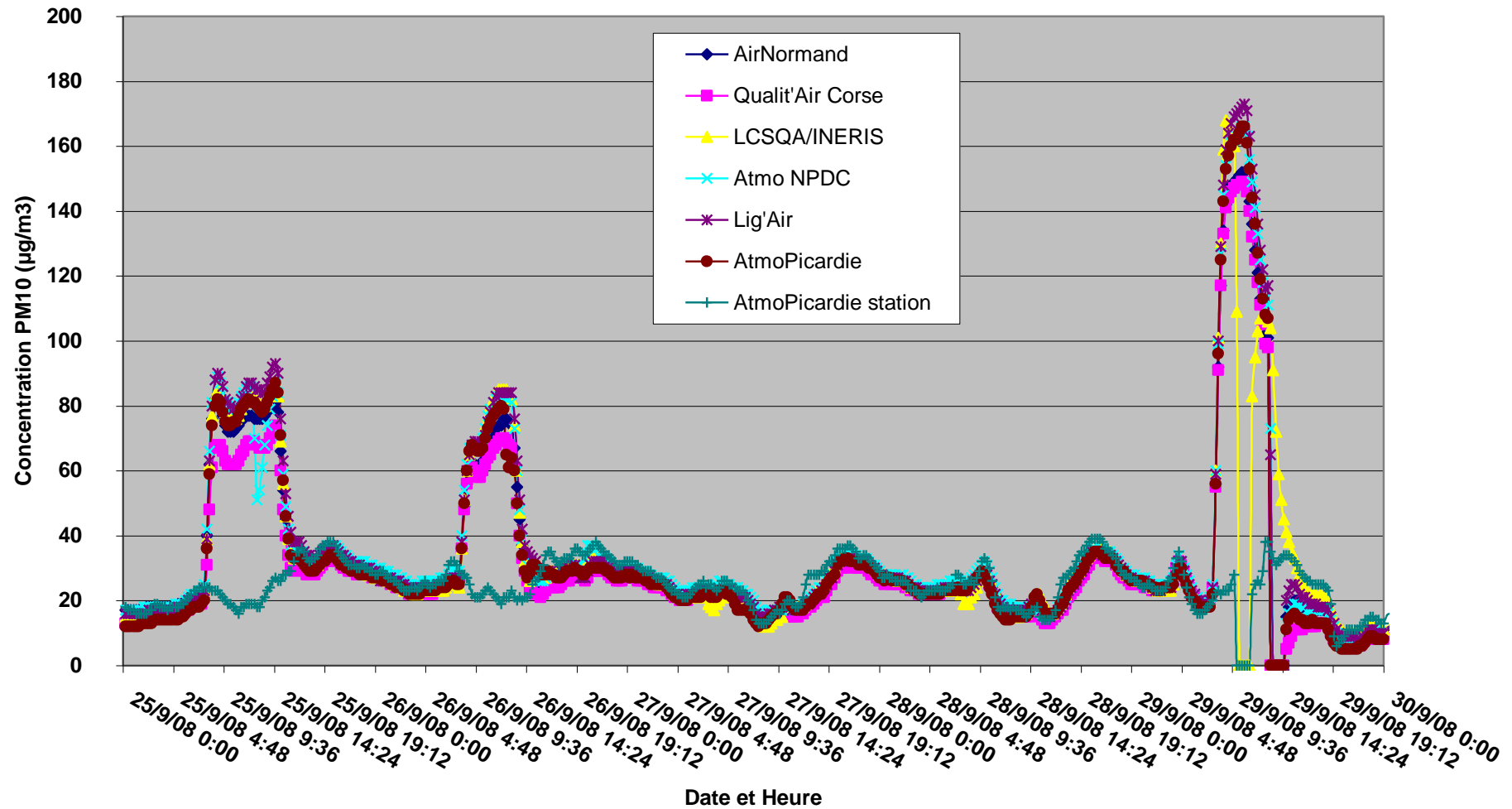
## Mesures avec dopage - Constante d'intégration 300 s



## Mesures avec dopage - Constante d'intégration 300 s



## Mesures avec dopage - Constante d'intégration 1800 s



## **ANNEXE 2**

### **DESCRIPTION DE L'ANALYSE STATISTIQUE**





## ELIMINATION DES VALEURS ABERRANTES

Dans un premier temps les résultats bruts de chaque participant ont été examinés afin de détecter et éliminer les valeurs quart-horaires aberrants car associées à des dysfonctionnements constatés lors des essais, notamment au début (débit irrégulier nécessitant le remplacement de la pompe, changement de filtres,...).

La configuration des essais ne permettant qu'un appareil par participant, seul le test de Grubbs, testant la justesse des résultats d'un participant (ou laboratoire), a été réalisé. Il consiste en la recherche de valeurs aberrantes conformément à la norme NF ISO 5725-2.

### TEST DE GRUBBS

Ce test permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de moyenne. Il s'agit donc d'un test de justesse. 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.

Ce test 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.

### INTERVALLE DE CONFIANCE DE REPRODUCTIBILITE

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

L'intervalle de confiance de reproductibilité est obtenu à partir des variances de répétabilité et interlaboratoire :  $S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$  avec, notre configuration d'essais, une variance de répétabilité nulle sauf dans le cas des mesures dans l'air ambiant qui intègre un TEOM supplémentaire, appareil permanent de la station de Creil.

**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  $n-1$  degré de liberté et ici  $\alpha = 0,05$

$S_{Rj}^2$  la variance de reproductibilité

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

$S_{Lj}^2$  la variance interlaboratoire

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

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

- où i est le nombre de participants variant de 1 à p
- où j est un niveau de concentration
- où p est le nombre de participants
- où  $n_{ij}$  est le nombre de mesures du participant i pour le niveau de concentration j
- $\bar{y}_{ij}$  est la moyenne des mesures du participants i au niveau de concentration j

$\bar{y}_j$  la moyenne générale pour un niveau de concentration j

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

et le nombre de mesures moyen du niveau de concentration j

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

## 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 valeurs douteuses et aberrantes 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.



## **ANNEXE 3**

### **Fiche programme LCSQA**



# 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 NO<sub>2</sub>. 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 O<sub>3</sub>
- 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<sub>x</sub>.

### **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<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, 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<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO) de l'air ambiant, qui aura lieu au 1<sup>er</sup> 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<sup>er</sup> semestre en vue de l'obtention de l'accréditation COFRAC « organisation d'essais interlaboratoires ».