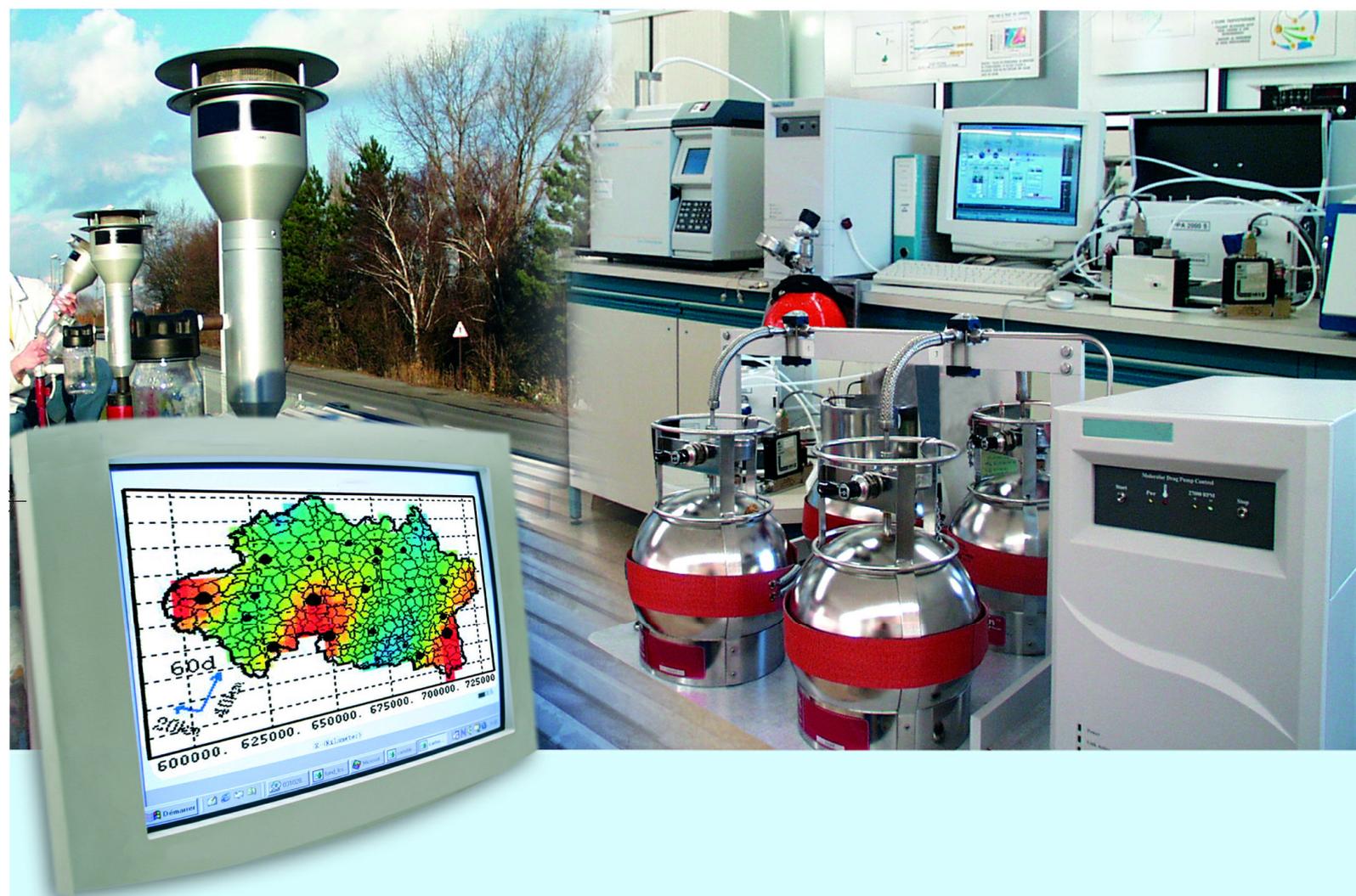




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude : Intercomparaison de stations de mesures

rapport 1/3

Intercomparaison de moyens de mesures mobiles (exercice 2006)

Décembre 2006

Version finale

Yves GODET - Fabrice MARLIERE





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

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

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

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



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

Intercomparaison de moyens de mesures mobiles (exercice 2006)

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Thème : Assurance Qualité

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

Décembre 2006

Personnes ayant participé à l'étude :

Y. GODET – F. MARLIERE

Ce document comporte 72 pages (hors couverture et annexes).

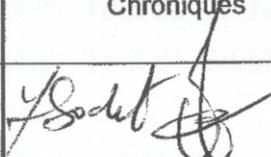
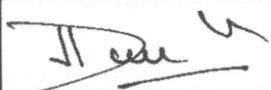
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Y. GODET F. MARLIERE	J. POULLEAU	M.RAMEL
Qualité	Ingénieurs Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RESUME.....	3
2. INTRODUCTION	5
3. PRINCIPE DE L'EXERCICE.....	5
4. VALIDATION DU DISPOSITIF DE DOPAGE.....	6
4.1 Description du dispositif de dopage	6
4.2 Procédure expérimentale de la validation	8
4.2.1 Mesures de débit et calcul du temps de résidence.....	8
4.2.2 Analyse des concentrations par polluant	9
4.2.2.1 SO ₂	9
4.2.2.2 NO	10
4.2.3 NO ₂	11
4.2.4 Ozone	12
4.2.5 CO	14
4.3 Conclusion	14
5. DEROULEMENT DE L'EXERCICE	15
5.1 Présentation des participants	15
5.2 Chronologie de l'exercice	16
5.3 Liste du matériel utilisé par les participants.....	16
5.4 Alimentation des lignes d'échantillonnage.....	19
5.5 Système d'acquisition numérique de chaque participant.....	22
5.6 Caractéristiques des gaz mis en œuvre par l'INERIS	22
5.6.1 Gaz d'étalonnage.....	22
5.6.2 Photomètre ozone	23
5.6.3 Gaz de dopage haute concentration.....	23
5.7 Tableau des dopages.....	24
5.8 Suivi temporel des données	25
5.9 Traitement statistique des données	25
5.9.1 Elimination des valeurs aberrantes.....	25
5.9.1.1 Test de Cochran.....	25
5.9.1.2 Test de Grubbs.....	25

5.9.2 Intervalles de confiance	26
5.9.3 z-scores	27
6. RESULTATS.....	28
6.1 Circulation aveugle des gaz etalons	28
6.1.1 Circulation de SO ₂	28
6.1.2 Circulation du NO.....	29
6.1.3 Circulation des NO _x	30
6.1.4 Circulation du photomètre O ₃	31
6.1.5 Circulation des gaz pour étalonnage du CO	32
6.1.6 Bilan de la circulation des gaz étalons	32
6.2 Observations spécifiques	33
6.3 Intervalles de confiance.....	34
6.3.1 SO ₂	34
6.3.2 Ozone	36
6.3.3 CO	38
6.3.4 NO	40
6.3.5 NO ₂	41
6.3.6 Bilan des Intervalles de confiance.....	45
6.4 z-scores.....	46
6.4.1 z-scores par polluant.....	46
6.4.2 z-scores par participant.....	49
6.4.2.1 Laboratoire 1	50
6.4.2.2 Laboratoire 2	52
6.4.2.3 Laboratoire 3	55
6.4.2.4 Laboratoire 4	57
6.4.2.5 Laboratoire 5	60
6.4.2.6 Laboratoire 6	62
6.4.2.7 Laboratoire 7	65
6.4.2.8 Laboratoire 8	67
7. CONCLUSION	70
8. LISTE DES ANNEXES	72

1. RESUME

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

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

Dans l'objectif de vérifier le respect de la Directive 2002/3/CE, le LCSQA propose annuellement aux AASQA une intercomparaison de moyens mobiles pour les polluants SO₂, O₃, NO, NO₂ et CO à différents niveaux de concentration et tout particulièrement au voisinage des valeurs limites horaires.

Un essai d'intercomparaison de moyens de mesures mobiles a été réalisé en mai 2006 sur le site de l'ORAMIP. Il a réuni 8 participants dont un extérieur au territoire français, soit 8 entités de mesures, constituant un parc de 44 analyseurs.

Durant cette intercomparaison, un système de dopage permettant une distribution homogène des gaz sur 4 directions a été mis en œuvre, tout en respectant des temps de résidence inférieurs à 5 secondes.

Aucun analyseur n'a fait l'objet de panne franche lors de la mise en route du début de campagne.

Par contre, des dysfonctionnements divers mais peu nombreux ont été identifiés en cours d'exercice sur différents analyseurs. La plupart ont été résolue sur place.

A l'image de la campagne 2005, il a été constaté une surchauffe de l'air à l'intérieur de plusieurs camions laboratoire lors d'un épisode de forte chaleur.

La circulation de gaz en aveugle a fréquemment mis en évidence des écarts de mesures entre laboratoires assez importants ainsi qu'une dérive significative des appareils sur les quelques jours qu'a duré la campagne d'intercomparaison. Ces nombreux écarts ne sauraient être expliqués uniquement par la propagation de l'incertitude. Il conviendra lors des prochains exercices d'y apporter une attention toute particulière.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité ont été déterminés pour chaque polluant et pour différents niveaux. On signalera le faible pourcentage de valeurs quart-horaires éliminées par les tests statistiques de Cochran et Grubbs. A l'exception du SO₂, les intervalles de confiance sont inférieurs à 15 % aux valeurs limites correspondant à chaque polluant. On signalera cependant que les intervalles de confiance des polluants O₃ et NO₂ sont très proche du seuil des 15 %. Concernant le NO₂, il conviendra à l'avenir de préciser les conditions expérimentales conduisant aux données utilisées lors de l'appréciation de l'intervalle de confiance (influence du NO).

D'une manière générale, les résultats du traitement statistique réalisé suivant les termes de la norme ISO 13 528 pour chaque palier de dopage conduisent à des z-

Version finale

scores très satisfaisants. On note que sur les 280 paliers examinés, seuls 3 paliers d'un même participant ne sont pas satisfaisant, et 3 paliers de participants différents sont discutables.

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

La réalisation d'exercices réguliers d'intercomparaison permettra une amélioration globale du dispositif de surveillance national et notamment d'enrichir ses procédures de maintenance périodique et de transfert. Dans cet objectif, une planification des exercices a été effectuée sur plusieurs années en intégrant les contraintes géographiques afin de permettre à chaque AASQA d'y participer périodiquement.

2. INTRODUCTION

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

Dans le même ordre d'idée, 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 la comparaison à des niveaux variés pouvant atteindre les valeurs limites réglementaires.

L'un des exercices que propose le LCSQA aux AASQA consiste désormais en une intercomparaison annuelle de moyens mobiles 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 d'intercomparaison de moyens mobiles réalisé en 2006 avec l'aide de l'ORAMIP.

3. PRINCIPE DE L'EXERCICE

L'exercice consiste à réunir un ensemble de moyens mobiles de différentes AASQA sur un même site en nombre suffisant en participants et en analyseurs pour permettre un traitement statistique des données selon les normes ISO 43-1 et ISO 43-2.

La qualité des mesures des moyens mobiles est vérifiée dans une configuration habituelle de fonctionnement.

Avant de procéder à l'intercomparaison chaque participant 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.

L'intérêt de l'exercice pouvant se trouver limité si les concentrations rencontrées dans l'air ambiant lors des périodes de mesure sont trop faibles et peu variable, un dispositif d'alimentation des moyens mobiles conçu de façon à garantir une alimentation en gaz de caractéristiques identiques (même temps de séjour des gaz) à partir d'une matrice air ambiant naturelle enrichie par dopage a été mise au point. Il permet, tout en conservant la représentativité du travail en matrice réelle (interférents, humidité, etc.), d'assurer l'exploration d'un domaine étendu de concentrations et pouvoir déterminer une incertitude de mesure sur toute la plage de mesurage.

Version finale

Ainsi, lors de l'exercice, l'ensemble des analyseurs en présence caractérise le même échantillon d'air via des lignes fluidiques individuelles connectées à des boîtiers de distribution. Un enrichissement des concentrations ambiantes est 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 essais consistent à procéder à des dopages 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-horaire par niveau de dopage.

L'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme ISO 5725 qui permet de déterminer :

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

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

4. VALIDATION DU DISPOSITIF DE DOPAGE

4.1 DESCRIPTION DU DISPOSITIF DE DOPAGE

L'exercice d'intercomparaison de moyens de mesure mobiles avec dopage implique une distribution de gaz dopé homogène et stable pour l'ensemble des participants.

L'équipement utilisé lors de l'exercice 2005 présentait l'inconvénient d'être limité à 2 lignes de distribution de gaz ce qui a parfois conduit, lors de l'exercice 2005 à l'ASPA, à des longueurs de lignes fluidiques élevées induisant des temps de résidence excessifs. Le développement effectué en 2006 a consisté à doubler le nombre de lignes de distribution afin que chaque ligne et son boîtier de distribution associé puisse alimenter plusieurs laboratoires mobiles en étant positionnée au plus court des trappes d'accès. Pour ce faire, un système « pieuvre » à quatre branches a été conçu et a fait l'objet de tests de validation sur chacune de ses branches et pour les différents polluants mis en œuvre dans les dopages.

Version finale

Le schéma ci-dessous présente une vue de dessus d'un boîtier de distribution qui permet le raccordement de 24 lignes fluidiques. En utilisation, ces boîtiers sont protégés du soleil pour éviter toute dissociation du NO₂.

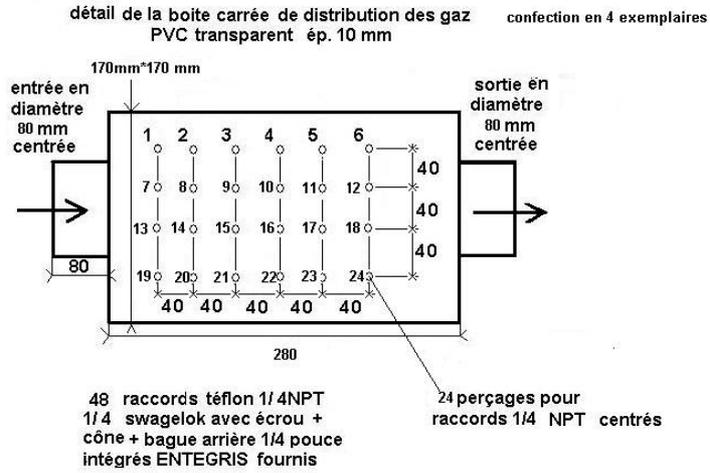


Figure 1

La photo ci-dessous illustre les éléments du système de dopage :

- le ventilateur
- le système « pieuvre »
- les gaines fluidiques
- les boîtiers de distribution
- les lignes de rejet



Figure 2

4.2 PROCEDURE EXPERIMENTALE DE LA VALIDATION

Le laboratoire mobile de l'INERIS comporte deux analyseurs par polluant SO₂, NO/NO₂, ozone, et un analyseur CO. L'un des deux analyseurs fait office de référence et reste branché sur le boîtier n° 1 par l'intermédiaire d'une ligne en Téflon PFA 3.98/6.35 mm, tandis que le second analyseur est branché successivement sur les autres boîtiers n° 2, 3 puis 4 pendant 30 à 40 minutes à l'aide d'une ligne identique. De cette manière le système de distribution a été testé avec les différents gaz en effectuant des dopages à des concentrations proches des valeurs limites horaires. Les données des analyseurs ont été recueillies toutes les 10 secondes à l'aide d'une centrale d'acquisition analogique.

4.2.1 MESURES DE DEBIT ET CALCUL DU TEMPS DE RESIDENCE

Préalablement aux essais de validation, nous avons déterminé les temps de résidence des gaz dans les lignes fluidiques (PFA 3.98/6.35 mm) reliant les différents boîtiers de distribution et les analyseurs. Pour ce faire, les longueurs des lignes en téflon et les débits de prélèvement des analyseurs ont été mesurés ainsi que les débits de balayage des boîtiers.

Le temps de résidence est calculé suivant:

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

où t le temps de résidence en s,

avec Q le débit en m³.s⁻¹,

L la longueur de la ligne en m,

V le volume du tube en m³,

D le diamètre du tube en m

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Analyseurs (n° qualité)	Polluant	Débit (l.min ⁻¹)	temps de résidence (s)	observations
43 c n°15110	SO ₂	0,449	7,25	Temps de résidence trop long
43 c n°15111	SO ₂	0,465	6,98	Temps de résidence trop long
42 i	NO/NO ₂ /NO _x	0,754	4,31	Temps de résidence satisfaisant
42 c n°15311	NO/NO ₂ /NO _x	0,634	5,13	Temps de résidence acceptable
49 c	O ₃	1,123	2,89	Temps de résidence satisfaisant

n°15113				
49 c n°15114	O ₃	1,289	2,52	Temps de résidence satisfaisant
41 M n°15103	CO	1,271	2,56	Temps de résidence satisfaisant

On peut noter que les temps de résidence des gaz sont presque tous inférieurs à 5 secondes. Seul le SO₂ a un temps de résidence supérieur à 5 secondes. Toutefois il convient de rappeler que les normes européennes ne s'appliquent pas à ce polluant.

En complément, les débits d'air ont été mesurés dans les différentes gaines de distribution afin de vérifier d'une part qu'il n'existait pas de chemin préférentiel dans le fonctionnement du système de dopage et que le temps de résidence de l'air dopé dans les gaines était faible d'autre part (de 5 à 10 secondes selon les longueurs de gaines déployées). On signalera que ces longueurs sont à peu près équivalentes d'une branche à l'autre lors de la réalisation des exercices d'intercomparaison.

Le tableau ci-après reprend les débits mesurés au niveau des différents boîtiers.

Mesure des débits	Débits (m ³ .s ⁻¹)
Boîtier 1	27.5
Boîtier 2	28.6
Boîtier 3	25.3
Boîtier 4	30
Entrée	119

On remarque que les débits d'air dans les différentes branches du système de distribution d'air dopé sont sensiblement identiques.

4.2.2 ANALYSE DES CONCENTRATIONS PAR POLLUANT

A partir des données recueillies, nous pouvons tracer pour chaque polluant, les courbes de concentration des deux analyseurs. Celles-ci nous informent donc sur :

- l'évolution temporelle de ces concentrations,
- les écarts de mesures entre analyseurs
- l'homogénéité des concentrations entre les différents boîtiers.

4.2.2.1 SO₂

Le premier polluant testé a été le SO₂. Le graphique ci-dessous représente l'évolution temporelle des concentrations relevées par les deux analyseurs.

Validation du système de dopage avec le SO₂

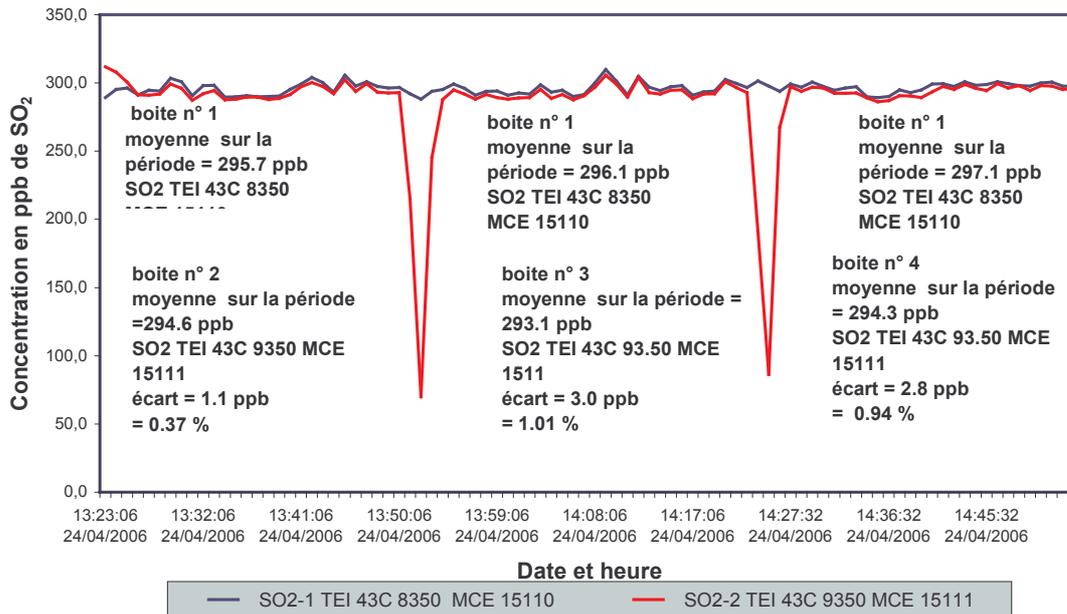


Figure 3 : concentrations de SO₂ mesurées sur les différents boîtiers

Le tableau suivant reprend les éléments essentiels tirés du tracé du suivi temporel.

Boîtiers considérés	Moyenne boîtier n°1 TEI 43C 8350 MCE 15110 en ppb de SO ₂	Moyenne autre boîtier TEI 43C 9350 MCE 15111 en ppb de SO ₂	Ecart de réponse en ppb de SO ₂	Ecart relatif de réponse en %
Boîtiers n° 1 et 2	295.7	294.6	1.1	0.37
Boîtiers n° 1 et 3	296.1	293.1	3.0	1.01
Boîtiers n° 1 et 4	297.1	294.3	2.8	0.94

On constate que, en dehors des pics correspondant au changement manuel de boîtier, les deux analyseurs présentent des variations similaires et des écarts en moyenne très faibles (0.77 %).

4.2.2.2 NO

Cette expérience a été réalisée en générant un mélange de NO + NO₂ à partir de cylindres haute pression. La figure 4 ci-dessous représente l'évolution temporelle des concentrations relevées par les deux analyseurs.

Validation du système de dopage avec le NO

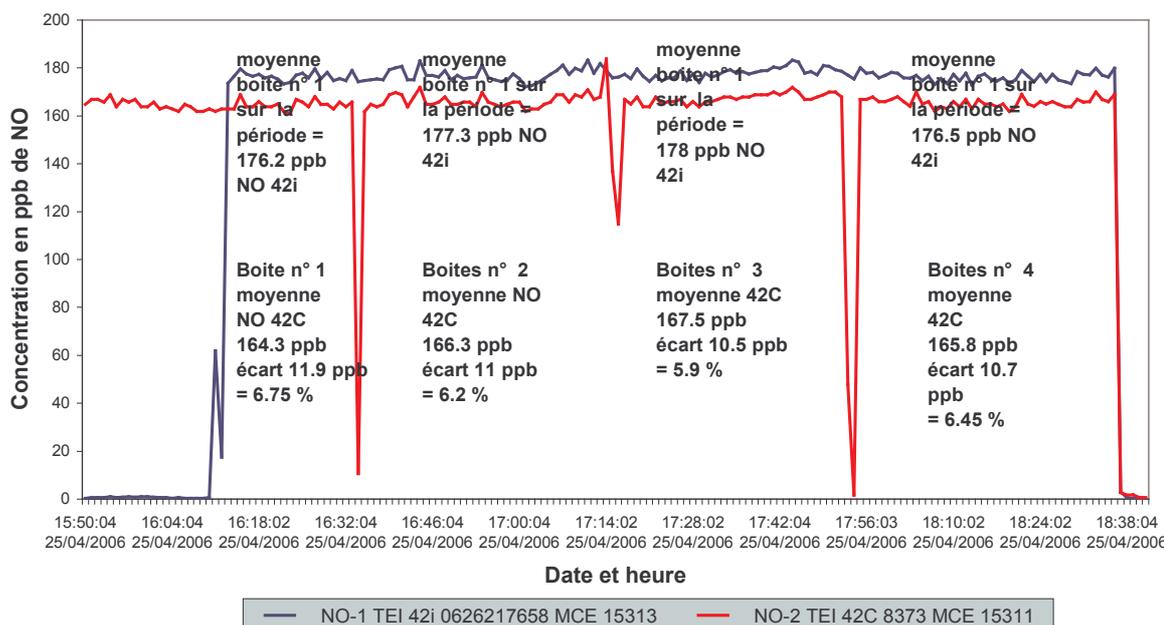


Figure 4 : concentrations de NO mesurées sur les différents boîtiers

Le tableau suivant reprend les éléments essentiels tirés du tracé du suivi temporel.

Boîtiers considérés	Moyenne boîtier n° 1 avec TEI 42i en ppb de NO	Moyenne autre boîtier avec TEI 42C en ppb de NO	Ecart de réponse en ppb de NO	Ecart relatif de réponse en %
Boîtier n° 1	176.2	164.3	11.9	6.75
Boîtier n° 2	177.3	166.3	11	6.2
Boîtier n° 3	178	167.5	10.5	5.9
Boîtier n° 4	176.5	165.8	10.7	6.45

Sur ce test comparatif avec le NO on remarque que les deux analyseurs suivent la même évolution. Cependant on remarque un décalage constant de 11.0 ppb (soit 6.6 %) en moyenne entre les deux courbes qui est expliqué par la présence d'un sécheur interne (Permapur) sur la ligne d'échantillonnage du modèle 42i qui mesure donc correctement ce polluant.

Ce décalage apparaît aussi bien sur la voie NO que sur la voie NO_x.

4.2.3 NO₂

La figure 5 ci-dessous représente l'évolution temporelle des concentrations relevées par les deux analyseurs.

Validation du système de dopage avec le NO₂

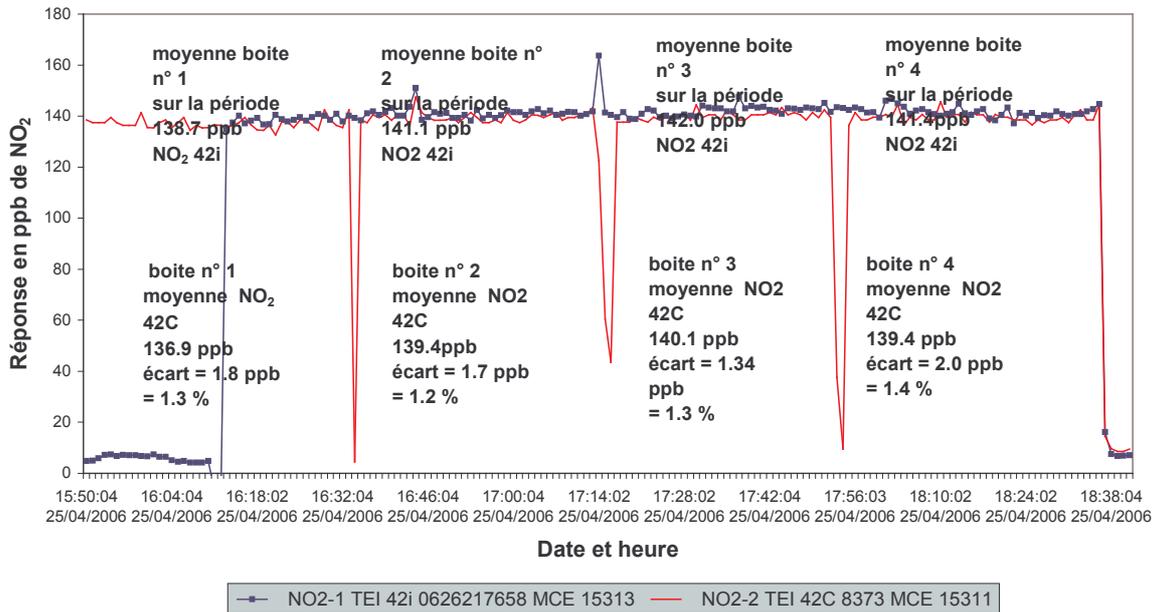


Figure 5 : concentrations de NO₂ mesurées sur les différents boîtiers

Le tableau suivant reprend les éléments essentiels tirés du tracé du suivi temporel.

Boîtiers considérés	Moyenne boîtier n° 1 avec TEI 42i en ppb de NO ₂	Moyenne autre boîtier avec TEI 42C en ppb de NO ₂	Ecart de réponse en ppb de NO ₂	Ecart relatif de réponse En %
Boîtier n° 1	138.7	136.9	1.8	1.3
Boîtier n° 2	141.1	139.4	1.7	1.2
Boîtier n° 3	142.0	140.1	1.9	1.34
Boîtier n° 4	141.4	139.4	2.0	1.4

Les écarts entre les 4 boîtiers sont constants et faibles (1,3 % en moyenne).. L'influence de la présence du sécheur sur l'un des analyseurs n'apparaît plus en raison de la mesure différentielle entre le NO_x et le NO.

4.2.4 OZONE

Le test des boîtiers avec l'ozone a été effectué à l'aide d'un générateur d'ozone à haute concentration. Lors de ces essais, une dérive de la concentration a été observée en raison d'une stabilisation difficile du générateur, lequel était neuf.

La figure 6 ci-dessous représente l'évolution temporelle des concentrations relevées par les deux analyseurs.

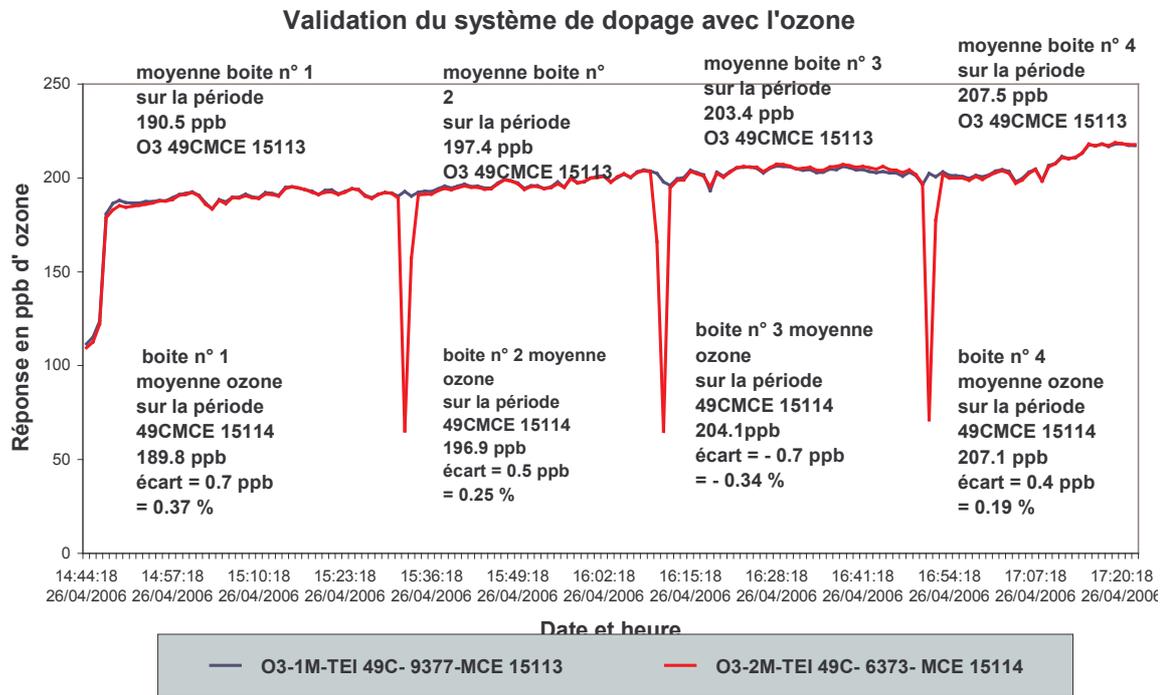


Figure 6 : concentration d'O₃ mesurées sur les différents boîtiers

Le tableau suivant reprend les éléments essentiels tirés du tracé du suivi temporel.

Boîtiers considérés	Moyenne boîtier 1 avec TEI 49C MCE 15113 en ppb d'ozone	Moyenne autre boîtier avec TEI 49C MCE 15114 en ppb d'ozone	Ecart de réponse en ppb d'ozone	Ecart relatif de réponse en %
Boîtier n° 1	190.5	189.8	0.7	0.37
Boîtier n° 2	197.4	196.9	0.5	0.25
Boîtier n° 3	203.4	204.1	- 0.7	- 0.34
Boîtier n° 4	207.5	207.1	0.4	0.19

Les écarts entre les boîtiers sont très faibles (0,12 % relatif en moyenne). Ils sont observés à travers une évolution croissante de l'ozone.

4.2.5 CO

Pour ce test nous ne disposons que d'un seul analyseur de CO. Nous avons donc testé successivement tous les boîtiers avec le même appareil. La figure 7 ci-dessous représente l'évolution temporelle des concentrations relevées.

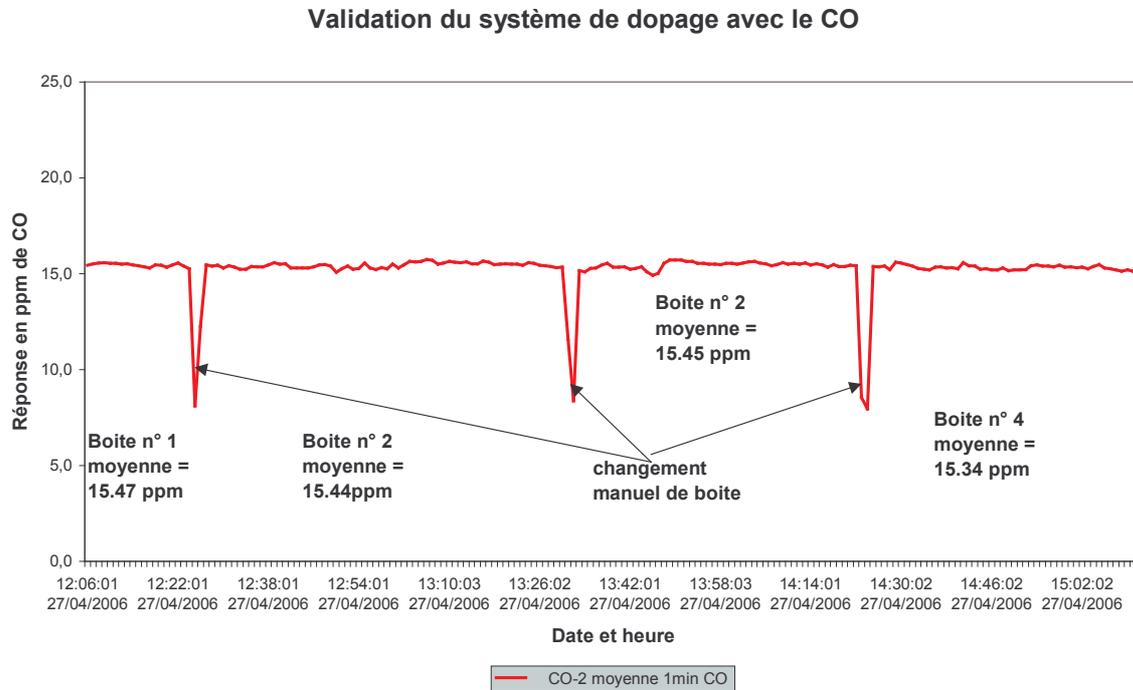


Figure 7 : concentration de CO mesurée sur les différents boîtiers

Le tableau suivant reprend les éléments essentiels tirés du tracé du suivi temporel.

Boîtiers considérés	Moyenne boîtier 1 avec CO 11M en ppm de CO	Ecart de réponse par rapport au boîtier 1 en ppm de CO	Ecart relatif de réponse en %
Boîtier n° 1	15.47		
Boîtier n° 2	15.44	0.03	0.19
Boîtier n° 3	15.45	0.02	0.13
Boîtier n° 4	15.34	0.13	0.84

Les écarts entre les boîtiers avec le CO sont faibles : 0,40 % relatif en moyenne

4.3 CONCLUSION

Nous avons pu constater qu'en dépit des fluctuations et évolutions de l'air ambiant :

- les mesures de concentrations sont très proches,
- les réponses des analyseurs se superposent à l'incertitude de répétabilité près,
- les écarts (minimes), à l'exception du NO, sont faibles et constants,

quel que soit le boîtier de raccordement examiné.

Nous pouvons donc confirmer que le système de distribution de gaz avec 4 boîtiers de distribution délivrent des concentrations homogènes pour les différents polluants testés. Les écarts observés seront négligés dans la suite des essais d'intercomparaison réalisés à l'ORAMIP, à l'exception du NO dont l'écart induit par la configuration différente de nos analyseurs ne peut être négligé devant l'objectif de qualité des mesures fixé à 15 %.

Polluants	SO₂	NO	NO₂	O₃	CO
Ecarts en %	0,8	6.615 effet de l'H.R.	1,3	0,12	0,40

Figure 8 : Ecarts moyens inter-boîtiers par polluant

5. DEROULEMENT DE L'EXERCICE

5.1 PRESENTATION DES PARTICIPANTS

Huit organismes ont répondu favorablement comme participants à cet exercice d'intercomparaison :

- L'ORAMIP (Colomiers), réseau d'accueil et participant, chargé de la saisie des données et de la logistique de l'intercomparaison
- Atmo Poitou-Charentes (La Rochelle)
- AIR Languedoc-Roussillon (Montpellier)
- Airmaraix (Marseille)
- Atmosf'Air Bourgogne Sud (Chalon/Saône)
- Airaq (Bordeaux)
- Andorre
- INERIS (Verneuil en Halatte) organisateur et participant, en charge de la mise en œuvre du système de génération des gaz par dopage et de l'exploitation des résultats.

La photo ci-dessous illustre l'implantation des participants sur le site de l'ORAMIP.



Figure 9

5.2 CHRONOLOGIE DE L'EXERCICE

L'exercice a été effectué en trois étapes :

1. Arrivée des participants à partir du vendredi 12 mai, installation, branchements électriques, mises sous tension, mises en chauffe des analyseurs. Chaque participant a ensuite vérifié ses propres analyseurs en début de campagne grâce à ses propres transferts, raccordés aux niveaux 2 respectifs de la chaîne nationale d'étalonnage. En fin de campagne, un contrôle a également été effectué pour observer d'éventuelles dérives.
2. Lorsque l'ensemble des analyseurs est étalonné, une circulation de gaz de référence (O_3 , SO_2 , NO , NO_2 et CO) est effectuée, ce qui permet de vérifier en début d'exercice la cohérence des mesures entre les niveaux 2 et 3. A ce stade, aucun réglage, aucune correction ne sont autorisés. Les résultats de cette phase sont présentés au chapitre 6.1. Branchement fluide de l'ensemble des analyseurs via les quatre boîtiers de distribution de gaz mis en œuvre par l'INERIS. Vérification des temps de résidence de chaque ligne fluide.
3. Campagne d'intercomparaison durant 3 jours et demi sur les polluants CO , SO_2 , O_3 et NO_x suivant le tableau de dopage présenté au chapitre 5.6.

5.3 LISTE DU MATERIEL UTILISE PAR LES PARTICIPANTS

L'ensemble des matériels mis en œuvre par les participants est regroupé dans les tableaux ci-après.

Participants	numero bdga	Interlocuteur	moyen mobile							Acquisition					
			Type	longueur	largeur	hauteur	electricite	puissance	Nb cable	marque	modele	numero de serie	acquisition	Telephone	
Ineris	99	Fabrice MARLIERE	camion master					230 V	6 kw	1	Argopol	SAM Ex (prêt oramip)		numerique	GSM
Oramip	12	Emmanuel BLET	remorque SM Env SA	6.5	2.5	3.4		230 V	6 kw	2	Argopol	SAM Ex	1113	numerique	GSM
Atmo PC	9	Regis PIET	camion master	6.2	2.2	3.3		230 V 32 A	6 kw	1	Argopol	SAM-ex	2752	num	GSM
AIRAQ	31	Alexandre LAURENT	Remorque	3.5	2.1	2.8		230 V - 32 A	6 kw	1	FDE	SAP	276	numerique	GSM
Air LR	8	Didier MARTINEZ	remorque	4	2	3		230 V	6 kw	1	FDE	Multi FDE	158	numerique & analogique	Modem GSM
Airmaraix	3	Francis LEVAUDEL	Peugeot expert	4.5	1.9	2.3		230 V	6 kw	1	Argopol	SAM-ex		numerique & analogique	Modem RTC
Atmo bourgogne	26	J M SARRAZIN	camion Master	6.2	2.2	3.3		230 V 32 A	6 kw	1	centralp	K200180-1-14/AA	34740001		GSM
Andorre	98	Marc ROSSEL	camion	6	2.1	3.3		230 V	6 kW	1	FDE	168		analogique	00 376 313716

Caractéristiques des moyens mobiles et équipements d'acquisition

Participants	Analyseur O3 titulaire				Analyseur O3 doublet				Analyseur NOx titulaire				Analyseur NOx doublet			
	modele	n° de série	numero XR	acquisition	modele	n° de série	numero XR	acquisition	modele	n° de série	numero XR	acquisition	modele	n° de série	numero XR	acquisition
Ineris	TEI49C-15113	73446-373	990801	numérique	TEI49C MCE 15114	74669-377	990802	numérique	TEI42i	519611916	990301	numérique	TEI42C-MCE 15311	73318-373	990302	numérique
Oramp	O341M	738	115	numérique	O3 41M	?	?	numérique	AC31M	618	94	numérique	?	?	?	?
Atmo PC	O3 41 M	842	90801	numérique	TEI 49 i	5104	90802	numérique	AC31M	1151	90301	numérique	TEI 42 i	9361	90302	numérique
AIRAQ	O342M	21	310801	numérique					AC32M	67	310301	Numérique				
Air LR	O341M	1292	80801	numérique	O342M	332	80802	numérique	NOX2000	131	80301	numérique				
Airmarais	O3 41 M	800	150800	numérique					AC31M	914	80914	numérique				
Atmo bourgogne	OZ2000G	9140046	260801	numérique	O342M	?	260802	numérique	AC31M LCD	1305	260301	numérique	AC31 M FLUO	?	260302	numérique
Anderre	API 400 E	928	980801	numérique					API 200 E	685	980301	numérique				

Participants	Analyseur CO titulaire				Analyseur CO doublet				Analyseur SO2 titulaire				Analyseur SO2 doublet			
	modele	n° de série	numero XR	acquisition	modele	numero de série	numero XR	acquisition	modele	numero de série	numero XR	acquisition	modele	n° de série	numero XR	acquisition
Ineris	CO11M - 15103	ENV - n° 347	990401	numérique					TEI43C-MCE 15110	n° 65808-350	990101	numérique	TEI43C-MCE 15111	n° 65809-350	990102	numérique
Oramp	CO11M	401	93	numérique	TEI 48 C	?	?	numérique	AF21M	1161	96	numérique	?	?	?	?
Atmo PC	CO11M	523	90401	numérique	TEI 48 C	6366	90402	numérique	AF21M	1360	90101	numérique	SF 2000	67	90102	numérique
AIRAQ	CO12M	294	310401	numérique					AF22M	262	310101	numérique				
Air LR	CO11M	604	80401	numérique					AF21M	1124	80101	numérique				
Airmarais	CO11M	555	130555	numérique					AF21M	1452	41452	numérique				
Atmo bourgogne	CO2000G	9130088	260401	numérique					AF21M	585	260101	numérique				
Anderre	Env SA CO 11M	N 213	980401	numérique					API 100 E	313	980101	numérique				

Liste des analyseurs mis en œuvre lors de la campagne

5.4 ALIMENTATION DES LIGNES D'ÉCHANTILLONNAGE

Les normes européennes EN 14211 et 14625 pour le NO/NO₂ et l'ozone ainsi que la norme ISO 13964 ont fixé des exigences sur le temps de résidence dans les lignes d'échantillonnage entre le prélèvement à l'extérieur et la cellule de mesure de l'analyseur. Ce temps doit être inférieur à 5 secondes.

Chaque analyseur a été alimenté en gaz à l'aide d'une ligne d'échantillonnage reliée à l'un des boîtiers de distribution de gaz de manière à respecter un temps de séjour dans la ligne inférieur à 5 secondes. Pour satisfaire à cette contrainte, les analyseurs de plusieurs participants ont été branchés en parallèle sur une même ligne. Des lignes en PFA ont été utilisées pour les polluants O₃ et NO_x en raison de leur caractère inerte. Le PTFE a été utilisé pour les lignes SO₂ et CO.

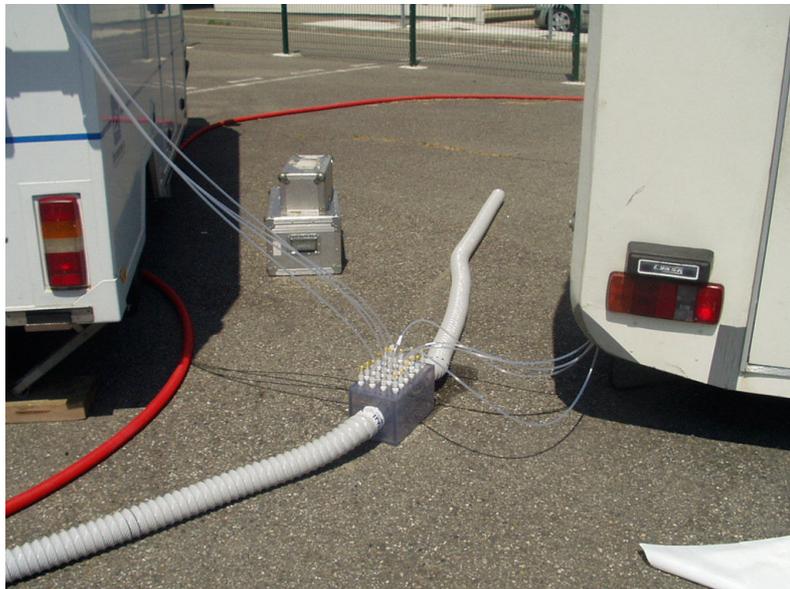


Figure 10

La photo ci-dessus illustre le raccordement fluide de deux moyens mobiles à l'un des quatre boîtiers de distribution d'air ambiant enrichi des différents polluants.

Le tableau ci-dessous présente les caractéristiques des branchements de chaque moyen mobile. Les temps de résidence sont compris entre 1.1 secondes et 4.8 secondes.

	Lignes	Type analyseur	Débit (l/min)	Longueur ligne (m)	Temps de résidence (s)
AIR LR	1	NOX 2000	0,496	3,2	4,73
	2	AF21M	0,5	3,3	4,88
	3	CO11M	1,62	3,5	1,6
	4	O3 42M	2,103	3,3	1,16
O3 41M					
AIRAQ	1	AC 32M	2,472	4	1,2
		CO12M			
	2	42M	1,515	4	1,95
		AF22M			
AIRMARAIX	1	0341M	1,755	2,6	1,09
	2	AF 21M	0,5633	2,6	3,41
	3	AC31M	0,5088	2,8	4,06
	4	CO11M	1,395	3,3	1,75
ANDORE	1	400E	0,748	3,5	3,46
	2	200E	0,6578	3,5	3,91
	3	100E	0,66	3,5	3,92
	4	11M	1,245	3,5	2,08
Atmosf'Air Bourgogne sud	1	AC31M	2,137	4	1,38
		CO 2000G			
	2	AF21M	1,1	4	2,69
		AC31M			
	3	42M	0,99	3,6	2,69
4	OZ 2000G	1,838	4	1,61	

	Lignes	Type analyseur	Débit (l/min)	Longueur ligne (m)	Temps de résidence (s)
Atmo PC	1	AC 31 M	1,71	4,6	1,99
		42 C			
	2	AF 21 M	1,093	4,7	3,18
		SF 2000G			
	3	0341M	2,98	4,4	1,09
		49I			
	4	CO11M	2,639	4,2	1,18
		TEI48C			
ORAMIP	1	AF21M	0,390 + 0,623	4	2,92
		AC31M			
	2	41M	1,556 + 1,027	4	1,14
		CO11M			
	3	41M	2,584	4	1,14
		48C			
INERIS	1	49C	2,321	3,7	1,18
		49C			
	2	42i	1,426	3,4	1,76
		42C			
	3	43C	0,922	4,4	3,53
		43C			
	4	CO11M	1,204	4	3,07

5.5 SYSTEME D'ACQUISITION NUMERIQUE DE CHAQUE PARTICIPANT



Figure 11

L'acquisition s'est faite par liaison numérique via modem « GSM » à partir de stations d'acquisition de marque ISEO modèle SAM EX (prêt ORAMIP) installées lorsque nécessaire dans les moyens mobiles, et du poste central XR situé dans les locaux d'ORAMIP.

Le suivi des données de mesure a été effectué sur les valeurs quart-horaires et également 10 secondes.

5.6 CARACTERISTIQUES DES GAZ MIS EN ŒUVRE PAR L'INERIS

5.6.1 GAZ D'ETALONNAGE

Les gaz pour étalonnages utilisés par l'INERIS pour ses calibrages et la circulation aveugle ont été raccordés au LNE.

N° du certificat d'étalonnage	date	Type	Emballage n°	Concentration du polluant et incertitude élargie	Concentration en NOx et incertitude élargie
G010206/087	21/03/06	B11	70161	109.5 ppb de SO ₂ ± 1.6	
G010206/085	21/03/05	B11	105981	192.3 ppb de NO ± 2.0	192.5 ppb de NO _x ± 2.0
G010206/084	21/03/05	B11	1770	191.8 ppb de NO ± 1.8	192.3 ppb de NO _x ± 1.9
G010206/083	21/03/05	B11	16099	8.803 ppm de CO ± 0.064	
G010206/082	21/03/05	B11	116310	8.813 ppm de CO ± 0.064	
G010206/080	21/03/05	B20	14208	192.1 ppb de SO ₂ ± 1.8	
G010206/79	21/03/05	B20	5259	803.3 ppb de NO ± 6.0	809.0 ppb de NO _x ± 6.6
G010206/78	21/03/05	B20	6576	44.07 ppm de CO ± 0.31	
G010206/77	21/03/05	B20	588735	15.30 ppm de CO ± 0.11	
G010206/76	21/03/05	B20	5259	814.0 ppb de NO ± 6.0	815.0 ppb de NO _x ± 6.0
		B11	115437	AIR N57POL	Voir certificat A.L.
		B11	SMG11769	AIR N57POL	Voir certificat A.L.

5.6.2 PHOTOMETRE OZONE

Le générateur d'ozone utilisé était un modèle T.E.I. 49 CPS raccordé au LNE selon les données du tableau suivant.

N° du certificat d'étalonnage	date	Référence appareil	Concentration délivrée et incertitude absolue	Concentration affichée
G010206/59	02/03/05	48826-284	-0.5 ppb ± 1.0	Consigne = 0
			26.5 ppb ± 1.4	Consigne = 25
			51.5 ppb ± 2.0	Consigne = 50
			101.3 ppb ± 2.4	Consigne = 100
			152.5 ppb ± 3.0	Consigne = 150
			202.0 ppb ± 3.9	Consigne = 200
			301.7 ppb ± 5.3	Consigne = 300
			401.8 ppb ± 6.7	Consigne = 400

5.6.3 GAZ DE DOPAGE HAUTE CONCENTRATION

Les cylindres de gaz à haute concentration utilisés pour les dopages ont été raccordés à Air Liquide. Le tableau ci-dessous regroupe les cylindres des différents polluants.

N° bouteille (code barre)	N° emballage	Concentration et incertitude	Concentration et incertitude en NOx
52605000815	1934	220 ppm SO ₂ ± 5 %	
52605000936	14208	209 ppm SO ₂ ± 10 %	
52605000816	11798	214 ppm SO ₂ ± 5 %	
52605000994	13696	1012 ppm NO ± 2 %	
52605000998	583452	645 ppm NO ₂ ± 2 %	
52605000997	583453	660 ppm NO ₂ ± 2 %	
52605000994	13696	1012 ppm NO ± 2 %	
52605000999	27925	408 ppm NO ± 3 %	618 ppm NO _x ± 3 %
OF 29251000	1981	401 ppm NO ± 3 %	620 ppm NO _x ± 3 %
52605001000	297	408 ppm NO ± 3 %	621 ppm NO _x ± 3 %
52605000993	5261	1007 ppm NO ± 2 %	
52605000806	6576	44.63 ppm CO ± 2 %	
52605001001	14434	1.702 % CO ± 2 %	
52605000838	6729	1.703 % CO ± 2 %	
52605000818	9226	1.701 % CO ± 2 %	

5.7 TABLEAU DES DOPAGES

Quatorze paliers de dopage ont été réalisés durant l'exercice d'intercomparaison. Le tableau chronologique des dopages est présenté ci-dessous. Les dates et heures de début et de fin de chaque palier sont précisés. La durée moyenne des paliers a été d'1h30 soit 6 quarts-horaires. Les quarts-horaires transitoires correspondant aux changements de polluant ou de concentrations ont été éliminés des données à traiter statistiquement.

SO2	O3	CO	NO	NO2	Dates et heures
50 ppb	95 ppb				16/05/2006 07:15 16/05/2006 08:30
158 ppb	225 ppb				16/05/2006 09:00 16/05/2006 10:15
116 ppb	160 ppb				16/05/2006 11:00 16/05/2006 12:30
75 ppb	117ppb				16/05/2006 13:00 16/05/2006 14:30
21 ppb	60 ppb				16/05/2006 15:00 16/05/2006 16:15
		10 ppm	400 ppb		17/05/2006 07:00 17/05/2006 08:15
		7,8 ppm	200 ppb		17/05/2006 08:45 17/05/2006 10:00
		5 ppm	115 ppb	130 ppb	17/05/2006 10:30 17/05/2006 12:15
		2,5 ppm	50 ppb	70 ppb	17/05/2006 13:30 17/05/2006 14:45
		1 ppm		100 ppb	17/05/2006 15:15 17/05/2006 16:45
10 ppb	30 ppb			30 ppb	18/05/2006 06:45 18/05/2006 08:15
	200 ppb	2 ppm		165 ppb	18/05/2006 08:45 18/05/2006 10:00
130 ppb		15 ppm	600 ppb	100 ppb	18/05/2006 10:30 18/05/2006 12:00
92 ppb	135 ppb	4 ppm			18/05/2006 13:30 18/05/2006 14:45

5.8 SUIVI TEMPOREL DES DONNEES

Les graphiques de suivi temporel des différents dopages sont présentés en annexe. Ils ont été communiqués aux participants avec leur identification individuelle dans les semaines qui ont suivi la fin des essais.

5.9 TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES

5.9.1 ELIMINATION DES VALEURS ABERRANTES

Dans un premier temps les résultats bruts de chaque participant ont été examinés afin de détecter et éliminer les valeurs quarts-horaires aberrantes car associées à des dysfonctionnements constatés lors des essais (panne d'analyseur, surchauffe temporaire, déconnexion du porte-filtre,...).

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

5.9.1.1 TEST DE COCHRAN

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

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

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

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

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

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

5.9.1.2 TEST DE GRUBBS

Ce test permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de moyenne. A partir des moyennes X_i de la population, classées par ordre croissant, la statistique de

Grubbs est calculée pour la plus petite et la plus grande des moyennes (X_{\min} et X_{\max}) :

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

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

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

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

Les valeurs dont on teste le caractère aberrant par le test de Cochran ne sont pas incluses dans ce test. Il est réalisé de façon itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucun aberrant ou douteux ne soit détecté. La moyenne M de la population est construite après élimination des résultats d'analyse douteux et aberrants.

5.9.2 INTERVALLES DE CONFIANCE

Les intervalles de confiance interne (répétabilité), interlaboratoire et externe (reproductibilité) ont été déterminés suivant la norme ISO 5725-2 « Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » sur l'ensemble des valeurs quart-horaires hors données aberrantes. Ils sont présentés pour chaque polluant sur les graphiques ci-dessous. On notera que l'intervalle de répétabilité ne repose que sur peu de participants et n'est sans doute pas correctement estimé.

L'intervalle de confiance de externe (ou reproductibilité) est obtenu en sommant

les variances de répétabilité et interlaboratoire : $S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$

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

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

S_{Rj}^2 la variance de reproductibilité

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

S_{rj}^2 la variance de répétabilité

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

S_{Lj}^2 la variance interlaboratoire

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

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

\bar{y}_j la moyenne générale

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

p le nombre de participants

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

Les intervalles de confiance ont été déterminés avant et après élimination des résultats douteux et aberrants

5.9.3 Z-SCORES

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

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

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

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

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

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

6. RESULTATS

6.1 CIRCULATION AVEUGLE DES GAZ ETALONS

Les étalonnages de l'ensemble des analyseurs étant effectués, il s'agit dans un premier temps de vérifier la cohérence des raccordements des gaz entre niveaux 2 et 3 de la chaîne d'étalonnage au travers de la circulation en aveugle de gaz étalons. Cette opération a été effectuée à l'aide de bouteille INERIS raccordée au LNE. Dans un second temps, cette circulation a été de nouveau effectuée en fin d'exercice d'intercomparaison afin d'observer la dérive sur quelques jours des écarts initiaux. Les graphiques présentés ci-après regroupent les résultats par polluant et analyseur des écarts constatés en début et fin de campagne d'essais. Les incertitudes des gaz en circulation apparaissent sur ces graphiques sous forme de traits rouges.

6.1.1 CIRCULATION DE SO₂

La circulation de gaz a été effectuée à l'aide de 2 cylindres de concentration très proches dont les incertitudes sont très légèrement différentes. On constate qu'en début de campagne 5 analyseurs sur 10 présentaient des écarts supérieurs à l'intervalle de confiance du gaz pour étalonnage en SO₂ donné sur les certificats COFRAC établis par le LNE. En fin de campagne, des écarts excessifs sont relevés pour 9 analyseurs sur 10.

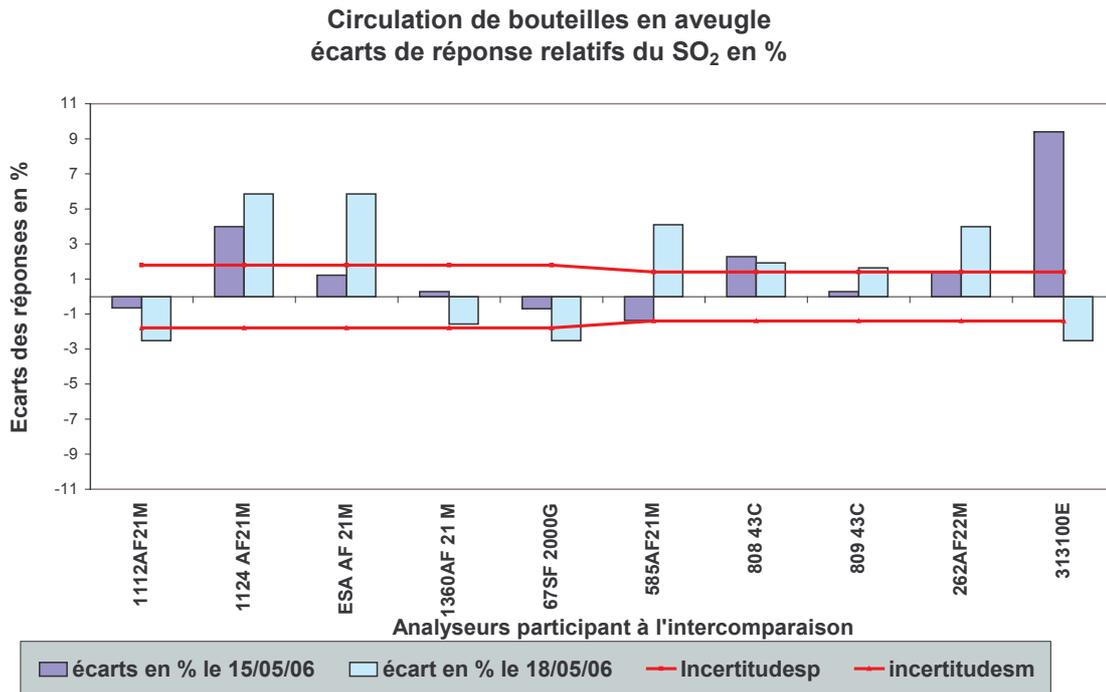


Figure 12

6.1.2 CIRCULATION DU NO

On constate qu'en début de campagne 7 analyseurs sur 11 présentaient des écarts supérieurs à l'intervalle de confiance du gaz pour étalonnage en SO₂ donné sur les certificats COFRAC établis par le LNE. En fin de campagne, des écarts excessifs sont également relevés pour 7 analyseurs sur 11. Certains écarts peuvent être qualifiés d'importants (valeurs de 5 à 10 %) compte tenu du fait que les calibrages avaient été effectués très peu de temps avant la circulation. Il est difficile de les attribuer aux seuls décalages dus aux étalons de transferts. On notera que certains analyseurs qui présentaient des écarts corrects en début de campagne ont subi une dérive qui les a amené à présenter ensuite un écart dépassant l'intervalle de confiance du gaz en circulation. A l'inverse, d'autres analyseurs sont revenus dans le domaine d'incertitude du gaz de circulation en fin de campagne.

**Circulation de bouteilles en aveugle
écarts de réponse relatifs du NO en %**

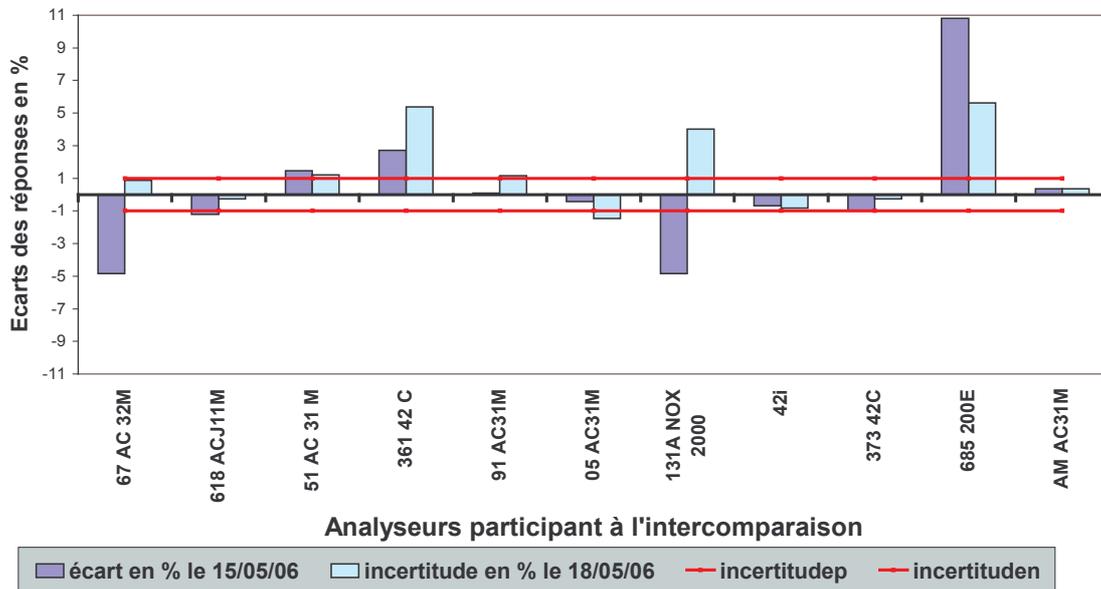


Figure 13

6.1.3 CIRCULATION DES NO_x

On constate qu'en début de campagne, 7 analyseurs sur 11 présentaient des écarts supérieurs à l'intervalle de confiance du gaz pour étalonnage en SO₂ donné sur les certificats COFRAC établis par le LNE. En fin de campagne, des écarts excessifs sont également relevés pour 6 analyseurs sur 11. Là encore, quelques écarts (valeurs excédant 5 %) ont été relevés. On notera également que certains analyseurs présentant des écarts corrects en début de campagne ont subi une dérive qui les a conduit à dépasser parfois de manière importante l'intervalle de confiance du gaz en circulation (cas de l'appareil 05 AC 31M). A l'inverse, d'autres analyseurs sont revenus dans le domaine d'incertitude du gaz de circulation en fin de campagne (cas de l'appareil 685 200E).

**Circulation de bouteilles en aveugle
écarts de réponse relatifs des NO_x en %**

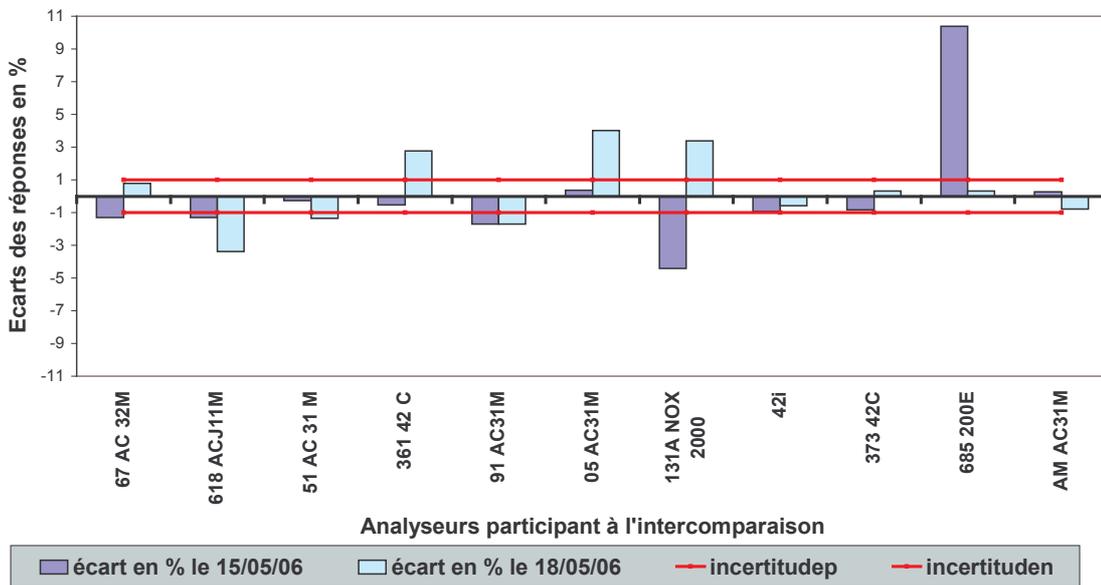


Figure 14

6.1.4 CIRCULATION DU PHOTOMETRE O₃

On constate que 10 appareils sur 12 dépassent l'intervalle de confiance du gaz d'étalonnage en O₃. En fin de campagne, des écarts excessifs sont relevés pour 7 analyseurs sur 12. Sur les 7, 6 ont présenté une variation (dérive) croissante de l'écart initial. On notera des écarts particulièrement élevés pour l'appareil 46 2000G.

**Circulation du transfert en aveugle
écarts de réponse relatif en O₃ en %**

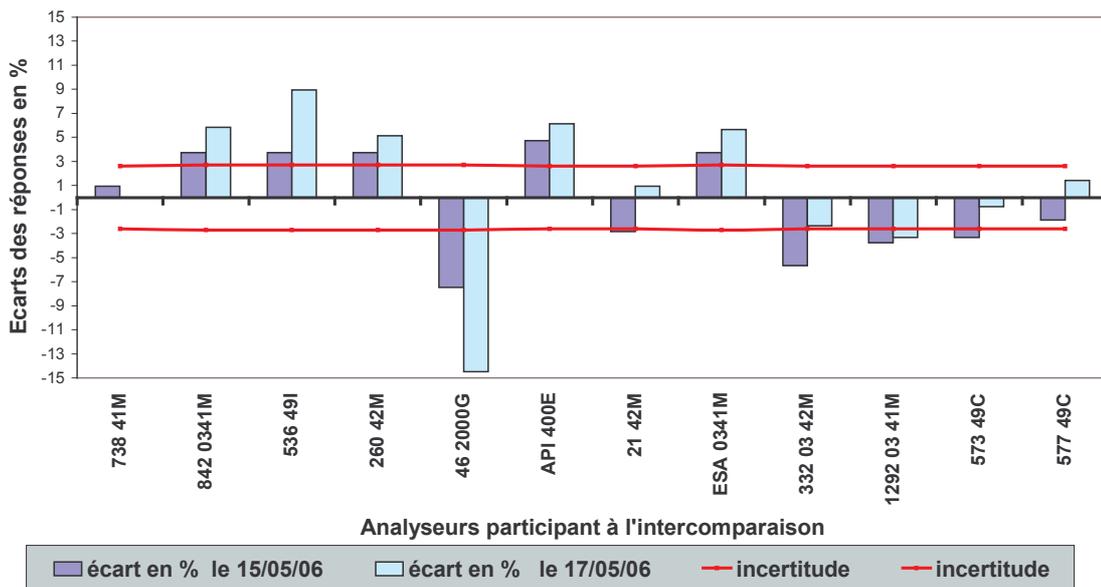


Figure 15

6.1.5 CIRCULATION DES GAZ POUR ETALONNAGE DU CO

On constate qu'en début de campagne 8 analyseurs sur 10 présentaient des écarts supérieurs à l'intervalle de confiance du gaz d'étalonnage en CO donné sur les certificats COFRAC établis par le LNE. En fin de campagne, des écarts excessifs sont relevés pour 7 analyseurs sur 10. On notera également que quelques analyseurs présentant des écarts très corrects en début de campagne ont subi une dérive importante en fin de campagne qui les a conduit à dépasser largement l'intervalle de confiance du gaz en circulation.

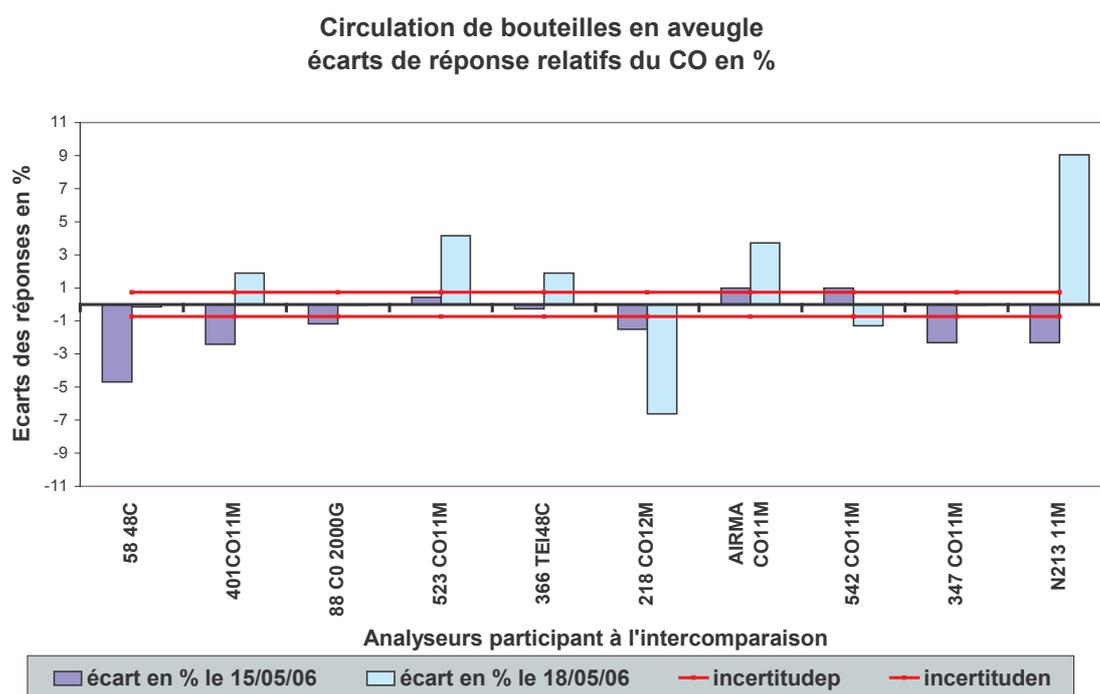


Figure 16

6.1.6 BILAN DE LA CIRCULATION DES GAZ ETALONS

Le tableau suivant dresse le bilan des écarts observés supérieurs à l'incertitude du niveau 2 (entre 0.73 et 2.7 % suivant les gaz) lors de la circulation des bouteilles étalons.

Écarts observés lors des transferts communs

Polluant	Nombre d'analyseurs	Écarts observés en début et en fin de campagne	Etendue en % le 15/05/06 (avant essais)	Etendue en % le 18/05/06 (après essais)
SO ₂	11	5 - 9	-1.4 à + 9.4	-2.5 à +5.8
O ₃	12	10 - 7	-7.48 à + 4.72	-14.5 à +9.0
NO	11	7 - 7	-4.8 à +10.8	-1.5 à +5.6
NO _x	11	7 - 6	-4.4 à +10.4	-3.4 à +4.0

CO	10	8 - 7	-4.7 à + 1.0	-6.6 à +9.0
-----------	----	-------	--------------	-------------

Ces écarts ont été observés immédiatement après le calibrage des analyseurs avec leurs gaz étalons de niveau 2, 3 ou autre pour le participant étranger. On constate qu'ils sont relativement fréquents pour l'ensemble des polluants. On rappellera que ces écarts intègrent la combinaison des incertitudes du niveau 2 et du niveau 3. On signalera que pour le participant étranger, non raccordé à la référence nationale, des écarts importants sont observés, notamment en SO₂, en NO et NO_x.

La grande majorité des écarts constatés sont nettement supérieurs à l'incertitude du gaz de circulation. Au global, ils traduisent des performances en terme d'incertitudes correspondant au niveau 3 du dispositif national.

Toutefois, le niveau élevé de nombreux écarts ne saurait être expliqué par ce seul argument. Etant donné leur nombre important, on peut également penser qu'une fraction des écarts provient de l'instabilité des analyseurs et/ou de la mise en œuvre des étalonnages dont l'exécution, notamment l'estimation de la stabilité de la réponse de l'analyseur, peut différer notablement d'un participant à l'autre. Enfin ce dernier point peut également s'appliquer à la mise en œuvre de la circulation elle-même dans la mesure où elle est effectuée par plusieurs opérateurs.

On relèvera enfin la dérive importante de certains analyseurs sur quelques jours.

6.2 OBSERVATIONS SPECIFIQUES

Aucun analyseur n'a fait l'objet de panne franche lors de la mise en route du début de campagne.

Quelques incidents ont été relevés au cours de la campagne :

- déconnexion du port échantillon, rapidement constaté et corrigé,
- défaut aléatoire d'un analyseur d'O₃,
- panne d'un analyseur de NO_x (transfo HS),
- défaillance d'un analyseur O₃ revenu de réparation (sous-estimation des résultats),
- surchauffe de l'air à l'intérieur de plusieurs camions laboratoire.

N.B. : On notera que la surchauffe de l'air à l'intérieur de plusieurs moyens mobiles a été lié à une période d'élévation importante de la température ambiante locale. Associé au fait que certains moyens mobiles embarquent des analyseurs supplémentaires pour les besoins de l'intercomparaison, la puissance des climatisations installées s'avère parfois insuffisante pour absorber ce surcroît de calories. Dans l'objectif de limiter ce phénomène, par ailleurs déjà observé lors de l'exercice 2005, il a été décidé d'avancer le calendrier des prochains essais d'intercomparaison afin de s'affranchir autant que possible des effets des périodes de fortes chaleurs.

Les valeurs associées à ces dysfonctionnements ont été éliminées de la grille de résultats avant l'application des tests statistiques de Cochran et Grubbs.

6.3 INTERVALLES DE CONFIANCE

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

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

6.3.1 SO₂

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

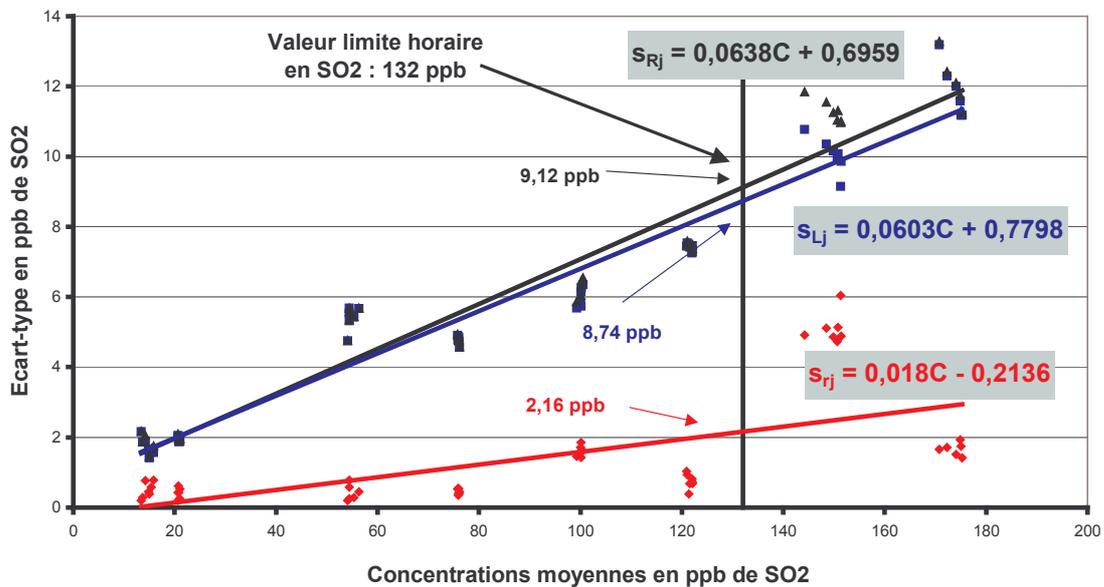


Figure 17

Du précédent graphique, on peut noter que l'écart de répétabilité globale est faible et que l'écart de reproductibilité est essentiellement dû à la dispersion des résultats interlaboratoires.

**Intervalle de confiance du polluant SO2
avant tests de Cochran & Grubbs**

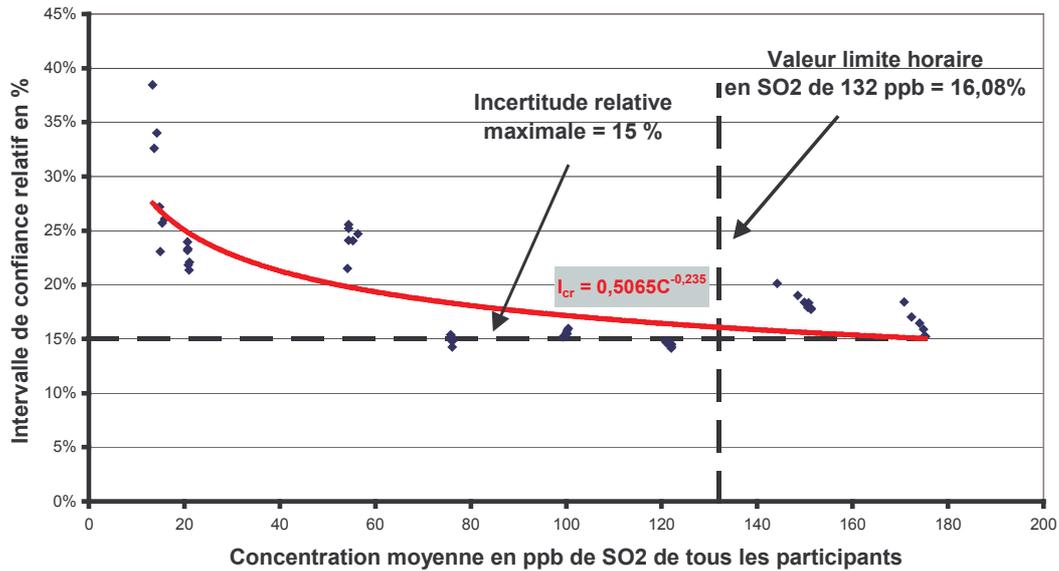


Figure 18

**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
après tests de Cochran & Grubbs**

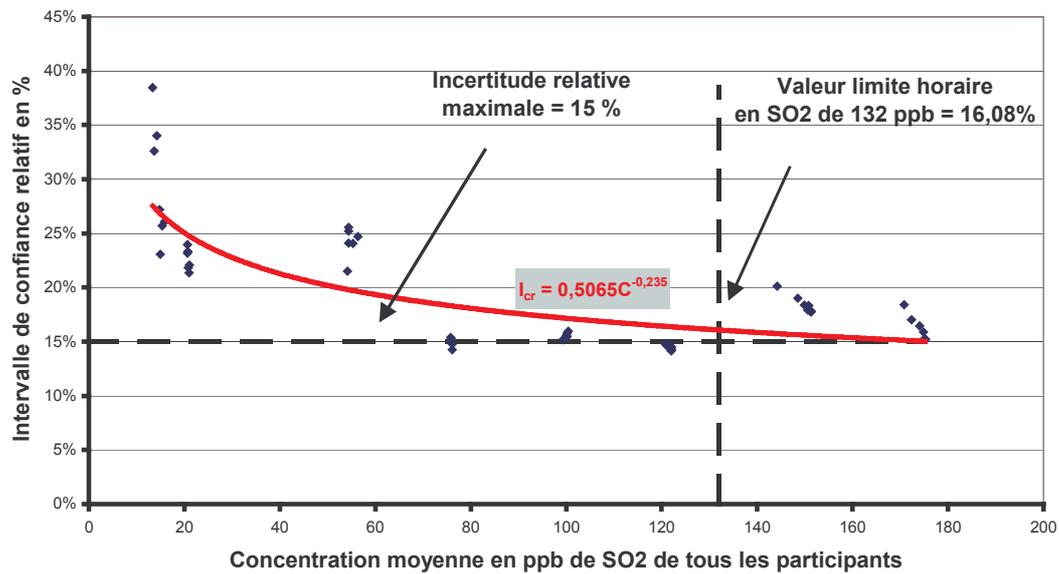


Figure 19

On peut constater sur le graphique ci-dessus que le traitement des valeurs aberrantes qu'il soit effectué par quart-horaire ou de manière plus globale par palier, n'élimine aucune valeur et donc ne permet pas d'atteindre une valeur d'intervalle de confiance de reproductibilité acceptable au regard des 15 % exigés.

6.3.2 OZONE

Ecart-type de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité en O3 avant tests de Cochran & Grubbs

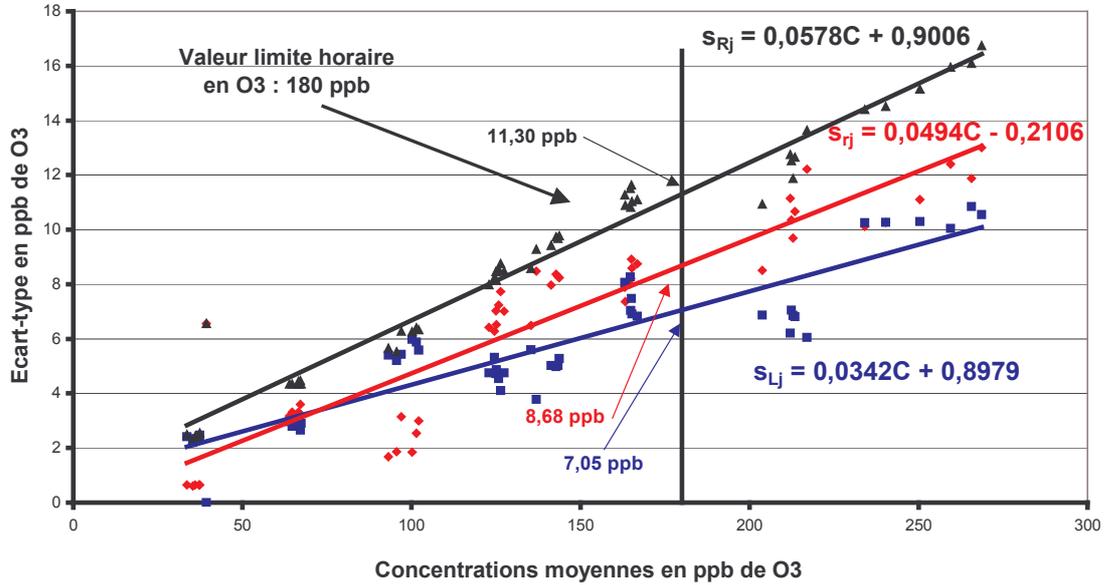


Figure 20

On constate que l'écart de répétabilité est supérieur à l'écart interlaboratoire.

Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3 avant tests de Cochran & Grubbs

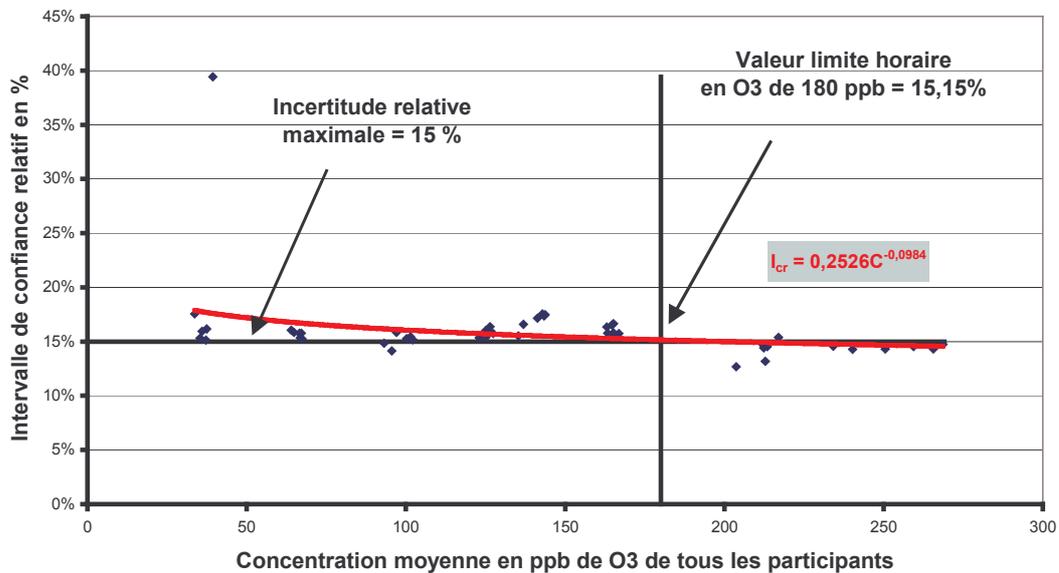


Figure 21

Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
après tests de Cochran & Grubbs

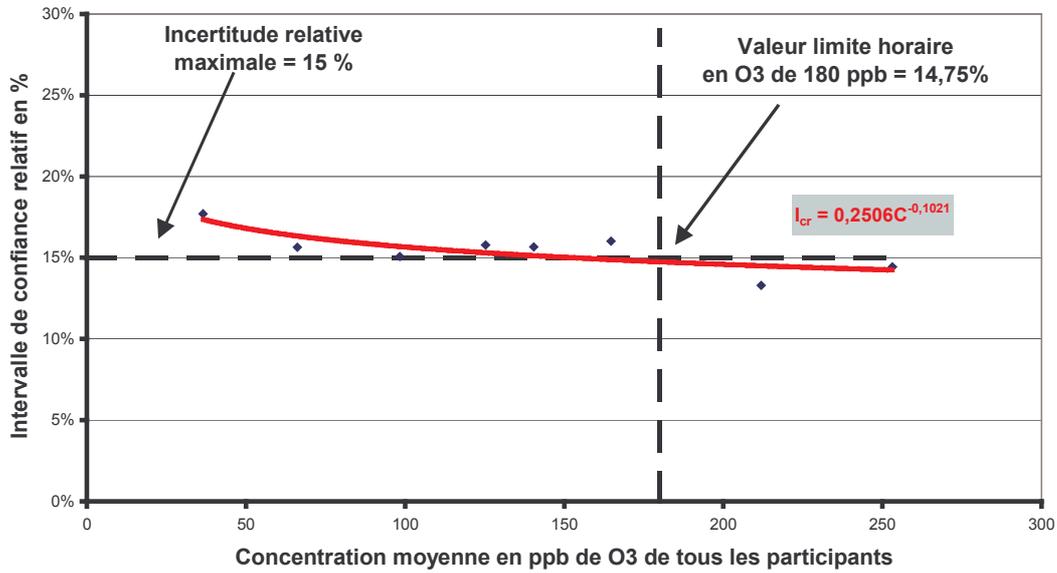


Figure 22

Le traitement des données aberrantes par palier permet de passer sous le seuil des 15 % requis. Les écart-types correspondant sont présentés sur le graphique ci-après.

Ecart-type de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité
en O3 après tests de Cochran & Grubbs

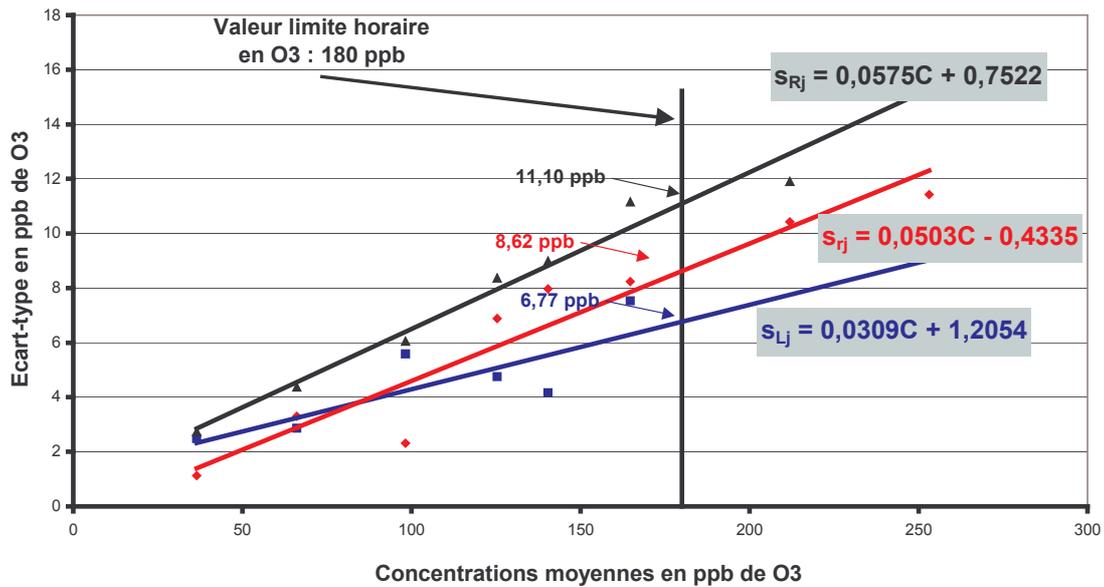


Figure 23

6.3.3 CO

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

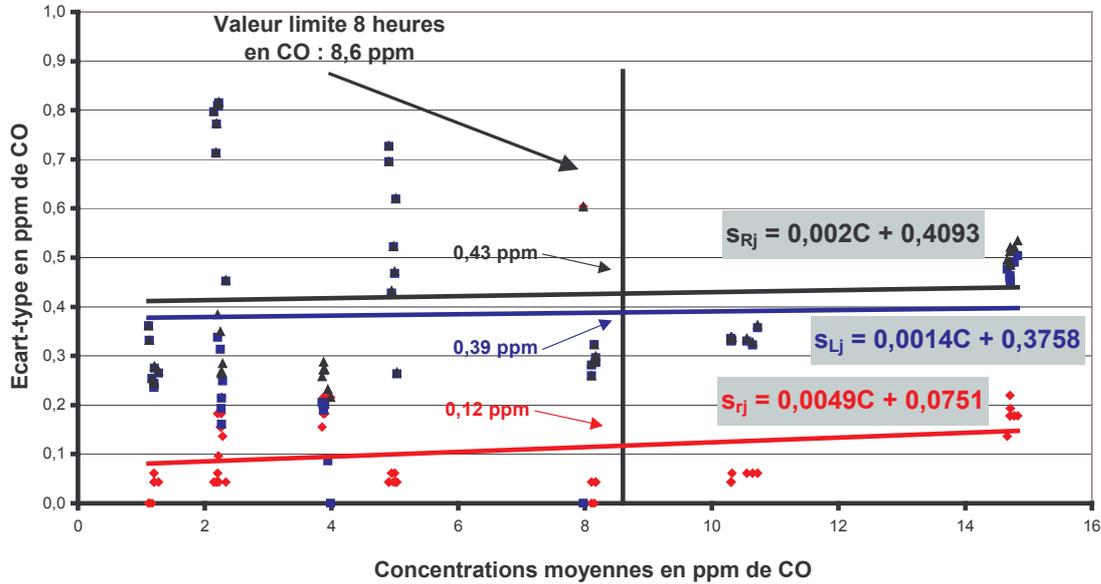


Figure 24

On constate une dispersion importante des écarts au voisinage des concentrations 2 et 5 ppm qui entraîne sans doute une erreur dans le calcul de la droite de régression. L'incertitude des mesures à la valeur limite est de 11.2 % ce qui reste acceptable au regard de la réglementation.

Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO avant tests de Cochran & Grubbs

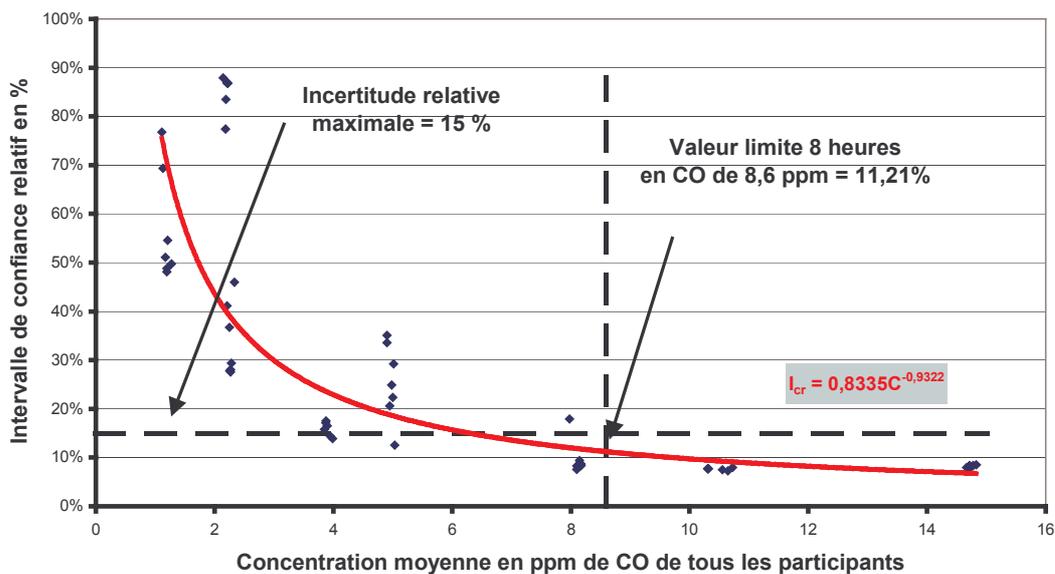


Figure 25

Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
après tests de Cochran & Grubbs

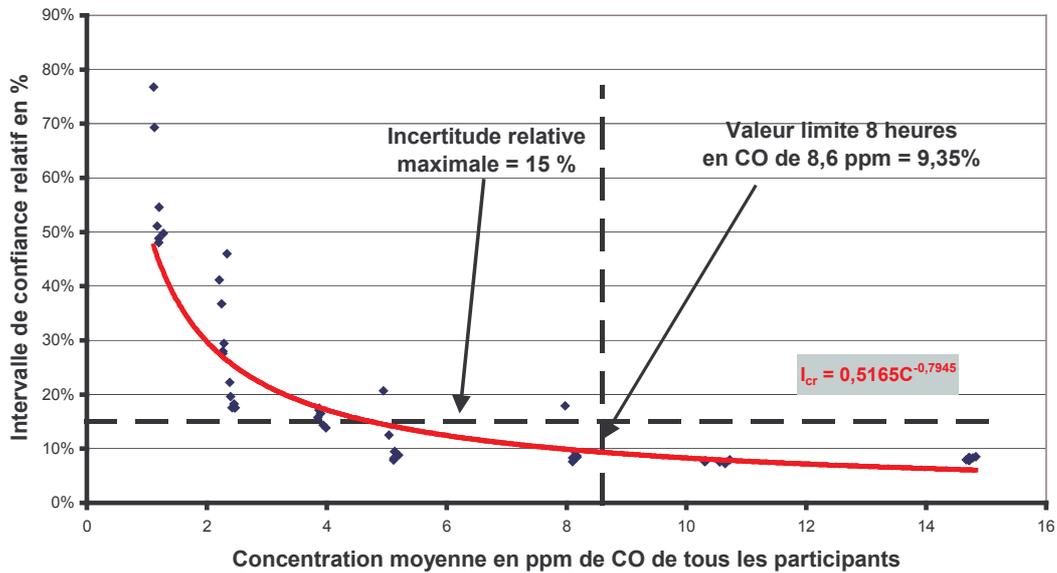


Figure 26

Le traitement statistique des valeurs aberrantes par quart-heure permet de descendre sous les 10 % d'incertitude à la valeur limite sur 8 heures. Le traitement d'élimination des valeurs aberrantes par palier conduit aux mêmes résultats. Les écart-types associés sont présentés sur le graphique ci-dessous.

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

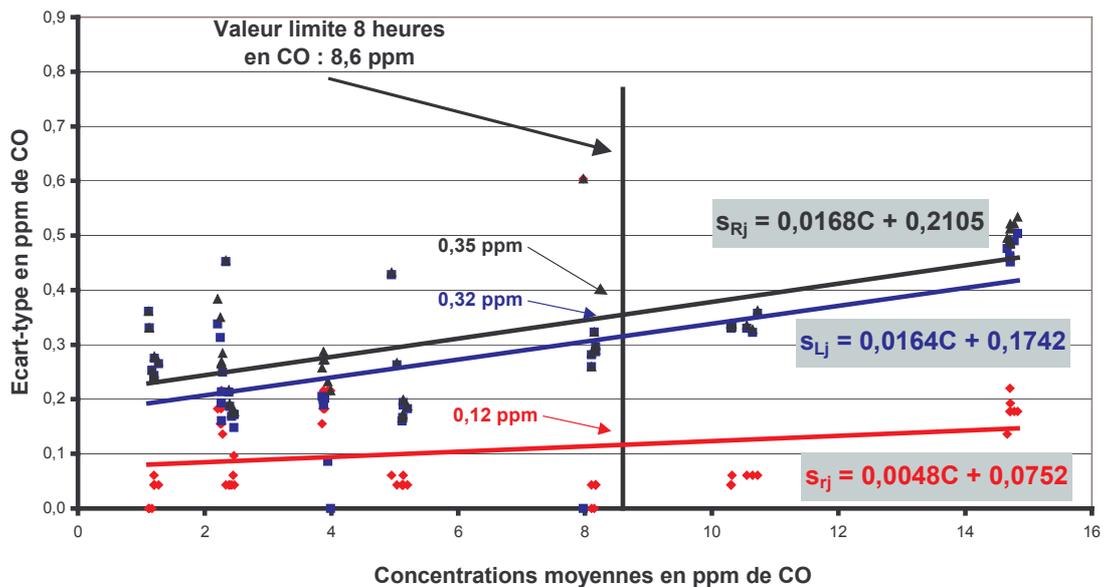


Figure 27

6.3.4 NO

Ecart-type de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité en NO avant tests de Cochran & Grubbs

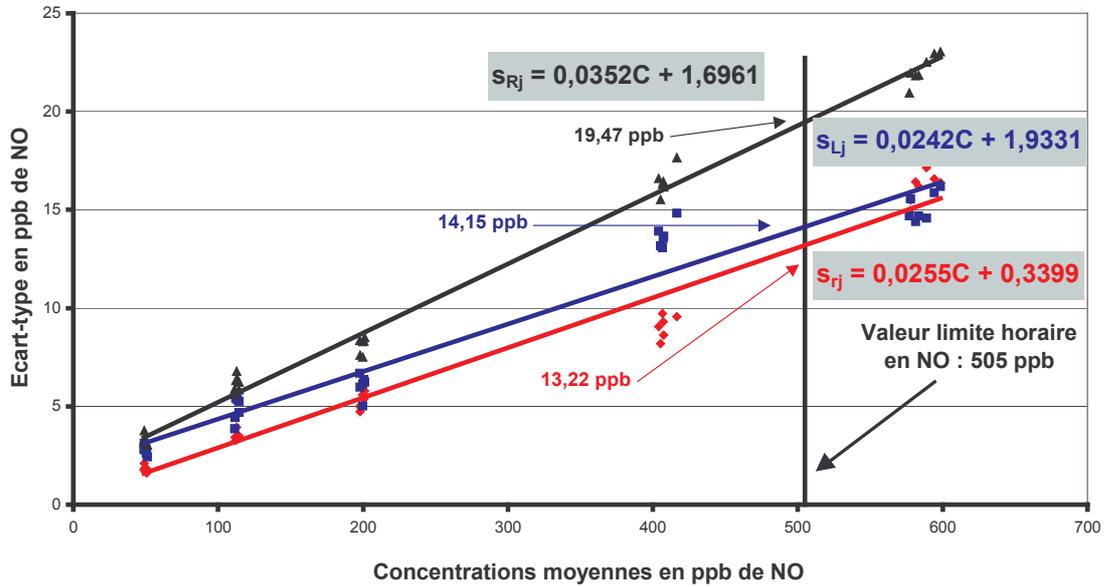


Figure 28

Les écarts de répétabilité et interlaboratoire présentent un poids similaire dans le calcul de l'écart de reproductibilité. Il convient de rappeler que le calcul de l'écart-type de répétabilité est sans doute surestimé car il intègre l'écart-type des analyseurs INERIS (de configurations différentes) estimé à environ 5 %.

Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO avant tests de Cochran & Grubbs

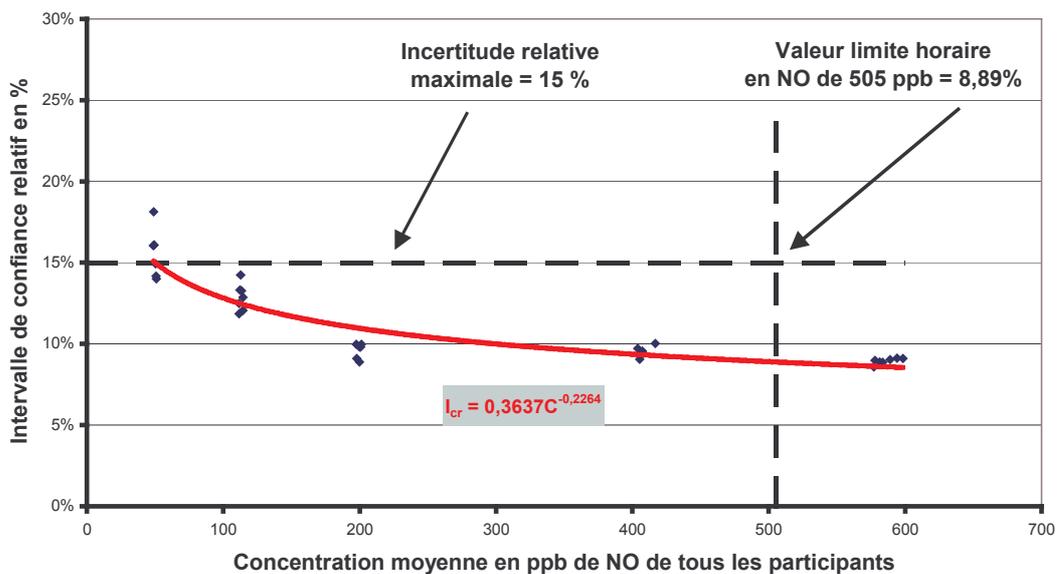


Figure 29

L'incertitude de reproductibilité est faible tout au long du domaine de concentration. Comme le montre le graphique ci-dessous, le traitement statistique des valeurs aberrantes ne modifie pas le niveau de l'incertitude (pas de valeurs aberrantes détectées).

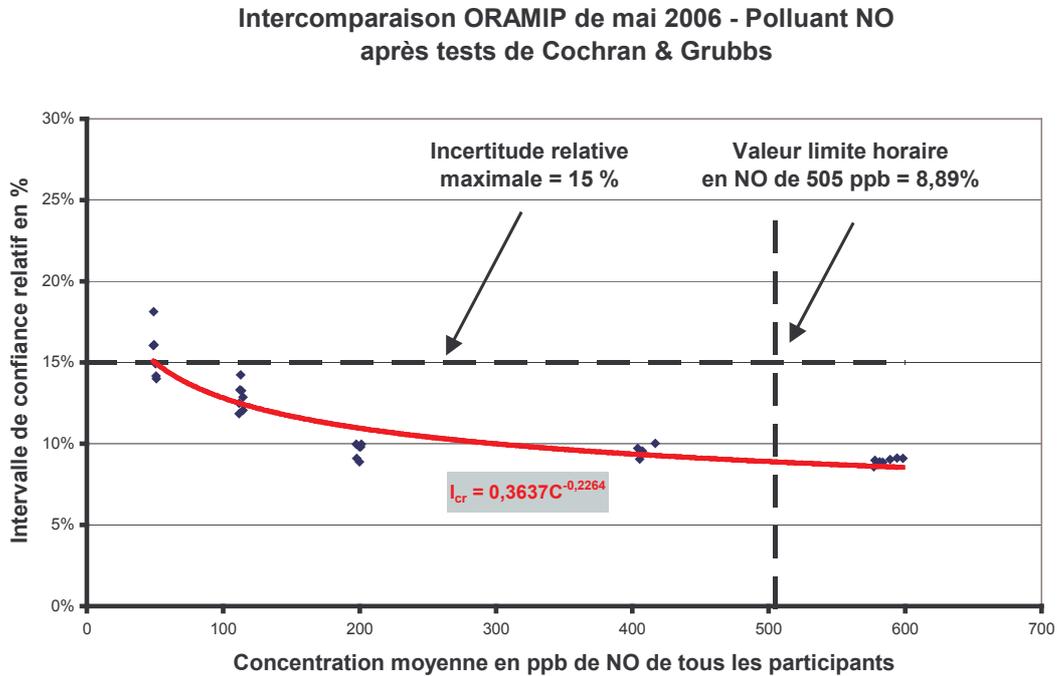


Figure 30

6.3.5 NO₂

Ecart-type de répétabilité, interlaboratoires et de reproductibilité
en NO₂ avant tests de Cochran & Grubbs

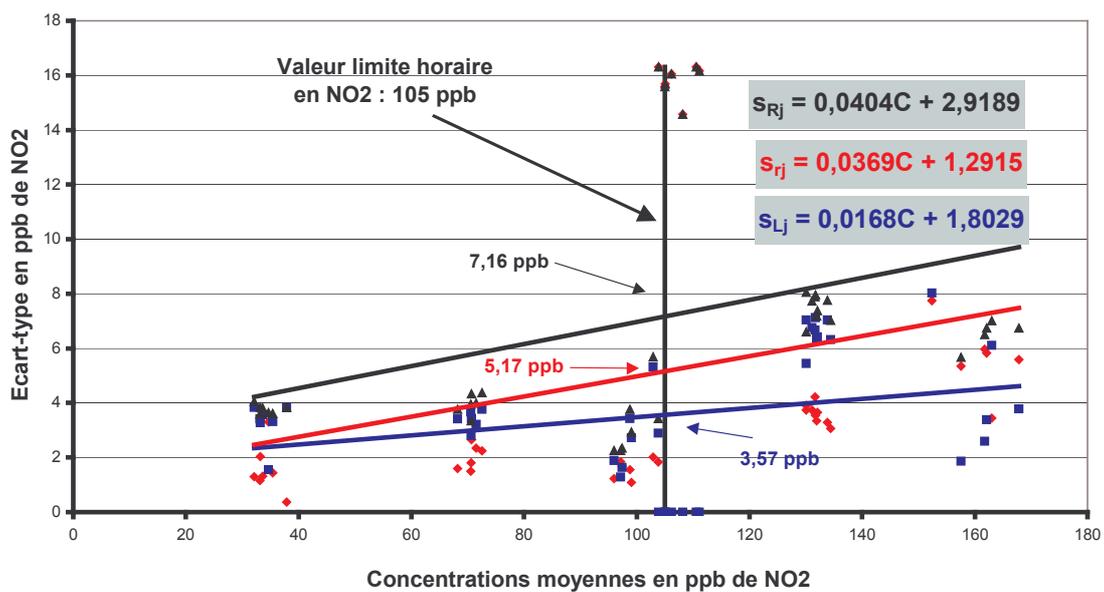


Figure 31

On observe un écart de répétabilité supérieur à l'écart interlaboratoire en raison des points situés à 100 ppb de NO₂. En effet, à concentration constante de 100 ppb, deux paliers distinct ont été réalisés, l'un en l'absence de NO pour lequel la répétabilité est faible (environ 2 ppb), l'autre en présence de 600 ppb de NO pour lequel la répétabilité est nettement supérieure (environ 16 ppb). Cette différence est explicitée par le graphique suivant où l'on peut constater qu'à niveau de NO₂ constant, la répétabilité évolue de manière croissante avec la concentration en NO.

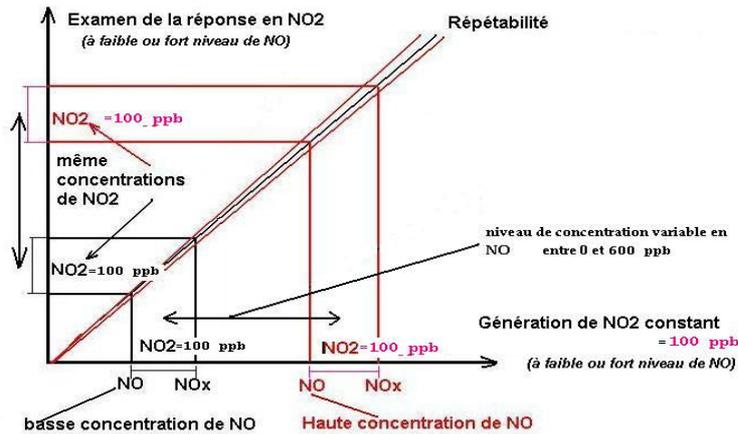


Figure 32

Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO₂
avant tests de Cochran & Grubbs

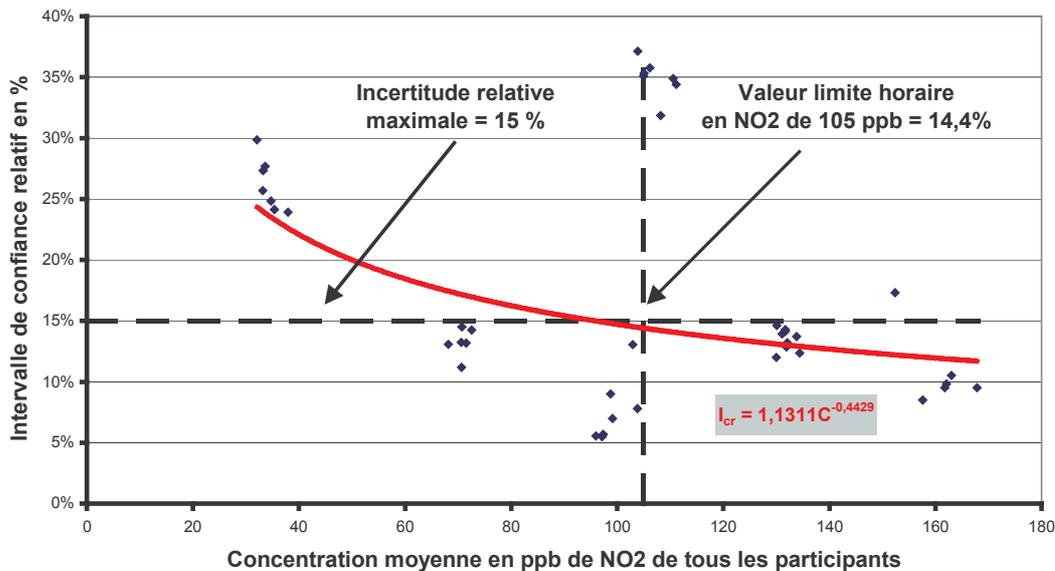


Figure 33

On retrouve sur le graphique ci-dessus les deux lots de points à 100 ppb de NO₂ présentant une incertitude très différente : les 10 % en moyenne en l'absence de NO passent à 35 % en présence de 600 ppb de NO.

L'incertitude globale à la valeur limite respecte cependant les 15 % de la réglementation.

Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO₂
après tests de Cochran & Grubbs

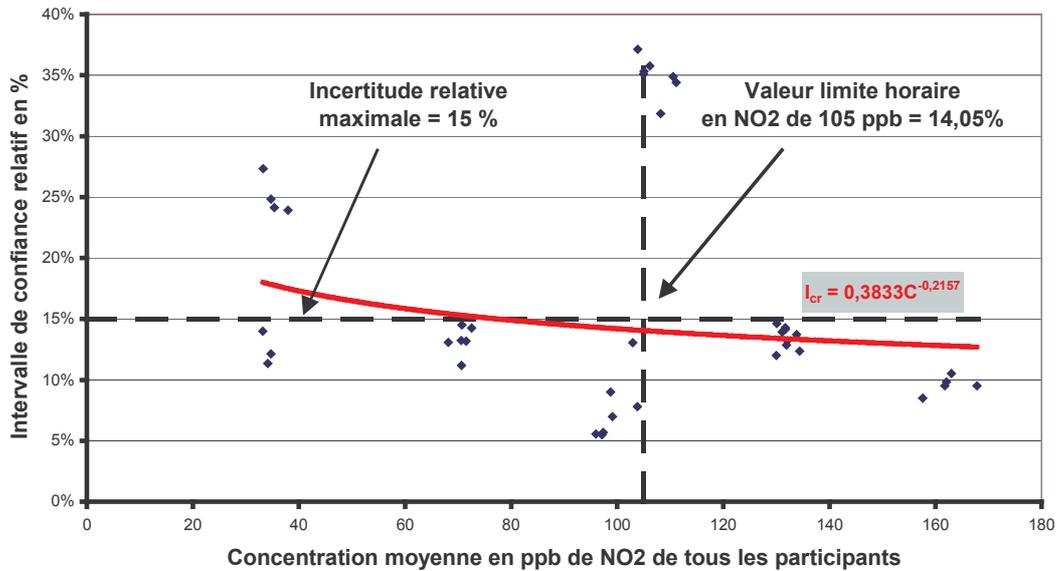


Figure 34

Le graphique ci-dessus présente le tracé de l'intervalle de confiance après élimination des valeurs aberrantes par un traitement statistique des données quart-horaires. L'incertitude globale diminue légèrement pour atteindre les 14 %.

Les écarts correspondants sont illustrés par le graphique ci-dessous.

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

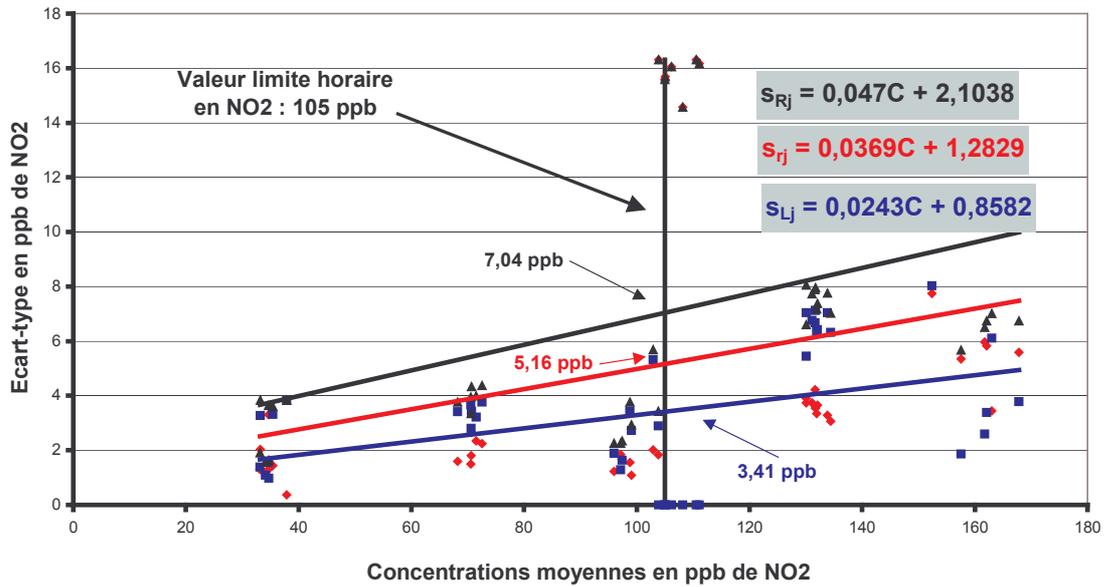


Figure 35

Un second traitement d'élimination des valeurs aberrantes a été effectué sur les données par palier. Il conduit à une incertitude globale à la valeur limite de 13.5 % (voir graphique ci-dessous).

Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2 après tests de Cochran & Grubbs

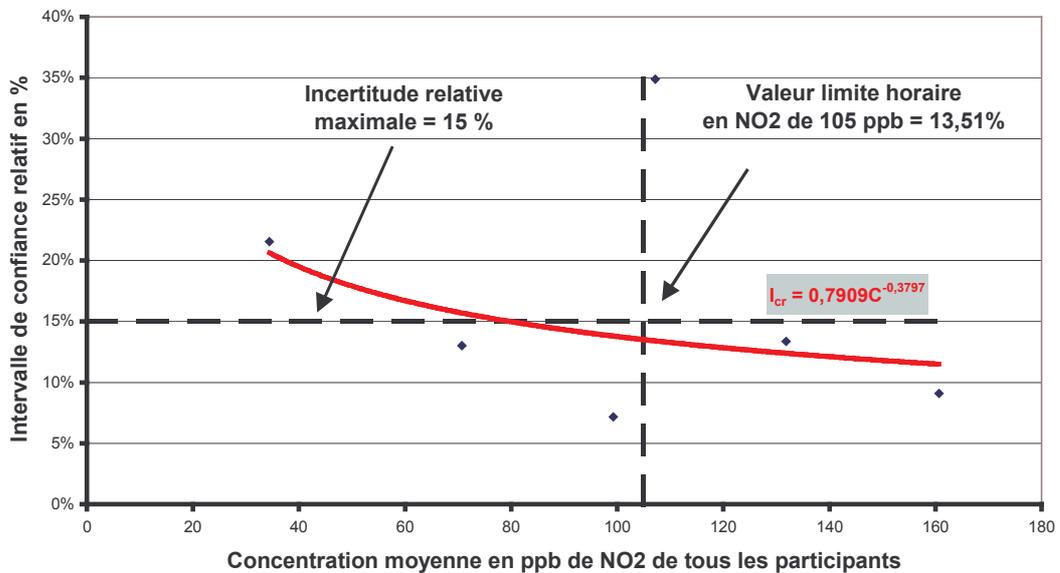


Figure 36

Les écarts correspondants sont illustrés par le graphique ci-dessous.

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

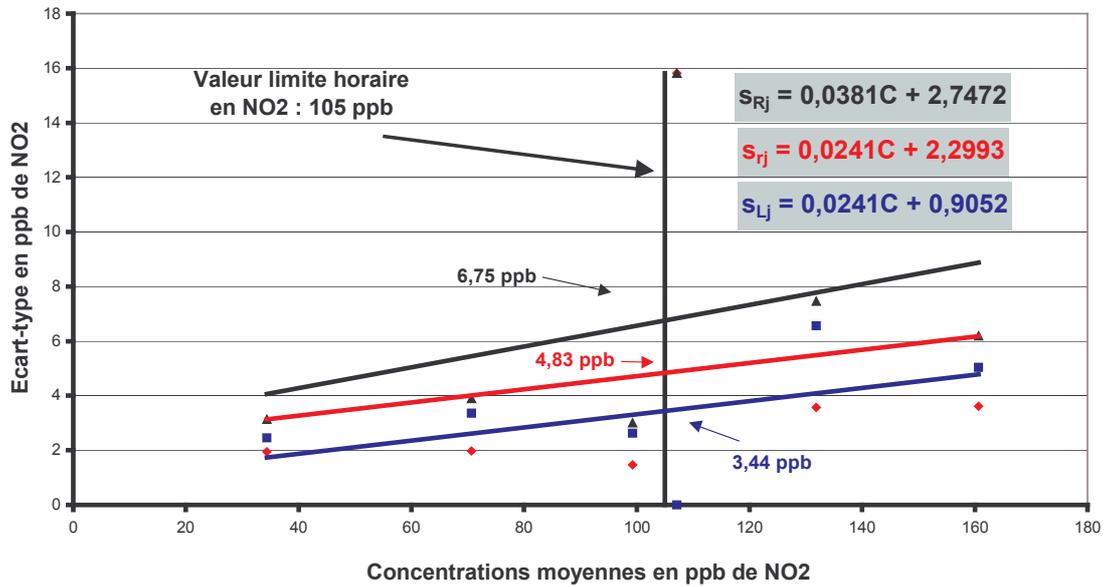


Figure 37

6.3.6 BILAN DES INTERVALLES DE CONFIANCE

Le tableau ci-dessous récapitule les résultats obtenus.

On peut vérifier qu'à l'exception du SO₂, les mesures des différents polluants respectent les recommandations des Directives européennes en terme de qualité des données puisqu'elles présentent des intervalles de confiance inférieurs à 15 % aux valeurs limites respectives. On note que les valeurs aberrantes présentent une influence visible sur la valeur de l'intervalle de confiance I_C de reproductibilité uniquement pour le CO.

On remarquera cependant que les intervalles de confiance des polluants O₃ et NO₂ sont très proches du seuil des 15 %. Pour ce dernier polluant, on rappellera que l'intervalle de confiance calculé résulte de l'intégration des différentes conditions des dopages de NO₂ (en présence ou absence de NO) qui, nous l'avons vu, conduisent à des incertitudes très différentes. A l'avenir, il conviendra de distinguer ces conditions dans le planning des dopages à réaliser ainsi que lors du traitement des données afin d'apprécier les intervalles de confiance respectifs.

Polluant	IC relatif brut (%)	IC relatif hors aberrants (%)
SO ₂	16.08	16.08
NO	8.89	8.89
NO ₂	14.4	13.51
O ₃	15.15	14.75

CO	11.21	9.35
-----------	--------------	-------------

Le tableau suivant présente le résultat des traitements visant à identifier les données aberrantes. On note qu'une fois éliminées, les données associées à des dysfonctionnements identifiés, le nombre de valeurs détectées lors l'application des tests de Cochran et Grubbs est faible et conduit à l'élimination de très peu de valeurs.

Application des tests de Cochran et Grubbs				
Polluant	Nombre total de mesures	Nombre de valeurs détectées par Cochran	Nombre de valeurs détectées par Grubbs	Nombre de valeurs aberrantes
SO₂	498	0	0	0
NO	352	0	0	0
NO₂	462	2	7	3 (0.6%)
O₃	575	29	2	2 (0.3%)
CO	516	0	14	11 (2%)

6.4 Z-SCORES

6.4.1 Z-SCORES PAR POLLUANT

Les graphiques suivants présentent les z-scores obtenus par les différents participants pour chaque palier de polluant après élimination des valeurs aberrantes des données quart-horaires. Les numéros des paliers correspondent à l'ordre chronologique des dopages de chaque polluant présentés dans le tableau des dopages (voir chapitre 5.7.)

**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Z Scores des participants par palier**

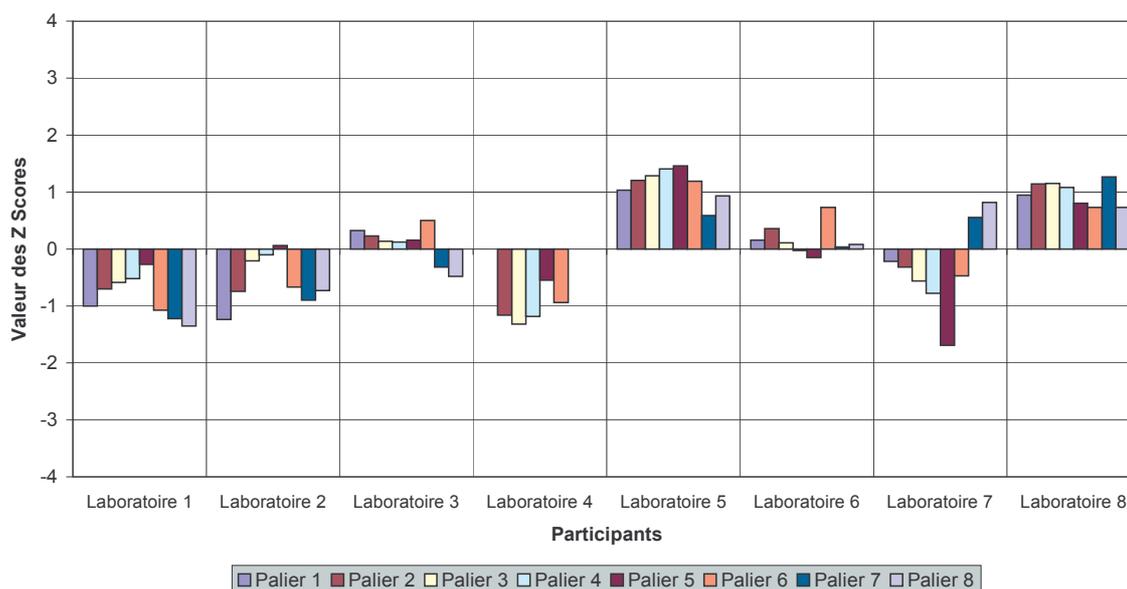


Figure 38

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

**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Z Scores des participants par palier**

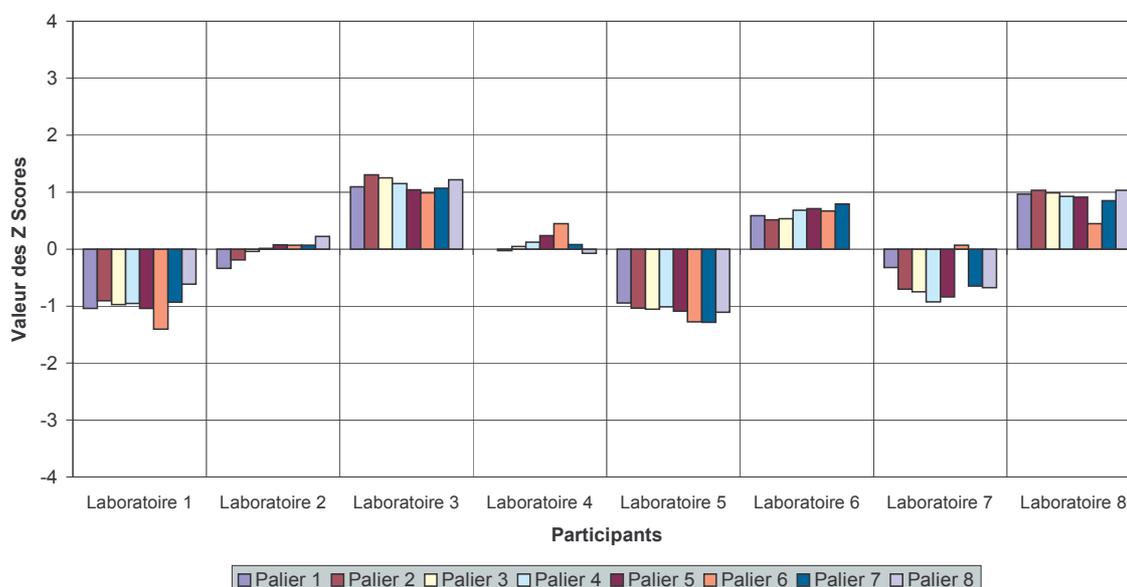


Figure 39

L'ensemble des z-scores se situe entre +2 et -2. De plus, on note que la plupart des participants présentent des z-scores de même ordre de grandeur avec une tendance identique (positive ou négative) ce qui traduit des décalages systématiques des mesures par rapport à la moyenne robuste des participants.

**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Z Scores des participants par palier**

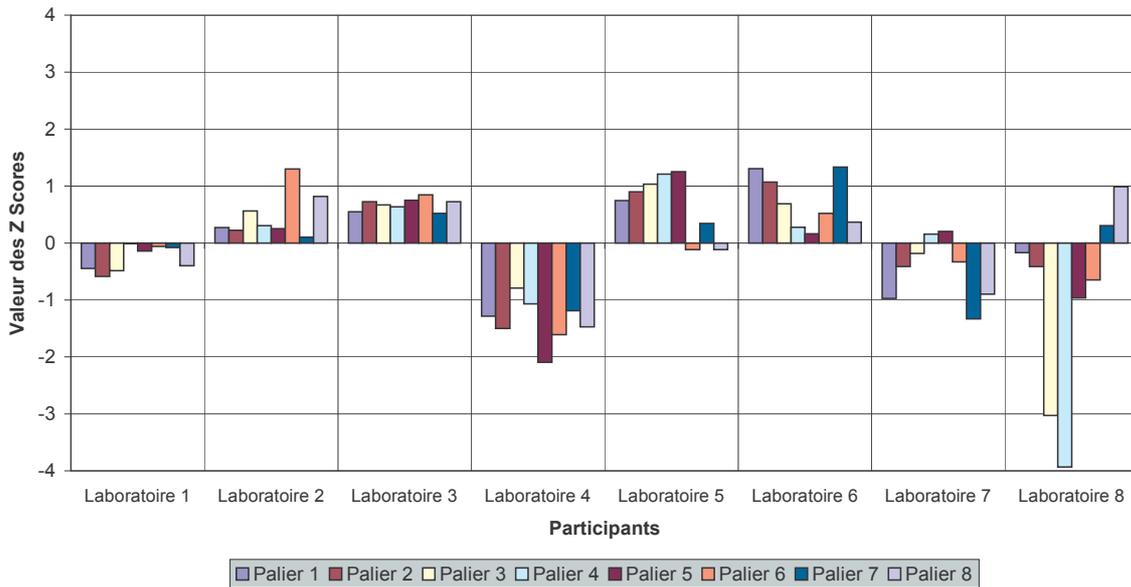


Figure 40

La grande majorité des z-scores se situe entre +2 et -2. On note que 2 paliers du participant 8 présentent des valeurs supérieures à 2 impliquant des actions correctives, et 1 palier du participant 4 légèrement supérieur à 2.

**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Z Scores des participants par palier**

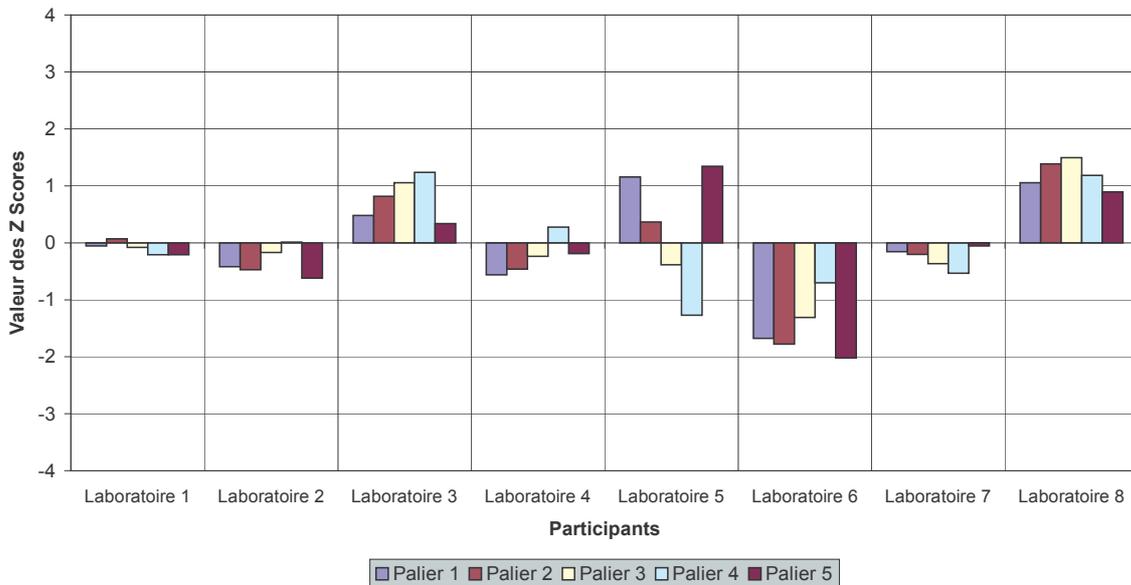


Figure 41

La grande majorité des z-scores se situent entre +2 et -2. Seul 1 palier du participant 6 présente un z-score légèrement supérieur à 2.

**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2
Z Scores des participants par palier**

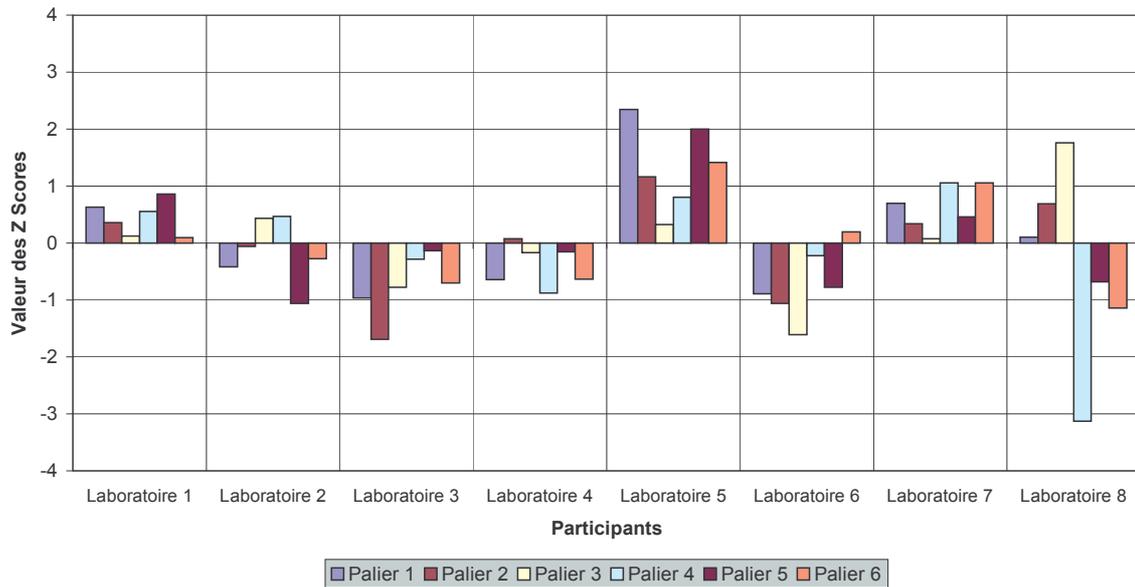


Figure 42

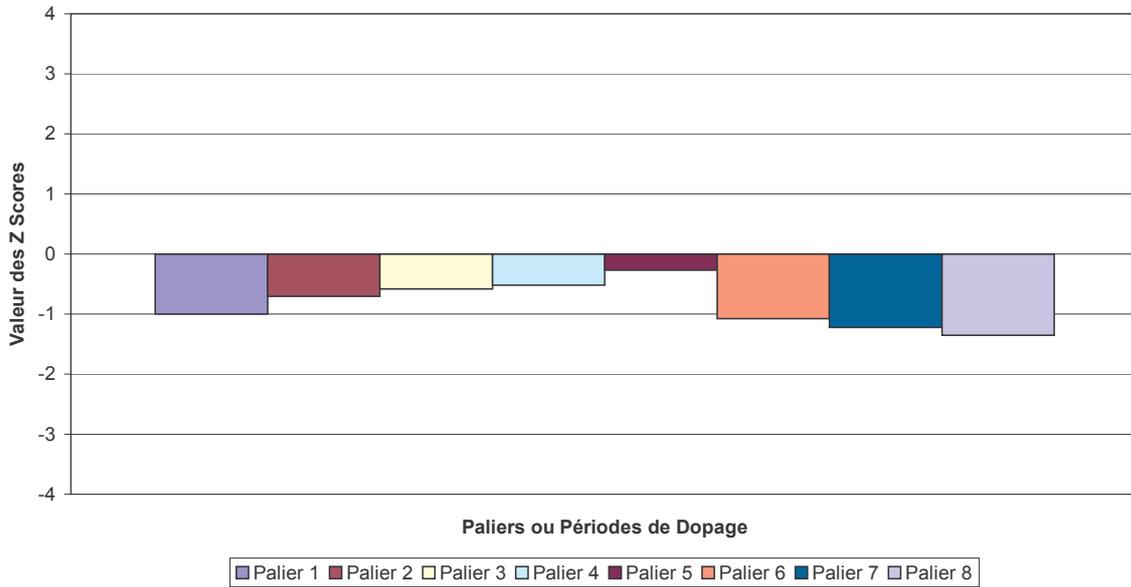
La grande majorité des z-scores se situent entre +2 et -2. On note que 1 palier du participant 5 présente un z-score supérieur à 2, et 1 palier du participant 8 supérieur à 3 impliquant une action corrective.

6.4.2 Z-SCORES PAR PARTICIPANT

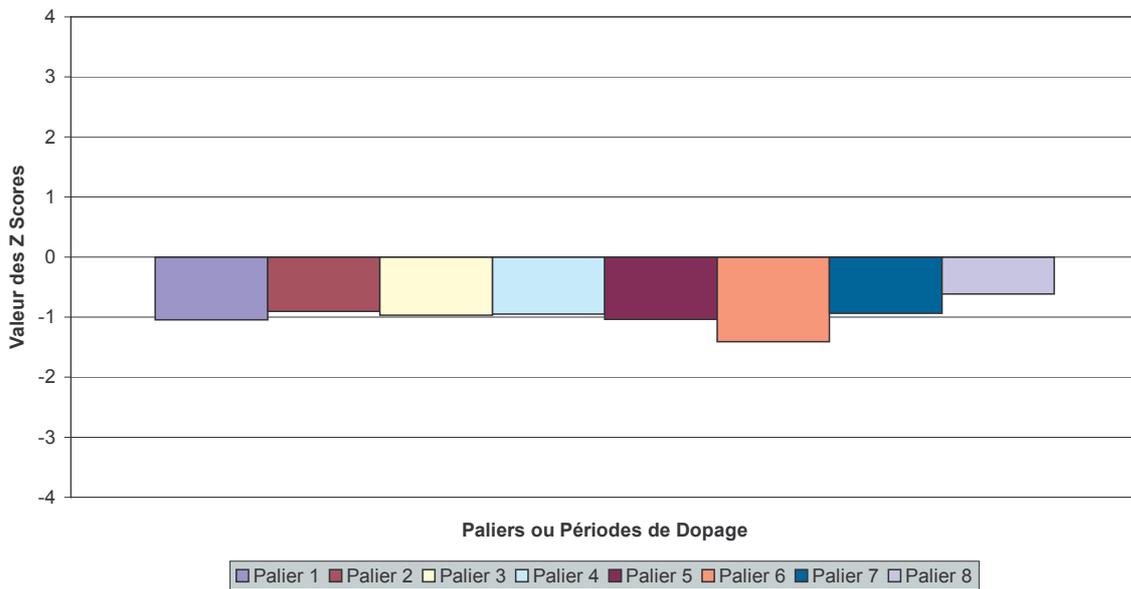
Les graphiques présentés ci-dessous reprennent le données du chapitre 6.4.1 en les regroupant par participant.

6.4.2.1 LABORATOIRE 1

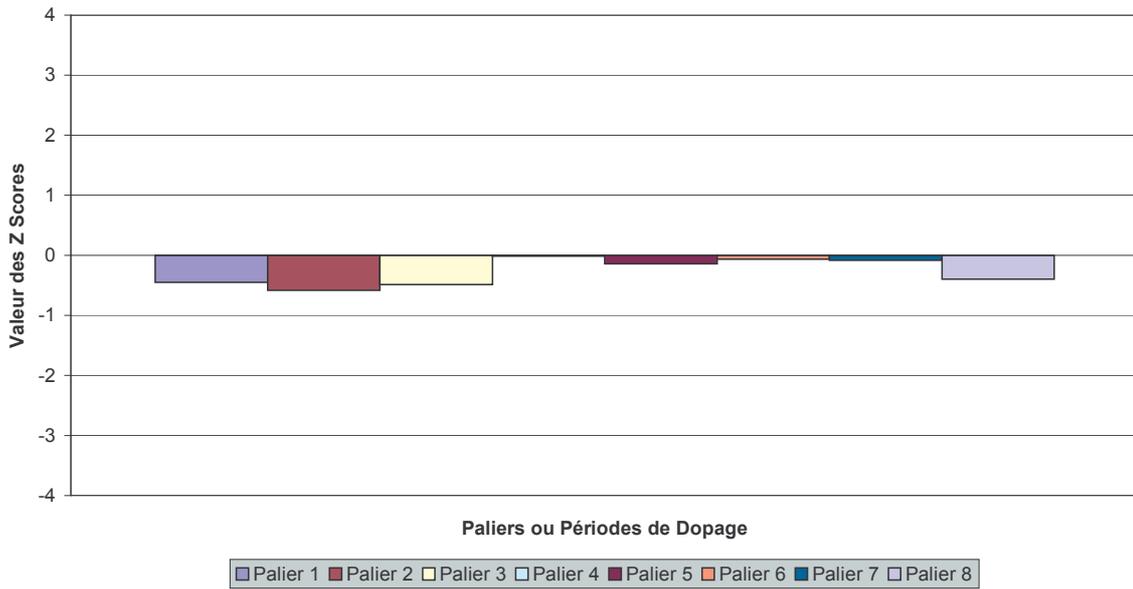
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 1**



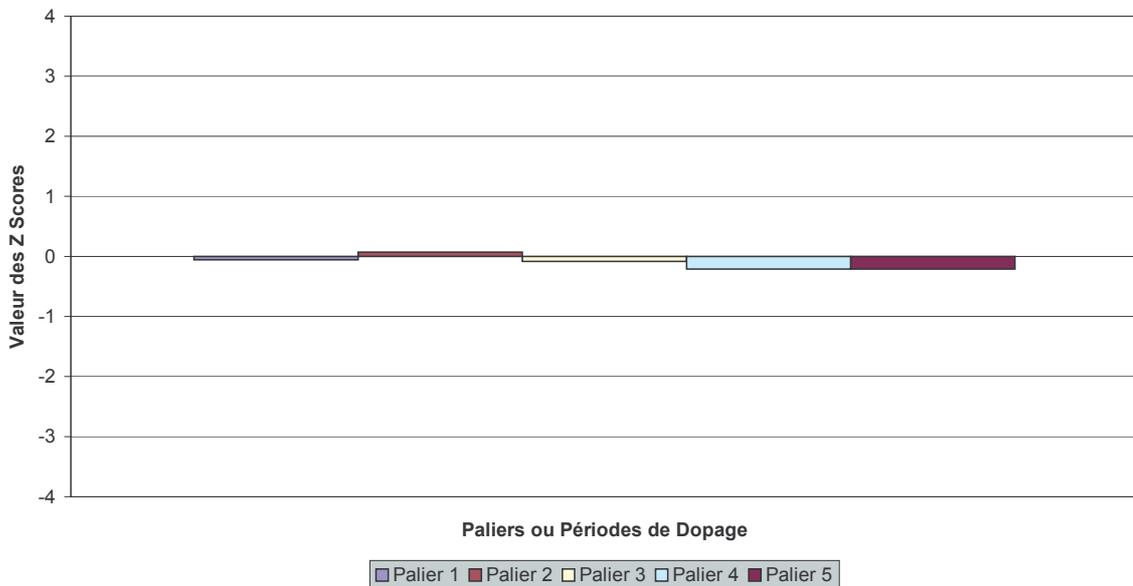
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Z Scores par palier du participant Laboratoire 1**



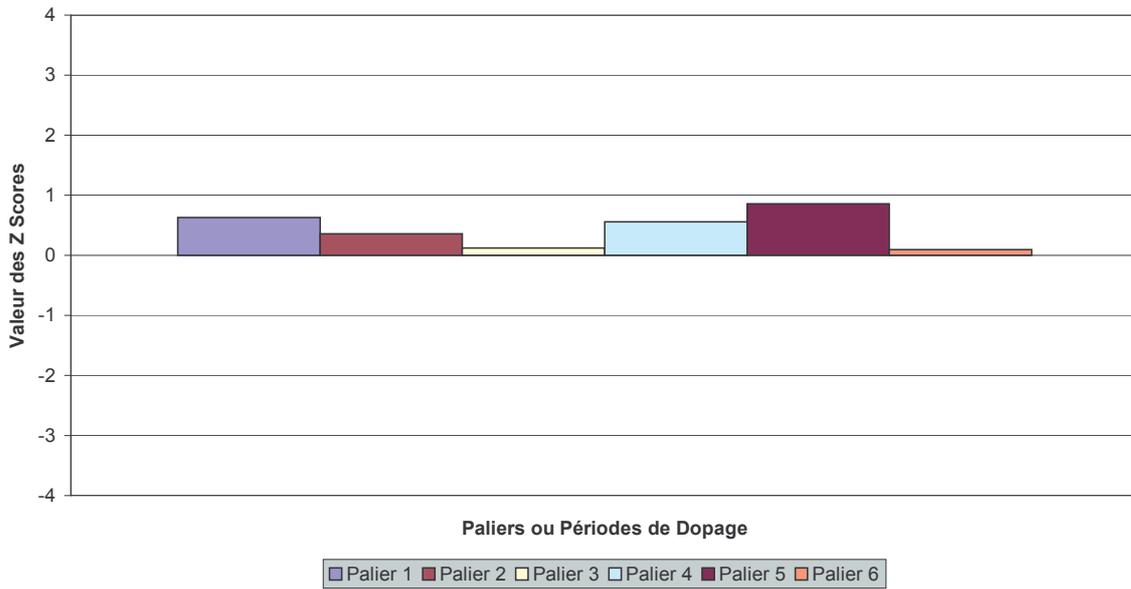
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 1**



**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 1**

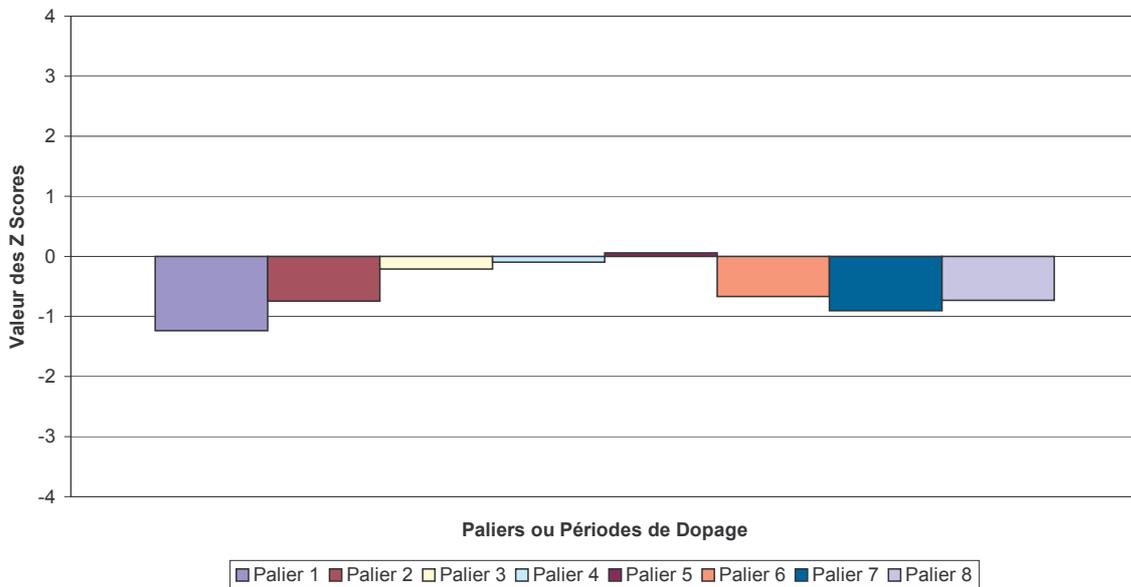


**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 1**

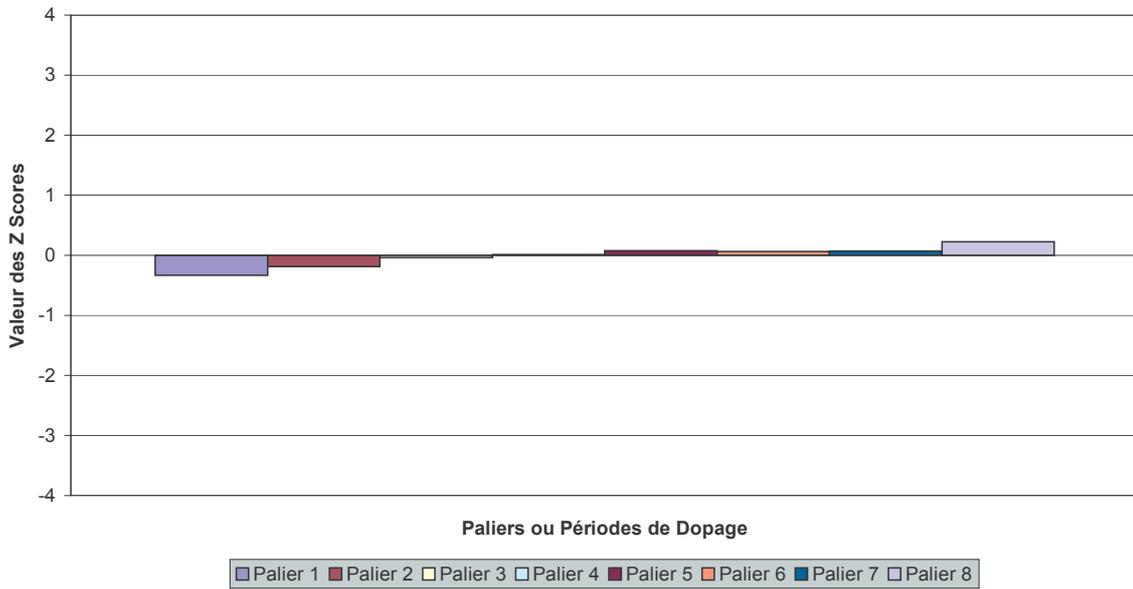


6.4.2.2 LABORATOIRE 2

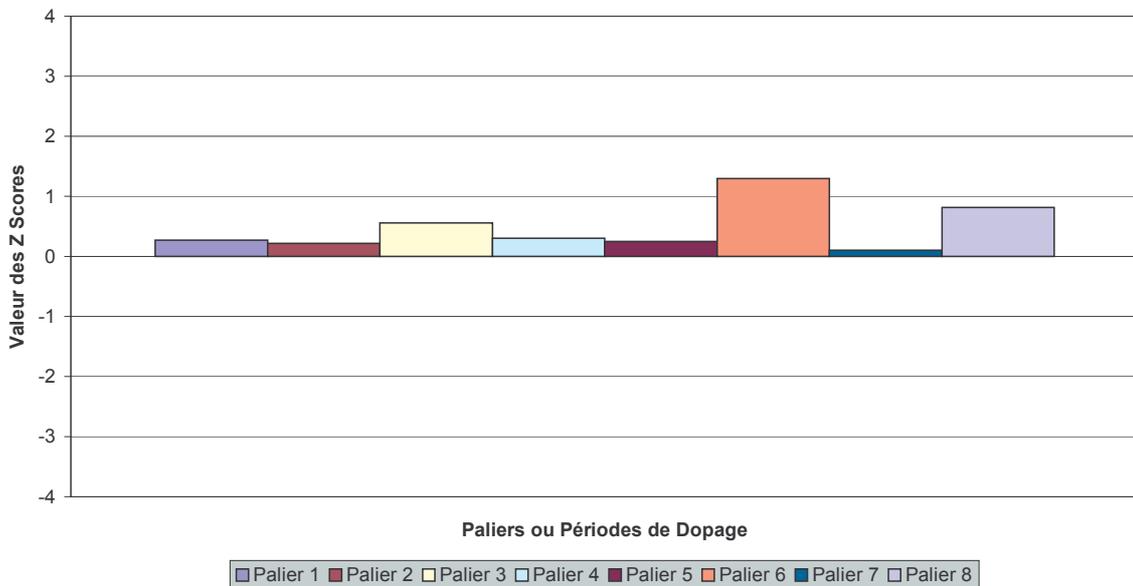
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 2**



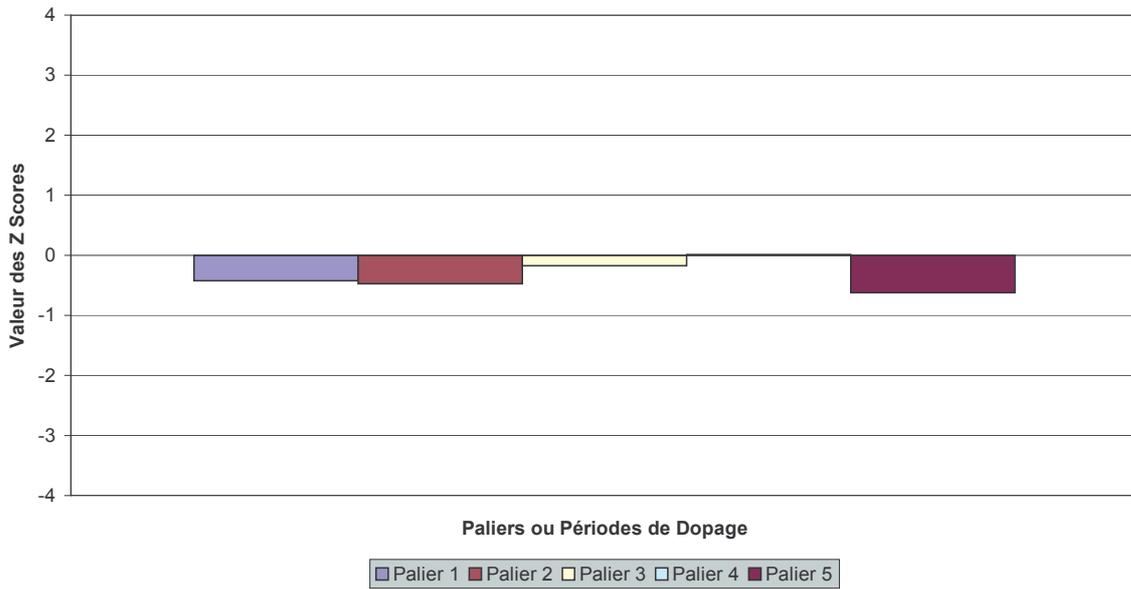
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Z Scores par palier du participant Laboratoire 2**



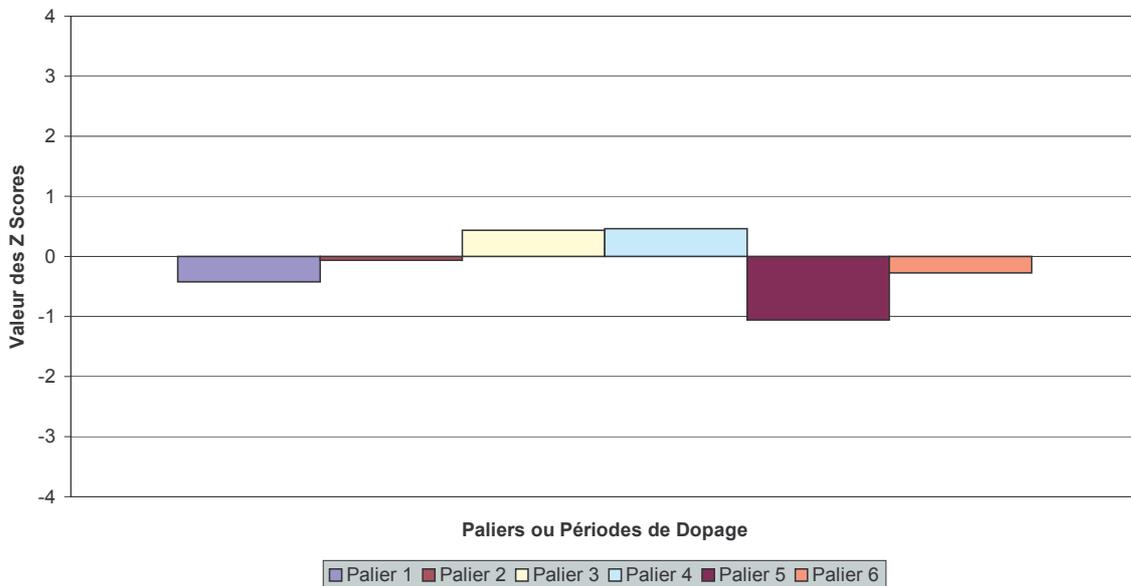
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 2**



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 2

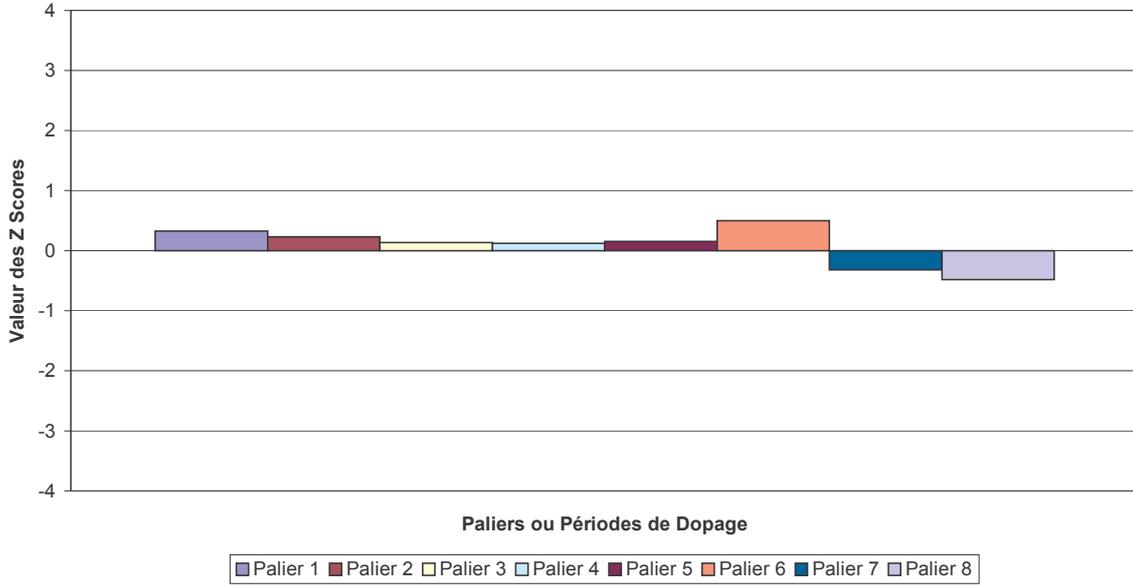


Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 2

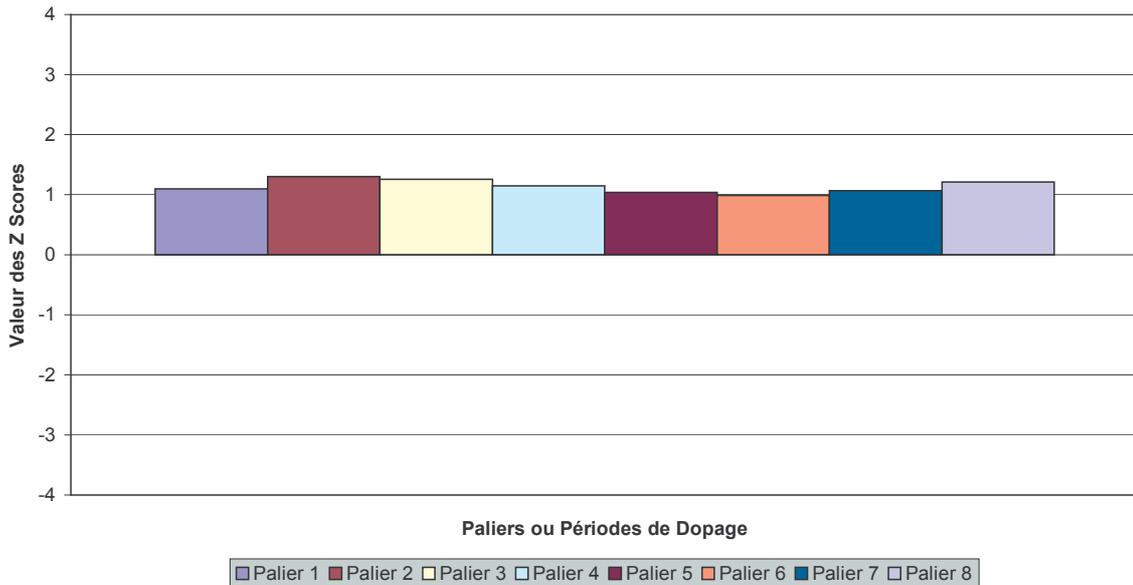


6.4.2.3 LABORATOIRE 3

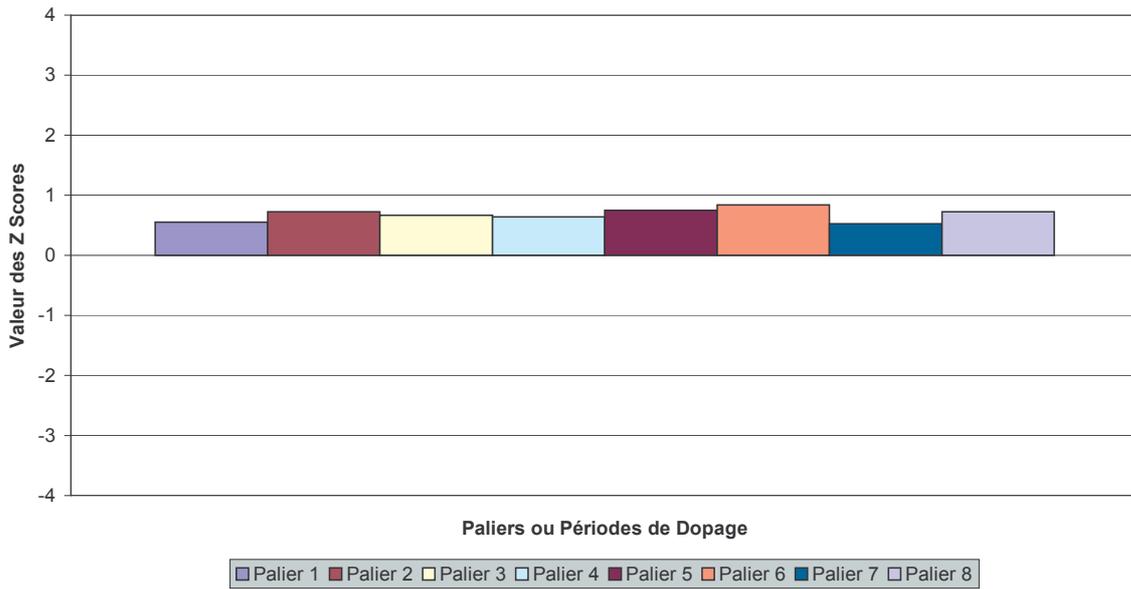
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 3



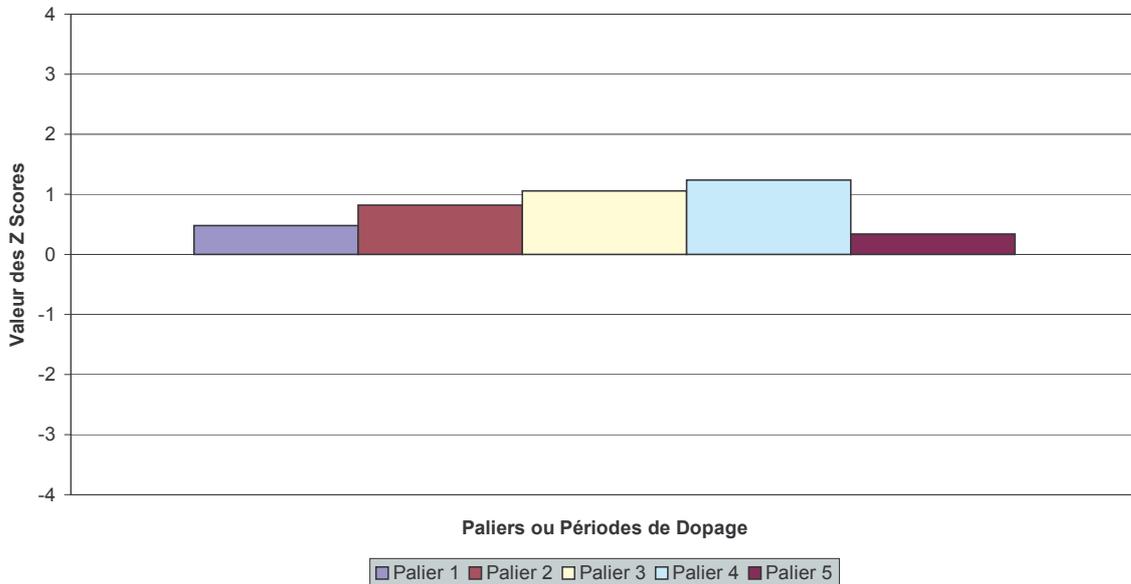
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Z Scores par palier du participant Laboratoire 3



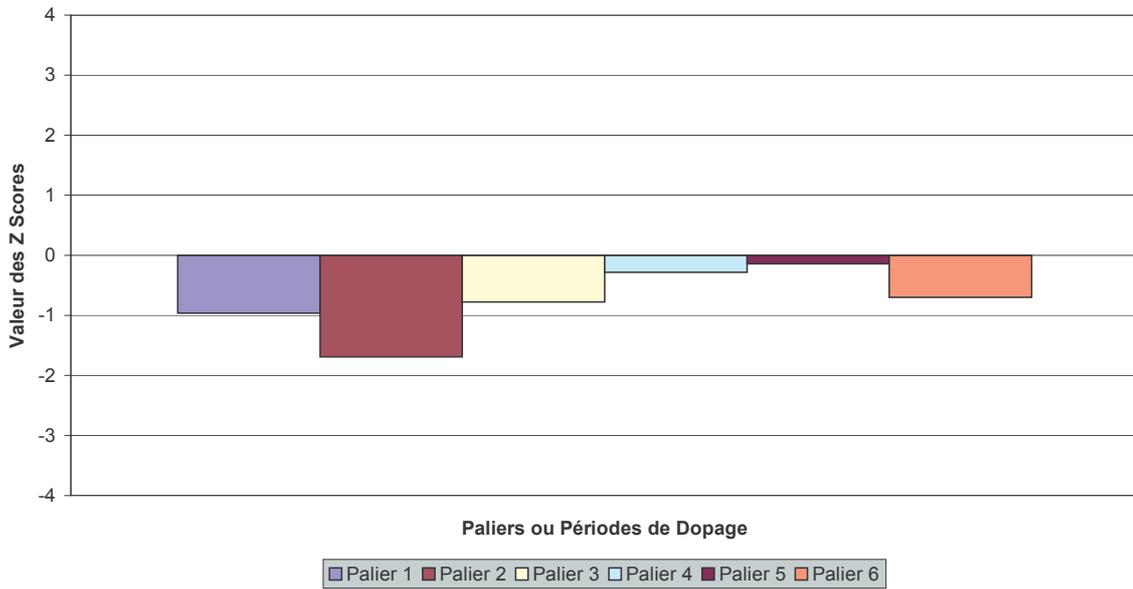
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 3**



**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 3**

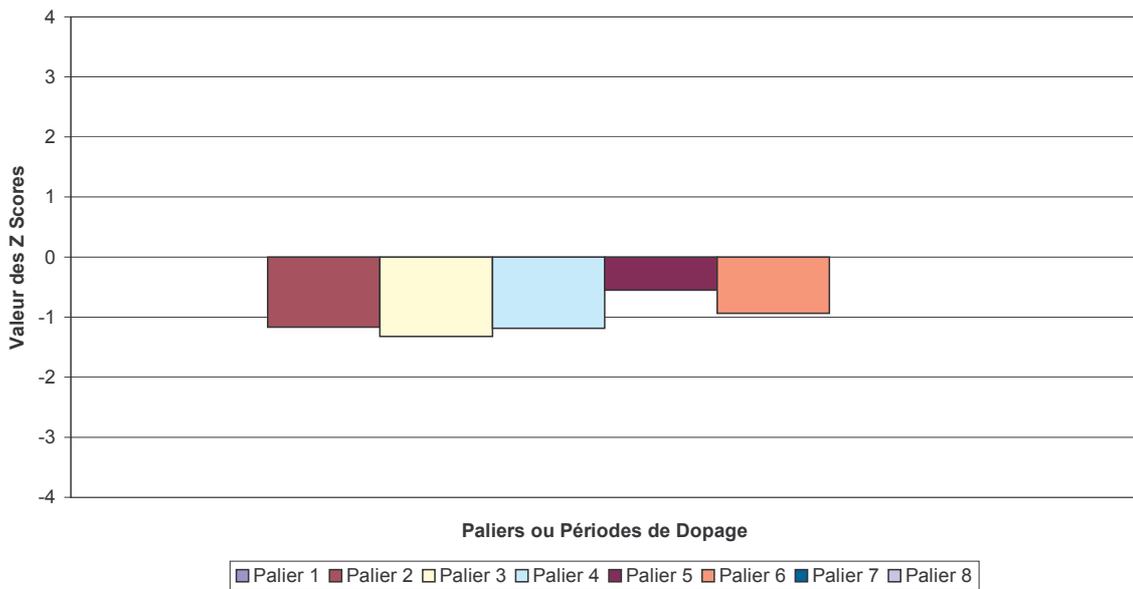


**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 3**

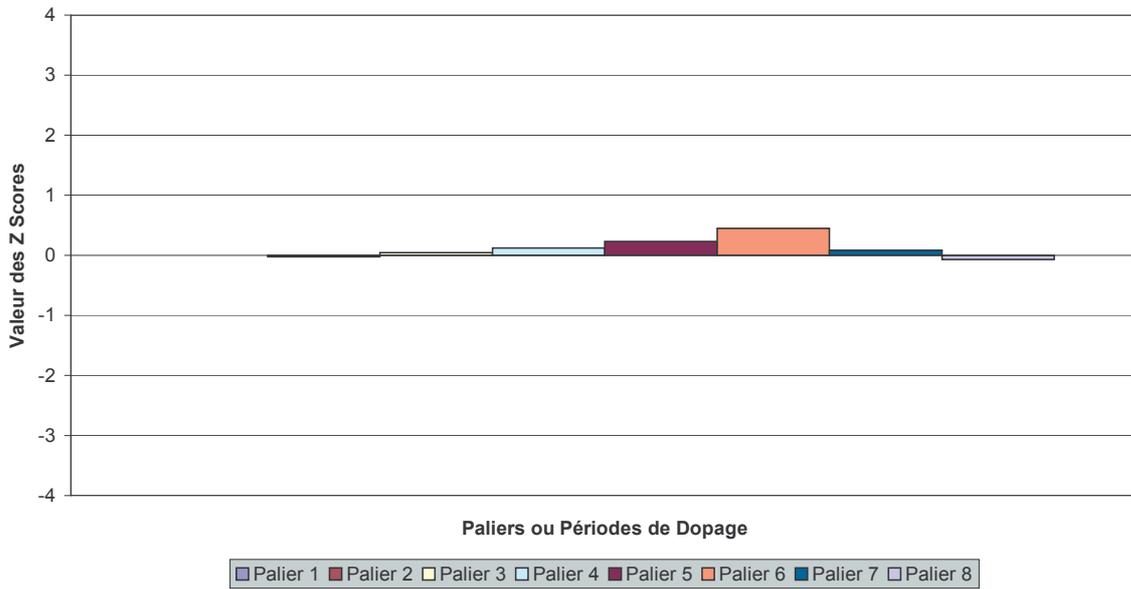


6.4.2.4 LABORATOIRE 4

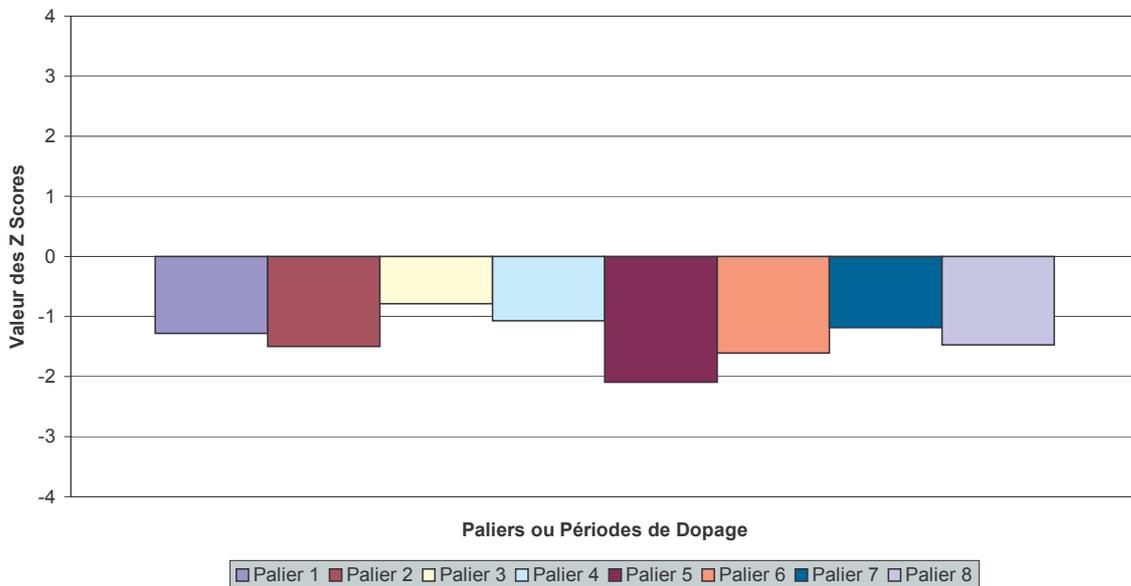
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 4**



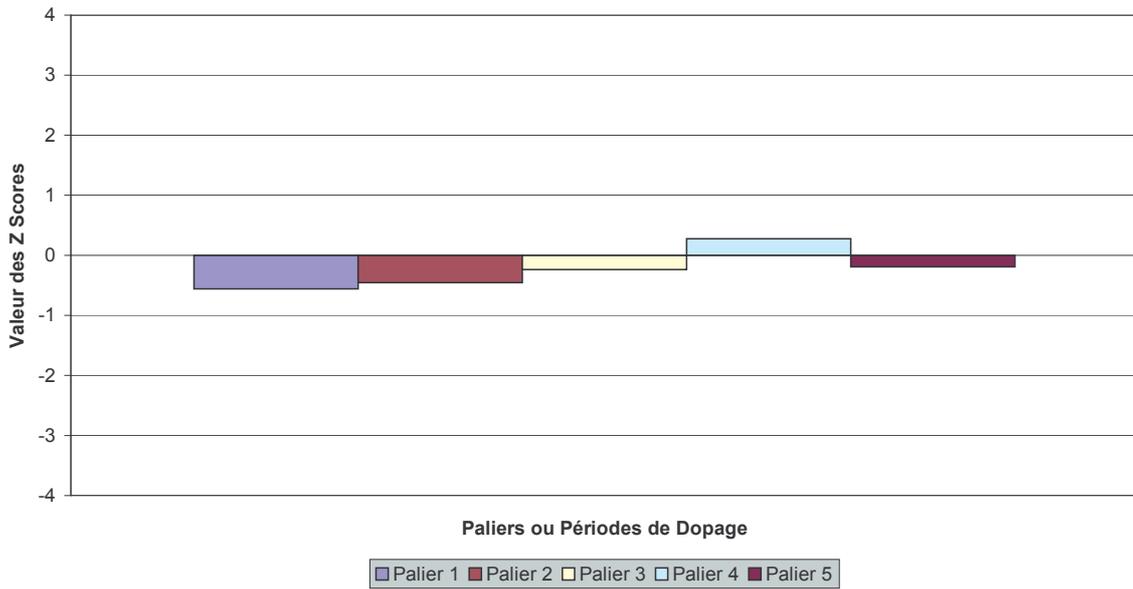
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Z Scores par palier du participant Laboratoire 4**



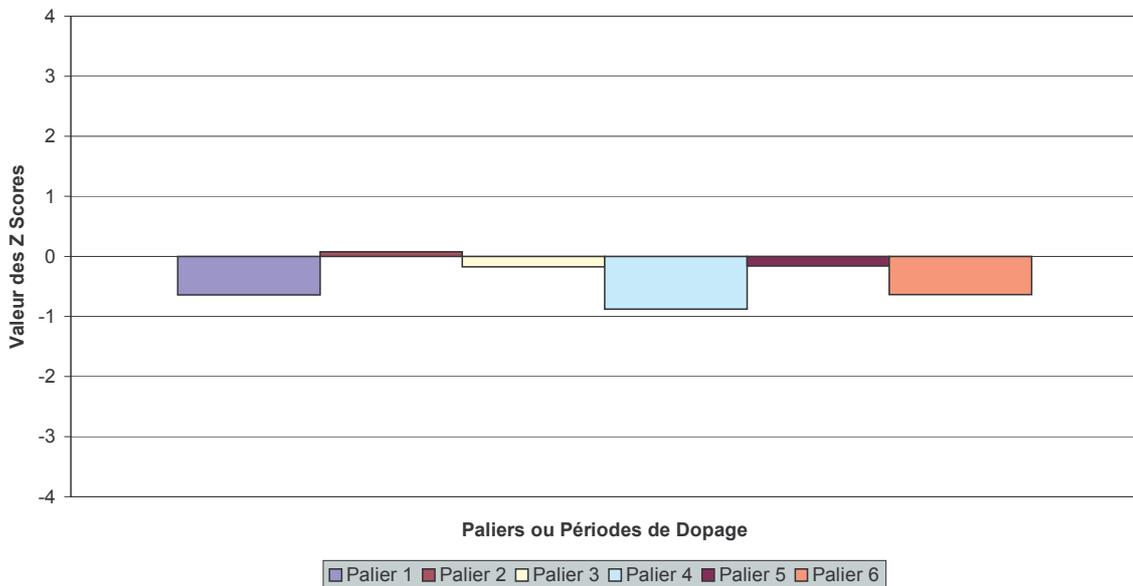
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 4**



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 4

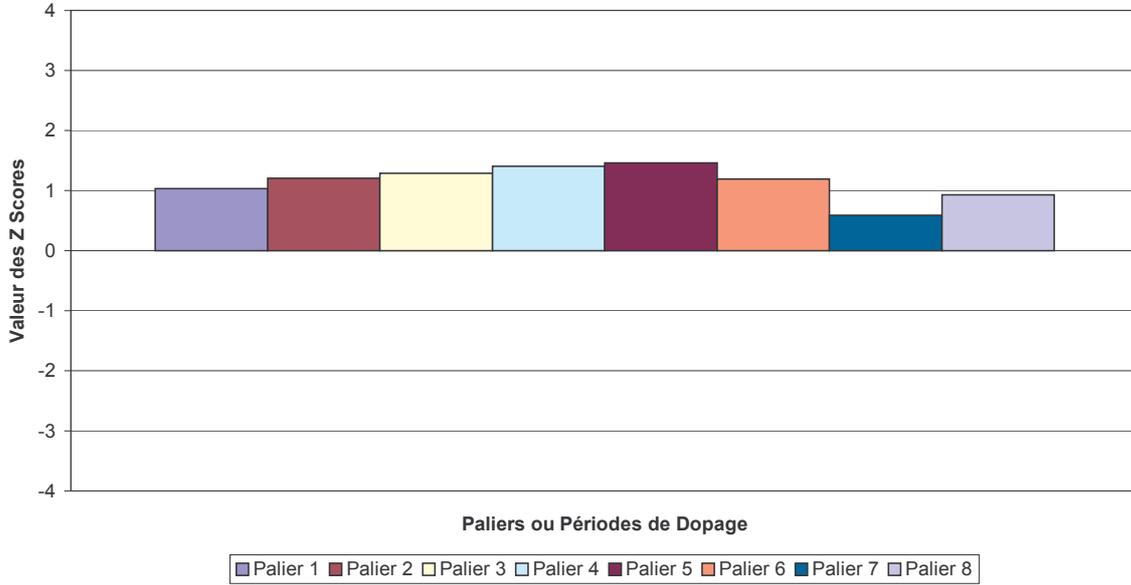


Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 4

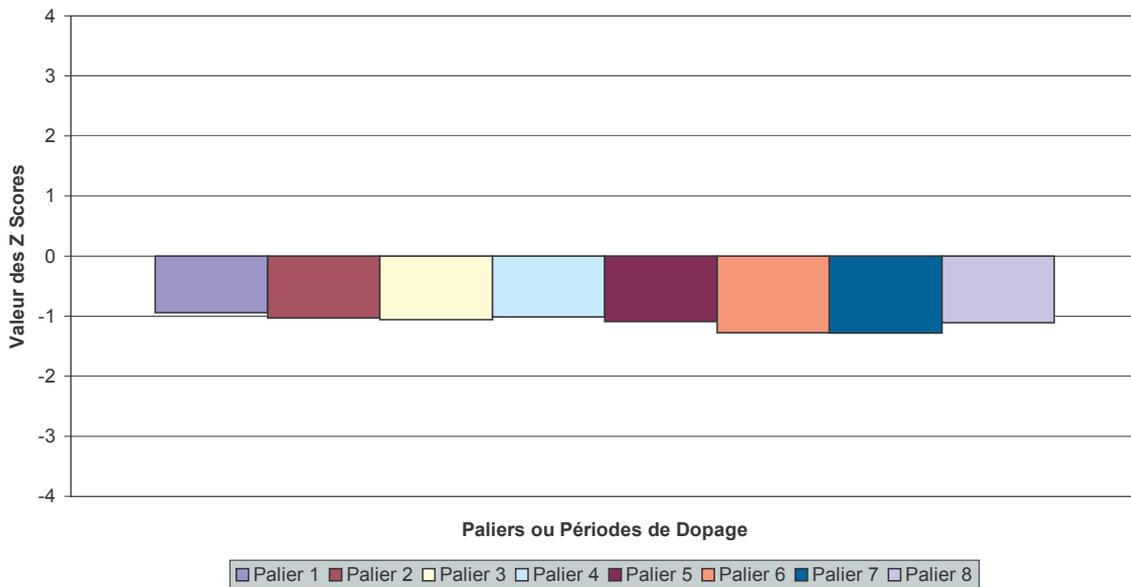


6.4.2.5 LABORATOIRE 5

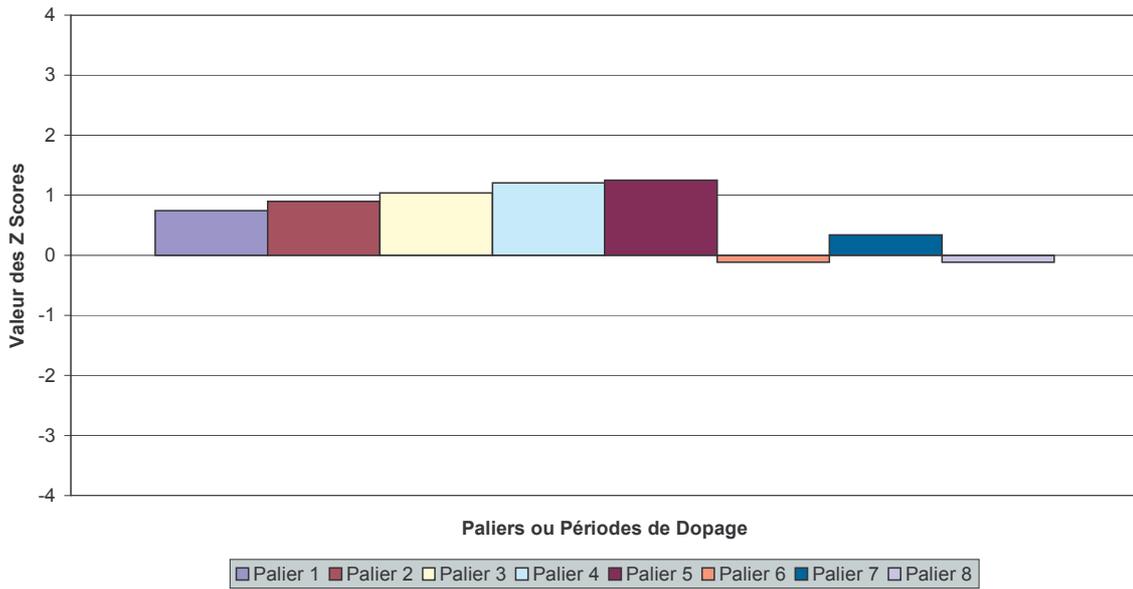
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 5**



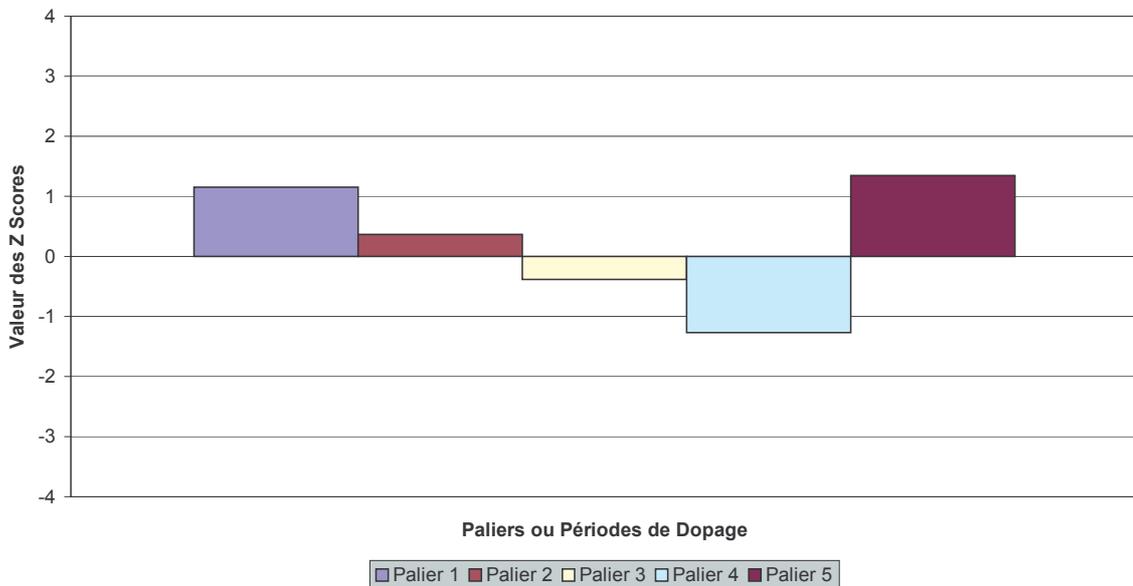
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Z Scores par palier du participant Laboratoire 5**



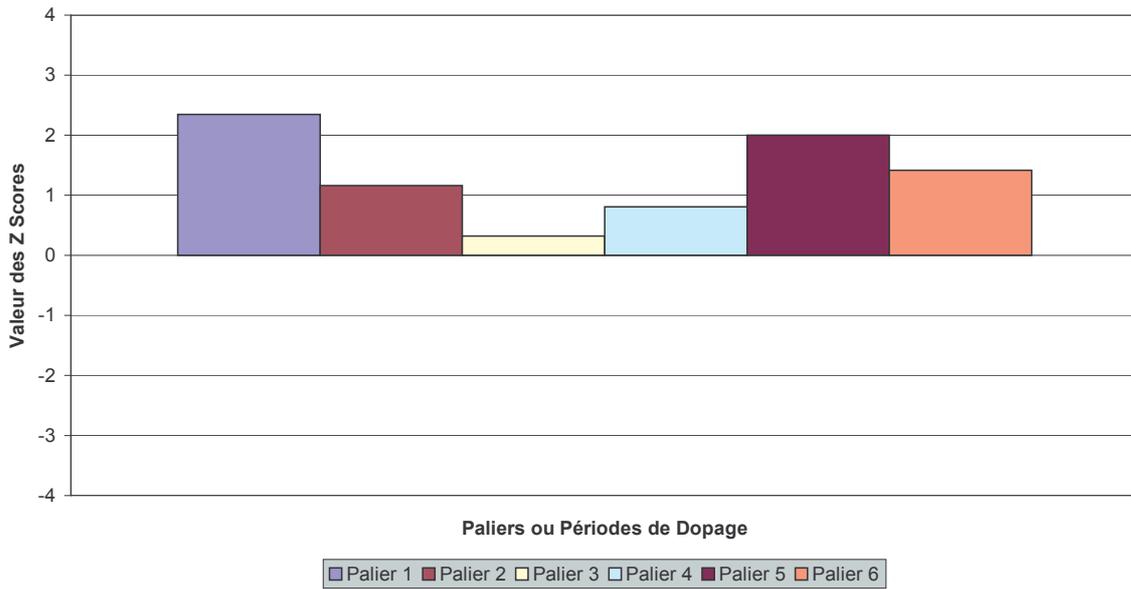
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 5**



**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 5**

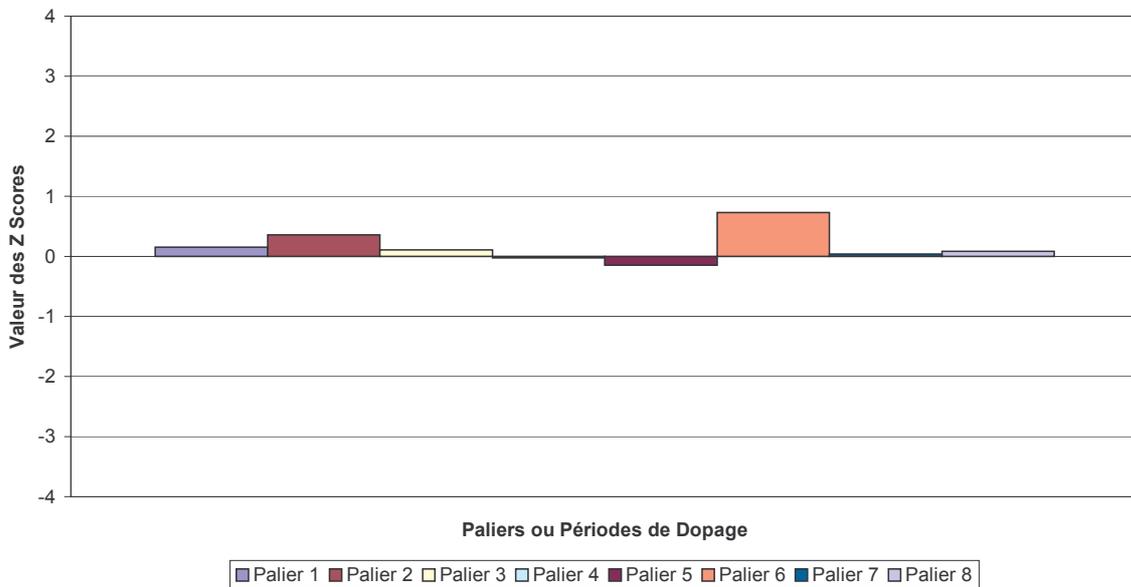


**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 5**

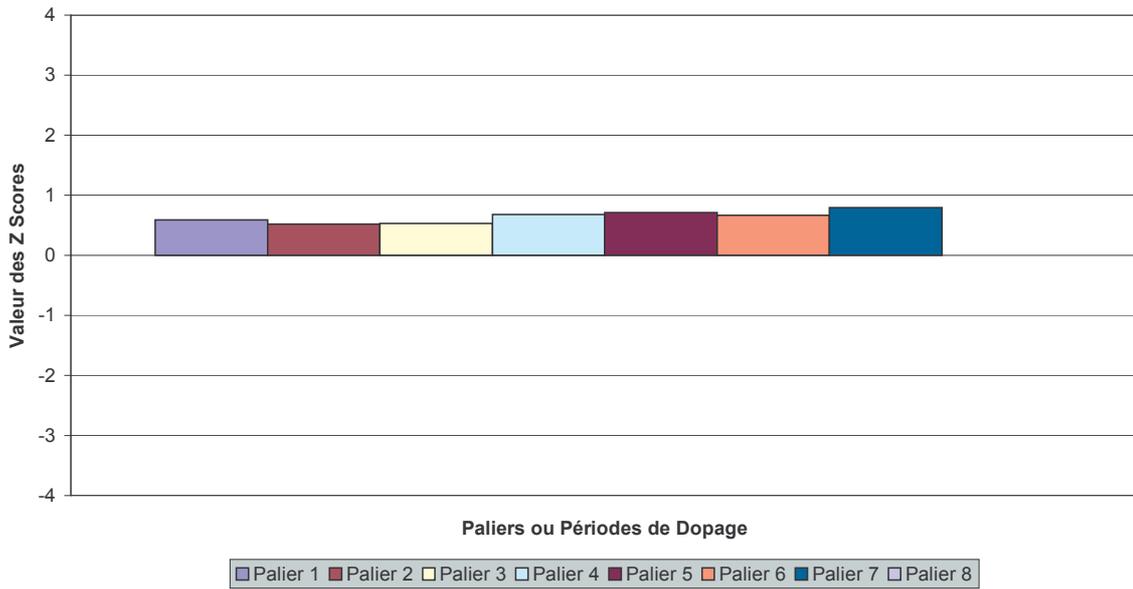


6.4.2.6 LABORATOIRE 6

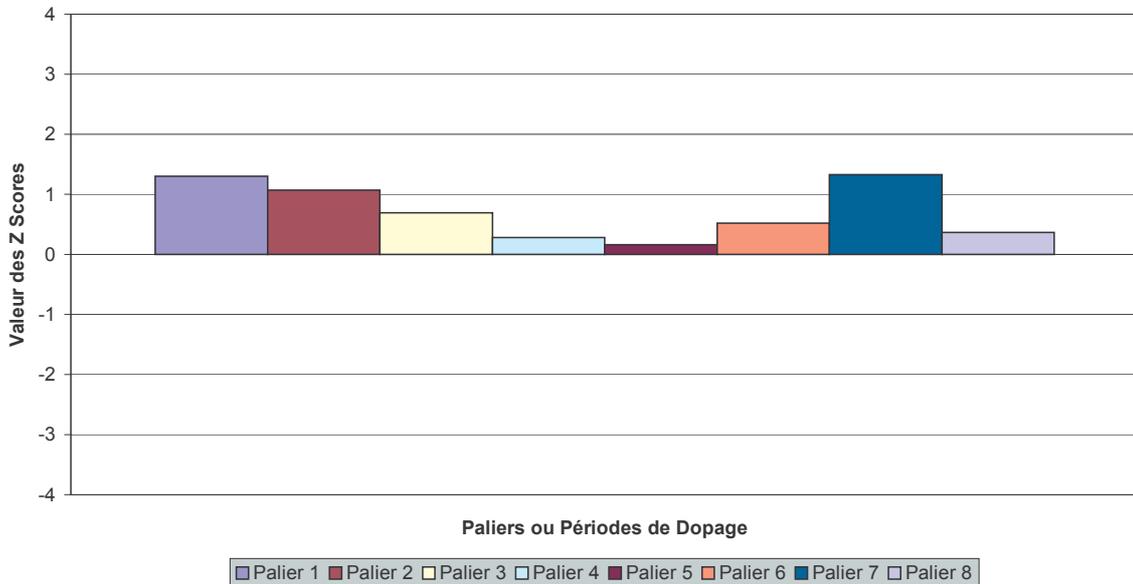
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 6**



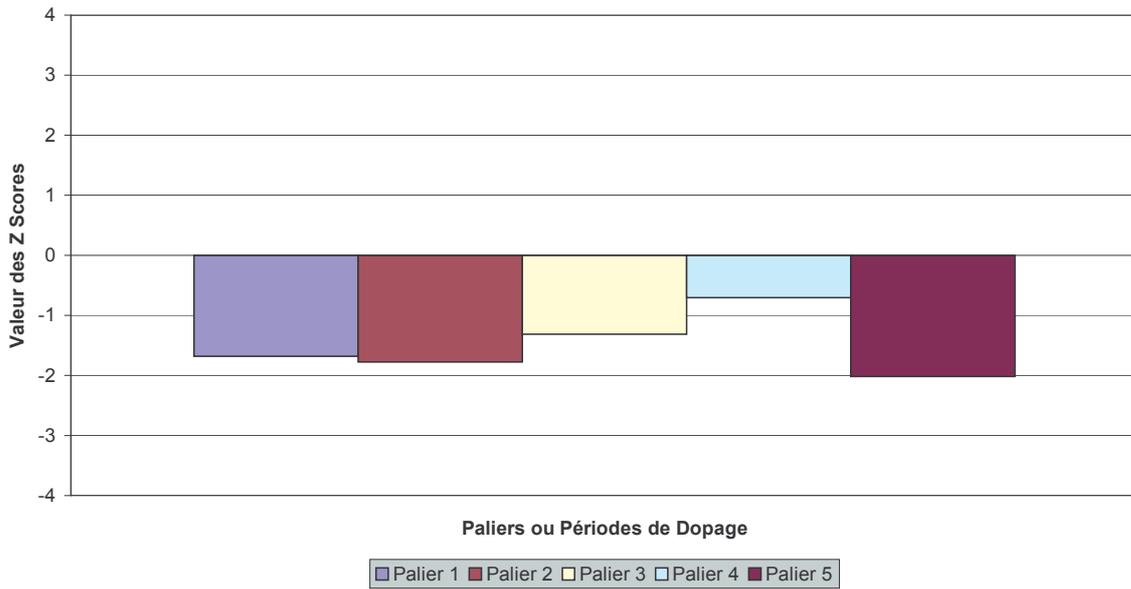
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Z Scores par palier du participant Laboratoire 6**



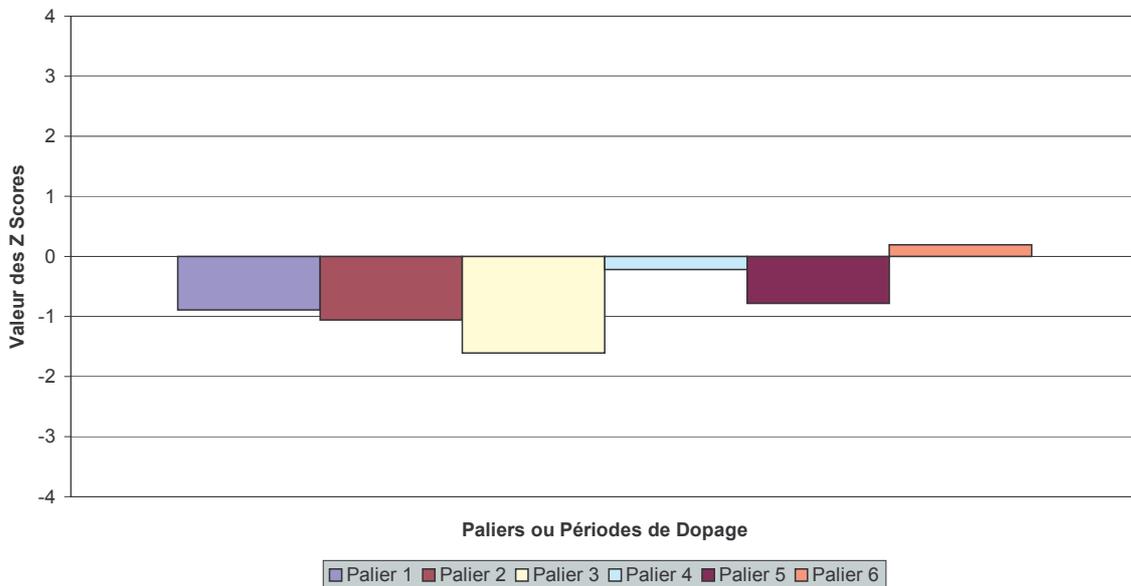
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 6**



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 6

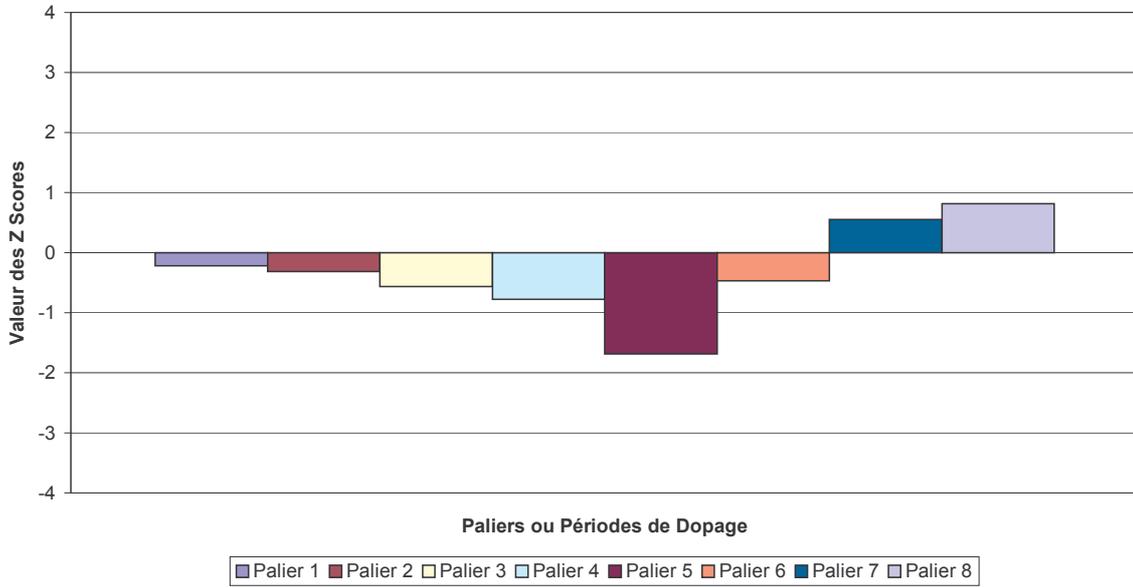


Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 6

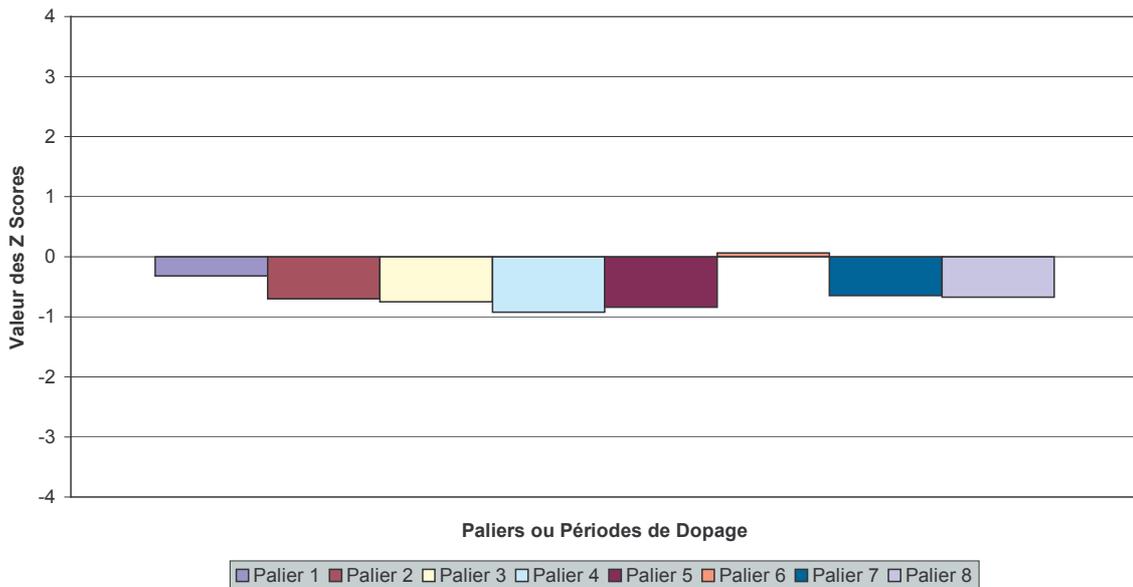


6.4.2.7 LABORATOIRE 7

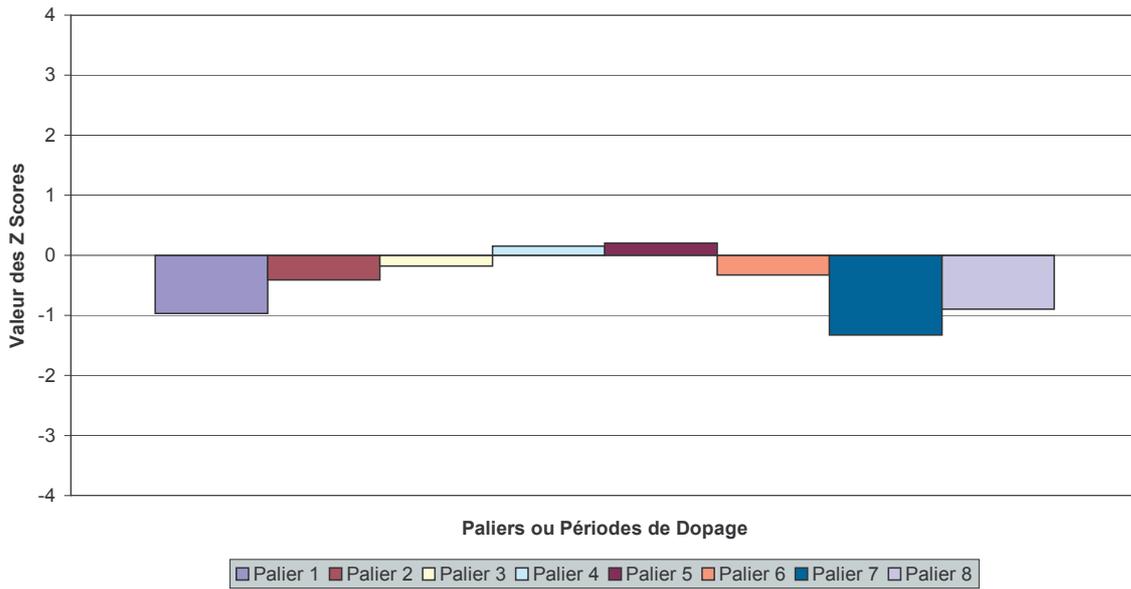
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 7



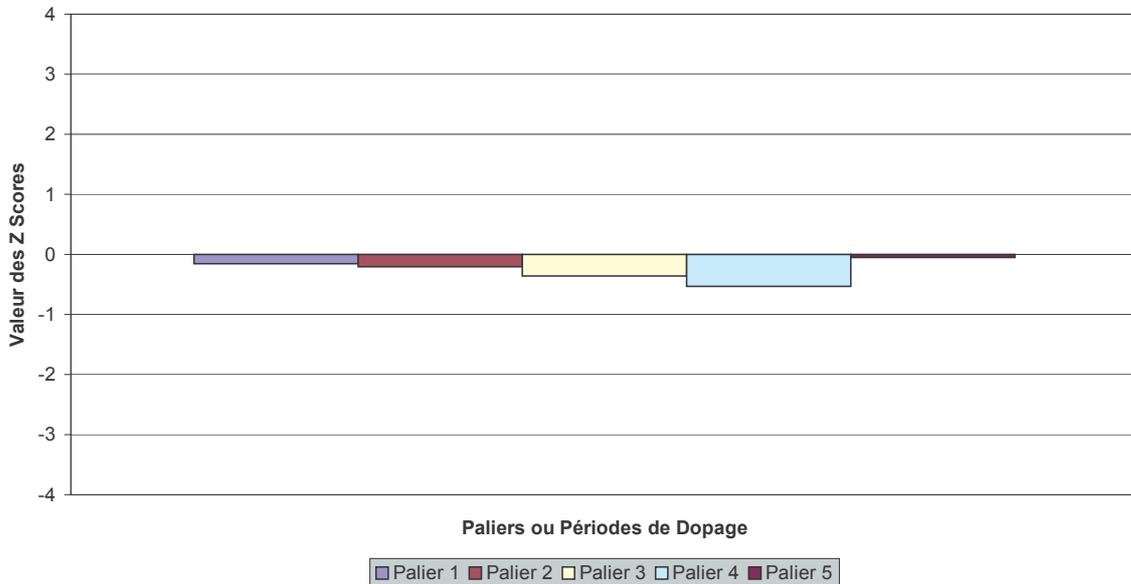
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Z Scores par palier du participant Laboratoire 7



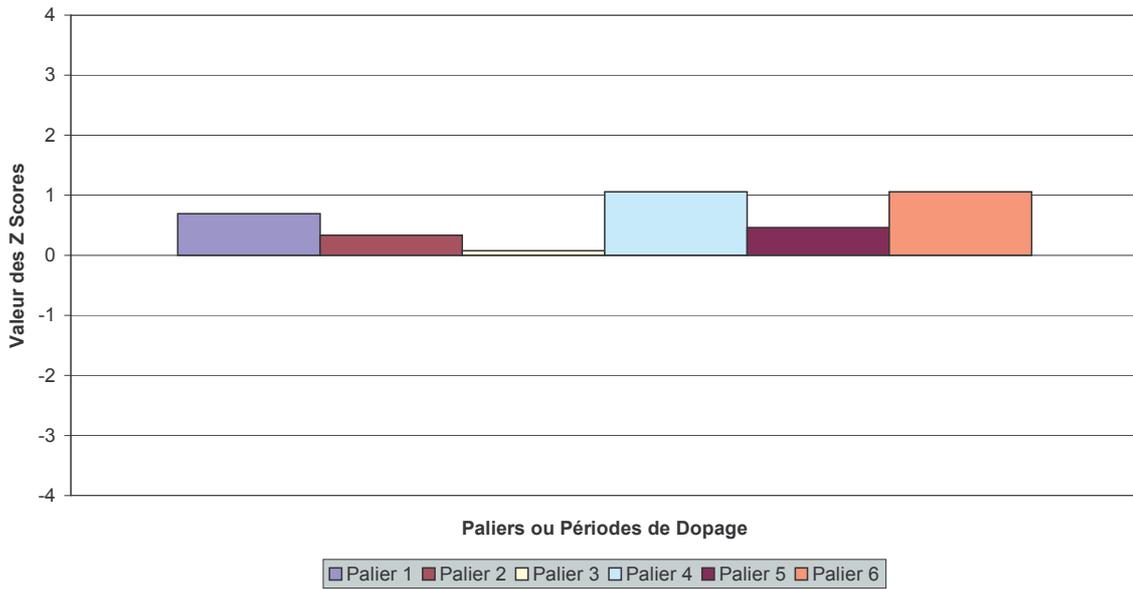
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 7**



**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 7**

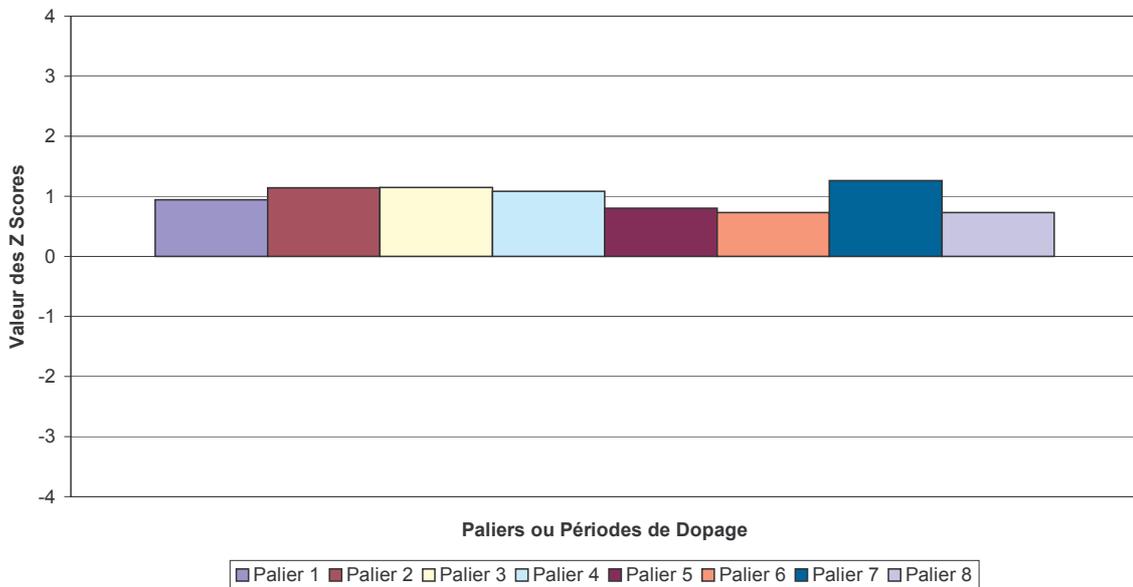


**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 7**

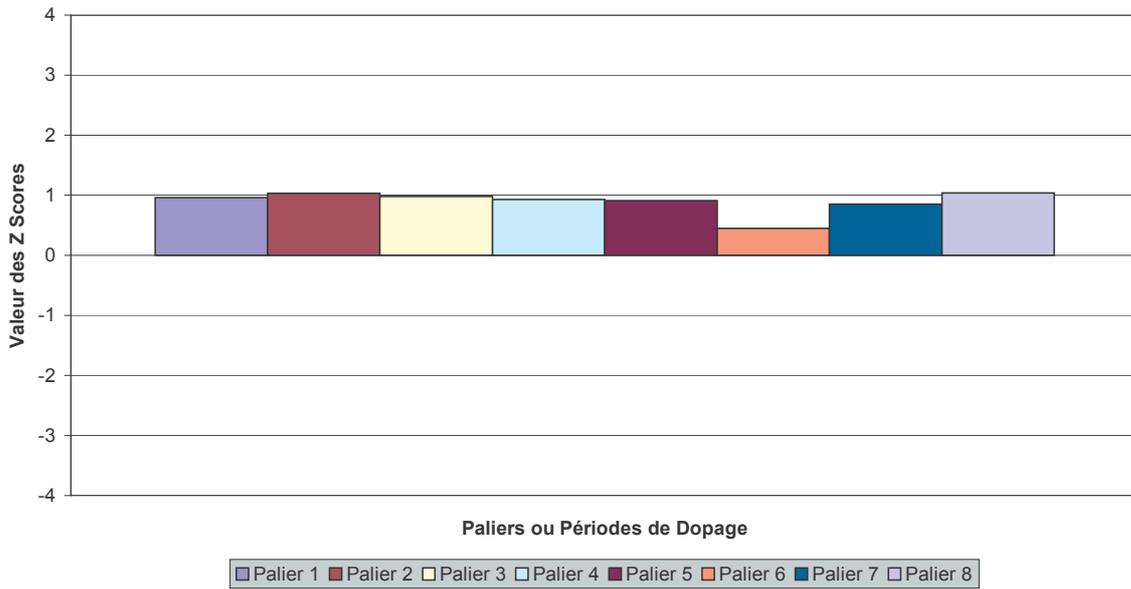


6.4.2.8 LABORATOIRE 8

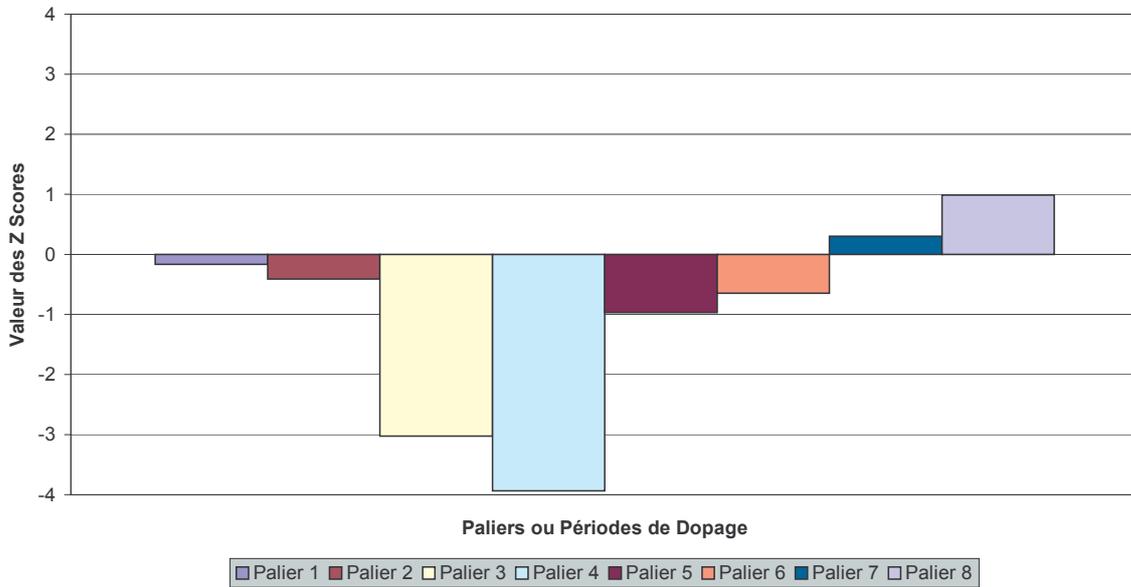
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 8**



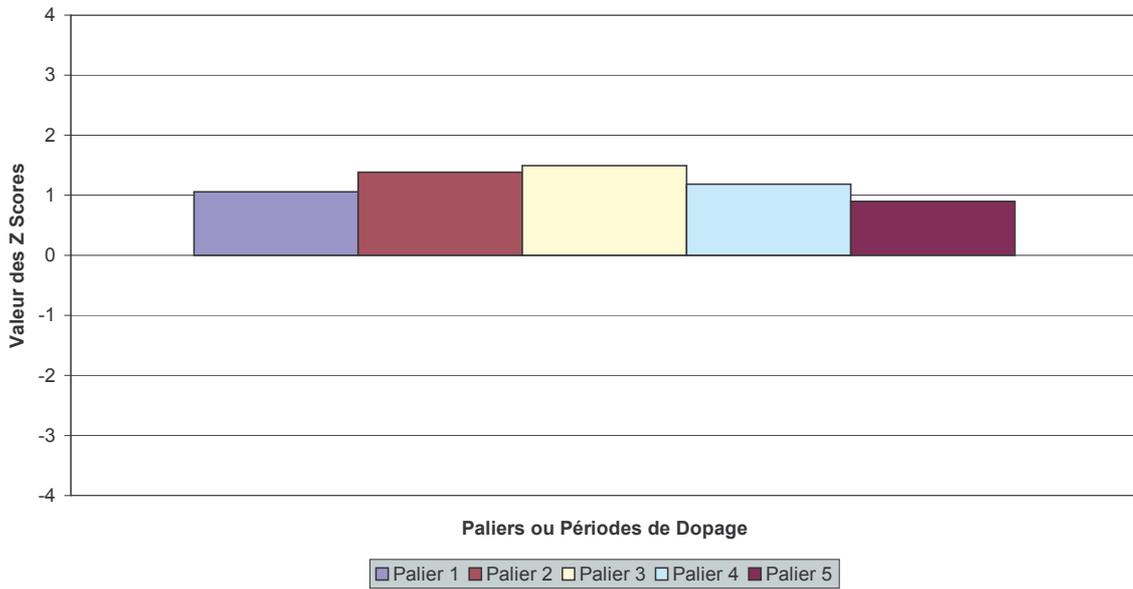
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Z Scores par palier du participant Laboratoire 8**



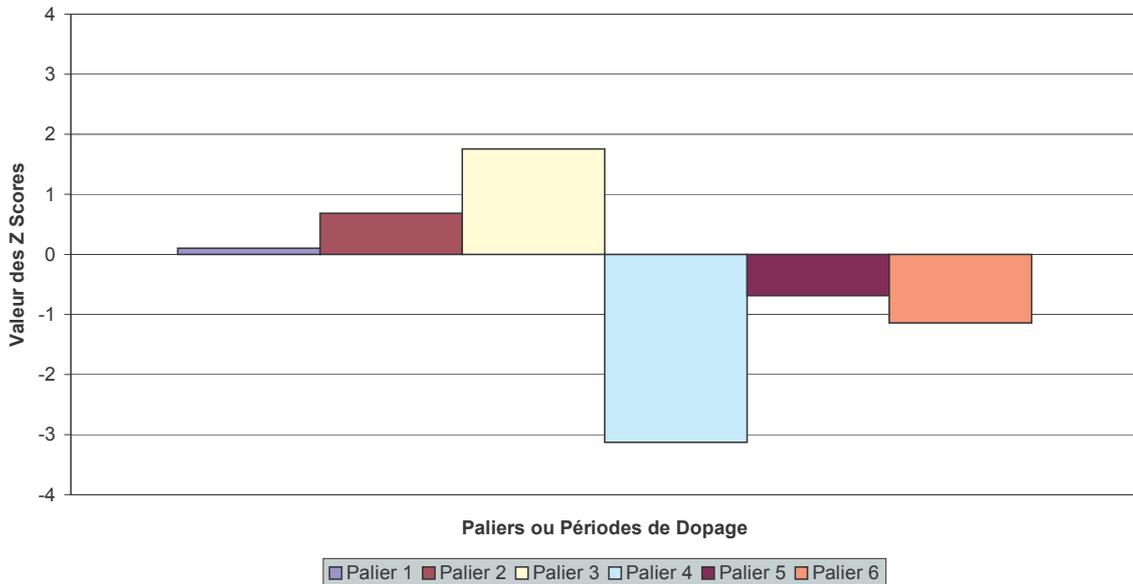
**Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 8**



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Z Scores par palier du participant Laboratoire 8



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO2
Z Scores par palier du participant Laboratoire 8



7. CONCLUSION

Un essai d'intercomparaison de moyens de mesures mobiles a été réalisé en mai 2006 sur le site de l'ORAMIP. Il a réuni 8 participants dont un extérieur au territoire français, soit 8 entités de mesures, constituant un parc de 44 analyseurs.

Durant cette intercomparaison, un système de dopage permettant une distribution homogène des gaz sur 4 directions a été mis en œuvre et validé au préalable par l'INERIS. Il a notamment montré son intérêt dans le respect de temps de résidence inférieurs à 5 secondes et ses performances en matière de stabilité.

Aucun analyseur n'a fait l'objet de panne franche lors de la mise en route du début de campagne.

Par contre, des dysfonctionnements divers mais peu nombreux ont été identifiés en cours d'exercice sur différents analyseurs, pour la plupart résolus sur place.

A l'image de la campagne 2005, il a été constaté la surchauffe de l'air à l'intérieur de plusieurs camions laboratoire. Dans l'objectif de limiter ce phénomène, il a été décidé d'avancer le calendrier des prochains essais d'intercomparaison afin de s'affranchir autant que possible des épisodes de fortes chaleurs.

Lors de la circulation de gaz en aveugle, des écarts assez importants ont fréquemment été observés de même qu'une dérive significative sur les quelques jours qu'a duré la campagne d'intercomparaison. La grande majorité des écarts constatés sont nettement supérieurs à l'incertitude du gaz de circulation. Ils traduisent les performances de la cohérence des mesures dans le dispositif national avec une propagation de l'incertitude au niveau 3. Toutefois, le niveau élevé de nombreux écarts ne saurait être expliqué par ce seul élément. Il conviendra lors des prochains exercices d'apporter une attention toute particulière aux phases d'étalonnage des analyseurs et de circulation des gaz en aveugle notamment en terme de stabilité de la réponse des analyseurs.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité pour chaque polluant et différents niveaux ont été déterminés pour chaque polluant et différents niveaux. On signalera le faible pourcentage de valeurs quart-horaires éliminées par les tests statistiques de Cochran et Grubbs.

L'examen des intervalles de confiance a conduit à des résultats plutôt mitigés en terme de respect des recommandations des Directives européennes. A l'exception du SO₂ les mesures des différents polluants respectent des intervalles de confiance inférieurs à 15 % aux valeurs limites respectives. On signalera cependant que les intervalles de confiance des polluants O₃ et NO₂ sont très proche du seuil des 15 %. Concernant le NO₂, il conviendra à l'avenir d'apprécier un intervalle de confiance propre aux conditions de réalisation des paliers de dopage dans la mesure où nos essais ont montré une influence significative de la concentration en NO sur l'incertitude de la réponse en NO₂.

D'une manière générale, les résultats du traitement statistique conduisant aux z-scores sont très satisfaisants. On note que sur les 280 paliers examinés, seuls 3 paliers d'un même participant ne sont pas satisfaisant, et 3 paliers de participants différents sont discutables.

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

Version finale

La réalisation d'exercices réguliers d'intercomparaison permettra au dispositif de surveillance national d'enrichir ses procédures de maintenance périodique et de transfert. Dans cet objectif, une planification des exercices a été effectuée sur plusieurs années en intégrant les contraintes géographiques afin de permettre à chaque AASQA d'y participer périodiquement.

8. LISTE DES ANNEXES

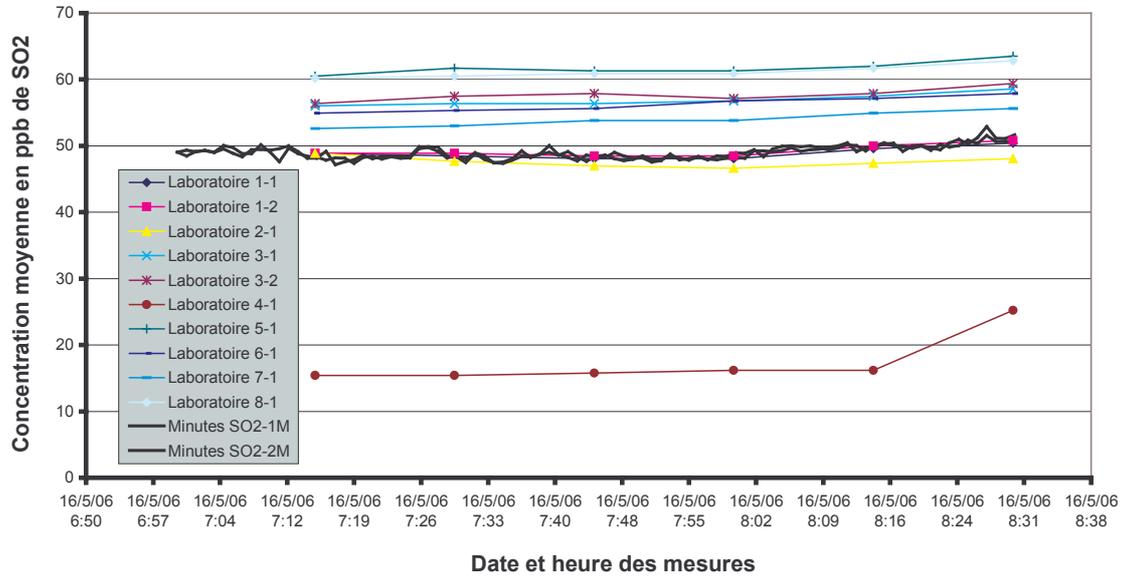
Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	suivi des mesures collectives	18

Annexe 1

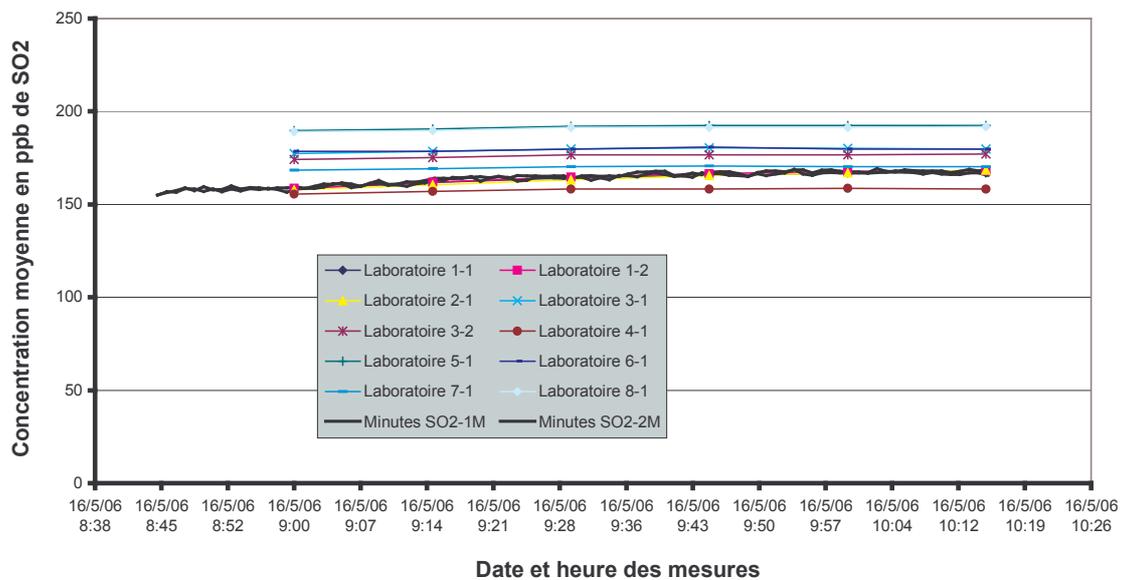
Suivi des mesures collectives

POLLUANT SO2

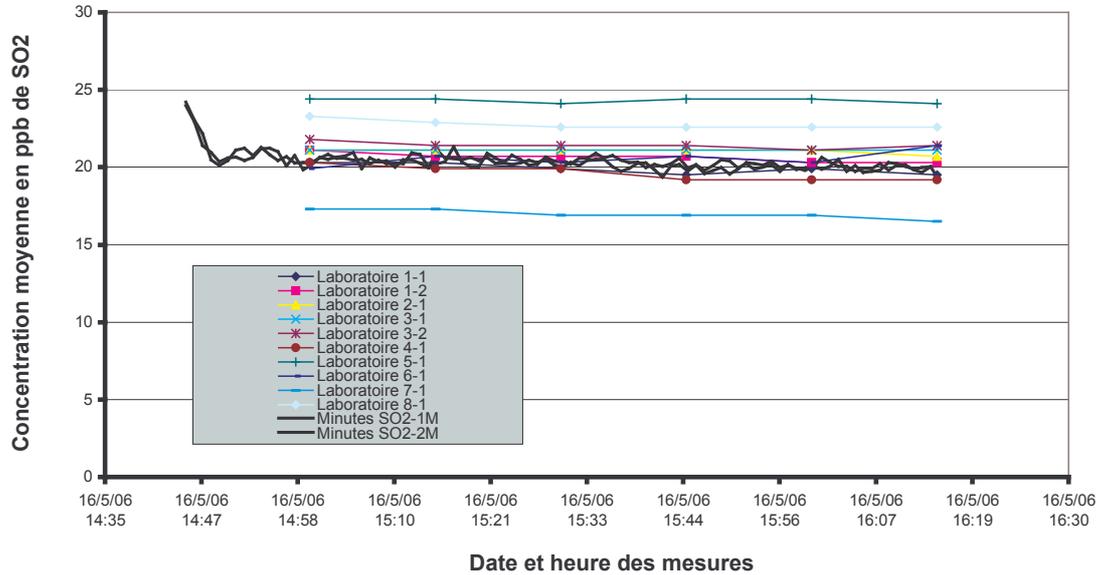
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 1/8 et données minute par minute



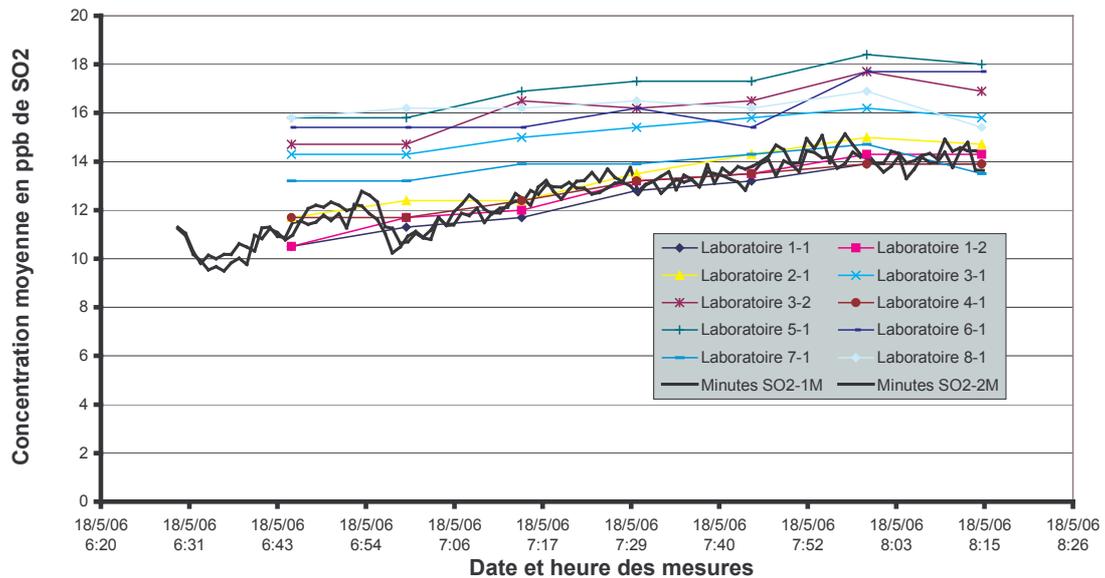
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 2/8 et données minute par minute



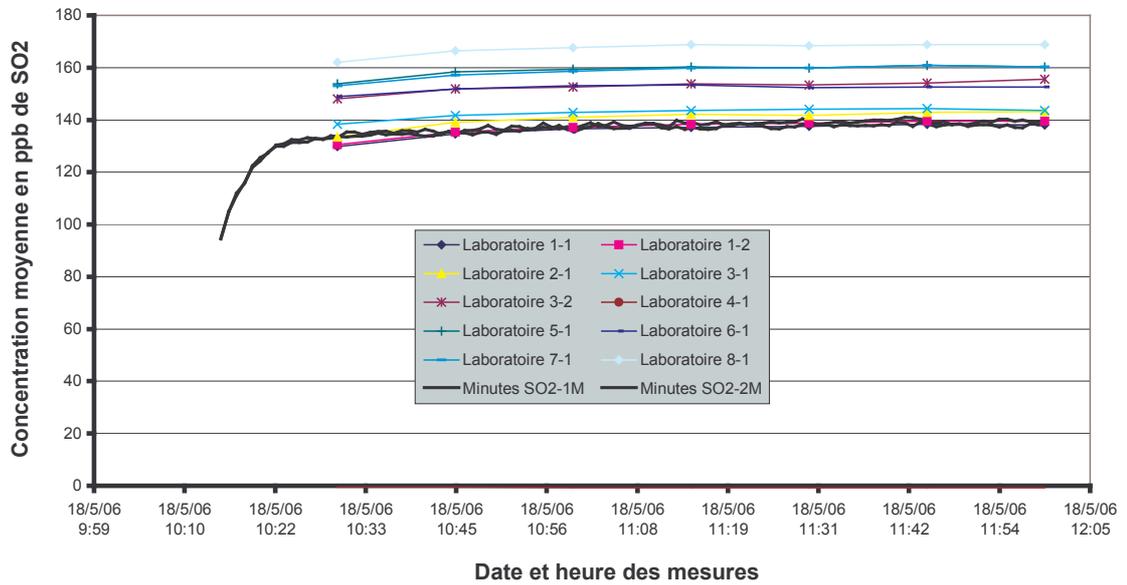
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 5/8 et données minute par minute



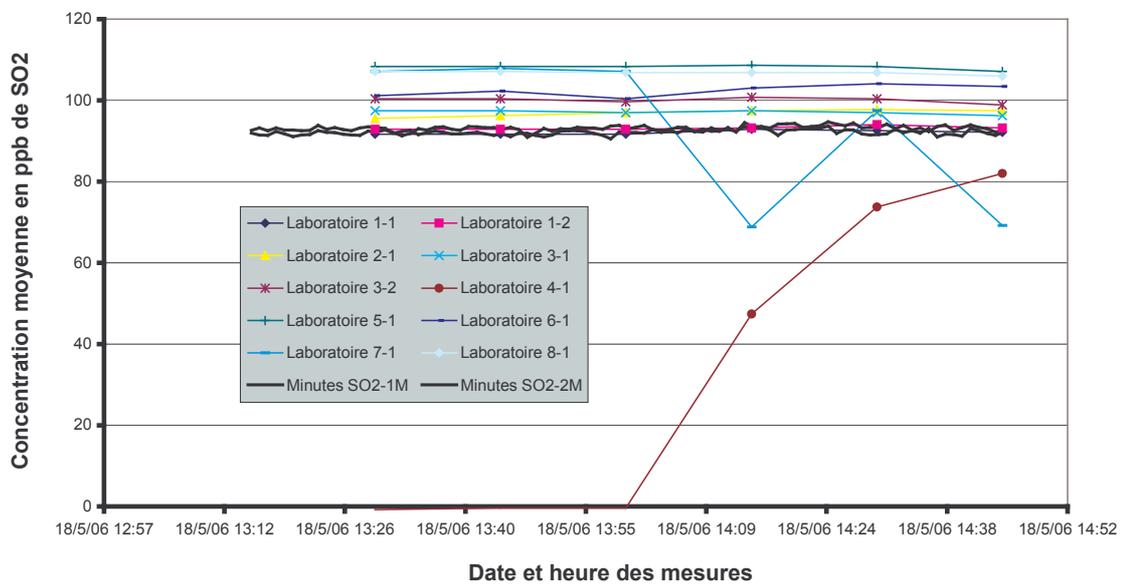
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 6/8 et données minute par minute



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 7/8 et données minute par minute

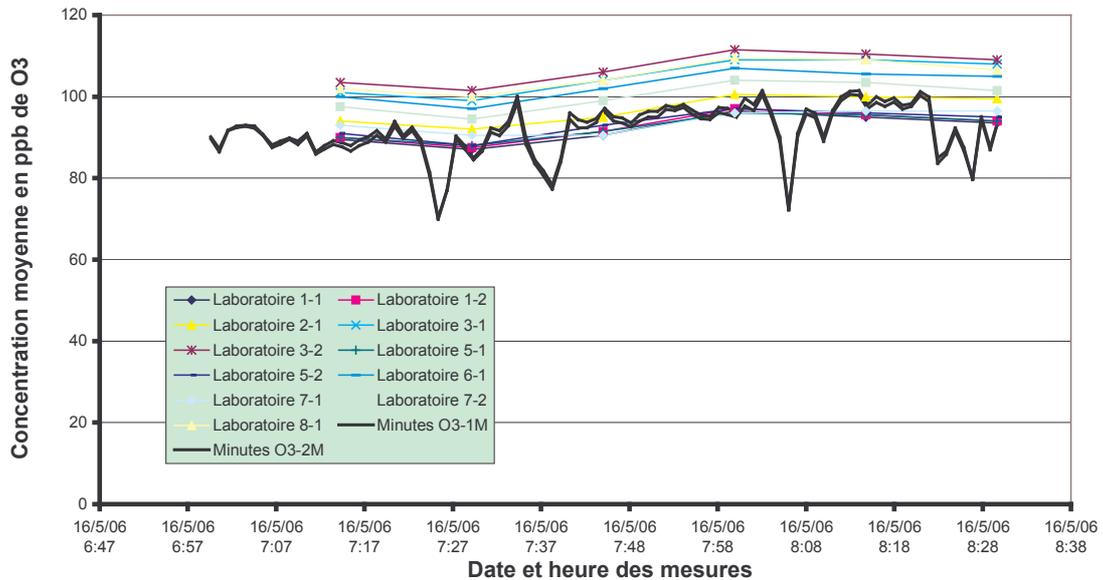


Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant SO2
Période de dopage n° 8/8 et données minute par minute

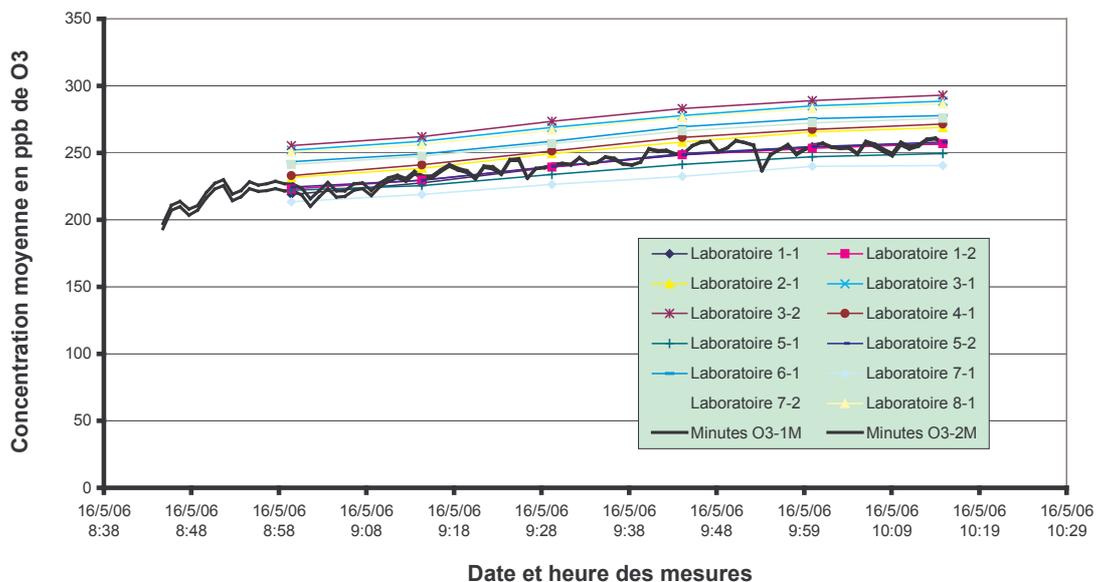


POLLUANT O3

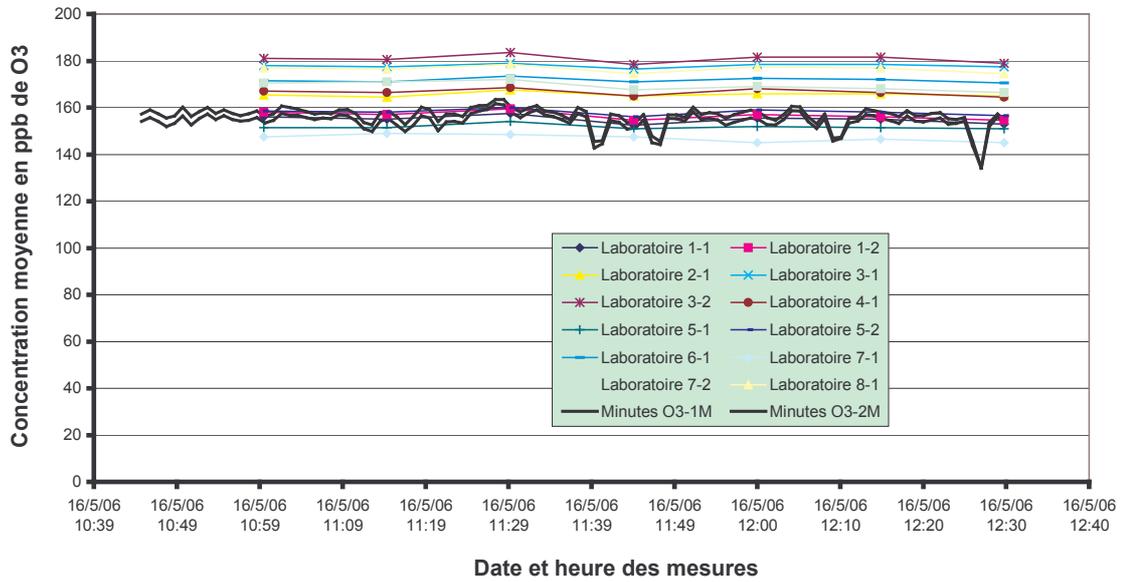
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Période de dopage n° 1/8 et données minute par minute



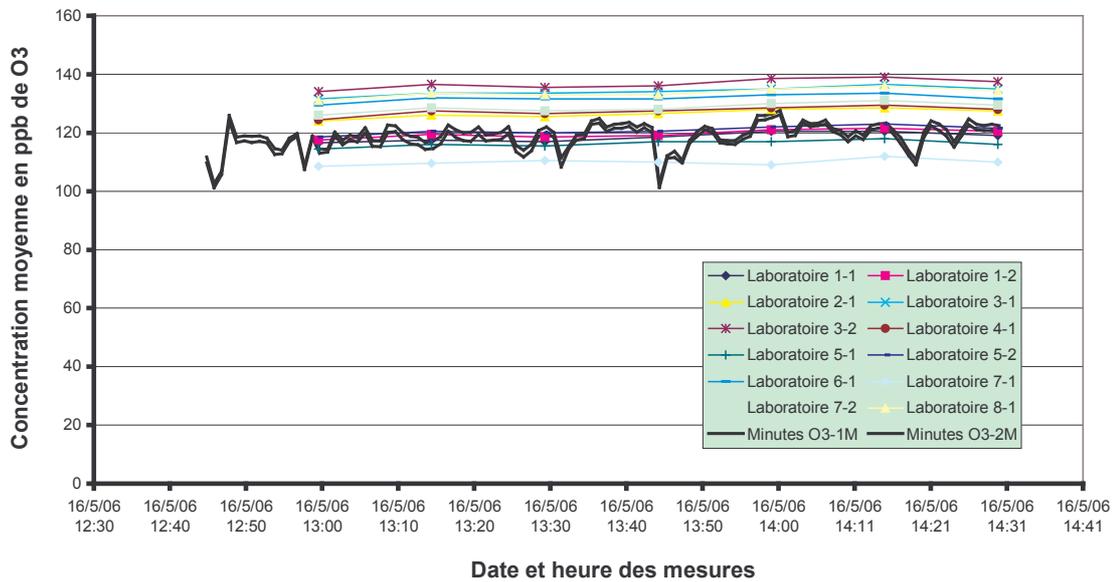
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Période de dopage n° 2/8 et données minute par minute



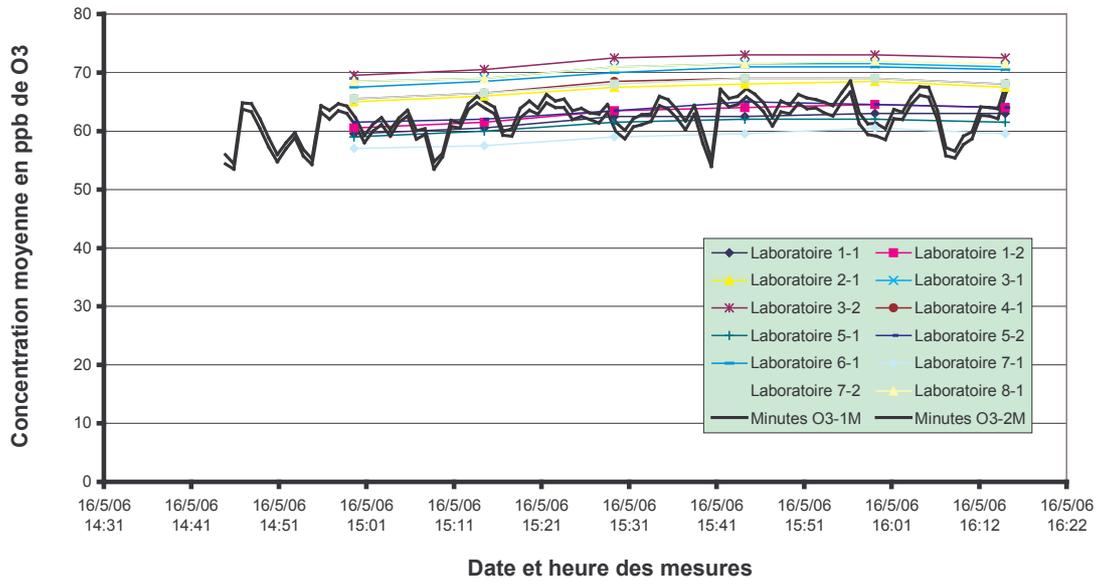
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Période de dopage n° 3/8 et données minute par minute



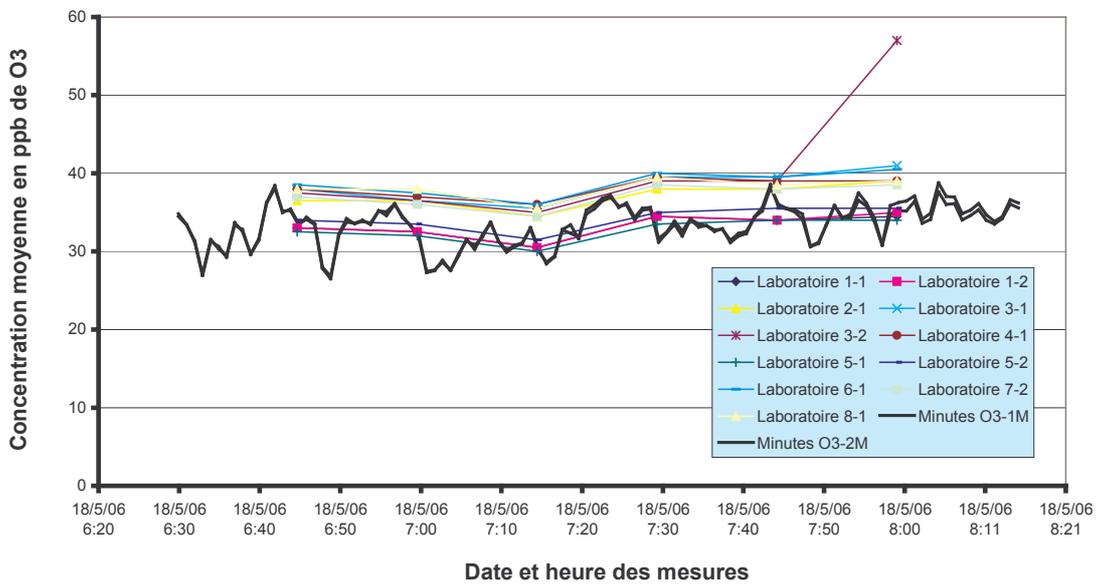
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Période de dopage n° 4/8 et données minute par minute



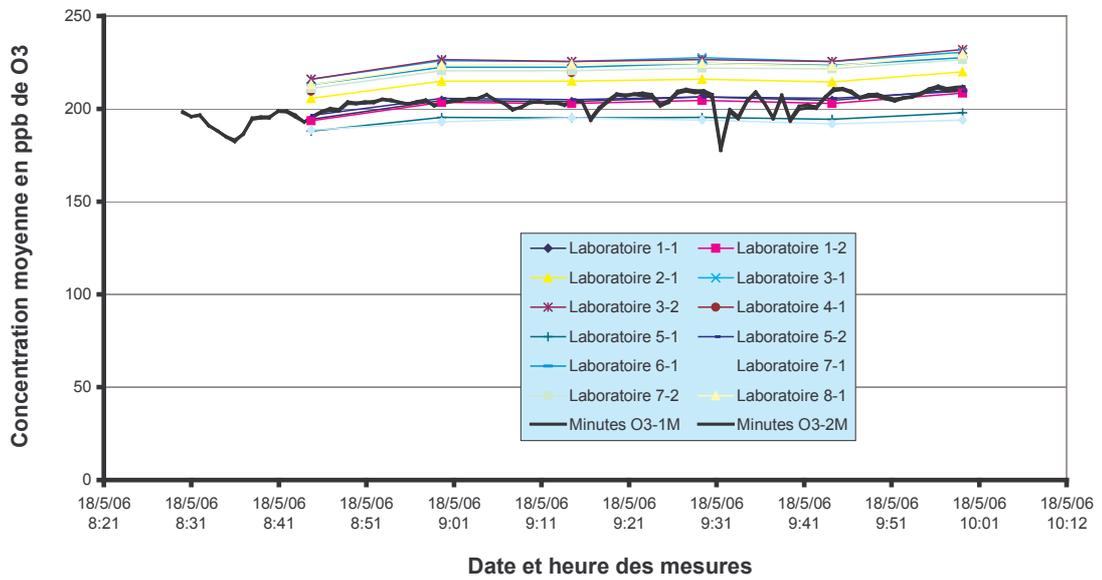
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Période de dopage n° 5/8 et données minute par minute



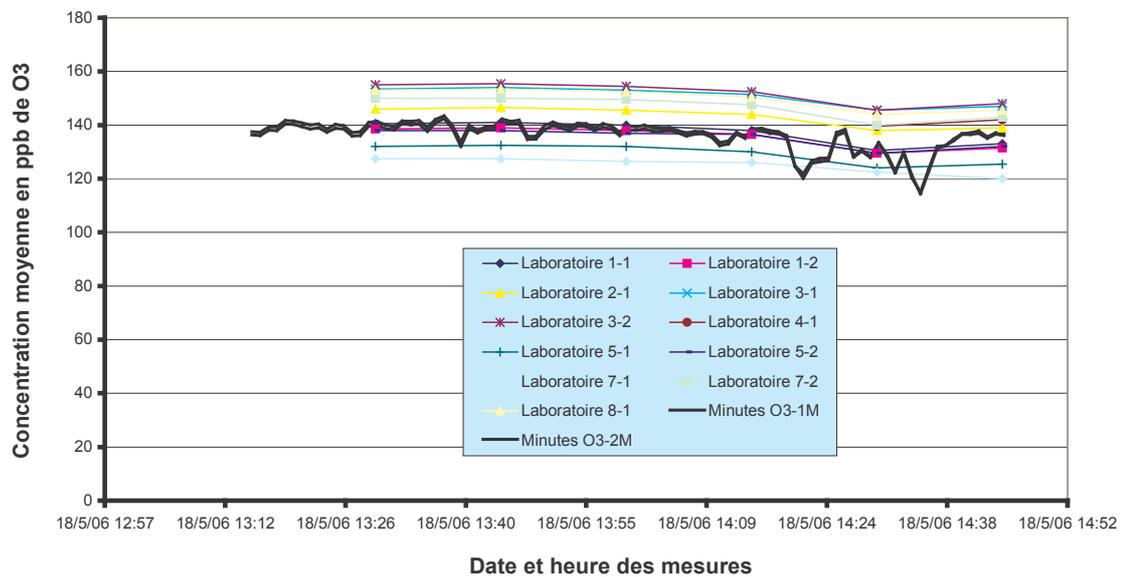
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Période de dopage n° 6/8 et données minute par minute



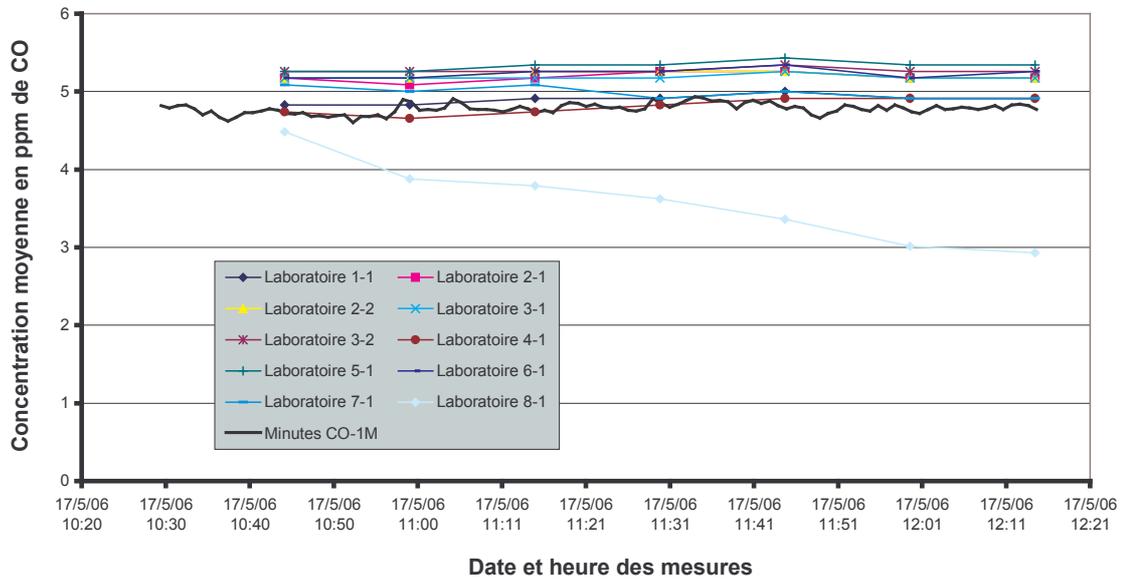
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Période de dopage n° 7/8 et données minute par minute



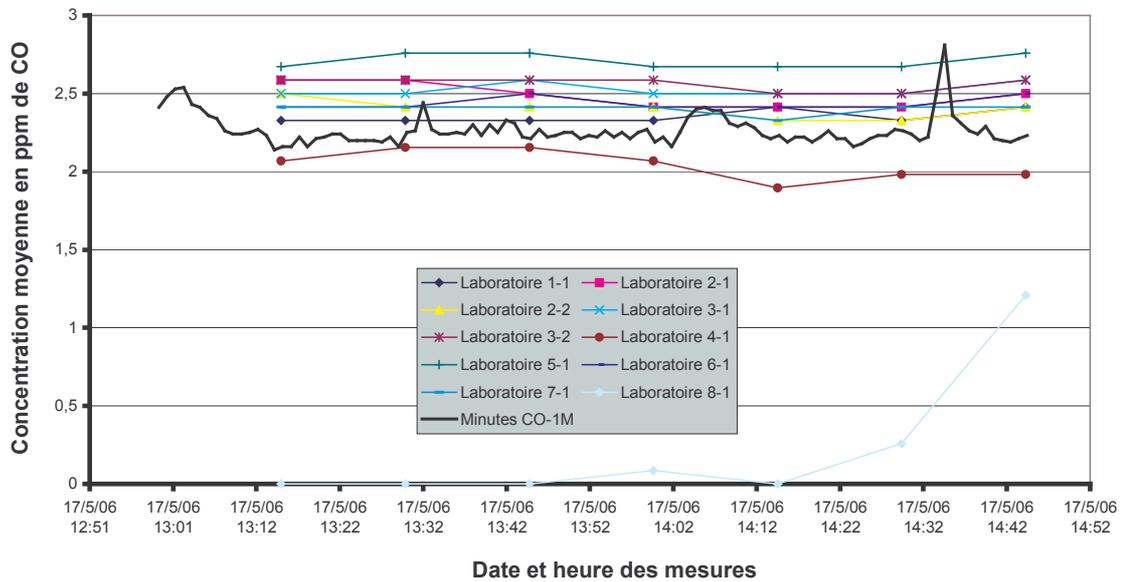
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant O3
Période de dopage n° 8/8 et données minute par minute



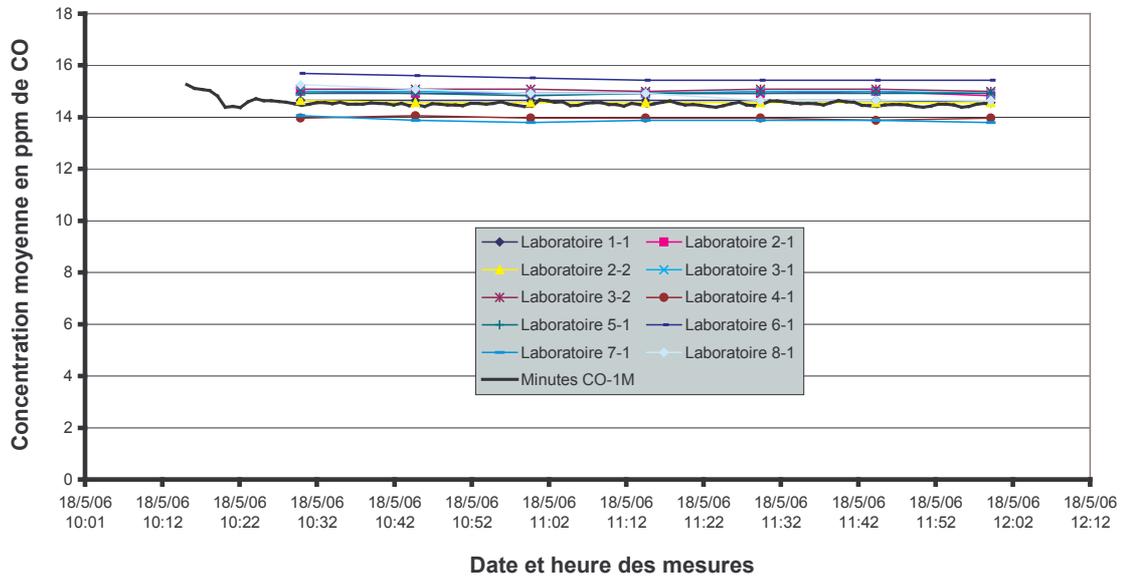
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Période de dopage n° 3/8 et données minute par minute



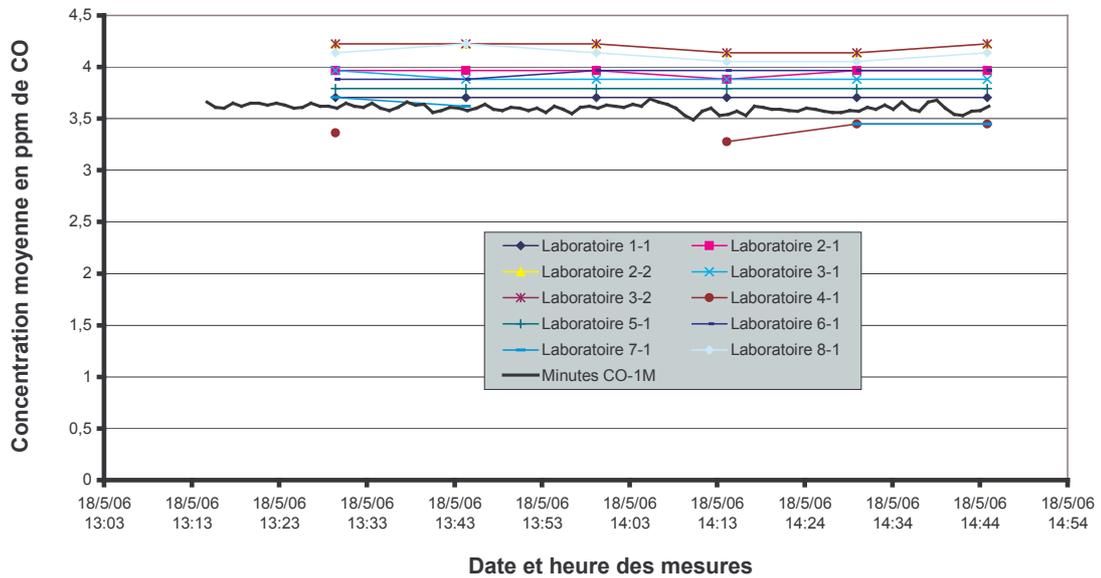
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Période de dopage n° 4/8 et données minute par minute



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Période de dopage n° 7/8 et données minute par minute

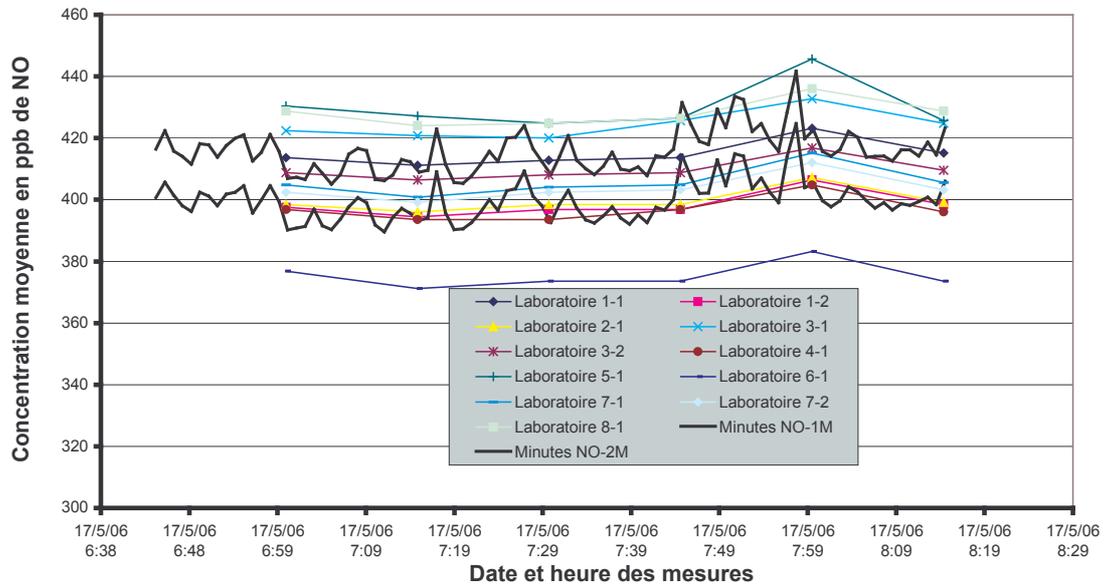


Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant CO
Période de dopage n° 8/8 et données minute par minute

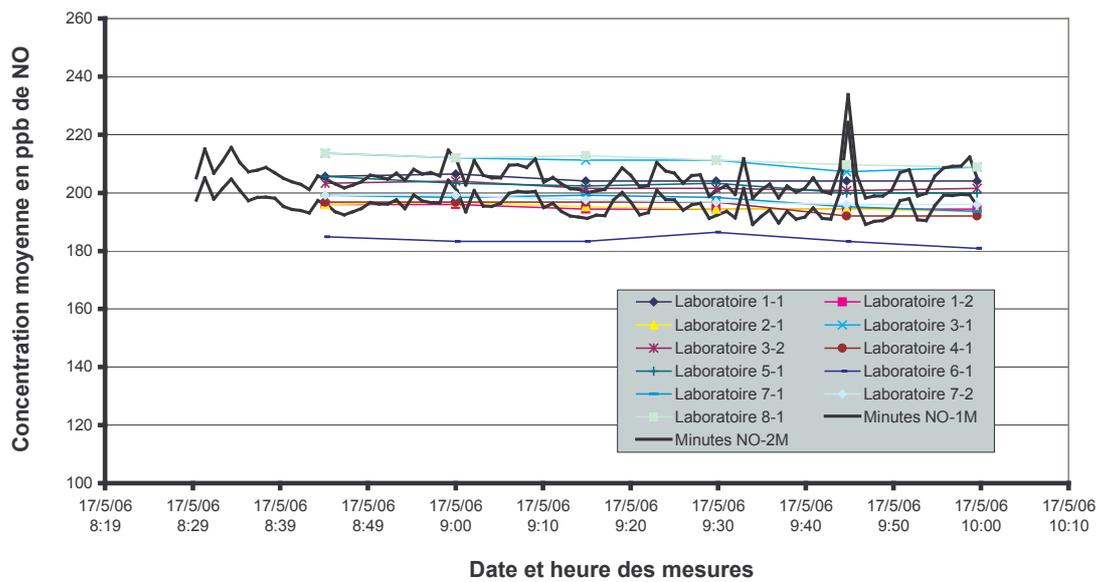


POLLUANT NO

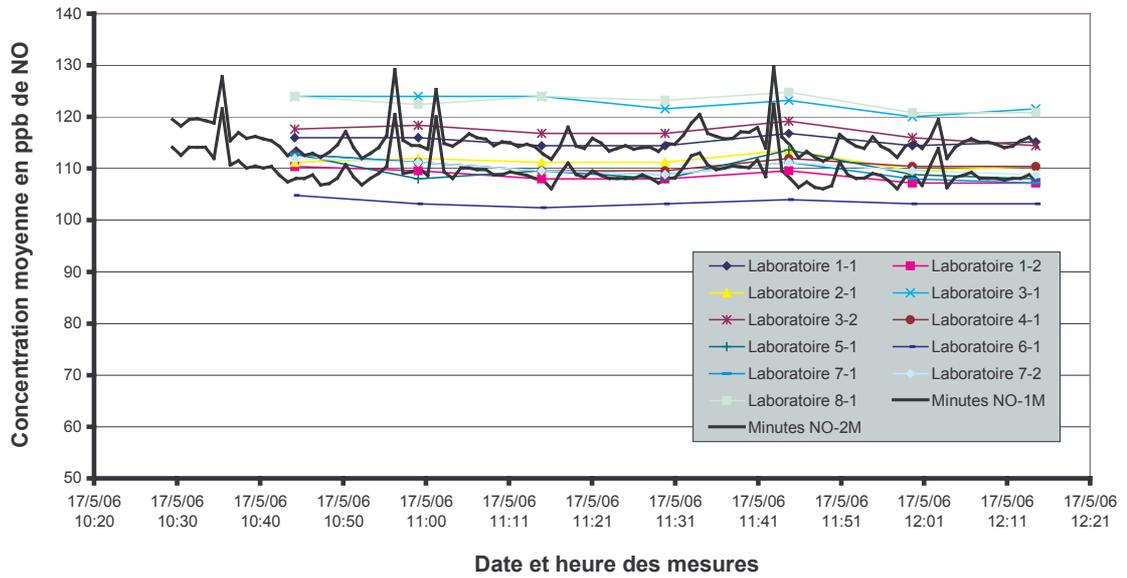
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Période de dopage n° 1/5 et données minute par minute



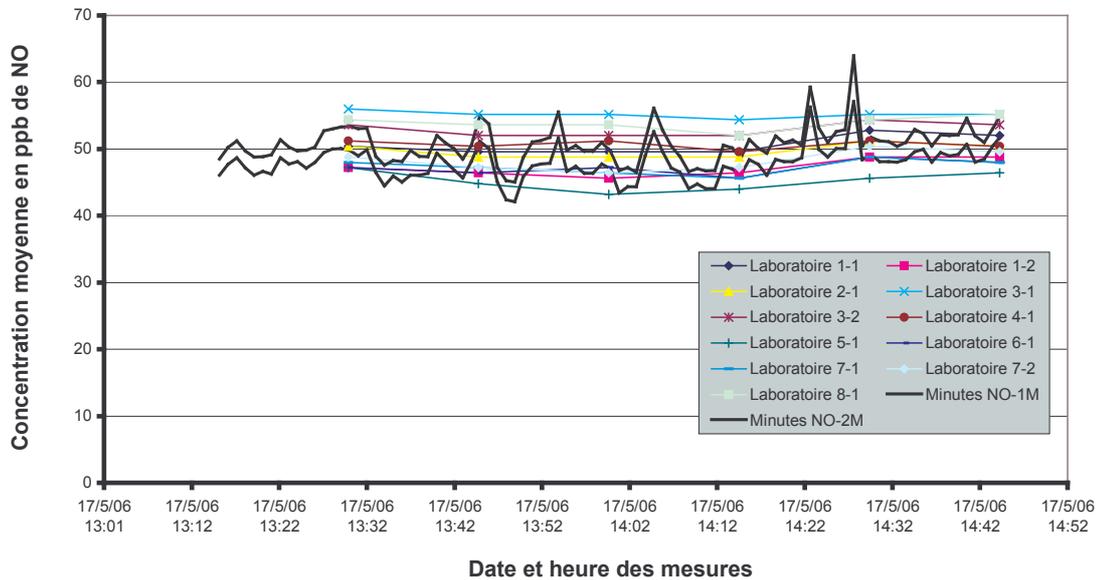
Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Période de dopage n° 2/5 et données minute par minute



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Période de dopage n° 3/5 et données minute par minute



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Période de dopage n° 4/5 et données minute par minute



Intercomparaison ORAMIP de mai 2006 - Polluant NO
Période de dopage n° 5/5 et données minute par minute

