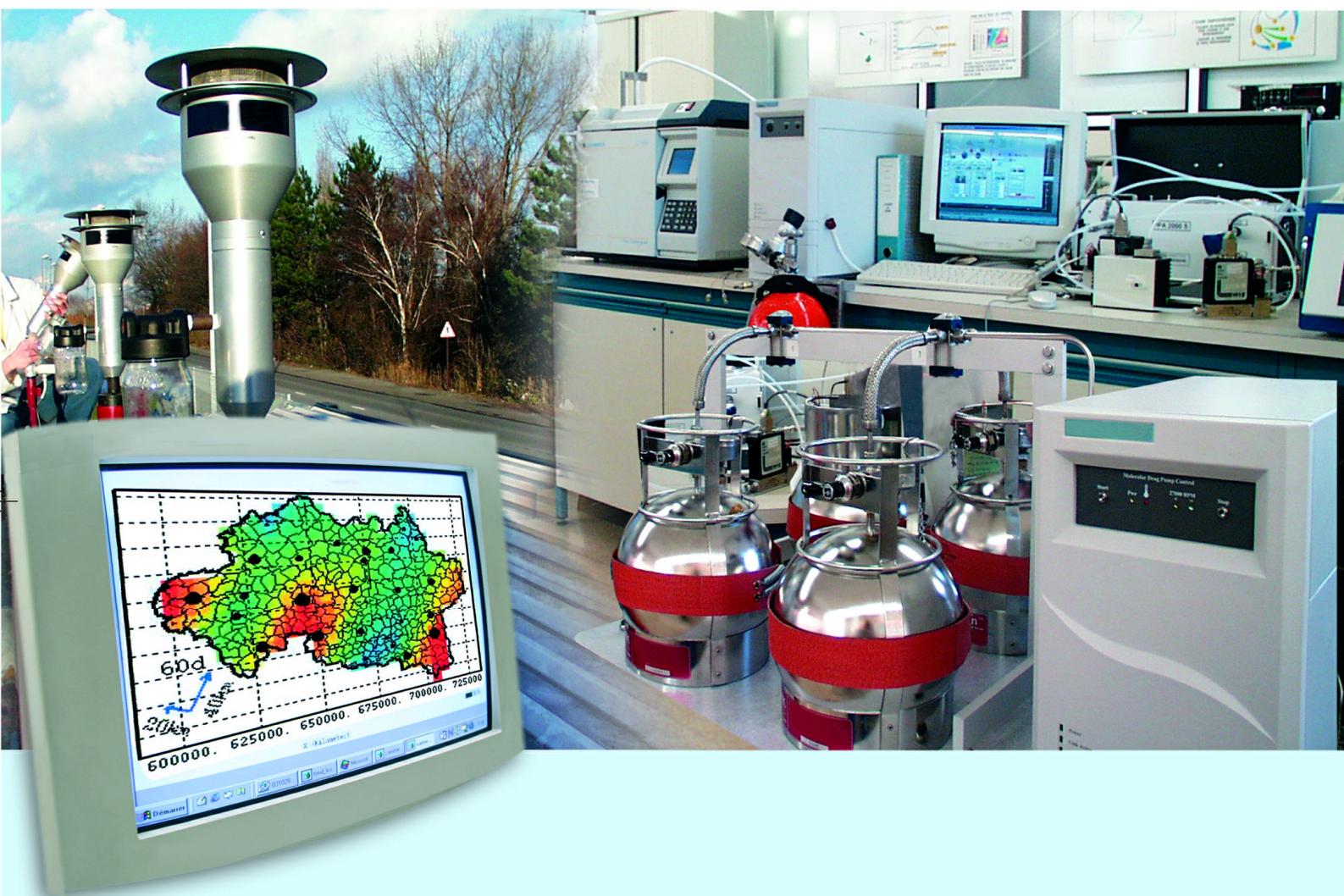




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude 26 : Equivalence d'analyseurs automatiques de particules en suspension dans l'air ambiant

### Procédure d'équivalence : TEOM/FDMS PM10 et PM2,5 Campagne de Marseille

Décembre 2006

Version finale

O. Le Bihan



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.**



## Procédure d'équivalence : TEOM/FDMS PM10 et PM2,5 Campagne de Marseille

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

**Thème : Polluants réglementés – particules**

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

Décembre 2006

**G. Allou (APAVE), R. Aujay, I. Fraboulet, G. Gilles (AIRMARAIX), O. Le Bihan,  
M. Reynaud, D. Robin (AIRMARAIX).**

Ce document comporte 35 pages (hors couverture et annexes) .

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	O. LE BIHAN M. REYNAUD	I. FRABOULET	M.RAMEL
Qualité	Ingénieurs Unité Qualité de l'Air	Ingénieur Unité Qualité de l'Air	Responsable LCSQAINERIS Direction des Risques Chroniques.
Visa			



## TABLE DES MATIERES

<b>1. RESUMÉ.....</b>	<b>3</b>
<b>2. REMERCIEMENTS.....</b>	<b>4</b>
<b>3. DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE.....</b>	<b>4</b>
3.1 Norme PM2,5 .....	4
3.2 Guide « Démonstration de l'équivalence ».....	5
3.3 Principales conditions à respecter.....	5
3.4 Calcul .....	8
<b>4. LE SITE DE MARSEILLE.....</b>	<b>8</b>
<b>5. MÉTHODE DE RÉFÉRENCE .....</b>	<b>11</b>
5.1 Statut du Partisol.....	11
5.2 Salle de pesée .....	11
<b>6. RÉSULTATS .....</b>	<b>12</b>
6.1 Météorologie, gamme de concentration .....	12
6.2 Méthode de référence : démonstration du respect des contraintes.....	13
6.2.1 Choix d'un stockage en cabine, des préleveurs gravimétriques .....	13
6.2.2 Respect de la contrainte sur la température de prélèvement .....	14
6.2.2.1 Dispositif mis en place en terme d'isolation thermique .....	14
6.2.2.2 Dispositif mis en place pour le mesurage de la température de prélèvement.....	15
6.2.2.3 Faisabilité du mesurage de la température de l'air au niveau du filtre de prélèvement.....	17
6.2.2.4 Suggestions d'évolution du texte normatif, et du matériel .....	18
6.2.3 Respect des contraintes de température .....	18
6.2.3.1 Suivi de la Température lors du stockage sur site.....	18
6.2.3.2 Suivi de la Température lors du transport. ....	20
6.2.3.3 Suivi de la Température dans la salle de pesée.....	22
6.3 Résultats concernant la méthode candidate TEOM/FDMS PM10.....	23
6.3.1 PM10 - Obligation en terme de « hautes » concentrations .....	24
6.3.2 PM10 - Obligation en terme de répétabilité .....	24
6.3.3 PM10 – Comparaison entre méthode candidate et méthode de référence .....	26

6.3.3.1 Expression des résultats.....	26
6.3.3.2 Comparaison en première approche .....	26
6.3.3.3 Calcul de l'incertitude liée au manque de comparabilité des méthodes.....	27
6.3.4 PM10 – Conclusion.....	29
6.4 Résultats concernant la méthode candidate TEOM/FDMS PM2,5.....	30
6.4.1 PM2,5 - Recherche d'une valeur de référence pour le calcul d'incertitude .....	30
6.4.2 PM2,5 - Visualisation des résultats .....	30
6.4.3 PM2,5 – Conclusion.....	33
<b>7. CONCLUSION .....</b>	<b>35</b>
<b>8. REFERENCES.....</b>	<b>35</b>

## **1. RESUME**

Constatant la difficulté qu'il y avait à utiliser la méthode de référence de mesurage des PM10 au sein d'un réseau de surveillance en utilisation quotidienne, l'ensemble des intervenants français (réseaux de mesure et pouvoirs publics) s'est orienté vers la mise en œuvre de techniques automatiques (micro-balance, jauge Béta).

Celles-ci ont dû évoluer afin de prendre en compte les composés particulaires volatils. C'est ainsi que les modules spécifiques FDMS et RST ont été adjoints aux matériels de mesures classiques que sont les appareils TEOM et jauge  $\beta$ , respectivement. Ainsi équipés, les appareils ont été comparés avec succès avec la méthode de référence EN12341.

Pour que la reconnaissance de ces matériels soit complète et officielle, il est nécessaire d'appliquer une procédure dite « d'équivalence » [cf. stratégie française, Le Bihan, 2005a]. Ce travail consiste à mener un minimum de 4 campagnes comparatives entre la méthode de référence (ou assimilée) et un appareil candidat, ceci dans des gammes étendues de concentration, d'humidité, etc.

Le dispositif français de mesure de la qualité de l'air a entrepris de considérer les méthodes candidates suivantes :

- le TEOM/FDMS PM10
- le TEOM/FDMS PM2.5
- la jauge Béta PM10 Environnement SA

Après un premier travail mené en région parisienne [Le Bihan, 2005b] Une deuxième et dernière campagne française (Marseille) a été menée. Ce document vise à présenter les principaux résultats obtenus pour le TEOM-FDMS lors de cette campagne. Les campagnes complémentaires ont été ou sont en cours de réalisation par des partenaires européens [Le Bihan, 2005a].

Les résultats de la jauge Béta sont présentés dans un rapport indépendant du présent document (LCSQA / EMD).

Les résultats obtenus lors de la campagne de Marseille sont favorables à l'ensemble des méthodes candidates. Ils confirment ceux obtenus lors de la première campagne française, et confortent l'ensemble de la stratégie française de déploiement sur le terrain de ces techniques.

## **2. REMERCIEMENTS**

Les rédacteurs remercient la société ECOMESURE, pour le soutien apporté à cette étude.

## **3. DOCUMENTS DE REFERENCE**

Lors du lancement à l'automne 2004, de la démarche d'équivalence au niveau français, deux documents étaient en cours de réalisation : d'une part le projet de norme CEN dédiée au mesurage du PM<sub>2,5</sub> (cf. 3.1) et d'autre part un document d'appui décrivant de manière générale la procédure à suivre pour évaluer l'équivalence d'une technique par rapport à une méthode de référence (cf. 3.2).

Nous en avons tiré le cahier des charges des essais et de l'exploitation des résultats (cf. 3.3 et 3.4).

### **3.1 NORME PM<sub>2,5</sub>**

Le projet de norme prEN 14907 a été élaboré au niveau européen par le Comité Technique CEN/TC 264 "Qualité de l'air".

Son intitulé précis est : « Qualité de l'air ambiant — Méthode de mesurage gravimétrique de référence pour la détermination de la fraction massique PM<sub>2,5</sub> de matière particulaire en suspension ».

L'objectif de ce document est « de présenter une méthodologie harmonisée et pratique de surveillance de la concentration massique PM<sub>2,5</sub> dans l'air ambiant selon la Directive communautaire 96/62/CE sur l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant et la Directive du Conseil 1999/30/CE... »

« Les mesurages de PM<sub>2,5</sub> ne peuvent pas être raccordés à des étalons de référence. Par conséquent, la méthode de référence décrite dans la présente norme définit la grandeur mesurée par convention, en particulier par la conception de la tête d'échantillonnage et les paramètres opérationnels associés couvrant l'ensemble du processus de mesurage. La présente norme comprend :

- une méthode manuelle de mesurage gravimétrique de référence de MP<sub>2,5</sub> ;
- un résumé des caractéristiques de performance de la méthode, y compris l'incertitude de mesure ;
- une procédure pour déterminer si d'autres méthodes de mesurage (par exemple, d'autres méthodes de surveillance automatique ou gravimétriques manuelles) sont équivalentes à cette méthode de référence (Annexe A). »

Une version française a été mise en circulation en mars 2004.

Elle a été suivie d'une version modifiée, en langue anglaise, mise en circulation en novembre 2004 (N 251).

Des évolutions notables ont été observées entre ces différentes versions, tant au niveau de certaines contraintes (ex. température de stockage des filtres après prélèvement : le plafond de 20°C a été passé à 23°C), que de l'aspect

« équivalence » qui a été totalement supprimé, référence étant faite au Guide sur la démonstration d'équivalence (cf. paragraphe suivant).

Ce document a pour avantage d'approfondir grandement les conditions de mise en œuvre de la méthode de référence, en comparaison avec la norme EN 12341 dédiée au PM10. Cette dernière est considérée, mais nous avons fait le choix de donner priorité à la norme prEN14907 ; en effet, il est prévu que ce nouveau texte serve de base à une future révision de la norme EN 12341.

### **3.2 GUIDE « DEMONSTRATION DE L'EQUIVALENCE »**

Ce guide définit précisément la procédure de démonstration d'équivalence entre une technique de mesurage et une méthode de référence.

Bien qu'il ne s'agisse en aucun cas d'une norme, ce document est la référence technique citée par la directive européenne pour réaliser cette démonstration.

Une partie spécifique de ce document est dédiée au mesurage des PM (chapitre 9).

Son apport principal en ce qui concerne les travaux français est :

- de définir un principe général : pour les particules, comparaison entre appareils sur site
- de fournir un ensemble de caractéristiques (nombre de sites, caractéristiques, nombre d'échantillons, etc.)
- de détailler une procédure de calcul,
- et enfin, de définir les paramètres à considérer et les seuils associés à respecter (dispersion intra- et inter-méthodes, incertitude).

Dans le cas qui nous occupe ici, il s'agit donc de démontrer l'équivalence entre d'une part le TEOM/FDMS et la jauge Bêta Env. SA PM10, et d'autre part la méthode gravimétrique telle que définie par la norme EN12341 et la norme 14907 (cas du PM2,5).

### **3.3 PRINCIPALES CONDITIONS A RESPECTER**

Le tableau 3.1 synthétise les principales conditions à respecter lors de la mise en œuvre de la procédure d'équivalence, en terme de pesée.

Le tableau 3.2 concerne les autres aspects.

Deux conditions sont particulièrement importantes et concernent la température des filtres, durant et après l'échantillonnage (Tableau 3.2 / température) :

- effectuer un échantillonnage à +/- 5°C vis-à-vis de la température extérieure
- s'assurer que la température de stockage ne dépasse jamais la température de prélèvement ou –saison froide- ne dépasse jamais 23°C.

Objet	Document de référence	Paragraphe	Conditions à respecter
CHAMBRE DE PESE			
Chambre de pesée	prEN 14907 N 251		climatisée
Température	prEN 14907 N 251		mesurage en continu
Température	prEN 14907 N 251, EN 12341	Annexe C	20°C +ou- 1
Humidité	prEN 14907 N 251		mesurage en continu
Humidité	prEN 14907 N 251, EN 12341	Annexe C	50% +ou- 5
Respect de la norme 12341	prEN 14907 N 251		
Balance	prEN 14907 N 251		"resolution"=< 10 microg/m3
PROCEDURE DE PESEE			
Conditions de pesée	prEN 14907 N 251		relevé avant chaque session
Manipulation	prEN 14907 N 251		pince en acier inoxydable
Filtres référents :	prEN 14907 N 251		2 filtres
Filtres référents :	prEN 14907 N 251		pesée enregistrée à chaque session
Filtres référents :	prEN 14907 N 251		écart inférieur à 40 µg
PREPESEE			
Conditionnement préalable	prEN 14907 N 251		48h minimum
Pas de dessiccation poussée	EN 12341		
Ecart entre les deux prépesées	prEN 14907 N 251	Annexe C	12h minimum
Critère de qualité	prEN 14907 N 251		40 µg maximum entre les deux pesées.
Résultat	prEN 14907 N 251		moyenne des deux prépesées

Tableau 3.1 : Principales obligations à remplir en terme de pesée.

Sujet	Document de référence	Paragraphe	Conditions à respecter
MATERIEL validité du Partisol (hors stockage) longueur inlet/filtre nature chimique des tuyaux nature chimique des supports de filtre	prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251	5 5.1.2 5.1.2 5.1.3	tête, etc. < 3 m PTFE, glass, quartz stainless steel, polycarbonate, POM or PTFE grid material.
MAINTENANCE graissage des inlets	prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251	7.1 7.1	respect des instructions données par le constructeur. 15j minimum par défaut
FILTRE nature nature efficacité de prélèvement efficacité de prélèvement diamètre	prEN 14907 N 251 EN 12341 EN 12341 prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251	5.1.3 Annexe C Annexe C 5.1.3 5.1.3	PTFE, glass, quartz fibre, quartz > 99,5 % at least 99,5 % at an aerod. Diameter of 0,3 µm entre 34 et 41 mm
TEMPERATURE température de prélèvement température de stockage	prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251	5.1.2 et 5.1.3 6.4	temp filtre = temp ext +/- 5°C Bobigny / hiver : =< 23°C
DEBIT système général de régulation valeur FDMS partisol pas de temps durée de prélèvement durée de stockage	prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251	5.1.4 5.1.4 6.3 6.4	2,3 m <sup>3</sup> /h +/- 2% nominal +/- 10%, +/- 5% sur 24h nominal +/- 10%, +/- 5% sur 24h résolution de 5' 24h +/- 1h 15 jours maximum
CALIBRATION' <u>"calibration"</u> débit traçabilité étalon incertitude élargie étalon contrôle  <u>température</u> <u>pression</u> <u>humidité</u>	prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251 prEN 14907 N 251	7.2.1 7.2.1 7.2.1 (7.2.2) (7.2.2) (7.2.2)	utilisation d'un étalon raccordé au niveau national 2 % (à 95%) ajustement au dessus de 2 % raccordement raccordement raccordement

Tableau 3.2 : Principales obligations, hors pesée, des essais d'équivalence.

### 3.4 CALCUL

L'exploitation des données comprend :

- la vérification de la répétabilité de la méthode de référence : pour ce faire, cette méthode est dupliquée ;
  - la vérification de la répétabilité de la méthode candidate : là encore, il y a duplication ;
  - le calcul de l'incertitude, et la confrontation au maximum de 25 % au niveau de la valeur limite 24h (50 µg/m<sup>3</sup>).

## 4. LE SITE DE MARSEILLE

La station AIRMARAIX utilisée dans le cadre de cette campagne de mesurage, est une station urbaine de fond, située près de la gare Saint Charles de Marseille (Figure 4.a).

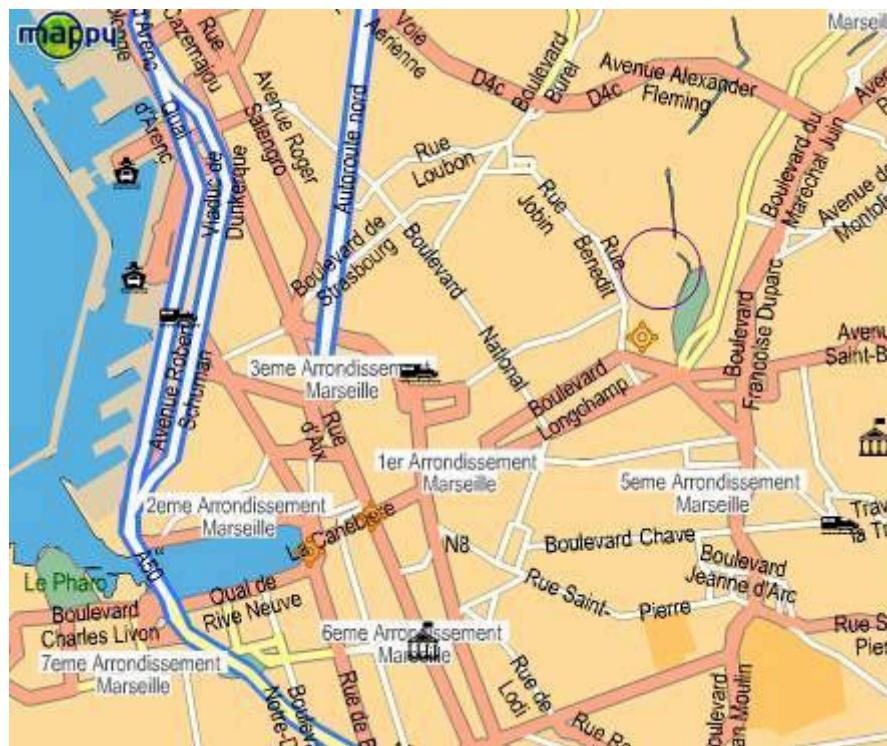


Figure 4.a : localisation géographique du site par rapport à l'agglomération marseillaise.

AIRMARAIX possède une longue expérience sur ce site.

Le fait que ce site soit équipé d'un TEOM 50°C, a permis de comparer les résultats de mesurages TEOM obtenus avec et sans le module FDMS.

Par ailleurs, il est à noter que cette station a été équipée au cours de l'automne par un TEOM-FDMS PM10.

Une cabine a été mise en place par AIRMARAIX à côté de la station (photo 4.a). Elle a permis la mise en œuvre de 4 préleveurs gravimétriques séquentiels, et de 4 TEOMS/FDMS (Schéma 4.a et photos 4.b).



Photo 4.a : cabine de mesurage.



Schéma 4.a : disposition des appareils à l'intérieur de la cabine



Photos 4.b : photos d'ensemble de l'installation : extérieur et intérieur

## **5. METHODE DE REFERENCE**

### **5.1 STATUT DU PARTISOL**

Dans la mesure où les appareils de référence tels que désignés par la norme EN 12341 sont inadaptés pour réaliser un suivi en automatique, et qu'il est indispensable, pour ce type d'exercice, d'avoir recours à des versions séquentielles ; l'appareil de référence gravimétrique utilisé pour la campagne est le préleveur séquentiel Partisol 2025 (également désigné sous l'appellation « Partisol Plus ») de marque Rupprecht et Patashnick.

Cet appareil peut être considéré comme équivalent à la méthode de référence, dans la mesure où des tests d'équivalence selon le protocole de la norme EN 12341 ont montré la conformité de ce type d'appareil [Test Report on the proof of the equivalence of the Partisol-Plus Model 2025 Air Sampler for the collection of airborne particulate matter from Rupprecht & Patashnick Co. Inc. using the reference method according to the European Standard EN 12341 (P. Mückler - TUV - November 2000 - reference 1.6/205/90)].

### **5.2 SALLE DE PESEE**

L'INERIS dispose depuis plusieurs années d'une salle de pesée, conçue en conformité avec les besoins du LCSQA (norme EN 12341) : cela implique notamment le contrôle en température et en humidité.

## 6. RESULTATS

### 6.1 METEOROLOGIE, GAMME DE CONCENTRATION

Les conditions météorologiques ont été telles durant la campagne de Marseille décembre – fin - avril 2006), que la station a été pour l'essentiel, alimentée en masses d'air issues de Marseille et sa région (Figure 6.a).

Ces conditions ont permis de respecter une condition essentielle du Guide, à savoir de disposer pour le PM10 d'au moins 20 % de la base de données au dessus de la moitié de la valeur limite, soit 25 µg/m<sup>3</sup> (Figure 6.b).

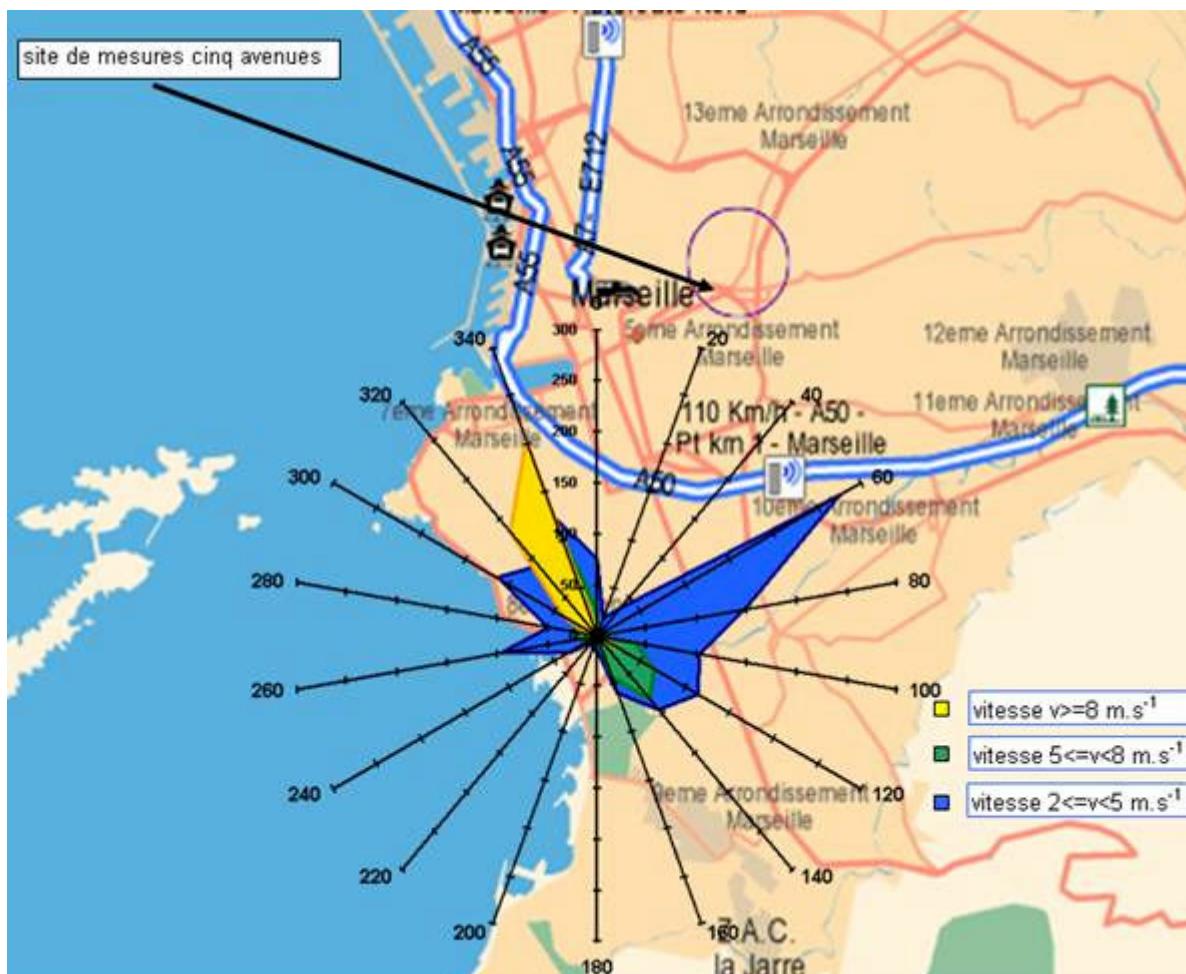


Figure 6.a : campagne de Marseille - rose des vents.

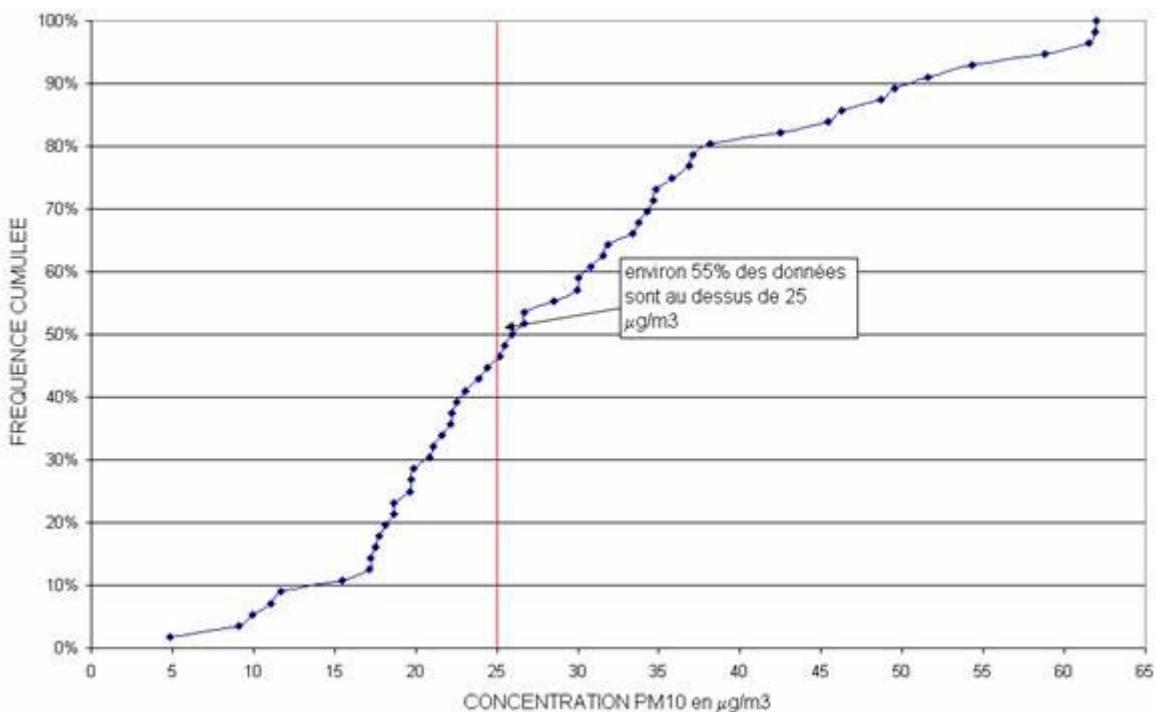


Figure 6.b : respect d'une fraction minimale de données au dessus de 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , pour le PM10.

En ce qui concerne le mesurage du PM2,5, nous ne disposons pas à ce jour de valeur limite journalière ; ce point sera abordé plus loin.

## 6.2 METHODE DE REFERENCE : DEMONSTRATION DU RESPECT DES CONTRAINTES

### 6.2.1 CHOIX D'UN STOCKAGE EN CABINE, DES PRELEVEURS GRAVIMETRIQUES

Il convient d'éviter, lors de la mise en œuvre d'un préleveur gravimétrique, d'être dans une situation telle que l'instrument se trouve en plein soleil, où tout ou partie de l'appareil pourrait atteindre des températures supérieures à celle de l'air ambiant, avec le risque de pertes de composés volatils.

Une telle situation entraînerait une sous-estimation de la concentration en particules par la méthode de référence, invalidant les résultats de l'exercice en cours.

*A ce titre, il est à noter qu'observer des valeurs supérieures pour une technique automatique à une méthode de référence, en été, peut être en lien avec une telle situation, ou avec une exposition des filtres à une température inadaptée lors du transport ou du stockage.*

C'est pourquoi nous avons fait le choix de placer les préleveurs Partisol à l'intérieur d'une cabine.

Ce choix est déterminant car il permet de contrôler et de garantir l'intégrité en température des filtres, lors de leur stockage. La prise en compte de cette contrainte est indispensable à la validité de l'exercice, puisqu'elle concerne la conservation par la méthode de référence, de la fraction particulaire volatile. Il faut

d'ailleurs noter que certains opérateurs ne sont pas suffisamment conscients de l'importance de cette contrainte.

Ce choix a toutefois rendu plus difficile le respect d'une autre contrainte, à savoir effectuer le prélèvement avec un filtre traversé par de l'air à +/- 5°C par rapport à l'air extérieur. Ce sujet, considéré par la norme mais en aucun cas fondamental, est traité dans le paragraphe suivant.

## 6.2.2 RESPECT DE LA CONTRAINTE SUR LA TEMPERATURE DE PRELEVEMENT

Comme nous venons de le voir, le filtre en cours d'utilisation doit posséder une température proche de la température extérieure (+/- 5°C).

### 6.2.2.1 DISPOSITIF MIS EN PLACE EN TERME D'ISOLATION THERMIQUE

Afin de limiter au maximum l'influence thermique de la cabine sur la ligne de prélèvement, celle-ci a été équipée d'une isolation thermique poussée (cf. photo 6a).

Par ailleurs, la température de consigne de la climatisation a été fixée au minima du dispositif, à savoir 18°C



Photos 6.a : isolation thermique des lignes de prélèvement

#### **6.2.2.2 DISPOSITIF MIS EN PLACE POUR LE MESURAGE DE LA TEMPERATURE DE PRELEVEMENT**

##### **➤ Retour d'expérience de la campagne de Bobigny**

Lors de l'exercice précédent (campagne de Bobigny) [Le Bihan, 2005b], nous avions mis en évidence :

- que les capteurs de température prévus par le constructeur, ne sont pas conçus pour un fonctionnement à l'intérieur d'une station ;
- qu'il était préférable de chercher des capteurs dont la partie sensible est la plus localisée possible afin d'éviter l'influence de tout ce qui est extérieur à la zone de mesurage elle même : corps de l'appareil de prélèvement, influence de l'opérateur (main sur le manche du capteur), etc.

En conséquence, nous avions eu recours à des prélèvements ponctuels dans le temps. Quatre vérifications, menées au cours de la campagne, ont montré des résultats conformes à l'exigence normative.

Il faut toutefois préciser que la campagne de Bobigny a été marquée en grande partie –et notamment lors des contrôles ponctuels- par des températures douces ;, le différentiel entre température intérieure et extérieure était faible, facilitant d'emblée le respect de l'exigence normative.

##### **➤ Dispositif mis en place lors de la campagne de Marseille**

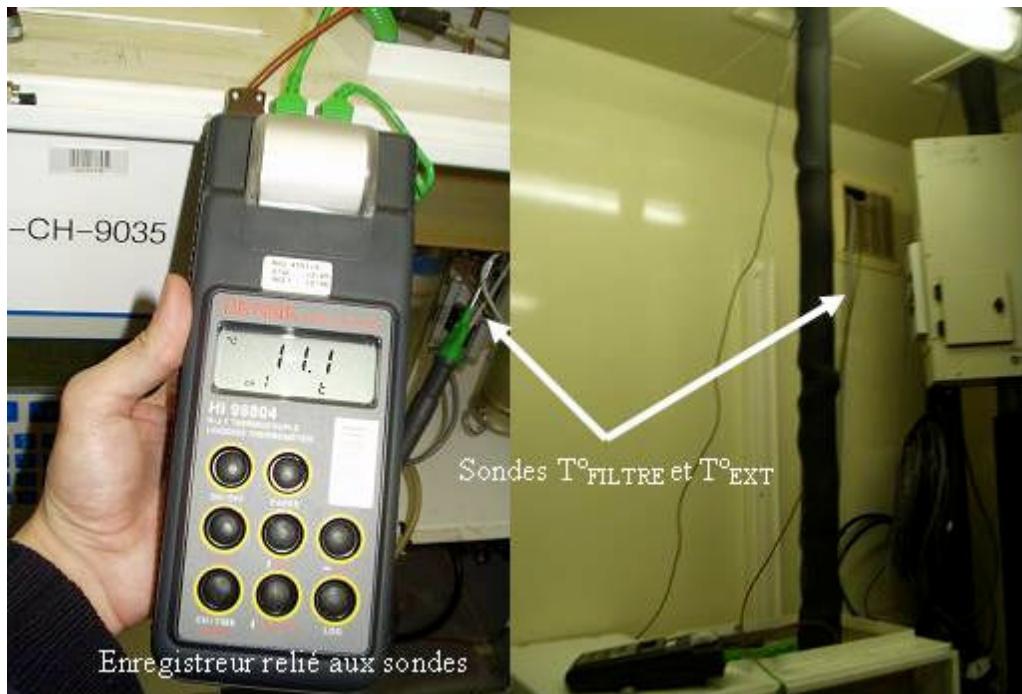
Il est souhaitable, lorsque les conditions le permettent, d'assurer la vérification d'un critère de manière continue et si possible avec un enregistrement de données.

C'est pourquoi, lors de la préparation de la campagne de Marseille, nous avons souhaité mettre en place un mesurage en continu de la température au niveau du filtre de prélèvement.

La photo 6b illustre le dispositif qui a été mis en place : afin de diminuer l'influence thermique du corps du préleveur Partisol, nous avons recherché un système de mesurage possédant une partie sensible la plus réduite possible. Le système sélectionné permet par ailleurs la mise en œuvre de deux sondes : l'une a été affectée au mesurage de la température extérieure, l'autre à la température de prélèvement ( $T^{\circ}_{EXT}$ ,  $T^{\circ}_{FILTRE}$ ).

Cependant, il s'est avéré impossible de laisser le capteur  $T^{\circ}_{FILTRE}$  en place de manière permanente : en effet, sa présence est incompatible avec la mise en œuvre du mécanisme de changement de filtre.

De ce fait, nous avons dû opter pour des relevés de température (de plusieurs heures) lors de passages hebdomadaires (enregistreur programmé en base quart horaire).



Photos 6.b : Enregistrement de données quart horaires des sondes  $T^{\circ}_{\text{EXT}}$  et  $T^{\circ}_{\text{FILTRE}}$

### Valeurs fournies par le système

Les mesures effectuées par notre dispositif ont montré un écart inférieur à 5°C uniquement dans des situations pour lesquelles la température extérieure était supérieure à environ 10°C (exemples : figure 6.c et 6.c bis).

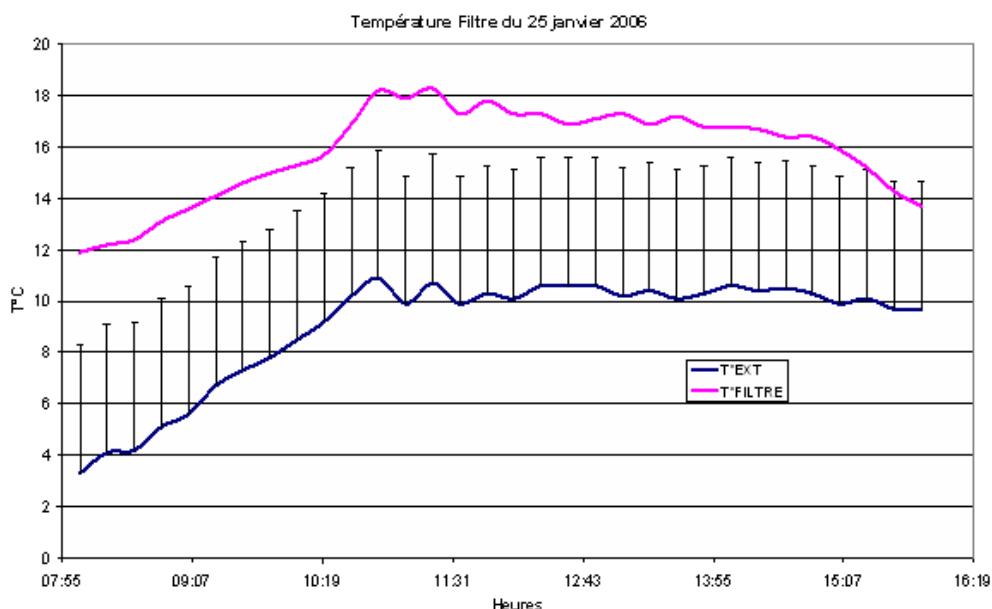


Figure 6.c : Différence entre température externe et filtre après isolation des lignes d'échantillonnage – exemple de la journée du 25 janvier 2006 – objectif des ±5°C non atteint.

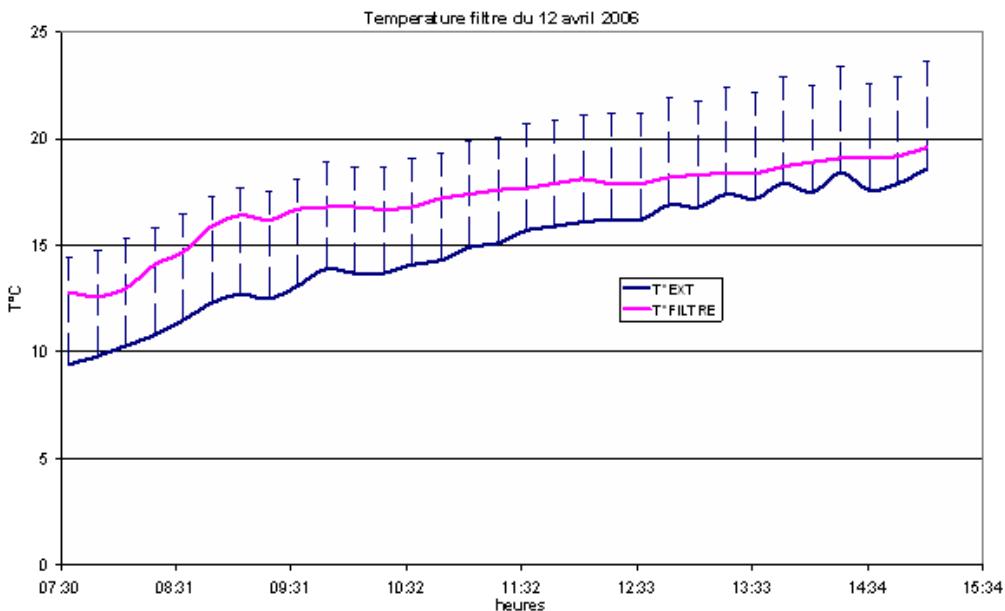


Figure 6.c bis : Différence entre température externe et filtre après isolation des lignes d'échantillonnage – exemple de la journée du 12 avril 2006 – respect de l'obligation des  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

#### 6.2.2.3 FAISABILITE DU MESURAGE DE LA TEMPERATURE DE L'AIR AU NIVEAU DU FILTRE DE PRELEVEMENT

Il s'est avéré que le déclenchement de la climatisation de la station influe sur le mesurage de température donc à l'intérieur du Partisol, sans doute pour des problèmes d'isolement thermique entre la connectique de mesurage et l'alimentation électrique de puissance.

Nous avons cherché à assurer le mesurage de la température du filtre en cours d'utilisation, sans succès.

Cependant, dans le cas type rencontré à Marseille, il s'agit d'un filtre pour lequel le prélèvement a été assuré à  $12^{\circ}\text{C}$ , alors que la température extérieure est de  $3^{\circ}\text{C}$  (cf. figure 6.c). Ce filtre est ensuite stocké dans la cabine à  $18^{\circ}\text{C}$ , transporté à  $15^{\circ}\text{C}$  environ, et enfin exploité en salle de pesée à  $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ , conformément à la norme.

Dans ce cas, il paraît légitime de considérer que la procédure est valide, la température de prélèvement, bien que ne respectant pas le critère « température extérieure  $+5^{\circ}\text{C}$  », est inférieure aux températures de stockage, de transport et de pesée du filtre (pas de risque supplémentaire de perte de produit par volatilisation).

En conclusion, il nous semble que si l'examen du critère traité ici ne peut être mené de manière satisfaisante, cette étape ne constitue pas un obstacle à la validation de l'exercice dans son entier.

#### 6.2.2.4 SUGGESTIONS D'EVOLUTION DU TEXTE NORMATIF, ET DU MATERIEL

- Afin de fournir des éléments pratiques permettant d'optimiser la mise en œuvre in situ des normes, les résultats de cette étude seront diffusés, notamment au groupe de travail CEN.
- Nous mettrons en exergue la nécessité de revenir à l'objectif de ce critère, pour définir des exigences techniquement et économiquement réalistes et pertinentes.
- En terme d'amélioration du matériel, il serait souhaitable à l'avenir :
  - De réduire au maximum la longueur des lignes de prélèvement
  - De rechercher des systèmes de mise en température de la ligne de prélèvement, au niveau de la température extérieure : il est à noter que le balayage de la ligne par un flux d'air issu de l'extérieur, semble une piste très sérieuse.
- De développer un système de mesure de la température adapté au besoin, et intégré de manière permanent au sein du préleveur.

#### 6.2.3 RESPECT DES CONTRAINTES DE TEMPERATURE

Sous peine d'invalidation, les échantillons doivent respecter tout au long de leur cheminement, le plafond de 23°C : stockage sur site, transport, stockage en salle de pesée.

##### 6.2.3.1 SUIVI DE LA TEMPERATURE LORS DU STOCKAGE SUR SITE.

Un capteur INERIS étalonné, placé à l'intérieur de la cabine lors du déroulement de la campagne de Marseille, a permis le relevé de données quarts horaires.

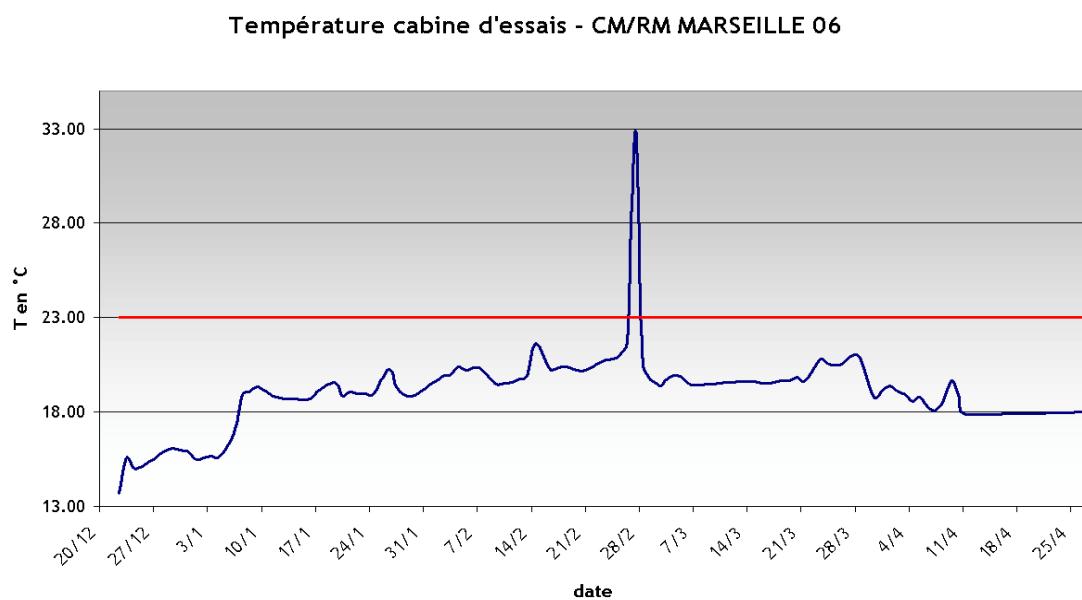


Figure 6.d : Suivi de la température à l'intérieur de la cabine lors de la campagne de Marseille, moyenne journalière.

En moyenne journalière, hormis un épisode de dépassement dû à un disfonctionnement de la climatisation, le plafond de 23°C est respecté (figure 6.d).

Cependant, le document prEN 14907 N 251 ne précise pas si le plafond de 23°C doit être respecté sur une moyenne journalière, horaire ou quart horaire. Nous avons choisi le critère de validation le plus rigoureux, c'est-à-dire quart horaire (figure 6<sup>e</sup>), en conséquence, tout échantillon ayant subi, lors de son prélèvement ou du stockage qui a suivi, un dépassement quart horaire de la limite de 23°C, a été éliminé de la base de donnée.

En ce qui concerne l'origine de ces dépassements, ils proviennent du système de climatisation de la cabine. Un changement d'appareil fin février, a permis de résoudre définitivement le problème.

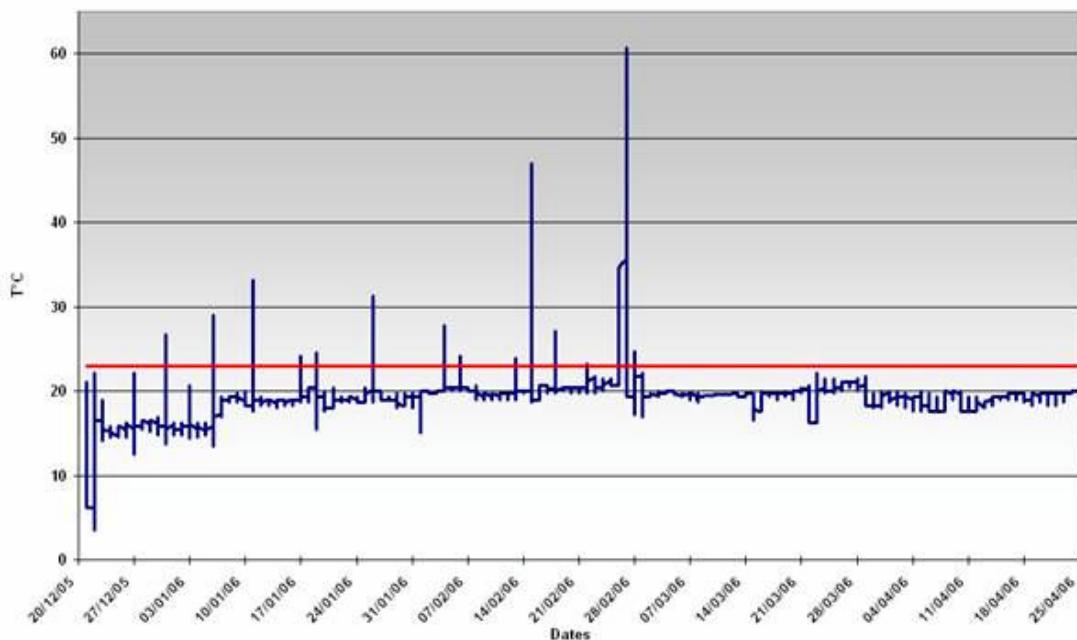


Figure 6.e : Suivi de la température à l'intérieur la cabine lors de la campagne de Marseille (données quarts horaires).

### 6.2.3.2 SUIVI DE LA TEMPERATURE LORS DU TRANSPORT.

Le respect du plafond de 23°C inclus une phase particulièrement délicate, à savoir le transport. Pour ce faire, nous avons utilisé une valise isotherme (photo 6.c).



Photo 6.c : valise isotherme cool & warm box

Cette dernière est conçue de telle sorte, que mise sous alimentation électrique (par prise secteur ou allume cigare), il est possible de maintenir une température au choix de l'utilisateur dans la gamme allant de 1 à 55° C.

Pour cette étude, nous avons programmé la température de la valise à 16° C. Cette valeur a été choisie afin de respecter le double objectif suivant :

- Garder, en cas de difficulté, une marge de « sécurité » par rapport au plafond de 23° C,
- Eviter un phénomène de condensation sur les échantillons.

Afin de contrôler le respect de cette consigne en température, et de valider pour chaque filtre cette phase de transport, un capteur de température métrologiquement raccordé a été placé à l'intérieur de cette valise.

Comme le montre la figure 6.e, le plafond de 23° a été parfaitement respecté lors du transport, pour l'ensemble de la campagne.

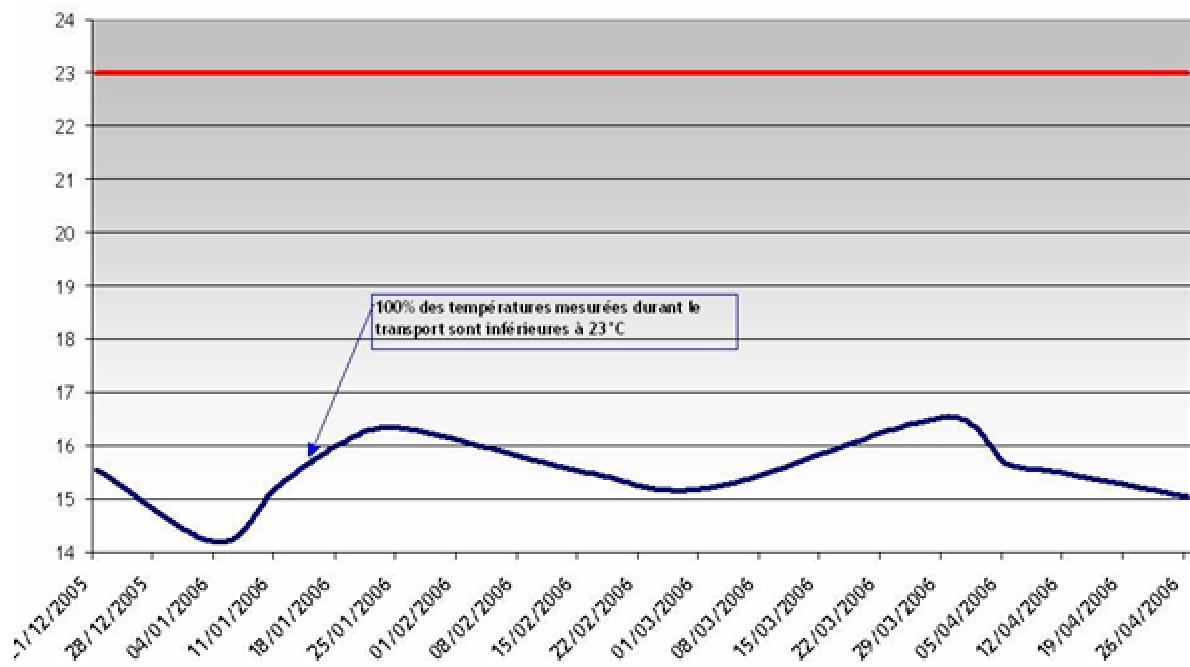


Figure 6.e : suivi de la température du capteur « transport » durant la campagne.

Il est à noter que le rapatriement des données et le contrôle de la continuité de l'alimentation électrique ont été effectués de manière hebdomadaire.

### 6.2.3.3 SUIVI DE LA TEMPERATURE DANS LA SALLE DE PESEE.

Un capteur de température raccordé et doté d'un système d'enregistrement, a permis de vérifier la conformité en température de la salle de pesée ( $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ ). Comme le montre la figure 6.f, ceci a été le cas tout au long de la campagne.

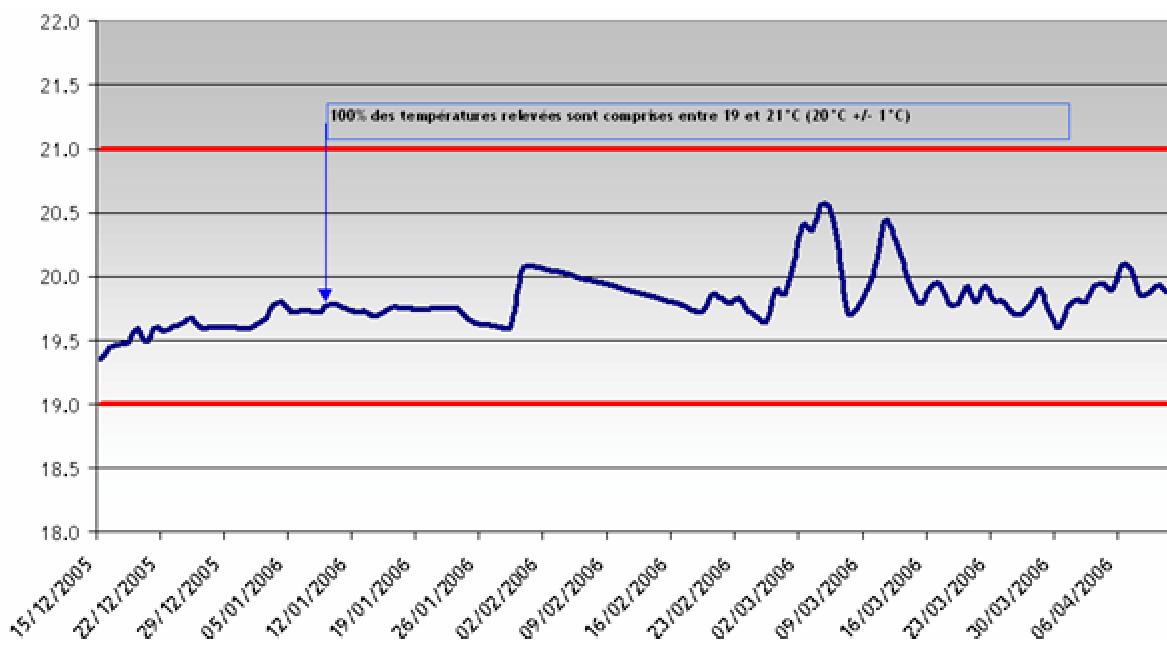


Figure 6.f : Suivi de la température dans la salle de pesée lors de la campagne.

### 6.3 RESULTATS CONCERNANT LA METHODE CANDIDATE TEOM/FDMS PM10

L'observation des données expérimentales permet d'emblée de constater l'efficacité du module FDMS : en effet, le suivi temporel (Figure 6.g) montre d'une part une sous-estimation quasi-systématique du TEOM 50°C, et d'autre part, une convergence systématique entre TEOM/FDMS et méthode de référence.

Nous rappelons que le TEOM/FDMS « AIRMARAIX » correspond à l'appareil présent dans la station permanente de surveillance de la qualité de l'air AIRMARAIX.

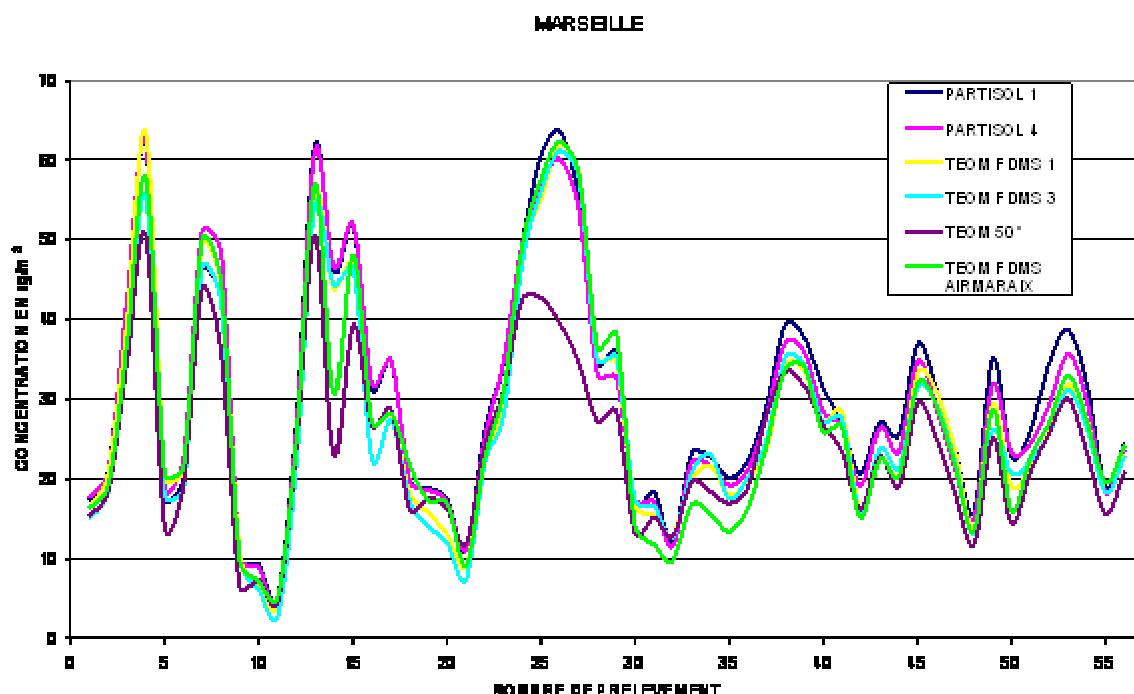


Figure 6.g : Suivi temporel des mesures PM10 par Partisol (P1 et P4), TEOM/FDMS (F1 et F3 et AIRMARAIX) et par TEOM 50°C (PM10).

### 6.3.1 PM10 - OBLIGATION EN TERME DE « HAUTES » CONCENTRATIONS

Comme le montre le tableau 6.a, cette obligation est très largement respectée.

Exigence	Ensemble des données	Résultat
20 % des données au dessus de 25 µg/m <sup>3</sup>	55%	<b>Positif</b>

Tableau 6.a : Exigence sur les niveaux de concentration

### 6.3.2 PM10 - OBLIGATION EN TERME DE REPETABILITE

La dispersion des résultats de chaque méthode est illustrée dans les figures 6.h et 6.i, il est à noter qu'à des fins d'illustration, une courbe de tendance linéaire a été placée sur chaque graphique. Une faible dispersion des résultats autour de la courbe de tendance est observée pour les deux méthodes.

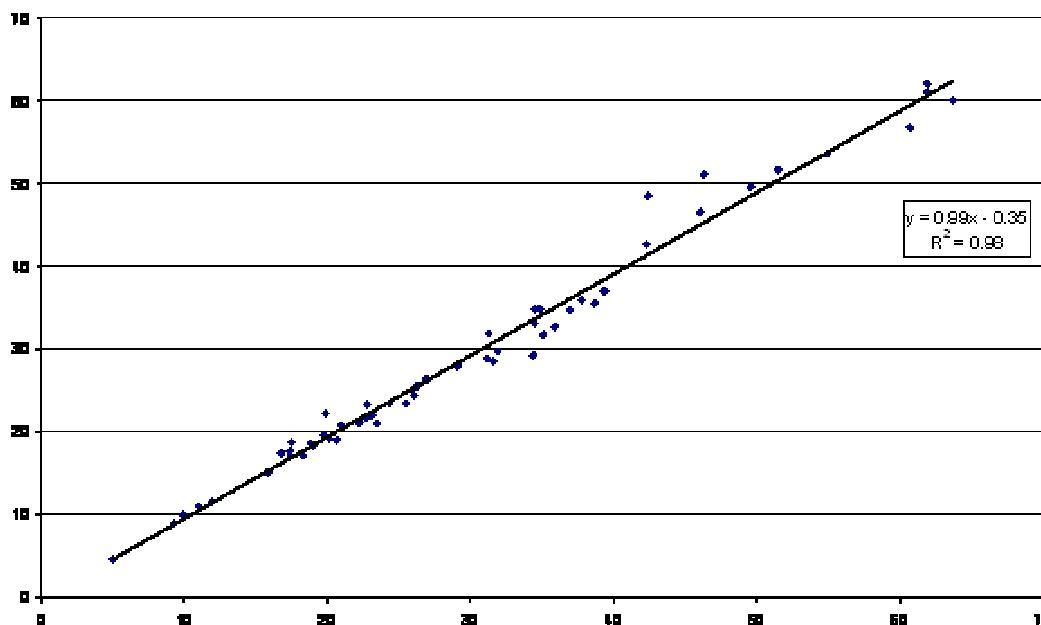


Figure 6.h : observation de la dispersion des mesures Partisols PM10 (résultats d'un partisol en fonction du second).

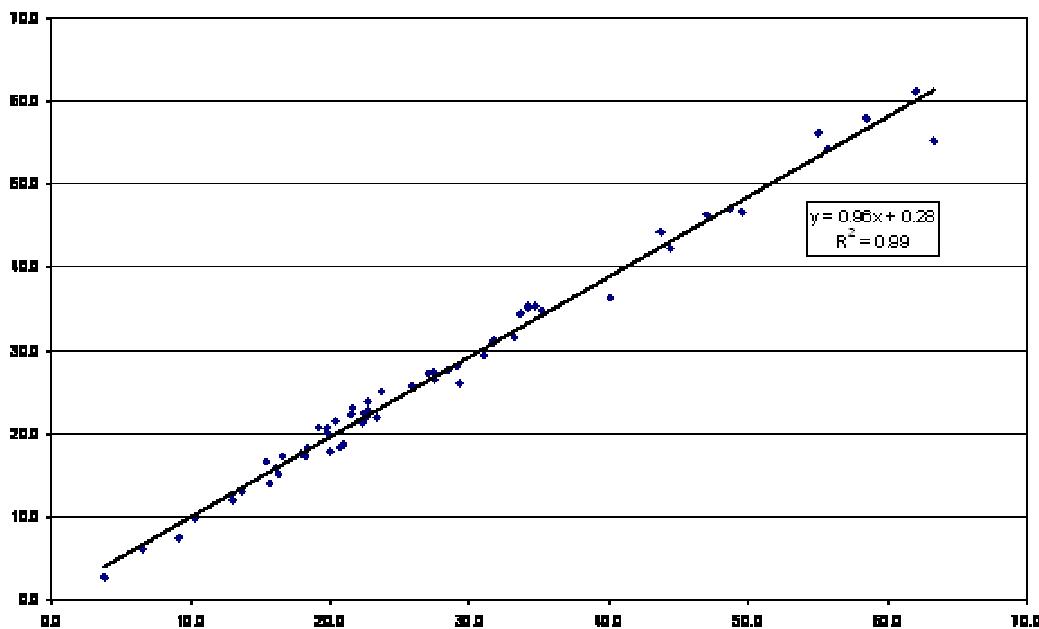


Figure 6.i : observation de la dispersion des mesures TEOM/FDMS PM10.

Le calcul d'écart type de répétabilité rapporté dans les tableaux 6.b et 6.c est quant à lui basé sur une régression orthogonale. Les valeurs d'écart type de répétabilité associées à la méthode de référence et à la méthode candidate sont obtenues avec l'Equation 1. Une bonne répétabilité des résultats des deux méthodes est observée, les valeurs d' $u_{bs}$  calculées respectent les critères définis par le guide.

$$u_{bs} = \sqrt{\left( \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,1} - y_{i,2})^2}{2n} \right)} \quad (\text{Equation 1})$$

Où

- $y_{i,1}$  et  $y_{i,2}$  sont les résultats de deux prélèvements 24h réalisés en parallèle.

- $n$  est le nombre de prélèvements 24h réalisés .

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux 6b et 6c.

Ensemble des données	Méthode de référence	Méthode candidate
Ecart type de répétabilité ( $u_{bs}$ )	1,40	1,23
Exigence	$\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>

Tableau 6.b : résultats en terme de répétabilité, sur l'ensemble des données.

Données supérieures à 25 µg/m <sup>3</sup>	Méthode de référence	Méthode candidate
Ecart type de répétabilité ( $u_{bs}$ )	1,91	1,58
Exigence	$\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>

Tableau 6.c : résultats en terme de répétabilité, sur les données supérieures à 25 µg/m<sup>3</sup>.

### 6.3.3 PM10 – COMPARAISON ENTRE METHODE CANDIDATE ET METHODE DE REFERENCE

#### 6.3.3.1 EXPRESSION DES RESULTATS

Afin de comparer les résultats obtenus avec la méthode de référence (RM) et la méthode candidate (CM), il est nécessaire de calculer pour chaque méthode la moyenne des résultats des prélèvements 24h réalisés en parallèle. Soient  $x_i$ ,  $y_i$  les résultats moyens respectivement obtenus avec la méthode de référence et la méthode candidate pour chaque période de prélèvement 24h.

#### 6.3.3.2 COMPARAISON EN PREMIERE APPROCHE

Une comparaison en première approche peut être obtenue en représentant les résultats moyens des prélèvements 24h obtenus avec la méthode candidate ( $y_i$ ) en fonction de ceux obtenus avec la méthode de référence ( $x_i$ ). Les résultats de cette comparaison sont illustrés par la figure 6.j.

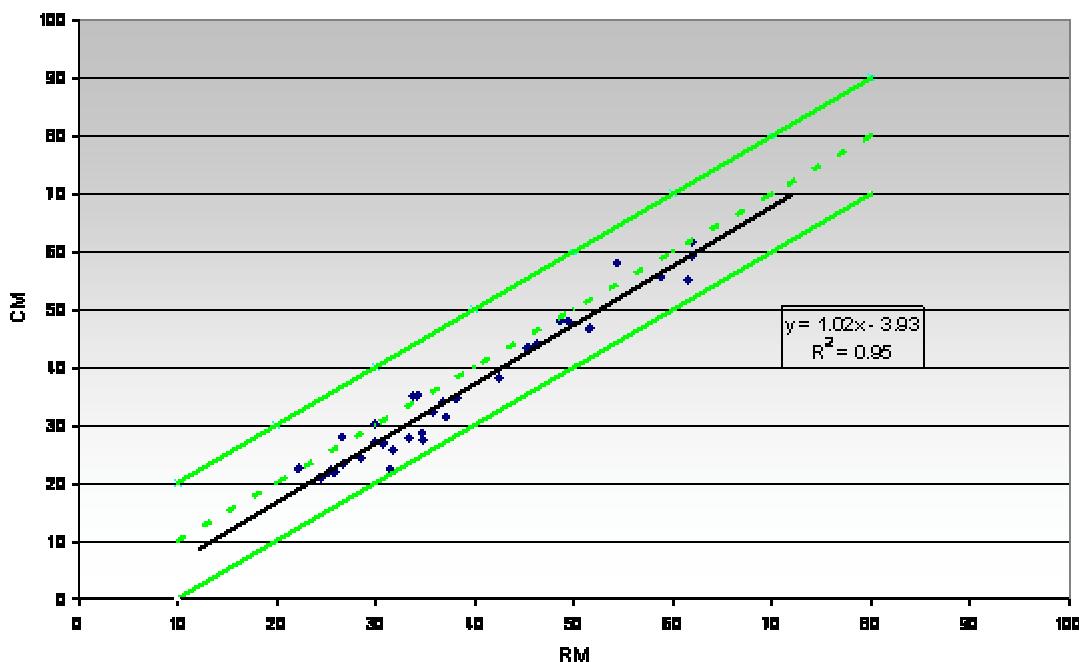


Figure 6.j : Comparaison entre la moyenne obtenue pour la méthode de référence (RM), et la moyenne obtenue pour la méthode candidate (CM).

#### 6.3.3.3 CALCUL DE L'INCERTITUDE LIEE AU MANQUE DE COMPARABILITE DES METHODES

L'évaluation de l'incertitude liée au manque de comparabilité entre les deux méthodes est évaluée en posant l'équation de la relation linéaire décrite entre méthode candidate et méthode de référence :

$$y_i = a + bx_i \quad (\text{Equation 2})$$

Cette équation est établie en appliquant une régression orthogonale aux données considérées [EC Working group on equivalence demonstration]

Les calculs proprement dits sont présentés dans le tableau 6.d.

	Ensemble des données	Données supérieures à 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Ordonnée à l'origine « a »	-2,15	-4,89
Exigence	$a \leq 2 \cdot u(a)$	$a \leq 2 \cdot u(a)$
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>

Pente « b »	0,99	1,05
Exigence	$b-1 \leq 2^*u(b)$	$b-1 \leq 2^*u(b)$
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>

Tableau 6.d : résultats au niveau de la régression orthogonale.

Comme nous pouvons le constater, les exigences du Guide sont respectées qu'il s'agisse de l'ensemble des données ou du sous-groupe « supérieur ».

L'incertitude relative élargie de la méthode candidate  $w_{CM}$  est calculée en appliquant la formule suivante :

$$w_{CM} = k \cdot w_{c,CM} \quad (\text{Equation 3})$$

Avec

- $k=2$  quand un grand nombre de résultats expérimentaux est disponible
- $w_{c,CM}(y_i)$  est l'incertitude type combinée de la méthode candidate

$$w_{c,CM}^2(y_i) = \frac{u_{c,s}^2(y_i)}{y_i^2} \quad (\text{Equation 4})$$

Où  $u_{c,s}$  est l'incertitude des résultats de la méthode candidate en comparaison avec ceux de la méthode de référence

$$u_{c,s}^2(y_i) = \frac{\text{RSS}}{(n-2)} - u^2(x_i) + [a + (b-1)x_i]^2 \quad (\text{Equation 5})$$

Où

-RSS est la somme des résidus au carré de la régression orthogonale

$$\text{RSS} = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2 \quad (\text{Equation 6})$$

- $u(x_i)$  est l'écart type de répétabilité de la méthode de référence calculée en utilisant l'Equation 1.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.e.

	Ensemble des données	Données supérieures à 25 µg/m <sup>3</sup>
Nombre d'échantillons	56	25
Incertitude relative élargie $W_{CM}$ Au niveau de la VL 24h	13,4 %	12,9 %
Exigence	< 25 %	< 25 %
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>

Tableau 6.e : résultats de la méthode candidate TEOM/FDMS PM10, en terme d'incertitude.

#### 6.3.4 PM10 – CONCLUSION

En ce qui concerne la campagne de mesurage « équivalence » menée à Marseille du 21 décembre 2005 au 23 avril 2006, nous observons que la technique TEOM/FDMS PM10 respecte en tous points les exigences du Guide « démonstration de l'équivalence ».

## 6.4 RESULTATS CONCERNANT LA METHODE CANDIDATE TEOM/FDMS PM2,5

### 6.4.1 PM2,5 - RECHERCHE D'UNE VALEUR DE REFERENCE POUR LE CALCUL D'INCERTITUDE

Le chapitre consacré aux résultats des mesurages PM2,5 est en tout point comparable à celui dédié au PM10, ceci à une exception près : contrairement au PM10 pour lequel existe une valeur limite (en l'occurrence journalière, et de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), il n'y a aucune VL pour le PM2,5.

Toutefois, l'obligation en terme d'incertitude nécessite la désignation d'une valeur de ce type. Le projet de modification de la directive, sans pour autant parler de Valeur Limite, proposait un « cap de concentration annuel », situé à 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , l'exercice de « démonstration d'équivalence » a été mené en considérant cette valeur.

### 6.4.2 PM2,5 - VISUALISATION DES RESULTATS

Les différents graphiques (6.k à 6.o) nous permettent de constater :

- qu'au moins 20% des données sont supérieures à la moitié du « cap de concentration annuel », soit 12,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Figure 6.k),
- que les résultats du TEOM équipé du module FDMS suivent fidèlement ceux de la méthode de référence (figure 6.l),
- que la dispersion propre à chaque méthode est tout à fait modeste (Figures 6.m et 6.n) ;
- que la convergence entre les deux méthodes est particulièrement bonne, avec une relation linéaire caractérisée par une pente proche de 1,0 (Figure 6.o).

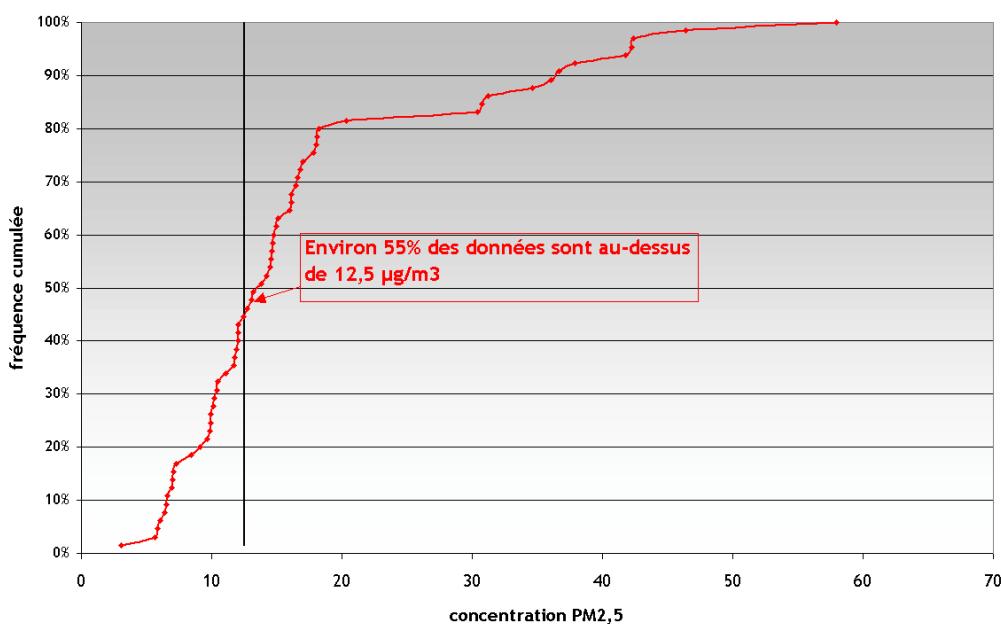


Figure 6.k : respect d'une fraction minimale de données au dessus de 12,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , pour le PM2,5.

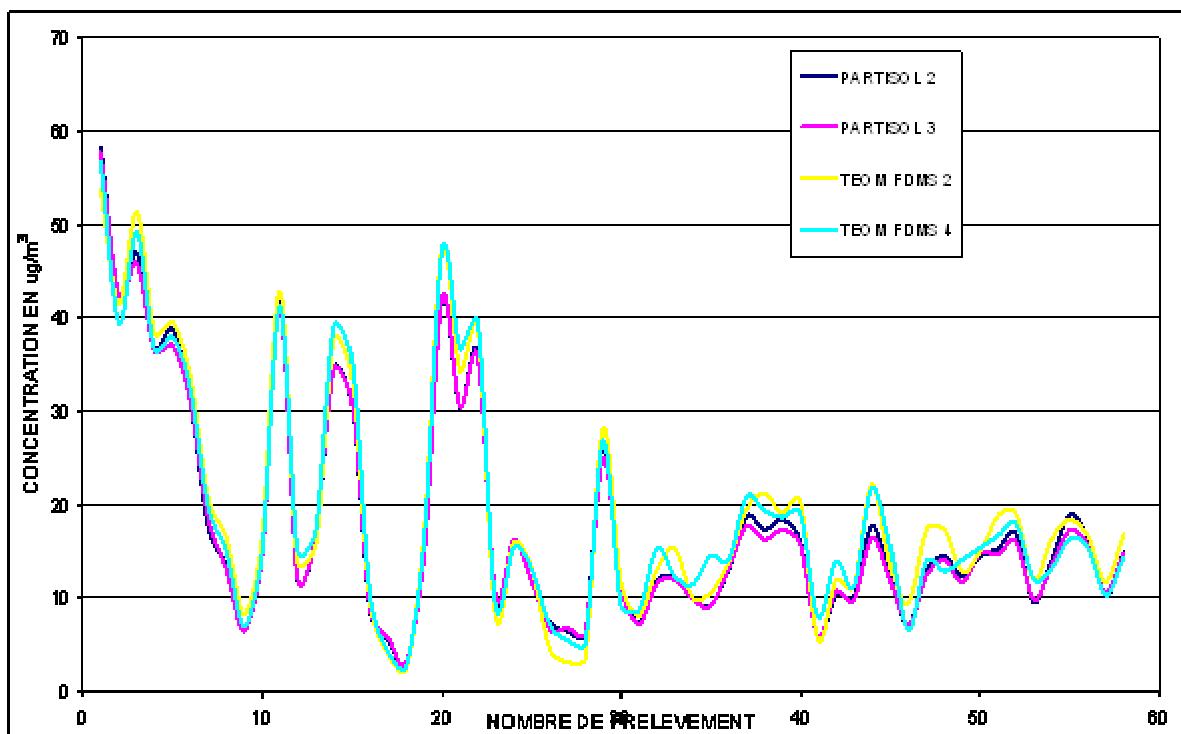


Figure 6.l : Suivi temporel des mesures PM2,5 par Partisol (P2 et P3) et TEOM/FDMS (F2 et F4).

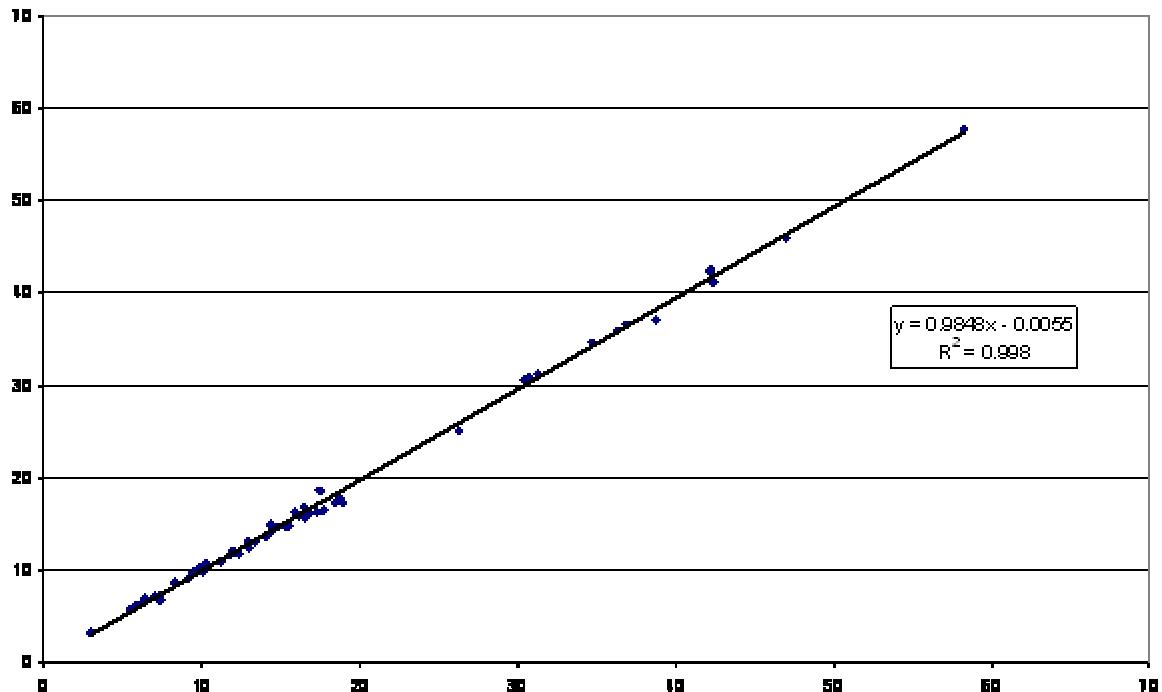


Figure 6.m : observation de la répétabilité des Partisols PM2,5 (résultats d'un partisol en fonction du second)

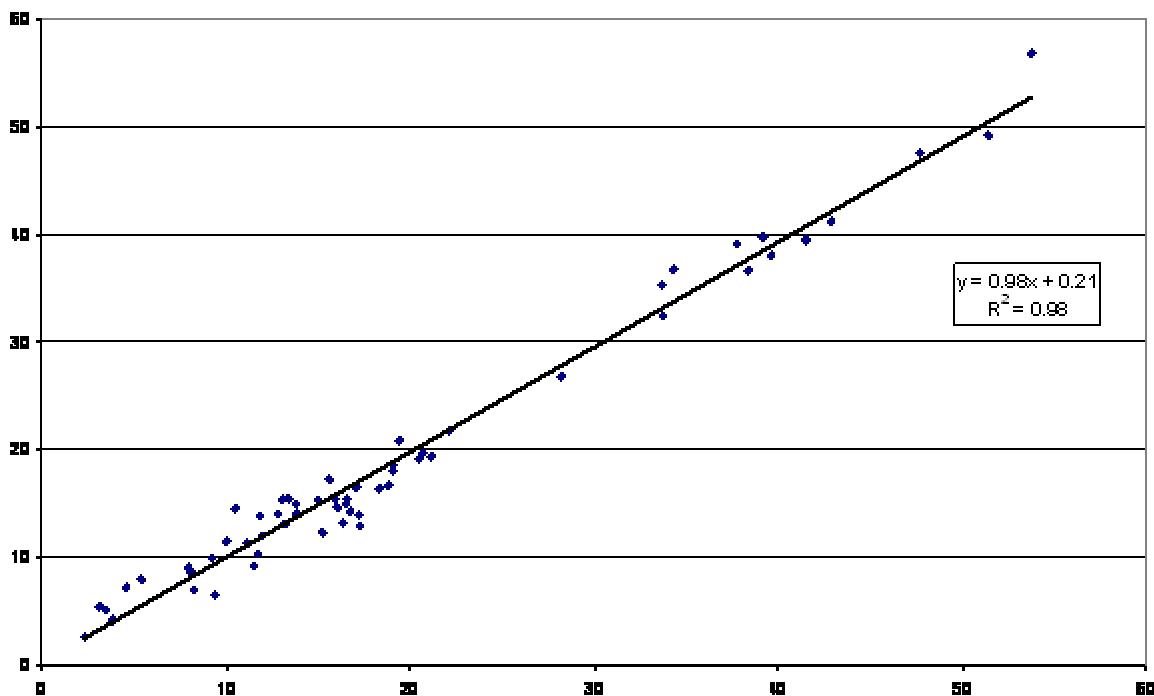


Figure 6.n : observation de la répétabilité des TEOM/FDMS PM<sub>2.5</sub> (résultats d'un TEOM/FDMS en fonction du second)

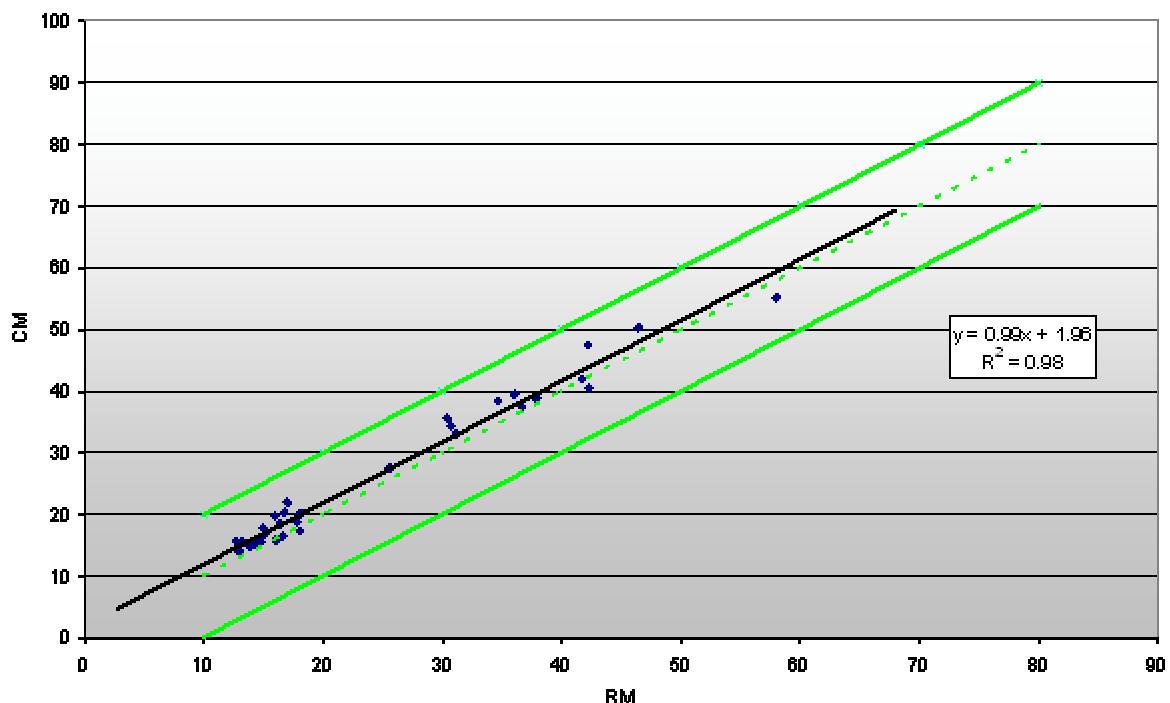


Figure 6.o : Comparaison entre la moyenne obtenue pour la méthode de référence (RM), et la moyenne obtenue pour la méthode candidate (CM).

### 6.4.3 PM<sub>2,5</sub> – CONCLUSION

Rappelons que l'ensemble des calculs présentés ici est basé sur un choix arbitraire en terme de valeur de référence, de 25 µg/m<sup>3</sup>.

L'ensemble des exigences est respecté :

- exigence « hautes concentrations » (tableau 6.f) ;
- exigences concernant l'écart type de répétabilité (tableaux 6.g et 6.h) ;
- exigence concernant l'équation de régression orthogonale (tableau 6.i) ;
- exigence en terme d'incertitude relative élargie à 25 µg/m<sup>3</sup> (tableau 6.j).

La technique de mesurage TEOM/FDMS PM<sub>2,5</sub> respecte donc, dans le cadre de la campagne française de Marseille, les exigences du guide « démonstration de l'équivalence ».

Exigence	Ensemble des données	Résultat
20 % des données au dessus de 50% de la VL	59 %	<b>Positif</b>

Tableau 6.f : obligation de répartition par rapport à la valeur de référence.

Ensemble des données	Méthode de référence	Méthode candidate
Ecart type de répétabilité ( $u_{bs}$ )	0,45	1,31
Exigence	$\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>

Tableau 6.g : résultats en terme de répétabilité, sur l'ensemble des données (formules de calcul présentées dans l'équation 1).

Données supérieures à 12,5 µg/m <sup>3</sup>	Méthode de référence	Méthode candidate
Ecart type de répétabilité ( $u_{bs}$ )	0,56	1,26
Exigence	$\leq 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>

Tableau 6.h : résultats en terme de répétabilité, sur les données supérieures à 12,5 µg/m<sup>3</sup>.

	Ensemble des données	Données supérieures à 12,5 µg/m <sup>3</sup>
Ordonnée à l'origine « a »	0,66	1,55
Exigence	$a \leq 2^*u(a)$	$a \leq 2^*u(a)$
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>
Pente « b »	1,04	1,01
Exigence	$b-1 \leq 2^*u(b)$	$b-1 \leq 2^*u(b)$
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>

Tableau 6.i : résultats au niveau de la régression orthogonale (cf. équation 2).

	Ensemble des données	Données supérieures à 12,5 µg/m <sup>3</sup>
Nombre d'échantillons	58	33
Incertitude relative élargie $W_{CM}$ au niveau d'une éventuelle VL à 25 µg/m <sup>3</sup>	19,0 %	20,3 %
Exigence	$< 25 \%$	$< 25 \%$
Résultat :	<b>Positif.</b>	<b>Positif.</b>

Tableau 6.j : résultats de la méthode candidate TEOM/FDMS PM2.5, en terme d'incertitude (formules de calcul présentées dans les équations 3, 4, 5 et 6).

## **7. CONCLUSION**

Les acteurs de la surveillance de la qualité de l'air en France se heurtent depuis plusieurs années à des difficultés de mise en œuvre des appareils de mesurage des PM10 exigés par la directive de 1999.

Les travaux du LCSQA ont permis l'identification de solutions métrologiques ; les premiers tests étant positifs, le choix a été fait de s'engager dans une démarche de « démonstration d'équivalence », seule à même d'obtenir à son terme la reconnaissance officielle des techniques de mesurage automatique.

La stratégie globale adoptée par la France est abordée dans le cadre du rapport LCSQA / INERIS 1 / 2 « synthèse » [Le Bihan, 2005a].

La campagne présentée ici entre dans le cadre de la première phase de cette procédure, à savoir un exercice de comparaison entre méthodes candidates et méthode de référence (ou assimilée comme telle) : après l'exercice mené sur le site de fond urbain de la station AIRPARIF de Bobigny [Le Bihan, 2005b], il s'agissait de considérer ici un site de fond urbain de la ville de Marseille, ceci en collaboration avec AIRMARAIX.

Les résultats de la jauge Bêta sont présentés dans un second rapport (LCSQA / EMD).

Le présent rapport est consacré au TEOM/FDMS PM10 et au TEOM/FDMS PM2,5.

Il établit que ces techniques, dans le cadre de cette seconde campagne, passent avec succès l'ensemble des tests de la procédure d'équivalence, notamment ceux relatifs à l'incertitude.

Ce travail permettra également d'alimenter les futurs débats au niveau européen sur :

- la pertinence et l'amélioration de la méthode d'équivalence, pour laquelle les deux exercices français constituaient l'un des premiers tests,
- la faisabilité du critère normatif portant sur la température du filtre de collecte, au cours d'un prélèvement.

## **8. REFERENCES**

[Le Bihan, 2005a] : « Utilisation du TEOM/FDMS pour la surveillance des PM – Synthèse des travaux 2005 », O. Le Bihan, rapport LCSQA/INERIS, INERIS-DRC/AIRE-05-64996-Ole/Ifr-n°744-v3a, Novembre 2005.

[Le Bihan, 2005b] : « Utilisation du TEOM/FDMS pour la surveillance des PM - Procédure d'équivalence : TEOM/FDMS PM10 et PM2,5 – Campagne de Bobigny », O. Le Bihan et H. Marfaing, rapport LCSQA/INERIS, INERIS-DRC/AIRE-05-64996-Ole/Ifr-n°743-v3a, Novembre 2005

[EC Working group on equivalence demonstration] Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods, Final Draft, Annex B Algorithm for the calculation of orthogonal regression parameters.