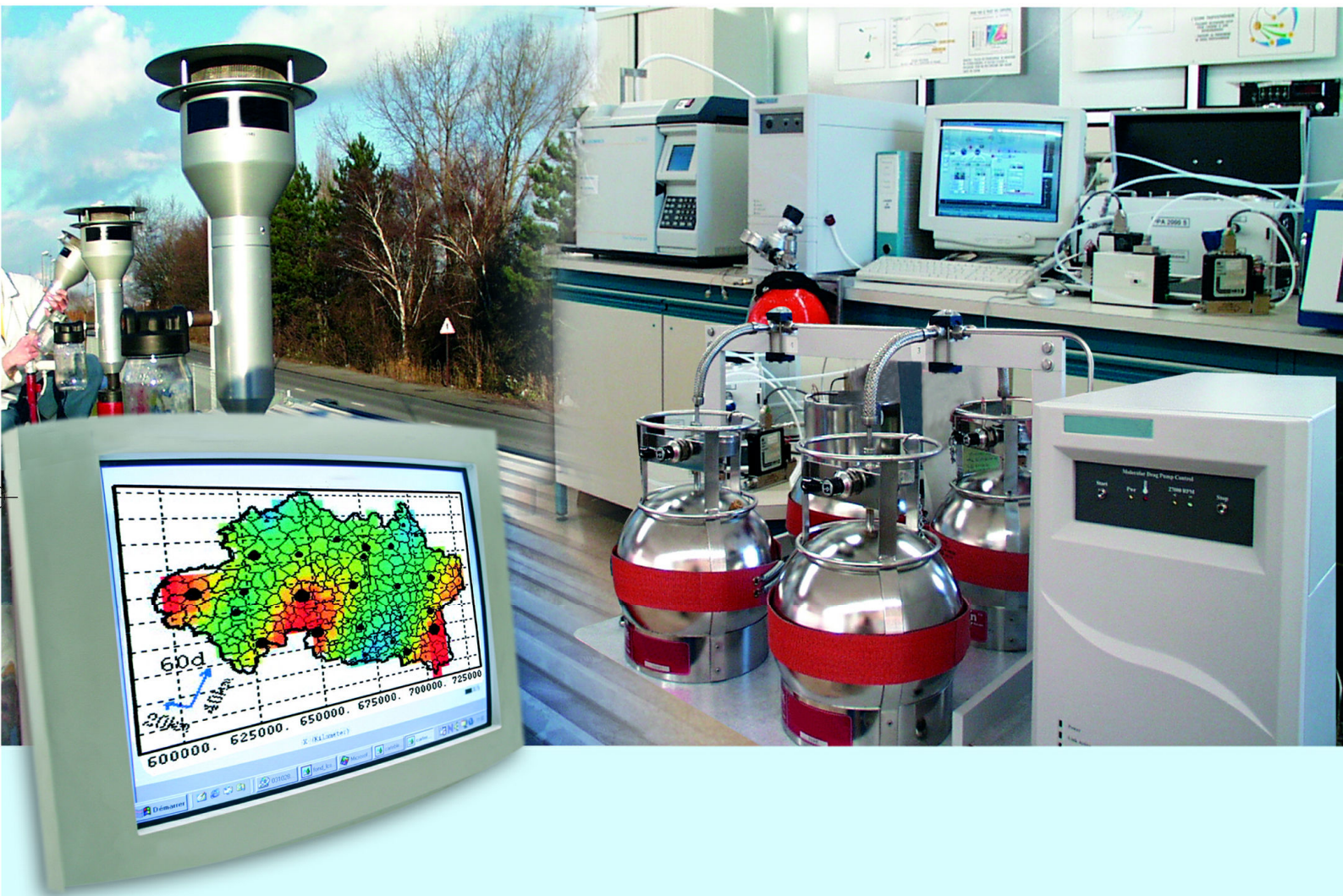




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Intercomparaison de stations de mesures

étude 2/3

### Intercomparaisons 2 à 2 de stations fixes

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'Écologie  
et du Développement Durable

## Intercomparaisons 2 à 2 de stations fixes

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

**Thème: Intercomparaisons de stations fixes**

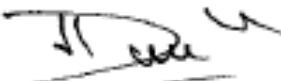
Programme financé par  
La Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

décembre 2006

**PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE :**

**Y.GODET – F. MARLIERE**

Ce document comporte 7 pages (hors couverture et annexes).

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



## TABLE DES MATIERES

<b>1. RESUMÉ.....</b>	<b>2</b>
<b>2. INTRODUCTION .....</b>	<b>3</b>
<b>3. PRESENTATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON .....</b>	<b>4</b>
3.1 Deroulement d'une intercomparaison.....	4
3.2 Système de dopage .....	5
3.3 Laboratoire mobile du LCSQA/INERIS.....	6
<b>4. RESULTATS DES INTERCOMPARAISON DE STATIONS FIXES .....</b>	<b>7</b>
4.1 Conclusion .....	7

## **1. RESUME**

Les exercices d'intercomparaison deux à deux visent à comparer le moyen mobile du LCSQA/INERIS et une station fixe pour divers polluants et différents niveaux de concentrations atteints par enrichissement de la matrice ambiante grâce au système de dopage mis au point par le LCSQA/INERIS en 2004 puis amélioré et validé en 2005.

En 2005, un exercice de comparaison avait été mené en collaboration avec l'AAPS, sur la station de Saint-Jean-de-Maurienne (station de fond rurale).

En 2006, trois opérations ont été menées avec les réseaux ORAMIP, ESPOL et Atmo Poitou-Charentes. ORAMIP a proposé une station de fond urbain et Atmo Poitou-Charentes une station périurbaine. La station frontalière de fond urbain d'ESPOL est en gestion partagée avec le LUA (Allemagne) qui dispose de ses propres équipements de mesures.

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

L'intervalle de confiance externe peut être considéré comme une estimation de l'ordre de grandeur de l'incertitude de mesurage pour la station fixe et donc être comparé à la valeur limite d'incertitude fixée par la Directive. Il ne s'agit que d'une estimation car on suppose que le moyen mobile réalise des mesurages exempts de biais systématiques ce qui n'est pas rigoureusement exact, et parce que les facteurs d'influence n'ont varié sans doute pendant l'intercomparaison que dans un domaine restreint par rapport à ce qui est souvent considéré pour l'établissement d'un budget d'incertitude générique.

Les polluants étudiés étaient O<sub>3</sub>, le SO<sub>2</sub> et les NO<sub>x</sub>. Pour ce dernier polluant, le LCSQA/INERIS était équipé de deux analyseurs dont un équipé d'un sécheur d'échantillon. Ces conditions de mesures ont entraîné une légère surestimation de l'intervalle de confiance interne (répétabilité).

Ces exercices ont permis de mettre en évidence des anomalies de mesures liées à des longueurs excessives de certaines lignes de prélèvement. Ceci a été particulièrement visible pour le NO dont la réaction avec O<sub>3</sub> en détruit une partie. D'autres écarts observés ont été liés aux dysfonctionnements parfois aléatoires de certains analyseurs, ou d'écarts au niveau des étalons de transfert.

D'une manière générale, les mesures des stations fixes ont présenté des intervalles de confiance externe de l'ordre de quelques pour cents, sans excéder 10 %. Les résultats obtenus, bien que volontairement majorés dans le cas des NO<sub>x</sub>, sont conformes aux exigences des nouvelles normes européennes (15 % à la valeur limite).

Par contre pour l'une des stations, les résultats de mesures de SO<sub>2</sub>, NO et NO<sub>2</sub> ont présenté des écarts systématiques entre les différentes entités de mesures, ce qui s'est traduit par des intervalles de confiances externes supérieurs, parfois assez largement, aux 15 % tolérés par les directives européennes. Ils impliquent des actions correctives en terme de ligne d'échantillonnage, de contrôles métrologiques, voire de conception de la station.

## **2. INTRODUCTION**

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

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

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'exercice consiste désormais en une comparaison entre un moyen mobile LCSQA/INERIS et une station fixe, pour les polluants SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> et CO à différents niveaux de concentrations et tout particulièrement au voisinage des seuils d'alerte horaires.

### 3. PRESENTATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON

#### 3.1 DEROULEMENT D'UNE INTERCOMPARAISON

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

Avant de procéder à l'intercomparaison chaque participant procède à son propre calibrage O<sub>3</sub>,NO/NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO avec des gaz raccordés au niveau 2 ou 1 selon l'organisation de la chaîne nationale d'étalonnage.

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

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

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

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

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

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

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

$S_{rj}^2$  la variance de répétabilité

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



$S_{Lj}^2$  la variance interlaboratoire

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

où  $\bar{y}_j$  la moyenne générale

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

p le nombre de participants

### 3.2 SYSTEME DE DOPAGE

Le système de dopage a pour fonction de réaliser un enrichissement de la matrice air ambiant, en un ou plusieurs polluants, et de la distribuer de manière homogène vers les analyseurs. Pour ce faire (Figure 3.1) :

- la tête de prélèvement de la station de mesure est placée au sein d'une enveloppe ;
- l'enveloppe souple « TEDLAR », est alimentée de manière continue en air ambiant, à l'aide d'un ventilateur. Elle est munie d'une entrée et d'une sortie, permettant un travail à pression atmosphérique, en dynamique
- la matrice « air ambiant » est dopée à l'entrée du ventilateur par des composés issus de bouteilles hautes concentrations en NO/NO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, ou d'un générateur haute concentration (LNI) pour l'ozone. Le niveau de concentration souhaité est ajustable manuellement.

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

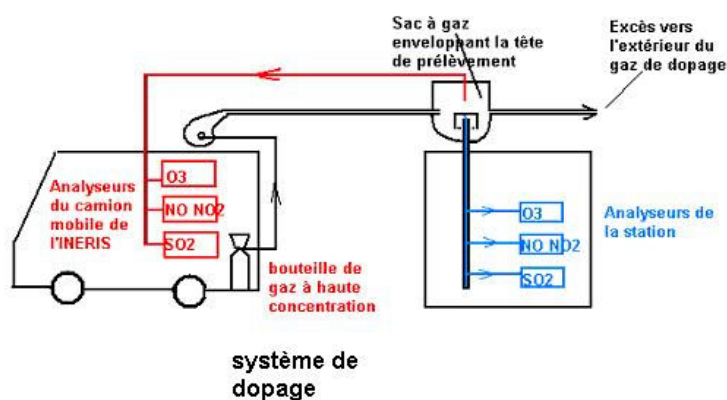


Figure 1 : schéma de principe du système de dopage.

### 3.3 LABORATOIRE MOBILE DU LCSQA/INERIS

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

Mesurande	Références
NO <sub>x</sub>	TEI 42C n°8373 MCe 15311 TEI 42i n° 0626217658 MCe 15313
O <sub>3</sub>	TEI 49C n°9377 MCe 15113 TEI 49C n° 6373 MCe 15114
SO <sub>2</sub>	TEI 43C n° 8350 MCe 15110 TEI 43C n° 9350 MCe 15111
CO (*)	ENV SA CO 11M n°15103

(\*) analyseur non utilisé car les stations fixes ne mesureraient pas ce polluant

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

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

Mesurande	Type de tranfert	N°	Concentration	Incertitude ±
NO NO <sub>x</sub>	Bouteille A.L. B20	52605002700 emb. : 105981	192.3 10 <sup>-9</sup> v/v 192.5 10 <sup>-9</sup> /v/v Voir certificat COFRAC du 21/03/2006	±1.04 % ±1.04 %
SO <sub>2</sub>	Bouteille A.L. B20	52605000936 emb. : 14208	192.1 10 <sup>-9</sup> v/v Voir certificat COFRAC du 21/03/2006	±0.94 %
Ozone	Générateur 49PS	49826-284	Voir certificat COFRAC G01206/59 du 02 mars 2006	±1.95 % à 200 ppb
Air Zéro	Bouteille N57 Pol A.L.	52605003389 emb. : 70400	Voir certificat COFRAC Air liquide	Impuretés : SO <sub>2</sub> < 10 ppb NO <sub>x</sub> < 100 ppb

NB : par approximation, 1 ppb = 10<sup>-9</sup> v/v (facteur de compressibilité = 1)

## **4. RESULTATS DES INTERCOMPARAISON DE STATIONS FIXES**

En 2005, un exercice de comparaison station mobile/station fixe avait été mené en collaboration avec l'AAPS, sur la station de Saint-Jean-de-Maurienne (station de fond rurale).

Les exercices d'intercomparaison 2006 ont consisté à examiner 3 stations fixes proposées par ORAMIP (co-organisateur de l'intercomparaison des moyens mobiles), ESPOL et ATMO Poitou-Charentes qui s'étaient portés candidats pour accueillir ce type d'exercice. La station Berthelot d'ORAMIP est une station urbaine de fond située au Sud de Toulouse. La station de Schoeneck (ESPOL) est située près de Forbach (Moselle), dans un ancien site industriel minier, et mesure la pollution de fond urbain. La station est partagée avec une équipe allemande du Ministère de l'Environnement du land Sarre ([www. Lua.saarland.de](http://www.Lua.saarland.de)). La station Vaugoin d'Atmo Poitou-Charentes est une station de fond périurbaine, située sur le site de l'école maternelle Berthelot à la Rochelle.

### **4.1 CONCLUSION**

Dans l'ensemble, les mesures des stations présentent des résultats conformes aux exigences de qualité des normes européennes.

**Les stations examinées ont présenté en majorité des intervalles de confiance internes et externes de l'ordre de quelques pour cents. Les résultats obtenus, bien que volontairement majorés dans le cas des NOx, sont conformes aux exigences des nouvelles normes européennes (15 % à la valeur limite).**

Par contre, il a également été observé **pour l'une des stations** des écarts systématiques entre les dispositifs de mesures pour le SO<sub>2</sub>, le NO et le NO<sub>2</sub>. **Les intervalles de confiances externes observés ont donc été supérieurs**, parfois assez largement, **aux 15 % tolérés par les directives européennes. Ces résultats impliquent des actions correctives** en terme de ligne d'échantillonnage, de contrôles métrologiques, voire de conception de la station.

On signalera également que les longueurs des lignes d'échantillonnage sont fréquemment à revoir à la baisse afin de respecter les 5 s de temps de résidence, réduire le phénomène de TPG dans la ligne NOx. Bien que le SO<sub>2</sub> ne soit pas visé par la contrainte du temps de résidence dans la norme européenne, il est à remarquer que ce polluant a tendance à être absorbé dans les lignes fluidiques en présence d'humidité. Afin de minimiser ce phénomène, nous préconisons de respecter également la limite des 5 s pour ce polluant. Compte-tenu des caractéristiques dimensionnelles de certaines stations, le recours à un manifold est à envisager.

Il convient donc pour les entités concernées d'entreprendre une série d'actions d'amélioration parmi lesquelles on peut citer le raccourcissement des lignes fluidiques et leur isolation des variations de température (passage en faux plafond), la résolution des dysfonctionnements d'analyseurs (défaut de linéarité et dérive), la vérification des étalons de transfert ou la procédure de correction automatique des mesures.

A noter que, dans la plupart des cas, nos travaux ont permis de confirmer les interrogations des AASQA vis à vis de la qualité des mesures de leur station, avec pour conséquence la planification des actions correctives préconisées.