



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie – Assurance Qualité

Intercomparaisons des stations de mesures (3/4) : Intercomparaison de la station « CHS » d'AirNormand

Décembre 2009

Programme 2009

F. MARLIÈRE





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. Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'Energie et du Climat du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de la Mer sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France, coordonné au plan technique par l'ADEME, 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.



Intercomparaison de la station « CHS » d'AirNormand

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie - Assurance Qualité

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

2009

F. MARLIERE

Ce document comporte 27 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. MARLIERE	E. LEOZ	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur de l'Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
1. INTRODUCTION	8
2. PRESENTATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON	9
2.1 Déroulement d'une intercomparaison.....	9
2.2 Système de dopage	10
2.3 Laboratoire mobile du LCSQA/INERIS.....	11
2.3.1 Analyseurs.....	11
2.3.2 Transferts en cylindres	12
2.3.3 Photomètre ozone	12
3. INTERCOMPARAISON DE LA STATION « CHS »	13
3.1 Présentation de la station.....	13
3.2 Installation du système de dopage.....	14
3.3 Cohérence des étalons respectifs	15
3.4 Niveaux de dopages.....	15
3.5 Résultats bruts	16
3.5.1 Mesures de SO ₂	16
3.5.2 Mesures de O ₃	17
3.5.3 Mesures de NO.....	18
3.5.4 Mesures de NO ₂	19
3.6 Résultats	19
3.7 Résultats traités selon la norme XPX 43-331	20
4. CONCLUSION DE L'EXERCICE	25
5. LISTE DES ANNEXES	27

RESUME

L'exercice d'intercomparaison 2009 visait à comparer le moyen mobile du LCSQA/INERIS avec une station fixe destinée à la mesure de divers polluants. Il a porté sur différents niveaux de concentration atteints par enrichissement de la matrice ambiante grâce au système de dopage mis au point en 2004 puis amélioré et validé en 2005.

La présente étude concerne le réseau AirNormand qui a souhaité l'examen d'une station urbaine.

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

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

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

Le traitement des données hors artéfacts a conduit à des intervalles de reproductibilité inférieurs aux 15 % exigés par les Directives Européennes 1999/30/CE, 2000/69/CE et 2002/3/CE.

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

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

Par ailleurs, l'influence de l'encrassement des lignes d'échantillonnage a été mise en évidence sur la mesure du SO₂ et, dans une moindre mesure, du NO₂.

1. INTRODUCTION

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

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

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

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

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

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

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

La présente étude rapporte le déroulement de l'exercice 2009 d'intercomparaison à la station fixe du Centre Hospitalier Spécialisé (« CHS ») de Sotteville les Rouen d'AirNormand.

2. PRESENTATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON

2.1 DEROULEMENT D'UNE INTERCOMPARAISON

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

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

Lors de l'exercice, un coiffage de la tête de prélèvement est réalisé et l'ensemble des analyseurs caractérise ainsi le même échantillon soit via des lignes fluidiques individuelles pour le LCSQA/INERIS ou la tête elle-même pour la station. Un enrichissement des concentrations ambiantes est également effectué à l'aide d'un système de dopage afin de balayer une large gamme de concentrations allant au-delà de la valeur limite. Les dopages sont réalisés par palier, à raison de plusieurs paliers de 2 h pour chaque polluant seul ou en mélange, afin de disposer d'au moins six valeurs quart-horaires par niveau de dopage.

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

Dans un deuxième temps, un traitement statistique des données est mis en œuvre afin de déterminer les intervalles de confiance interne (répétabilité), interlaboratoires et externe (reproductibilité). Cette détermination est effectuée pour des concentrations situées au voisinage des valeurs réglementaires. La

méthodologie mise en œuvre est celle des normes ISO 5725-2 « Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » et AFNOR XP X43-331 « Détermination de l'intervalle de confiance d'une méthode de mesure en l'absence d'échantillon de référence par mesures parallèles simultanées », dont les formules de calculs sont résumées ci-dessous :

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

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

- S_{Rj}^2 la variance de reproductibilité

où $S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$

- S_{rj}^2 la variance de répétabilité

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

- S_{Lj}^2 la variance interlaboratoire

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

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

2.2 SYSTEME DE DOPAGE

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

- la tête de prélèvement de la station de mesure est placée au sein d'une enveloppe ;
- l'enveloppe souple « TEDLAR », est alimentée de manière continue en air ambiant, à l'aide d'un ventilateur. Elle est munie d'une entrée et d'une sortie, permettant un travail à pression atmosphérique, en dynamique.

- la matrice « air ambiant » est dopée à l'entrée du ventilateur par des composés issus de bouteilles hautes concentrations en NO/NO₂, CO, SO₂, ou d'un générateur haute concentration (LNI) pour l'ozone. Le niveau de concentration souhaité est ajustable manuellement.

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

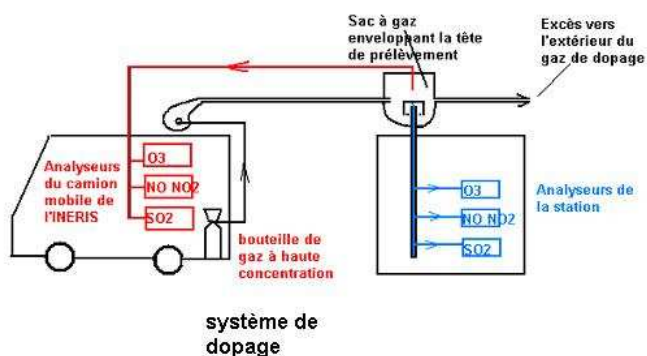


Figure 1 : schéma de principe du système de dopage.

2.3 LABORATOIRE MOBILE DU LCSQA/INERIS

2.3.1 ANALYSEURS

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

Mesurande	Références
NO _x	TEI 42i MCE 15314 (Titulaire) TEI 42C MCE 15311
O ₃	TEI 49i MCE 15115 (Titulaire) TEI 49i MCE 15118
SO ₂	TEI 43i MCE 15119 (Titulaire) TEI 43C MCE 15111

Tableau 1: Analyseurs du laboratoire mobile de l'INERIS

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

2.3.2 TRANSFERTS EN CYLINDRES

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

N° du certificat d'étalonnage	Date	Type de transfert	Emballage n°	Concentration du polluant et incertitude élargie	Concentration en NO _x et incertitude élargie
K010028/33	27/01/09	B20	320046	193.7 ppb de SO ₂ ± 1,7	
K010028/032	26/01/09	B20	7878	802.3 ppb de NO ± 5,8	802.3 ppb de NO _x ± 5,8
K010028/55	06/02/09	B11	5397	77.4 ppb de NO ± 1,3	77.4 ppb de NO _x ± 1.3
K010028/35	28/01/09	B11	77627	47.5 ppb de SO ₂ ± 1,2	

Tableau 2: Gaz étalons de l'INERIS

2.3.3 PHOTOMETRE OZONE

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

Le dernier procès verbal de raccordement est présenté ci-dessous.

Date d'étalonnage : 29/01/09		
N° certificat : K010028/41		
Valeur de la consigne (nmol/mol)	Concentration en ozone (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)
0	0,10	0,61
25	25,32	0,85
50	50,1	1,3
100	99,7	2,3
150	149,1	3,4
200	198,8	4,5
300	298,0	6,7
400	396,4	8,8

Tableau 3 : Données de raccordement du générateur d'ozone de l'INERIS

3. INTERCOMPARAISON DE LA STATION « CHS »

L'exercice d'intercomparaison de 2009 a consisté dans un premier temps à examiner les résultats de la station fixe d'AirNormand, puis de refaire les mêmes contrôles après avoir remplacé les lignes d'échantillonnage par des neuves dans l'objectif de mettre en évidence une l'influence de l'encrassement des lignes sur les mesures.

3.1 PRESENTATION DE LA STATION

La station « CHS » est implanté sur le site du Centre Hospitalier Spécialisé de Sotteville-lès-Rouen, près de Rouen. Cette station urbaine est implantée depuis le 12 janvier 2000.



Figure 2 : Vue générale de la station

La station de type « shelter » est habillée pour s'intégrer au parc du centre hospitalier.

Pour les besoins de l'exercice, l'équipement habituel de la station a été doublé. Il se composait de :

- Un analyseur NO/NO₂ : Thermo 42i n°535714-40 (appareil titulaire)
- Un analyseur NO/NO₂ : Thermo 42c n°74252376
- Un analyseur SO₂ : Thermo 43i n°0804928555 (appareil titulaire)
- Un analyseur SO₂ : Thermo 43i n°536714142
- Un analyseur O₃ : Environnement O3 42M n°347 (appareil titulaire)
- Un analyseur O₃ : Environnement O3 42M n°91.
- Un analyseur TEOM PM10

La tête d'échantillonnage est de type « allo Jacques » dans laquelle des lignes individuelles viennent prélever les gaz. Les lignes sont en PTFE pour le SO₂ et les NO_x, en PFA pour l'ozone. Leur diamètre intérieur est de 3 mm.

3.2 INSTALLATION DU SYSTEME DE DOPAGE

Le dopage a été effectué à l'aide d'une partie du « système pieuvre » habituellement utilisé lors des essais collectifs sur moyens mobiles. La tête d'échantillonnage a été coiffée et alimentée par un mélange de polluants à un débit de 30 m³/h.



Figure 3 : Tête de prélèvement équipée en vue des dopages

Les temps de résidence pour chaque entité de mesure sont mentionnés dans le tableau ci-dessous. Les analyseurs d'AirNormand sont reliés à des lignes de prélèvement individuelles. Les analyseurs du LCSQA/INERIS ont été couplés afin de diminuer les temps de transit et se situer dans des niveaux équivalents à AirNormand. Les temps de résidence d'AirNormand et du LCSQA/INERIS sont inférieurs à 5 s.

Entité de mesure	Appareil	Longueur de ligne (m) et diamètre intérieur (mm)	Débit (L/min)	Temps de résidence total (s)
AirNormand	O3 42M	2.8/3	1,11	1.1
AirNormand	O3 42M	2.35/3	1.1	0.9
AirNormand	43i	3.75/3	0,5	3.1
AirNormand	43i	3.6/3	0,5	3.0
AirNormand	42i	4.35/3	0.7	2.6
AirNormand	42c	3.00/3	0.7	1.9
LCSQA	49i	4.9/3,2	1.2	1.0
LCSQA	49i	4.9/3.2	1.3	1.0
LCSQA	43i	5.4/3,2	0.48	2.7
LCSQA	43c	5.8/3,2	0.47	2.9
LCSQA	42i	4.9/3,2	0,81	1.5
LCSQA	42c	5.1/3,2 /	0.74	1.6

Tableau 4 : Temps de résidence des analyseurs en présence

3.3 COHERENCE DES ETALONS RESPECTIFS

Une circulation des étalons LCSQA/INERIS a été effectuée en début et en fin de campagne afin d'observer d'éventuels décalages entre les deux entités de mesures. Aucun écart significatif n'a été mis en évidence :

- Les analyseurs d'ozone présentaient des écarts allant de +0,6/+1,6 % en début de campagne à +1,6 % en fin de campagne.
- Les analyseurs de SO₂ affichaient des écarts variant de -3,2 % en début de campagne à -1/-6 % en fin de campagne. L'un des analyseurs a donc accusé une dérive de -3% sur 48h. Il s'agissait du doublon.
- Les analyseurs de NO_x présentaient des écarts de +0,7/-0,5 % en début de campagne et de +0,1/0% en fin de campagne.

On rappellera que les écarts tolérés, toutes incertitudes cumulées, ont été estimés au regard des intercomparaisons du LNE à +/- 4%.

3.4 NIVEAUX DE DOPAGES

Les séquences de dopages rassemblées dans le tableau ci-dessous ont été réalisées 2 fois, avant et après changement des lignes de prélèvement. A noter que faute de temps, le NO n'a été testé qu'après changement des lignes. Chaque séquence a duré environ 2 h.

NB : les concentrations mesurées avant changement des lignes fluidiques ne sont pas rigoureusement les mêmes en raison du débit de dilution du ventilateur qui n'est pas rigoureusement identique entre les 2 séries de tests. Les variations constatées ne remettent pas en cause les mesures effectuées.

	SO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO (ppb)
1 ^{er} palier	48	60	52	
2 ^{ème} palier	97	40	129	
3 ^{ème} palier	144	155	103	
4 ^{ème} palier	71	115	155	
5 ^{ème} palier	191	90	78	
6 ^{ème} palier	168	100	181	
7 ^{ème} palier	120	120	26	
8 ^{ème} palier				234
9 ^{ème} palier				470
10 ^{ème} palier				586
11 ^{ème} palier				704

Tableau 5 : Séquences de dopage

3.5 RESULTATS BRUTS

Le suivi temporel des mesures effectuées lors des différents dopages, avant et après changement des lignes de prélèvement, est rassemblé sur les figures ci-dessous.

3.5.1 MESURES DE SO₂

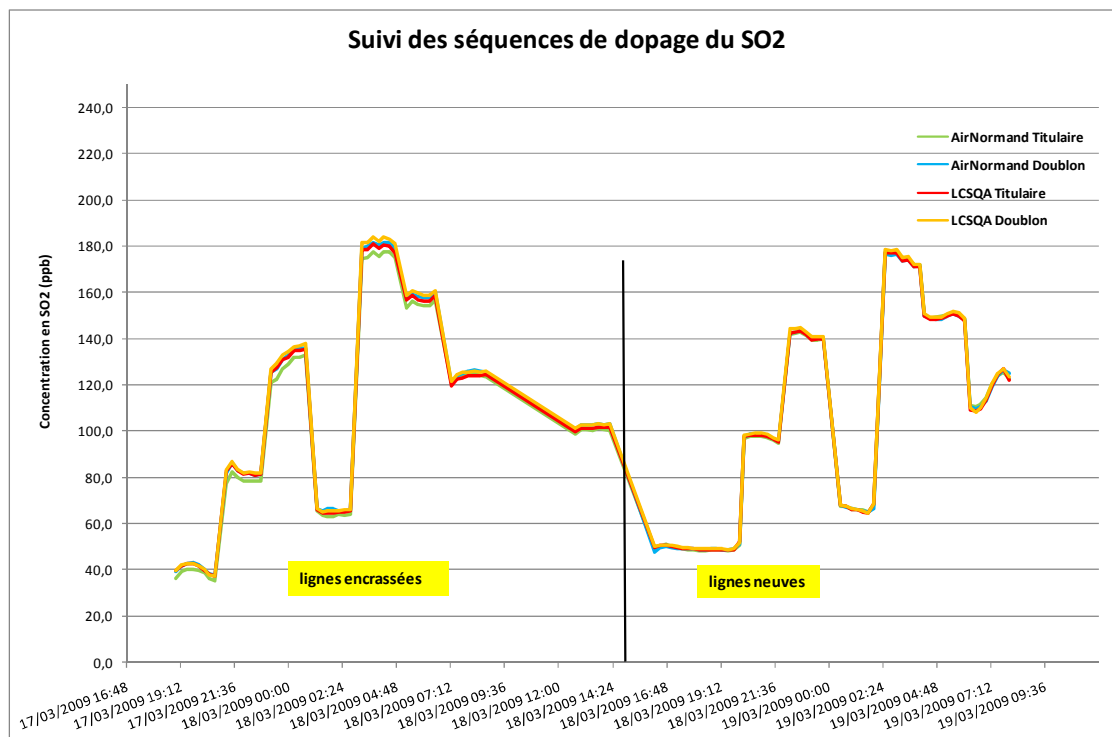


Figure 4 : Suivi temporel des mesures

Le tracé des mesures de SO₂ présente des niveaux de concentration correspondant aux différents paliers de dopage facilement identifiables. Les mesures de SO₂ sont en bon accord. On note une tendance à la sous-estimation de l'analyseur titulaire d'AirNormand dans la première partie des dopages. Cette tendance ne se retrouve pas après la mise place de lignes neuves. On peut donc considérer que l'encrassement des lignes a une influence négative sur la mesure du SO₂. Elle varie entre -2 % à 150 ppb et -3.5 % à 80 ppb.

3.5.2 MESURES DE O₃

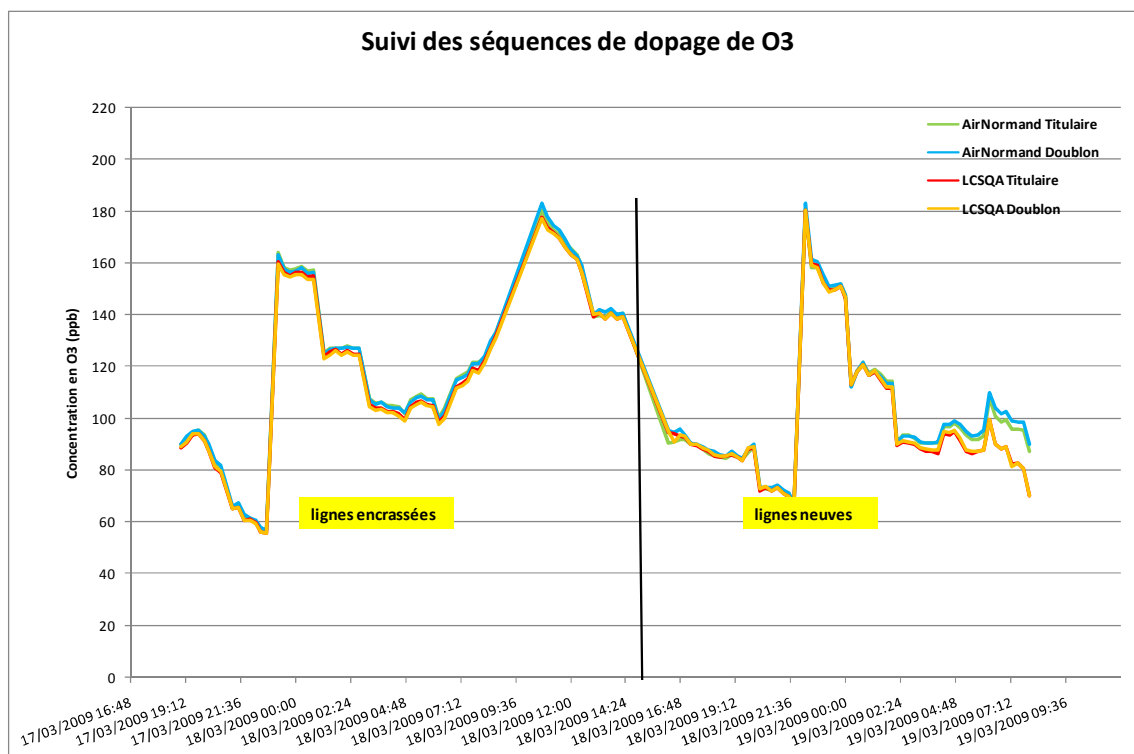


Figure 5 : Suivi temporel des mesures

La génération des concentrations d'ozone subit en permanence les variations du niveau ambiant, ce qui explique la relative instabilité des paliers illustrés sur les graphes ci-dessus. On notera le décrochage des analyseurs LCSQA la nuit en fin de campagne. Il correspond à une entrée d'air au niveau de la jonction (té) reliant les analyseurs du LCSQA sur la même ligne de prélèvement. Cette partie des enregistrements ne sera pas utilisée dans l'exploitation des données.

On peut constater que les mesures d'ozone sont bien en phase pour chacune des entités de mesure. L'examen des mesures d'AirNormand ne révèle pas d'influence liée au changement des lignes d'échantillonnage.

3.5.3 MESURES DE NO

La figure 6 illustre les différentes concentrations générées en NO, uniquement après changement des lignes de prélèvement. On note que l'analyseur titulaire du LCSQA et le doublon d'AirNormand sont en phase. L'analyseur titulaire d'AirNormand présente une tendance à sous-estimer de l'ordre de 3 %. L'analyseur en doublon du LCSQA présente un décalage quasi-systématique. Sachant que ce défaut n'est pas constaté lors de l'étalonnage et qu'il est également observé sur les mesures de NO₂, on peut émettre l'hypothèse d'une perte d'efficacité du sèche-échantillon.

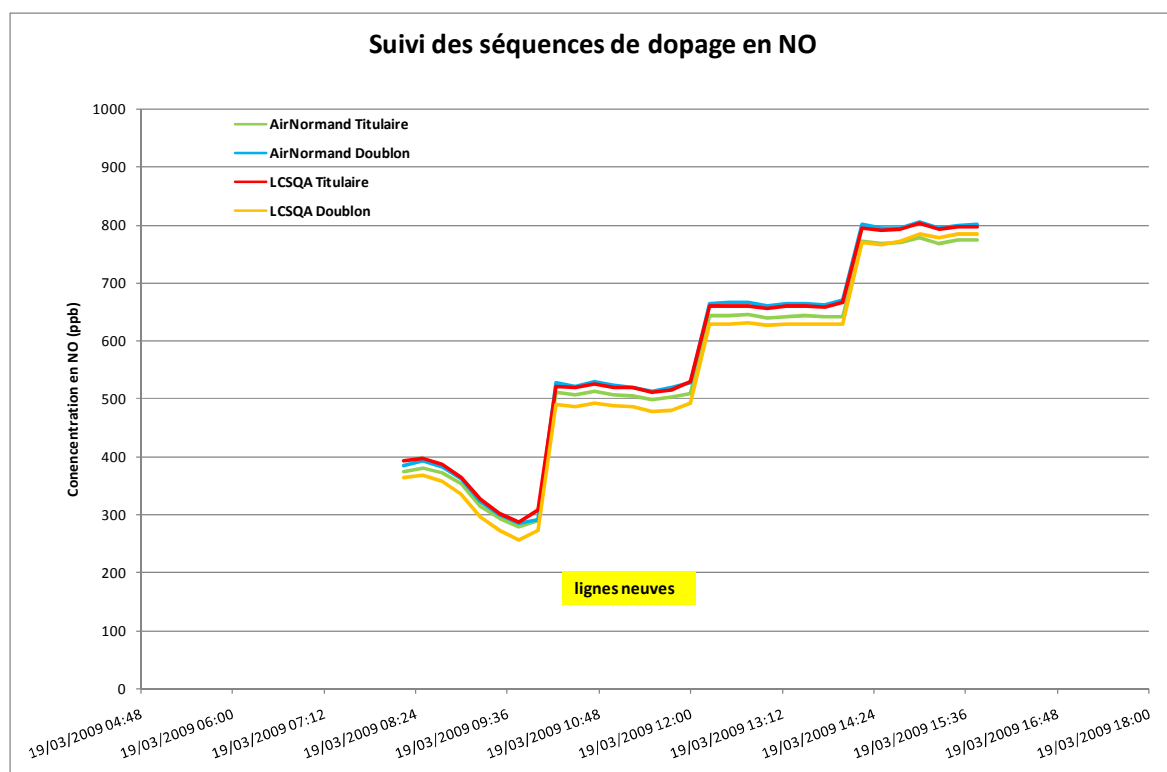


Figure 6 : Suivi temporel des mesures

3.5.4 MESURES DE NO2

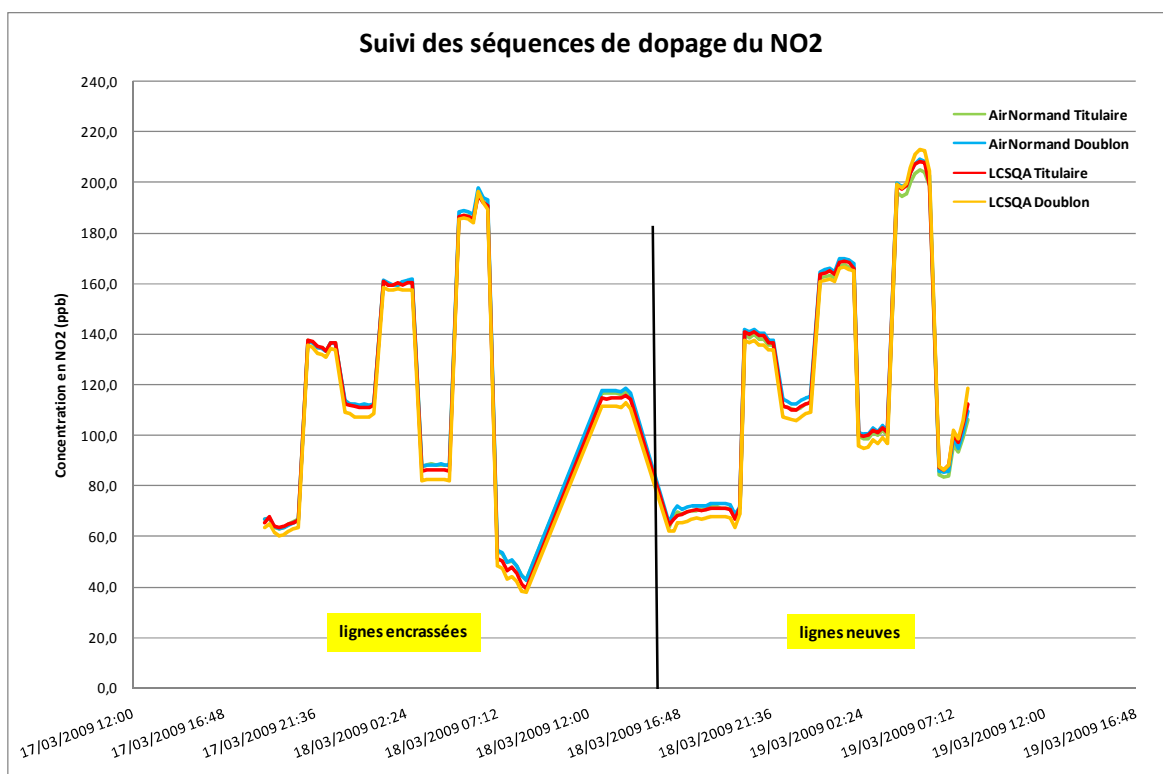


Figure 7 : Suivi temporel des mesures

Les mesures de NO₂ sont cohérentes, on note cependant que l'analyseur en doublon du LCSQA sous-estime les concentrations dans la majorité des cas, vraisemblablement en raison d'un manque d'efficacité du sécheur.

L'examen des données lors des dopages ne permet pas de mettre en évidence l'influence significative de l'encrassement des lignes de prélèvement.

3.6 RESULTATS

Afin de comparer les mesures, plusieurs régressions linéaires ont été effectuées sur les données observées :

- par les analyseurs d'une même entité de mesures
- par les deux entités de mesures se comparant

Avant et après changement des lignes d'échantillonnage.

L'influence des lignes étant uniquement visible sur les appareils titulaires d'AirNormand, nous avons pris soin de distinguer les mesures des 2 appareils dans les régressions linéaires calculées, pour tous les polluants, par rapport à la moyenne des mesures du LCSQA.

On rappellera que le tracé des régressions permettent de mettre en évidence des écarts de mesure attribuables à des écarts entre les moyens de calibration pleine échelle, à des défauts de linéarité des appareils, à l'influence de la ligne de prélèvement, à la dérive des instruments...

Le tableau ci-dessous présente les résultats bruts de l'exercice de comparaison 2 à 2. Les valeurs calculées après changement de lignes de prélèvement apparaissent en rouge.

Polluant		Offset (ppb)	Pente	Corrélation
SO ₂	SO ₂ interne LCSQA	1.45	1.01	0.999
	SO ₂ interne AirNormand	-0.44 (-0.01)	1.01 (0.999)	0.999 (0.999)
	SO ₂ interlaboratoire (titulaire)	1.07 (0.35)	1.01 (0.999)	0.999 (0.999)
	SO ₂ interlaboratoire (doublon)	-0.32	1.00	0.999
O ₃	O ₃ interne LCSQA	0.38	0.99	0.999
	O ₃ interne AirNormand	-0.10 (0.82)	1.00 (1.00)	0.999 (0.997)
	O ₃ interlaboratoire (titulaire)	0.86 (-1.31)	0.99 (0.994)	0.998 (0.999)
	O ₃ interlaboratoire (doublon)	-1.18	0.99	0.999
NO	NO interne LCSQA	-40.03	1.02	0.999
	NO interne AirNormand	-5.35	1.04	0.999
	NO interlaboratoire titulaire	-17.85	1.03	0.999
	NO interlaboratoire doublon	-12.44	0.99	0.999
NO ₂	NO ₂ interne LCSQA	-5.71	1.02	0.999
	NO ₂ interne AirNormand	-0.62 (0.31)	1.01 (1.01)	0.999 (0.999)
	NO ₂ interlaboratoire titulaire	-3.83 (-5.43)	1.01 (1.04)	0.999 (0.999)
	NO ₂ interlaboratoire doublon	-4.48	1.02	0.999

Tableau 6 : Résultats des régressions linéaires

On note une très bonne corrélation entre les mesures du LCSQA/INERIS pour l'ensemble des polluants. On constate cependant des écarts à l'origine élevés pour les mesures de NO et NO₂.

3.7 RESULTATS TRAITES SELON LA NORME XPX 43-331

Les données ont été traitées suivant la norme AFNOR XP X 43-331 et ISO 5725-2 afin de déterminer l'intervalle de confiance externe IC_R (reproductibilité) et interne I_c (répétabilité) de l'INERIS et de la station fixe. Le traitement des données a été

réalisé avec les données quart-horaires de paliers de dopage situé au voisinage des valeurs réglementaires des Directives Européennes. Seuls les points stabilisés de chaque palier ont été pris en compte, les points des régimes transitoires ont été éliminés du traitement.

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

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

Polluant SO ₂	Intervalles de confiance (anciennes lignes)							
	LCSQA		AirNormand		LCSQA		AirNormand	
Concentration	80 ppb		130 ppb (~ VL)		160 ppb			
IC_R (ppb)	4.2		5.3		4.6			
en %	5,1		4.0		2.9			
Ic en ppb	1.2	5.8	3.3	7.0	3.8	6.4		
en %	1.5	7.2	2.5	5.34	2.4	4.0		

Tableau 7 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'AirNormand

Polluant SO ₂	Intervalles de confiance (lignes neuves)							
	LCSQA		AirNormand		LCSQA		AirNormand	
Concentration	100 ppb		140 ppb (~ VL)		150 ppb			
IC_R (ppb)	1.5		1.7		1.0			
en %	1.5		1.2		0.7			
Ic en ppb	1.3	1.6	2.1	1.3	1.3	0.9		
en %	1.3	1.7	1.5	0.9	0,9	0.6		

Tableau 8 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'AirNormand

En comparant les deux tableaux ci-dessus, on constate l'influence significative du changement de lignes sur l'intervalle de confiance interne d'AirNormand qui revient au même niveau que celui du LCSQA. En conséquence, l'intervalle de confiance de reproductibilité des mesures collectives est également fortement réduit.

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

Polluant O ₃	Intervalles de confiance (anciennes lignes)					
	LCSQA	AirNormand	LCSQA	AirNormand	LCSQA	AirNormand
Concentration	105 ppb(~ SI)		130 ppb (~ SA1)		160 ppb(~ SA2)	
IC_R (ppb)	3.9		2.9		3.8	
en %	3.7		2.3		2.4	
Ic en ppb	1.2	1.0	1.2	0.8	1.5	1.7
en %	1.1	0.9	0,9	0.6	1.0	1.1

Tableau 9 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'AirNormand

Polluant O ₃	Intervalles de confiance (lignes neuves)					
	LCSQA	AirNormand	LCSQA	AirNormand	LCSQA	AirNormand
Concentration	90 ppb(~ SI)		120 ppb (~ SA1)		150 ppb(~ SA2)	
IC_R (ppb)	1.2		2.1		2.6	
en %	1.4		1.8		1.7	
Ic en ppb	0,7	1.6	0,6	1.4	0,6	3,0
en %	0,8	1.8	0,5	1.2	0,4	1.9

Tableau 10 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'AirNormand

Les intervalles de confiances calculés sont particulièrement faibles. Ils ne permettent pas de mettre en évidence une influence de la propreté des lignes de prélèvement.

- pour le NO, 2 valeurs encadrant la pseudo-valeur limite horaire (500 ppb)

Polluant NO	Intervalles de confiance					
	LCSQA	AirNormand	LCSQA	AirNormand	LCSQA	AirNormand
Concentration	330 ppb		500 ppb		600 ppb	
IC_R (ppb)	32.5		38.7		39.7	
en %	9.7		7.6		6.1	
Ic en ppb	49.0	14.3	55.4	25.5	50.8	36.3
en %	14.7	4,3	10.9	5.0	7.8	5.6

Tableau 11 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'AirNormand

On note un intervalle de confiance de répétabilité du LCSQA relativement élevé, lié au défaut relevé en cours d'exercice (sécheur). Il impacte l'intervalle de reproductibilité qui reste toutefois dans les limites fixées par la Directive Européenne (15 %).

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

Polluant NO ₂	Intervalles de confiance (lignes anciennes)					
	LCSQA	AirNormand	LCSQA	AirNormand	LCSQA	AirNormand
Concentration	85 ppb		110 ppb (~VL)		160 ppb	
IC_R (ppb)	6.6		5.0		3.1	
en %	7.7		4.5		1.9	
Ic en ppb	7.2	0.5	6.5	0.8	3.9	1.0
en %	8.4	0.6	5.8	0.7	2.4	0.6

Tableau 12 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'AirNormand

Polluant NO ₂	Intervalles de confiance (lignes neuves)					
	LCSQA		AirNormand		LCSQA	
Concentration	70 ppb		110 ppb (~VL)		165 ppb	
IC_R (ppb)	4.7		6.1		4.2	
en %	6.8		5.5		2.5	
Ic en ppb	5.8	1.9	7.1	4.0	4.7	4.5
en %	8.2	2.7	6.3	3.6	2.9	2.7

Tableau 13 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'AirNormand

Les intervalles de répétabilité du LCSQA sont constants avant et après changement des lignes (puisque ses analyseurs ne sont pas concernés), alors que les intervalles de répétabilité d'AirNormand sont supérieurs (+2%) dans le cas des lignes neuves (ceci laisse penser qu'une influence minime pourrait leur être attribuée sur la mesure du NO₂).

Au final, on vérifie sur l'ensemble des polluants que l'intervalle de confiance de reproductibilité (assimilé à l'incertitude de mesure) diminue avec la concentration. Les intervalles de confiance de reproductibilité de l'ensemble des polluants respectent les 15 % d'incertitude requis quel que soit le niveau de concentration considéré.

4. CONCLUSION DE L'EXERCICE

L'intercomparaison de la station « CHS » (AirNormand) du Centre Hospitalier Spécialisé de Sotteville-Lès-Rouen s'est déroulée en mars 2009.

Cette station est équipée d'analyseurs de gaz SO₂, NO_x et O₃ et de particules.

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

Les temps de résidence dans les lignes d'échantillonnage respectent les recommandations des normes CEN.

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

Le traitement des données hors artéfacts a conduit à des intervalles de reproductibilité nettement inférieurs aux 15 % exigés par les Directives Européennes 1999/30/CE, 2000/69/CE et 2002/3/CE.

L'objectif de mise en évidence de l'influence de l'état d'encrassement de la ligne d'échantillonnage sur les mesures s'est traduit par l'observation d'une influence notable sur le SO₂, et de manière moins sensible sur le NO₂.

Au final, les résultats obtenus lors de cet exercice démontrent toute son utilité. Cette intercomparaison a montré que cette station est conforme sur l'ensemble des points (temps de résidence, incertitude) exigés des normes et des Directives Européennes.

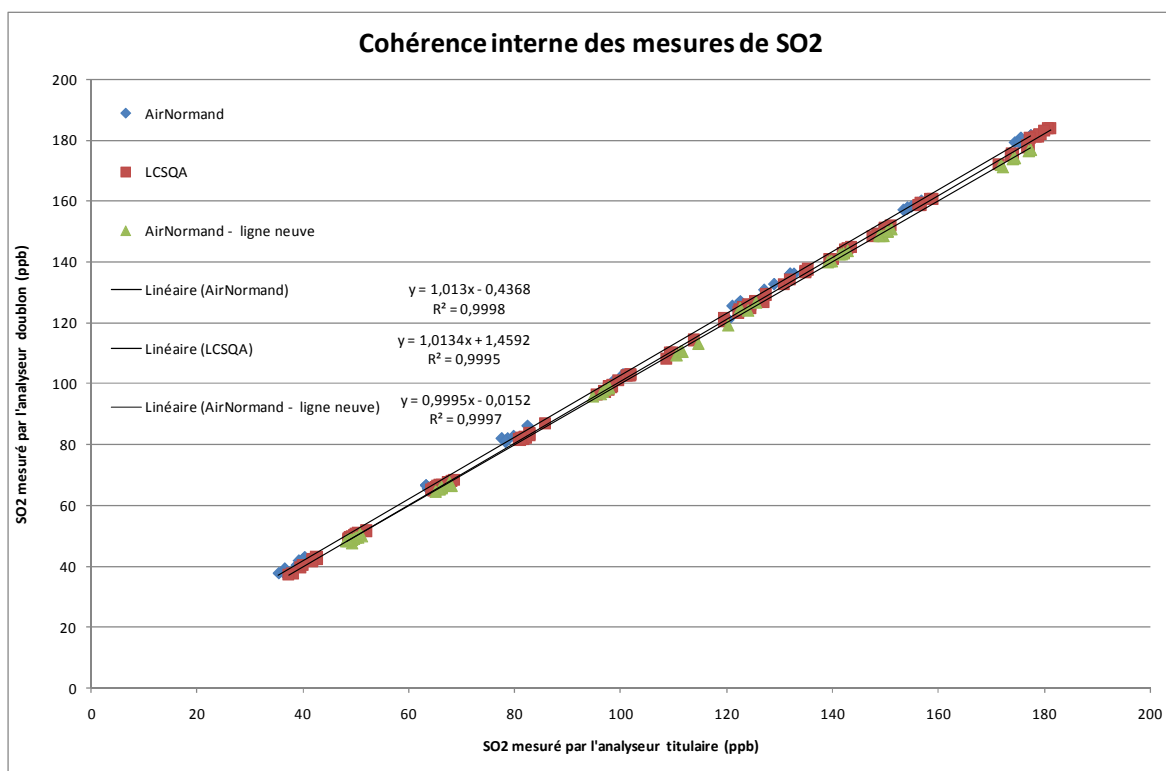
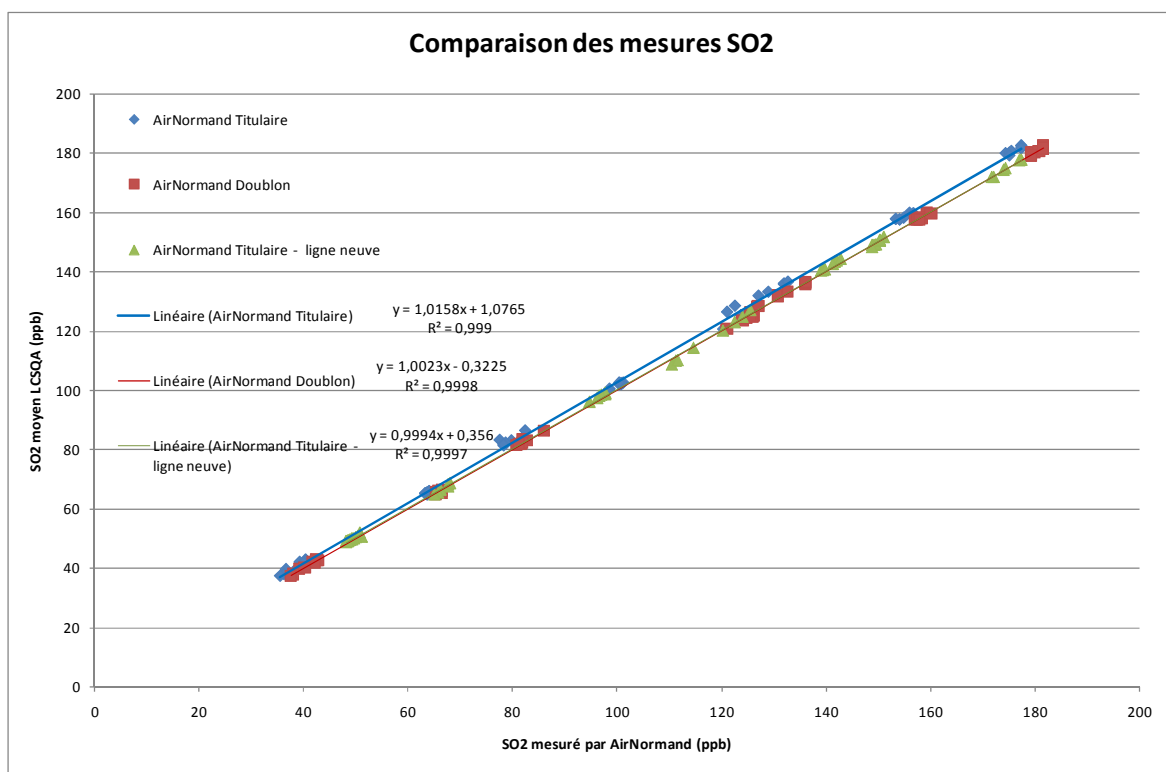
On aura noté au cours de cet exercice, l'influence du dispositif de séchage intégré dans les analyseurs de NO_x. Cette observation a déjà été faite lors de précédents exercices (station fixe ou moyens mobiles). Il conviendra, dans le cadre du LCSQA, de proposer d'étudier plus en détail ces dispositifs (principe de fonctionnement, fournisseurs, influence du degré de vieillissement, critères de remplacement,...), qu'ils soient intégrés d'origine aux analyseurs ou fournis en kit.

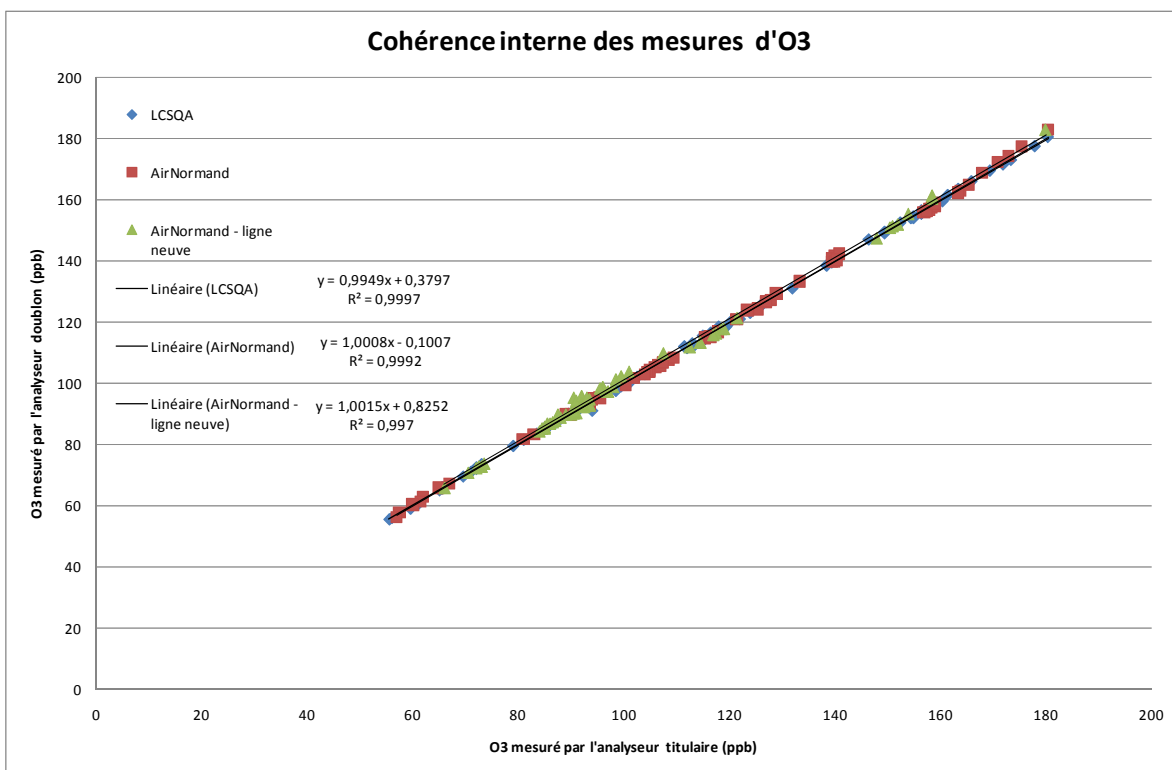
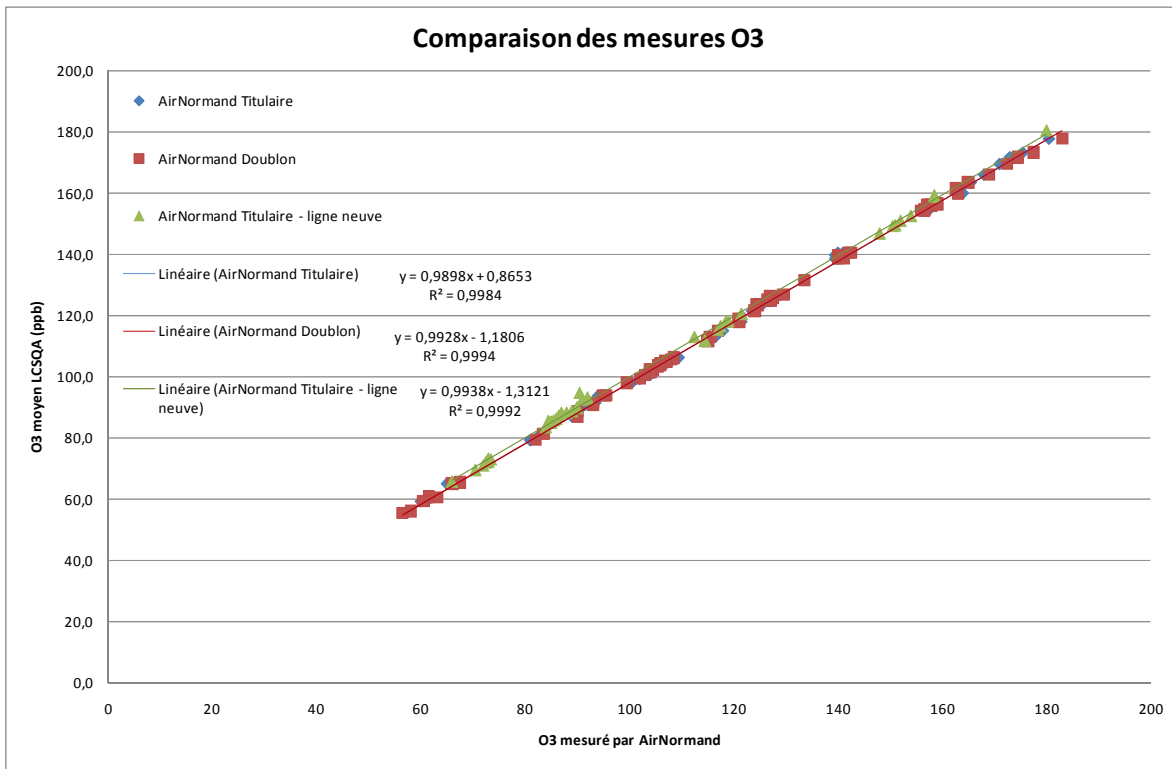
5. LISTE DES ANNEXES

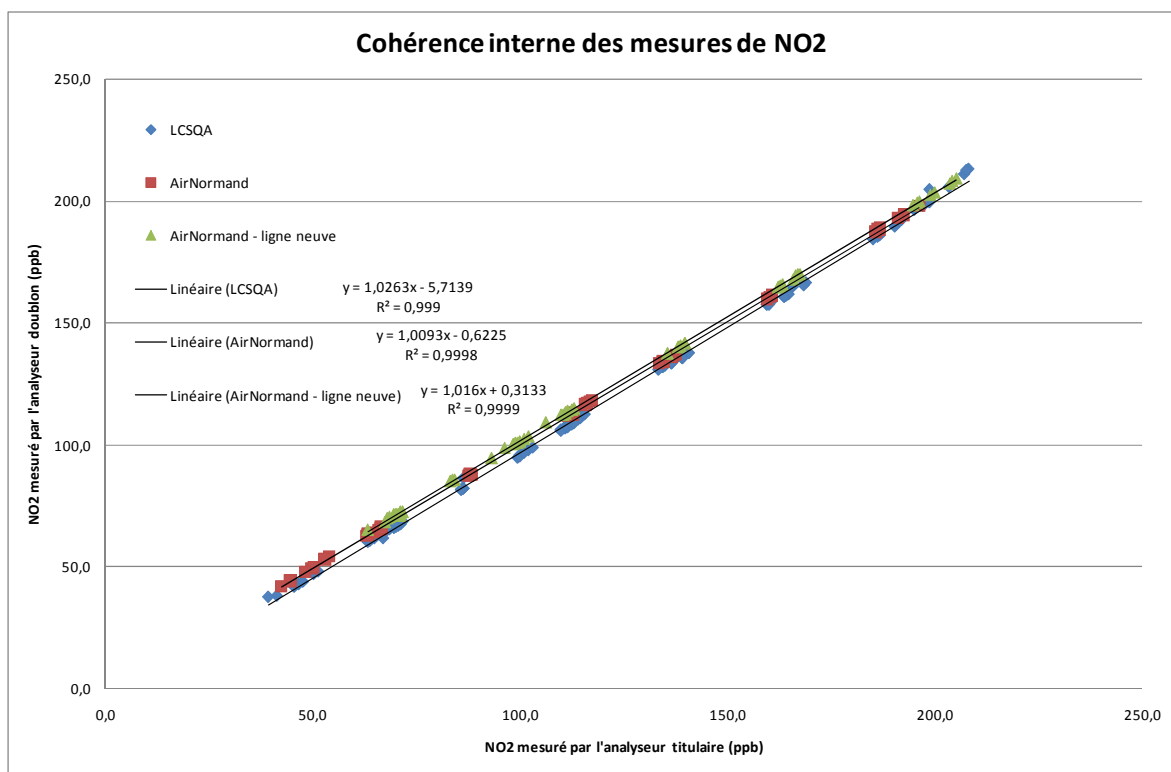
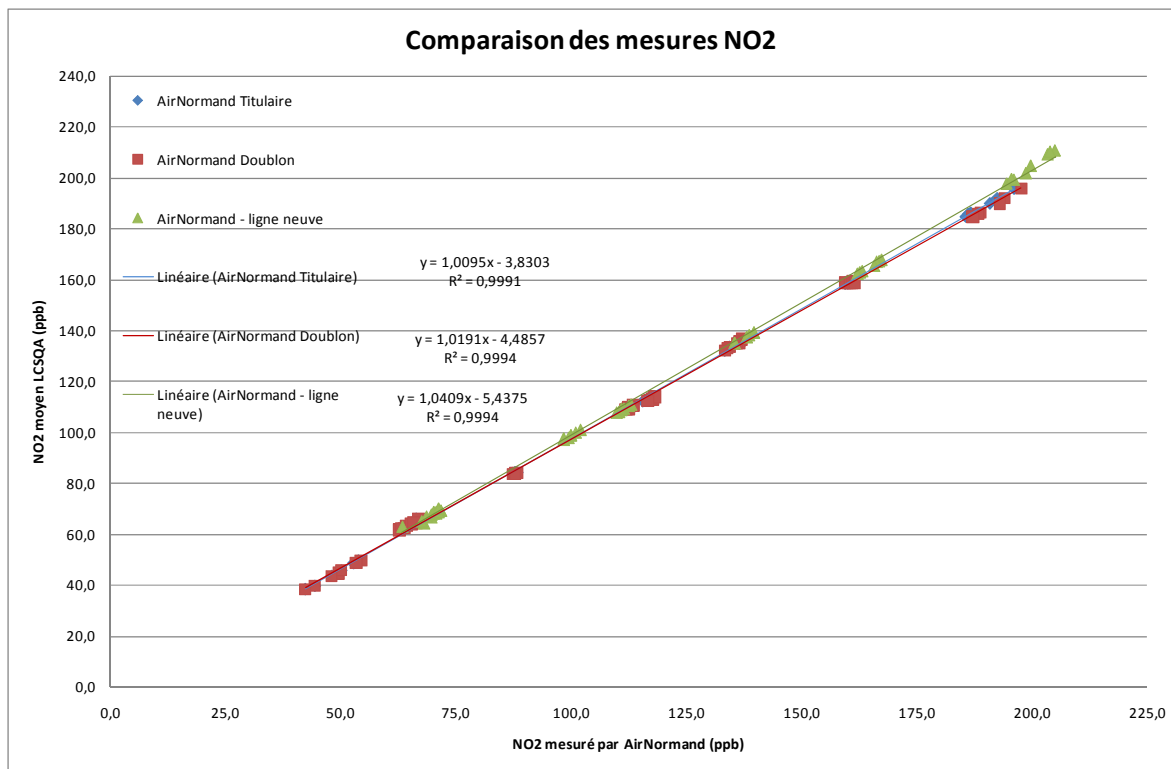
Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Régressions linéaires	4
Annexe 2	Fiche LCSQA 2009	4

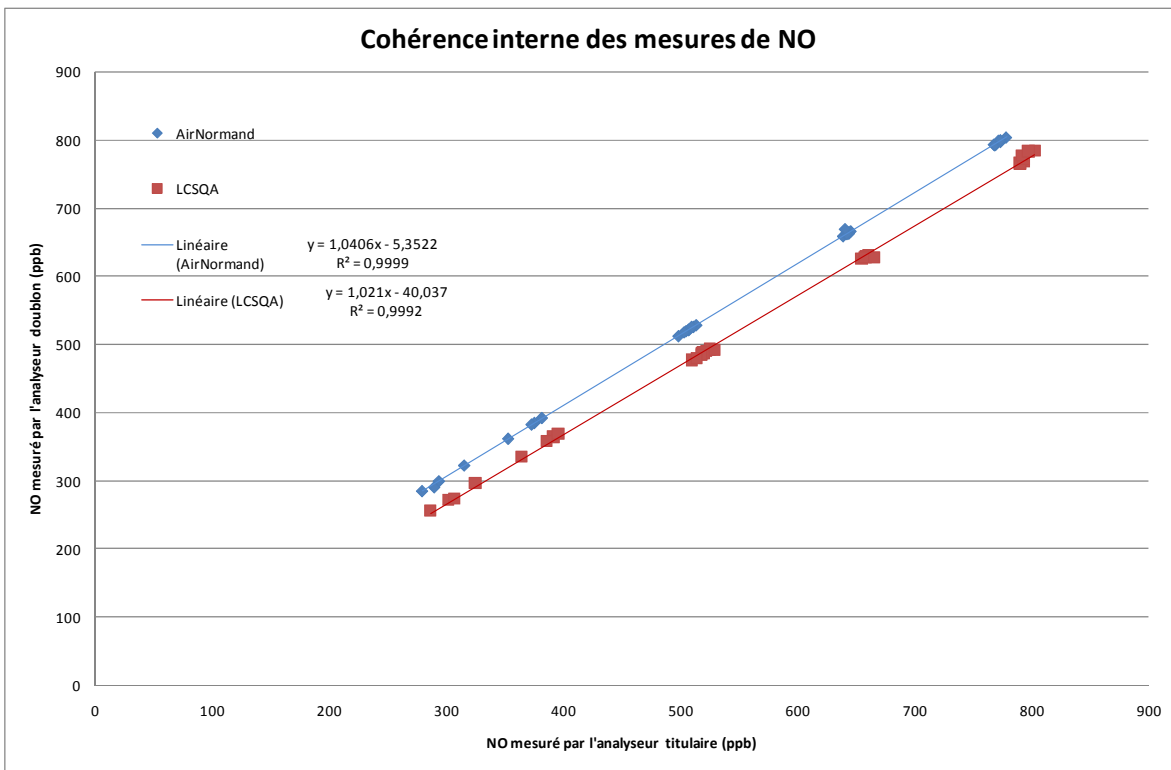
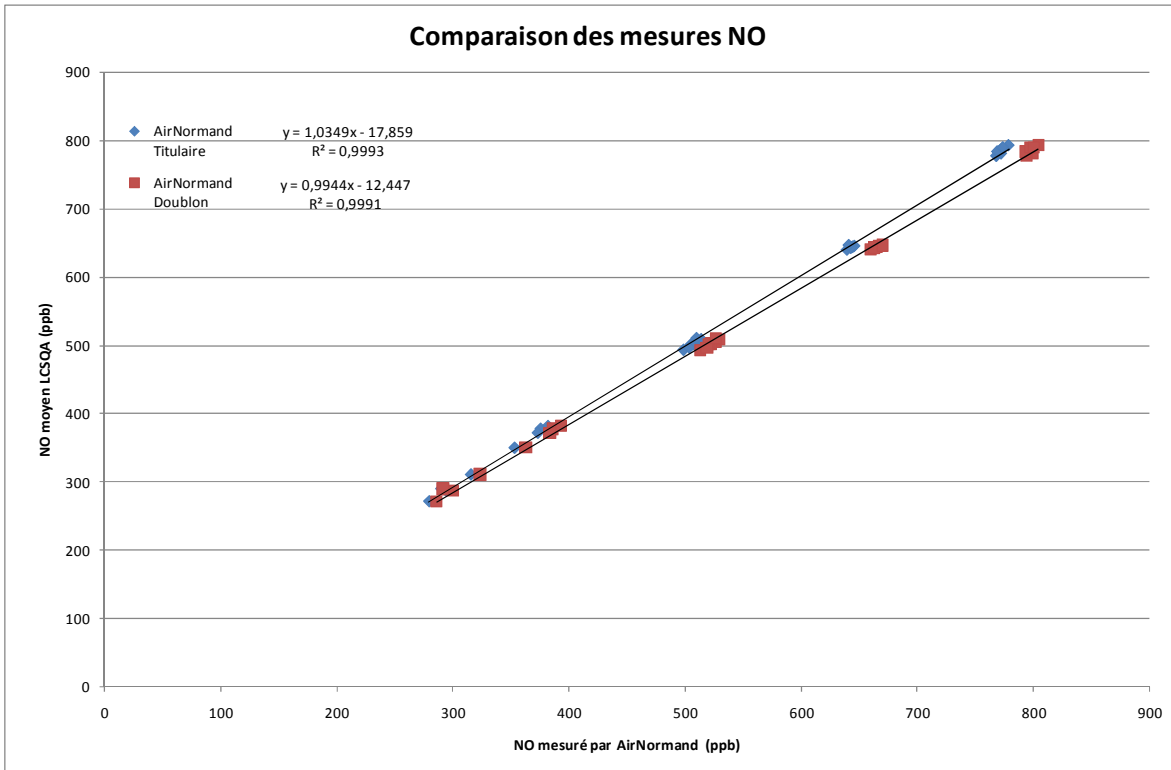
ANNEXE 1

REGRESSIONS LINEAIRES









ANNEXE 2

FICHE LCSQA 2009

THEME 1 : Métrologie - Assurance qualité

INTERCOMPARAISON DES STATIONS DE MESURES

Responsable de l'étude : INERIS

Objectif

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude limitée. Il est donc essentiel pour les AASQA de disposer d'outils leur permettant de déterminer l'incertitude de mesure.

L'INERIS a développé ces outils et organise des campagnes sur sites afin de caractériser le niveau des incertitudes de mesures.

Contexte et travaux antérieurs

Comme dans d'autres domaines, il apparaît nécessaire de mener en parallèle et de manière concertée :

- Une approche **par combinaison des incertitudes** (dite méthode GUM) basée sur la détermination des facteurs qui participent à l'incertitude de mesure (exemple des mélanges pour étalonnage, des dérives d'appareil, des interférences etc.).
- Une approche basée sur l'**expérimentation directe par intercomparaison** de plusieurs moyens d'analyse opérant en parallèle (arrêté du 19 mars 2003 ; Article 8).

Il est donc nécessaire de procéder à des intercomparaisons des moyens de mesure mis en œuvre par les AASQA afin de quantifier les écarts possibles entre stations, sur la base d'un échantillonnage restreint, et de comparer ces écarts aux exigences de la directive, et détecter des problèmes éventuels. Une telle opération réalisée périodiquement permet de détecter d'éventuelles dérives de qualité de mesure.

Dans ce cadre, trois types d'exercices complémentaires ont été retenus (cf. rapport de synthèse LCSQA de novembre 2004), développés et optimisés, au cours des dernières années, en particulier **avec la mise en œuvre systématique d'un système de dopage de l'air ambiant** :

- **Exercice interlaboratoire multipolluants** : Il s'agit d'une intercomparaison de groupe des moyens mobiles qui permet de vérifier le respect des exigences réglementaires de la Directive Européenne pour chacun des polluants étudiés, par la détermination de l'intervalle de confiance relatif (reproductibilité selon la norme ISO 5725-2) assimilable à l'incertitude de mesure collective, par polluant et par niveau de concentration. Le calcul de la répétabilité interne est intégré pour les participants équipés de doublon d'analyseurs. Cet exercice, réalisé sur des stations mobiles de surveillance à part

entière, présente l'intérêt pour les participants d'intercomparer leurs résultats sur l'ensemble de la chaîne de mesure (de la tête de prélèvement à l'acquisition), y compris les procédures de contrôle. Il a permis, en particulier, de mettre en évidence un certain nombre de dysfonctionnements non décelés lors des maintenances préventives.

- **Exercice interlaboratoire monopolluant** : Cet exercice, dont les objectifs sont identiques, est réalisé en collaboration avec Atmo Picardie sur une station fixe dédiée (Atmo-Picardie/Creil). Chaque intercomparaison se concentre sur un polluant et ne concerne que les appareils de mesure, déplacés et mis en œuvre sur une station pour l'exercice, mais présente l'intérêt d'être plus léger de mise en œuvre pour les AASQA concernées, et peut donc se dérouler sur une plus longue période. Le doublement des appareils pour chaque participant permet, également, de déterminer la répétabilité intralaboratoire.
- **Intercomparaison 2 à 2 moyen mobile/station fixe** : Cet exercice permet d'assurer, en un temps très court, la comparaison entre un « moyen mobile de référence » et une station fixe, et ce pour des valeurs de concentration étendues, en incluant les valeurs limites réglementaires. Il s'agit d'intégrer les stations fixes et de les relier aux stations mobiles intercomparées et ainsi de vérifier le respect des exigences de la Directive et des normes européennes. L'intervalle de confiance externe déterminé pour chaque station de mesure peut être considéré comme une estimation de l'incertitude de mesurage et donc être comparée à la valeur limite d'incertitude fixée par la Directive. Il ne s'agit que d'une estimation car on suppose que le moyen mobile réalise des mesurages exempts de biais systématique ce qui n'est rigoureusement pas exact. Cet exercice permet aussi de répondre à des demandes spécifiques d'AASQA au niveau d'une station donnée, et de réaliser des synthèses/bilan sur la base d'un échantillon représentatif de stations fixes étudiées.

Le programme 2008 a consisté en :

- une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux avec dopage multipolluant (NO_x, O₃, SO₂, CO) de l'air ambiant réalisée en collaboration avec Atmo Poitou-Charentes. Les participants étaient Lig'Air, Air Pays de Loire, AIRAQ, AIRPARIF, AirBreizh. Le programme d'essais a mis l'accent sur la qualité des contrôles préliminaires chez les participants (phases d'étalonnage des analyseurs et de circulation des gaz en aveugle) avant la mise en œuvre des dopages avec notamment la recherche systématique de fuites dans les connexions fluidiques et la stabilité de la réponse des analyseurs. Ces contrôles ont permis d'améliorer sensiblement les écarts initiaux entre participants par rapports aux exercices précédents. Le traitement statistique des données a permis de déterminer l'incertitude de mesure collective par polluant et au Z-score de chaque participant (par polluant et niveau de concentration).
- la préparation d'une nouvelle campagne d'intercomparaison des moyens mobiles européens avec dopage multipolluant (NO_x, O₃, SO₂, CO) de l'air ambiant, qui aura lieu au 1^{er} semestre 2009 sur le site de l'INERIS.
- un exercice interlaboratoire monopolluant, organisé en collaboration avec Atmo-Picardie sur la station dédiée de Creil. Les participants étaient Atmo-Nord/Pas de Calais, Lig'Air, AirNormand, Qualit'Air Corse. Il a porté sur la mesure des PM10 à l'aide de TEOM 50°C et a mis en œuvre le dispositif de dopage développé spécifiquement pour ces essais. Cet exercice constituait également une phase de contrôle de la faisabilité du dopage in situ à l'aide des procédés de génération et de distribution retenus. Bien qu'en cours de développement, il a permis le dopage

simultané de 6 têtes PM10. Le traitement des données a été effectué sur les moyennes quart-horaires au lieu des moyennes horaires.

- une intercomparaison 2 à 2 « moyen mobile de référence INERIS – station fixe » avec dopage multipolluant sur une station gérée par ESPOL. Cette station avait été examinée en 2006 et nécessitait quelques modifications pour respecter les exigences des normes européennes. La campagne 2008 a donc consisté à vérifier les améliorations apportées à la configuration de la station. Il a été observé lors de la phase de contrôles préliminaires des écarts entre analyseurs de constructeurs différents qui semblent avoir une sensibilité variable à l'humidité de l'échantillon.

Le programme des prochaines interventions établi jusqu'en 2010 a été diffusé, avec les sites d'AirNormand en 2009 et de l'ASQAB en 2010.

La mise sous assurance qualité de l'exercice d'intercomparaison de moyens mobiles s'est poursuivie. Le dépôt du dossier de demande d'accréditation COFRAC « organisation d'essais interlaboratoires » est planifié pour le début 2009.

Travaux proposés pour 2009

Les AASQA seront de nouveau contactées afin de constituer le planning d'organisation des exercices à l'horizon 2013 ce qui permettra d'une part, à l'ensemble des AASQA de participer à un exercice d'intercomparaison de moyens mobiles, et d'autre part, aux AASQA volontaires pour accueillir ces exercices, de préparer leurs contributions.

Le programme 2009 sera constitué par :

- une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux avec dopage multipolluant de l'air ambiant. Elle sera réalisée en collaboration avec AirNormand du 26 mars au 3 avril 2009 sur le site de Rouen. Le programme d'essais intégrera les améliorations mise en place lors de l'exercice 2008 (intégration des zéro-réf, circulation en aveugle de 2 concentrations de gaz,...). Le traitement statistique des données conduira à l'incertitude de mesure collective par polluant et au Z-score de chaque participant (par polluant et niveau de concentration).
- l'organisation en juin 2009 d'une campagne européenne d'intercomparaison des moyens mobiles. En effet, bon nombre de nos homologues qui étaient indisponibles lors de la première organisation en 2007 (VMM, Suisse, RIVM,...) ont manifesté le souhait de participer à une autre édition. Cette campagne sera réalisée sur le site de l'INERIS, qui accueillera ses homologues européens et quelques représentants français afin de constituer un panel de participants européens et de croiser au maximum les savoir-faire de tous. Notons qu'un nombre de participants minimal est nécessaire pour un traitement statistique robuste. A cette occasion, l'INERIS assurera le rapatriement et la centralisation des données. Le traitement statistique mis en œuvre (selon ISO 5725-2 et ISO 13528) sera identique à celui de l'exercice national.
- un nouvel exercice interlaboratoire monopolluant organisé en collaboration avec Atmo-Picardie sur la station dédiée de Creil, avec dopage d'air ambiant en PM. Cette campagne sera effectuée en utilisant une version du système de dopage améliorée.

- une intercomparaison 2 à 2 « moyen mobile de référence – station fixe » avec dopage multipolluant sur une station fixe d’AirNormand. Au delà de la vérification du respect des exigences de la Directive et des normes européennes, cette campagne permettra, comme lors des exercices précédents, d’examiner l’influence des lignes de prélèvements sur la qualité des mesures (encrassement des lignes par le nettoyage des lignes en cours d’exercice par exemple).

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude		Intercomparaison des stations de mesures	
Personne responsable de l'étude		F. MARLIERE	
Travaux	péreennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	AirNormand, Atmo-Picardie		
Heures d'ingénieur	EMD :	INERIS : 1000	LNE :
Heures de technicien	EMD :	INERIS : 1100	LNE :
Document de sortie attendu	1 rapport par campagne		
Lien avec le tableau de suivi CPT			
Lien avec un groupe de travail LCSQA			
Matériel acquis pour l'étude	Renouvellement analyseurs, équipement contrôles métrologiques		