



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



Métrologie – Assurance Qualité

**Intercomparaisons des stations de mesures (3/4) :**  
**Intercomparaison de la station urbaine de Dôle (Atmo Franche Comté)**

Programme 2010

FABRICE MARLIERE







## PREAMBULE

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

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École 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, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils 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 au MEDDTL et aux AASQA.**

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





**Intercomparaisons des stations de mesures (3/4) :  
Intercomparaison de la station urbaine de Dôle (Atmo Franche  
Comté)**

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

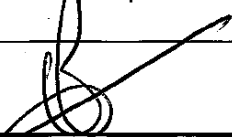
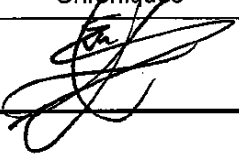
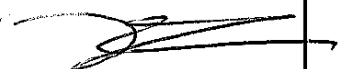
Métrologie – Assurance Qualité

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

2010

**Fabrice MARLIERE**

Ce document comporte 22 pages (hors couverture et annexes)

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	F. MARLIERE	E. LEOZ	N. ALSAC
<b>Qualité</b>	Ingénieur de l'unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle CARA Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			



# TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME</b> .....	<b>7</b>
<b>1. INTRODUCTION</b> .....	<b>8</b>
<b>2. PRESENTATION DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON</b> .....	<b>9</b>
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
<b>3. INTERCOMPARAISON DE LA STATION FIXE</b> .....	<b>13</b>
3.1 Présentation de la station.....	13
3.2 Installation du système de dopage.....	14
3.3 Cohérence des étalons respectifs .....	15
3.4 Résultats bruts .....	15
3.4.1 Mesures de SO <sub>2</sub> .....	15
3.4.2 Mesures de O <sub>3</sub> .....	16
3.4.3 Mesures de NO.....	17
3.4.4 Mesures de NO <sub>2</sub> .....	17
3.4.5 Mesures de NO <sub>x</sub> .....	18
3.5 Résultats .....	19
<b>4. CONCLUSION DE L'EXERCICE</b> .....	<b>22</b>
<b>5. LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>22</b>





## **RESUME**

Cet exercice d'intercomparaison 2010 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 Atmo Franche Comté qui a souhaité l'examen d'une station urbaine de fond.

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

Les polluants étudiés étaient l'O<sub>3</sub>, le SO<sub>2</sub>, le NO et le NO<sub>2</sub>.

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 la Directive Européenne 2008/50/CE pour les NO<sub>x</sub>, le NO<sub>2</sub> et l'ozone.

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

## 1. INTRODUCTION

La directive européenne 2008/50/CE du 21 mai 2008 dédiée à la qualité de l'air appelle au respect de valeurs limites, en leur associant une exigence en termes 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 21 octobre 2010).

Dans ce contexte, un travail spécifique a été dédié en 2004 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 par le LCSQA puis 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.

Ainsi, 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 de novembre 2010 Réf. DRC-10-111565-11330A - Surveillance de la qualité de l'air : Description du système français d'assurance qualité) :

- **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 SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> 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 2010 d'intercomparaison à la station fixe de Dôle d'Atmo Franche Comté.

## **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, le LCSQA et l'AASQA d'accueil procèdent à leur propre calibrage O<sub>3</sub>, NO/NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 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 NF 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-après :

- 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

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

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 (voir 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/NO<sub>2</sub>, 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**

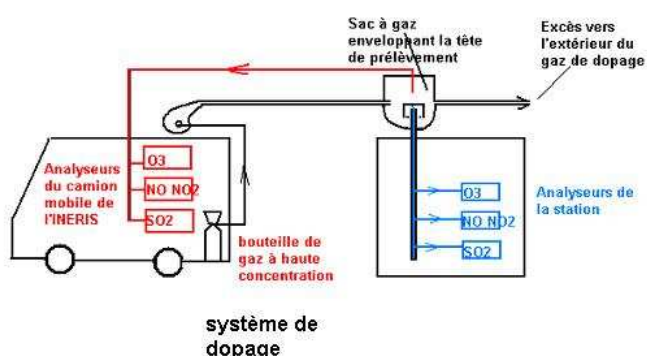


Figure 1 : schéma de principe du système de dopage.

## 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 <sub>x</sub>	TEI 42i MCe 15314 (Titulaire)
	TEI 42i MCe 15313
O <sub>3</sub>	TEI 49i MCe 15118 (Titulaire)
	TEI 49i MCe 15115
SO <sub>2</sub>	TEI 43i MCe 15110 (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 étalons de transferts dont les caractéristiques sont présentées ci-après.

N° du certificat d'étalonnage	Date	Type de transfert	Emballage n°	Concentration du polluant et incertitude élargie	Concentration en NO <sub>x</sub> et incertitude élargie
L010059/28	15/01/10	B20	496436	191,6 ppb de SO <sub>2</sub> ± 1,8	
L010059/27	15/01/10	B20	583437	827,4 ppb de NO ± 6	830,5 ppb de NO <sub>x</sub> ± 6

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.

<b>Générateur d'ozone 49 CPS n° 74908-378</b>		
<b>M-CE-15405</b>		
Date étalonnage : 15/01/2010		
N° certificat : L010059/31		
Valeur de consigne (nmol/mol)	Concentration en ozone (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)
0	0,09	0,71
25	25,3	0,89
50	50,3	1,3
100	99,7	2,3
150	149,0	3,3
200	198,6	4,4
300	297,2	6,6
400	396,4	8,8

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

### **3. INTERCOMPARAISON DE LA STATION FIXE**

L'exercice d'intercomparaison de 2010 a consisté à vérifier le respect des exigences des normes et de la Directive européennes de la station fixe de Dôle Centre.

Pour ce faire, des contrôles de temps de résidence et des écarts d'étalonnage ont été effectués pour chaque analyseur de la station. Une série de dopage a ensuite été effectuée afin de permettre le calcul des incertitudes de mesures. Pour cette phase, Atmo FC a pris le contrôle des deux entités pour la centralisation des données. Des problèmes d'incompatibilité ont conduit à des défauts de saisie pour les analyseurs de NOx du LCSQA/INERIS (écrêtage des données de mesures supérieures à 100 pour le NO et le NO<sub>2</sub>). Pour ce polluant, le calcul d'incertitude se fera donc sur les NOx, non impactés par ce défaut. Par ailleurs, les données de mesures de l'analyseur de SO<sub>2</sub> d'Atmo FC n'ont pas été transmises, rendant impossible le calcul d'incertitude pour ce polluant.

#### **3.1 PRESENTATION DE LA STATION**

La station de Dôle est implantée en centre ville, sur le parking d'une crèche, à proximité immédiate d'habitations. Cette station urbaine de type « shelter » est implantée depuis 1995.



*Figure 2 : Vue générale de la station et du camion laboratoire du LCSQA/INERIS*

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

- Un analyseur NO/NO<sub>2</sub> : Thermo 42i
- Un analyseur SO<sub>2</sub> : Env SA AF21M n°122
- Un analyseur O<sub>3</sub> : Environnement O3 42M n°793 (appareil titulaire)
- Un analyseur O<sub>3</sub> : Environnement O3 41M n°718.
- Un analyseur TEOM PM10

La tête d'échantillonnage est de type « allo Jacques » dans laquelle des lignes individuelles en PTFE viennent prélever les gaz.

### 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 m<sup>3</sup>/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'Atmo Franche Comté sont reliés à des lignes de prélèvement individuelles. Les analyseurs du LCSQA/INERIS ont été raccordés par le biais de lignes fluidiques individuelles au système de coiffe afin de mesurer le même échantillon d'air qu'Atmo FC. Les temps de résidence mesurés étaient inférieurs à 5 s pour les polluants concernés par cette exigence des normes (O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>). On rappellera que le SO<sub>2</sub> n'est pas concerné par cette exigence



Entité de mesure	Appareil	Longueur de ligne (m) et diamètre intérieur (mm)	Débit (L/min)	Temps de résidence total (s)
Atmo FC	O <sub>3</sub> 42M	2.8/4	1,1	2,3
Atmo FC	O <sub>3</sub> 41M	2.8/4	1.5	3,1
Atmo FC	SO <sub>2</sub> AF21M	2.8/4	0,6	1,2
Atmo FC	NO <sub>x</sub> 42i	2.8/4	0.7	1,5
LCSQA	O <sub>3</sub> 49i	5,8/3,2	1.2	1.9
LCSQA	O <sub>3</sub> 49i	5,8/3.2	1.3	1.8
LCSQA	SO <sub>2</sub> 43i	7.1/3,2	0.48	6,6
LCSQA	SO <sub>2</sub> 43c	7.1/3,2	0.24	12,2
LCSQA	NO <sub>x</sub> 42i	5.8/3,2	0,77	3,2
LCSQA	NO <sub>x</sub> 42c	5,8/3,2 /	0.68	3,6

*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 de campagne afin d'observer d'éventuels décalages entre les deux entités de mesure. Aucun écart significatif n'a été mis en évidence :

- Les analyseurs d'ozone présentaient des écarts allant de +0,3 à +1,2%.
- L'analyseur de SO<sub>2</sub> affichait un écart de +3,8 %.
- L'analyseur de NO<sub>x</sub> présentait un écart +0,06 %.

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

### 3.4 RESULTATS BRUTS

Le suivi temporel des mesures effectuées lors des différents dopages est rassemblé sur les figures ci-dessous.

#### 3.4.1 MESURES DE SO<sub>2</sub>

Les données de mesures de l'analyseur de SO<sub>2</sub> d'Atmo FC n'ont pas été transmises, rendant impossible le calcul d'incertitude pour ce polluant

### 3.4.2 MESURES DE O<sub>3</sub>

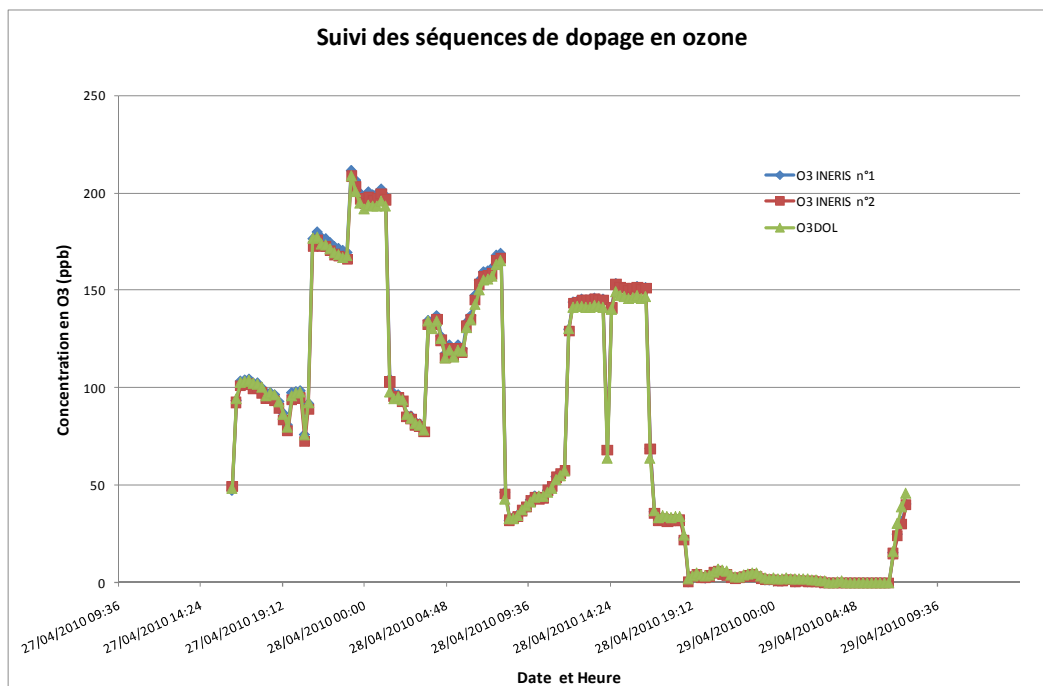


Figure 4 : Suivi temporel des mesures

Les données de mesures de l'analyseur d'ozone en doublon d'Atmo FC n'ont pas été transmises, rendant impossible le calcul d'incertitude pour ce polluant

La génération des concentrations d'ozone subit en permanence les variations du niveau ambiant, ce qui explique la relative instabilité des paliers illustrés sur la figure 4.

On peut constater que les mesures d'ozone de chaque entité sont bien en phase et parfaitement corrélés, comme en témoigne la courbe de tendance de la figure 5.

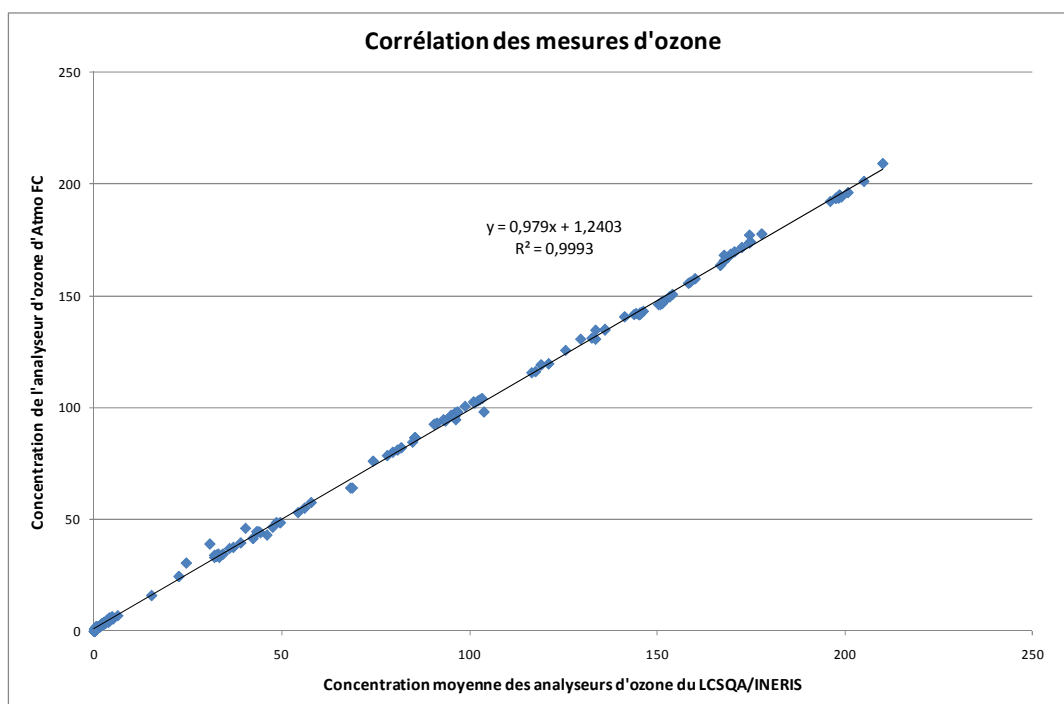


Figure 5 : Corrélation des analyseurs d'ozone de chaque entité

### 3.4.3 MESURES DE NO

La figure 6 illustre les différentes concentrations générées en NO. Les mesures du LCSQA ne sont pas exploitables en raison d'une incompatibilité dans le système de saisie de données qui n'a pu être résolu au cours de la campagne d'intercomparaison. Pour cette raison le calcul d'incertitude de mesures ne pourra être réalisé pour le NO.

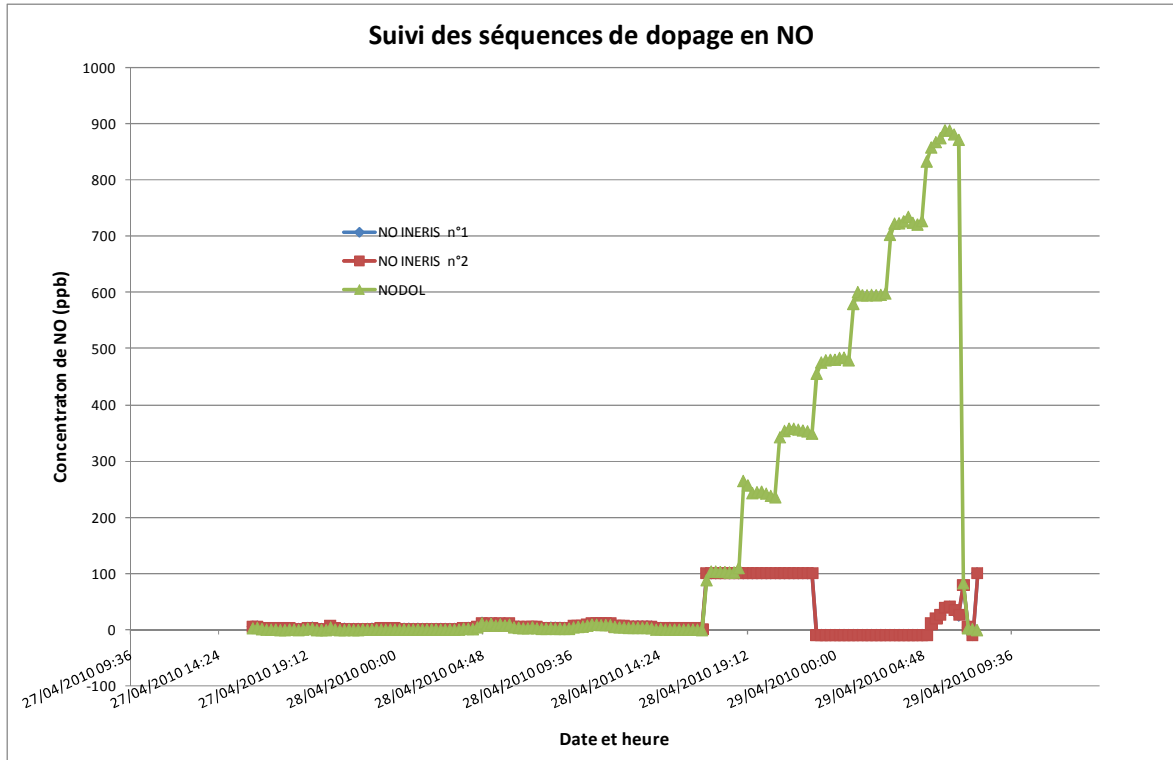


Figure 6 : Suivi temporel des mesures

### 3.4.4 MESURES DE NO<sub>2</sub>

La figure 7 illustre les différentes concentrations générées en NO<sub>2</sub>. Les mesures du LCSQA ne sont pas exploitables en raison d'un dysfonctionnement du système de saisie entraînant l'écrêtage et le blocage ponctuel des données à 100 ppb. Le calcul d'incertitude de mesures ne pourra être réalisé que pour les 2 seuls paliers où l'ensemble des données sont validées. Pour ces paliers, il apparaît une bonne cohérence des données entre les mesures d'Atmo FC et le LCSQA. Cette observation est d'ailleurs visible en fin de graphique, lors de mesures hors dopage dans l'air ambiant.

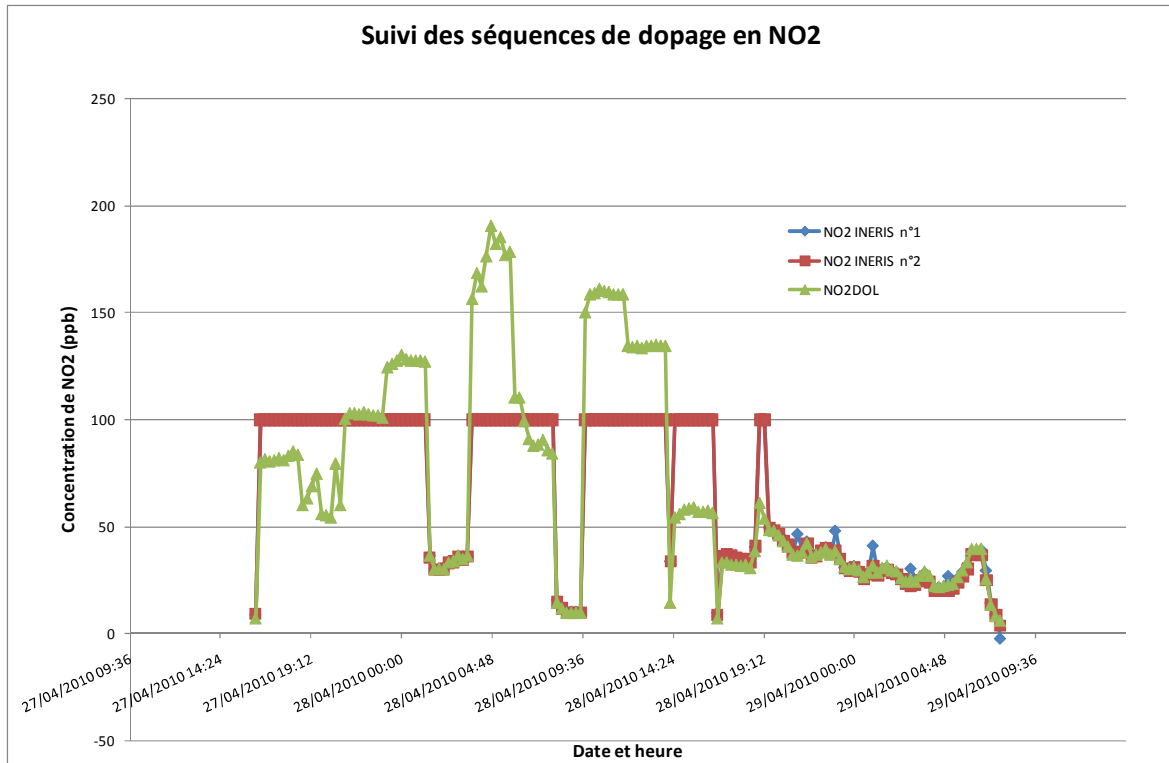


Figure 7 : Suivi temporel des mesures

### 3.4.5 MESURES DE NOx

Ces mesures sont présentées sur le graphique 8. Elles n'ont pas été impactées par le dysfonctionnement du système de données et seront utilisées pour le calcul des incertitudes. On notera leur parfaite corrélation sur la figure 9.

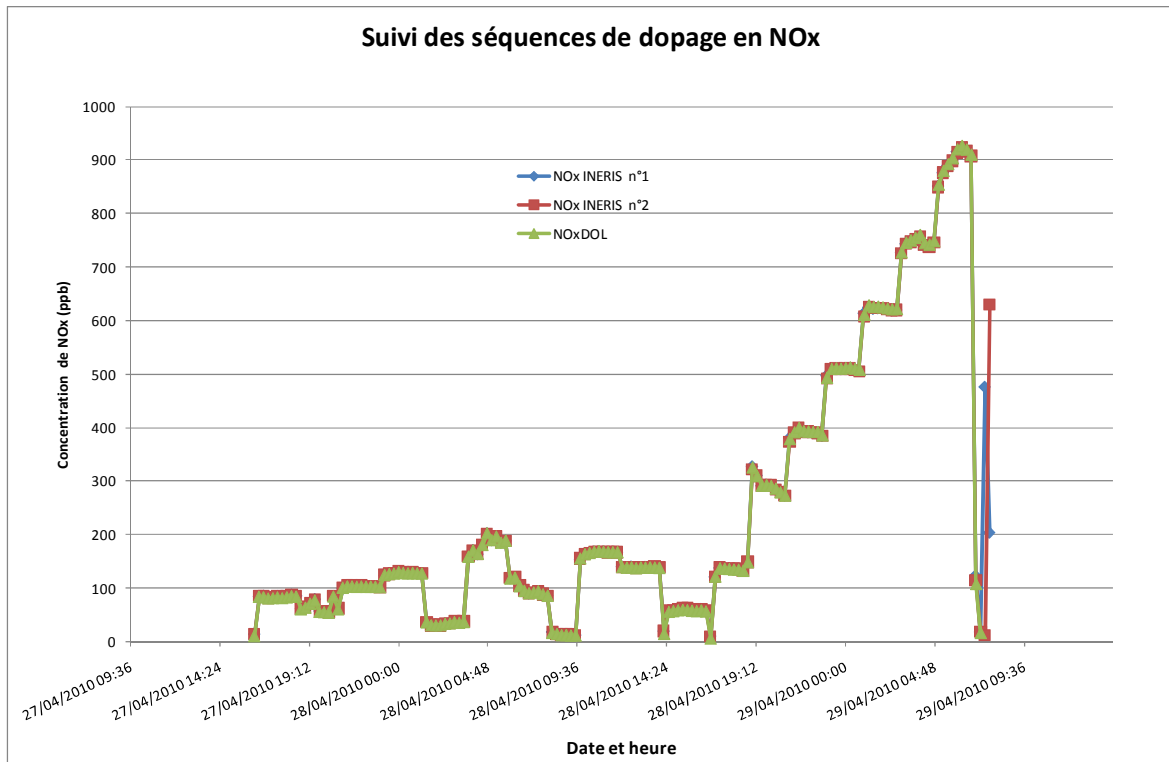


Figure 8 : Suivi temporel des mesures

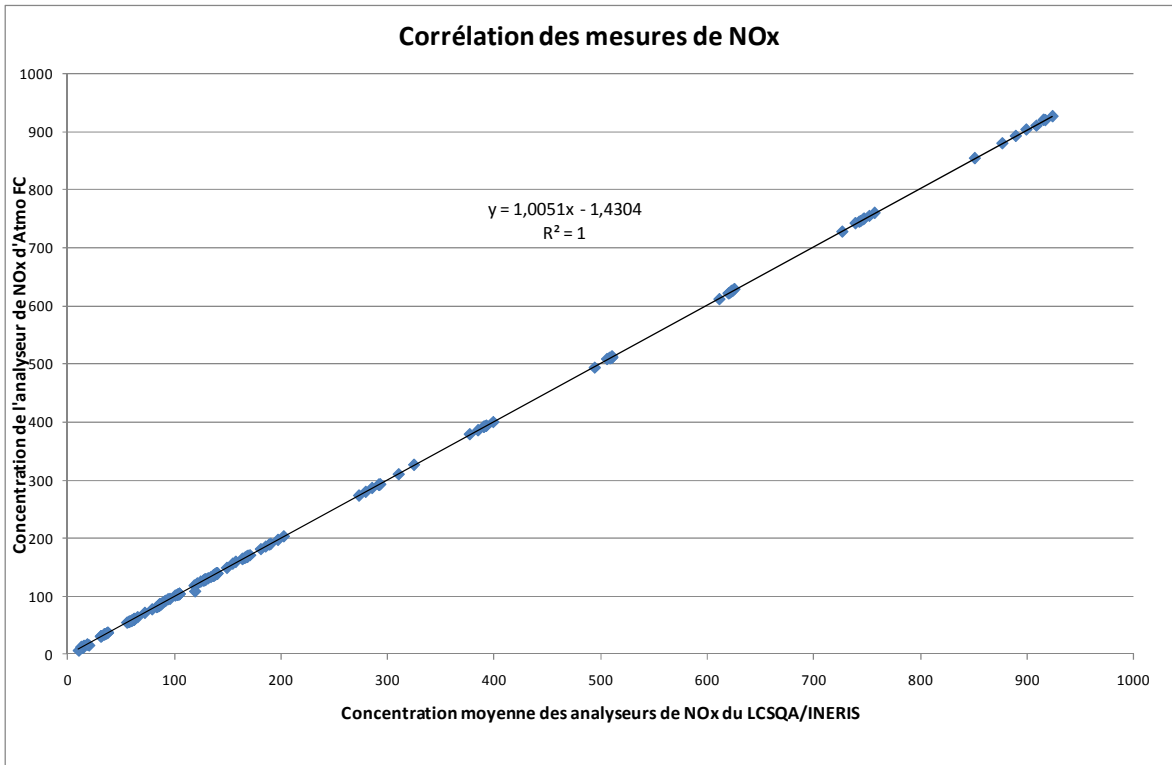


Figure 9 : Corrélation des analyseurs de NOx de chaque entité

### 3.5 RESULTATS

Les données ont été traitées suivant la norme AFNOR XP X 43-331 et NF ISO 5725-2 afin de déterminer l'intervalle de confiance externe  $IC_R$  (reproductibilité) et interne  $I_{cr}$  (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 de la Directive Européenne. 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. Les intervalles sont exprimés en absolu (ppb) et en relatif par rapport à la valeur de concentration retenue. Nous avons retenu plusieurs niveaux de concentration pour effectuer les calculs d'incertitude :

- **pour l'O<sub>3</sub>**, une valeur faible (30 ppb), une valeur proche du seuil d'information (90ppb), une valeur proche du niveau d'alerte 2 (180 ppb).

Polluant O <sub>3</sub>	Intervalles de confiance					
	LCSQA	Atmo FC	LCSQA	Atmo FC	LCSQA	Atmo FC
Concentration	30 ppb		100 ppb		150 ppb	
IC <sub>R</sub> (ppb)	2.5		4.0		6.6	
en %	7.6		4.0		4.4	
Icr en ppb	1.8	-	4.5	-	0.76	-
en %	5.5	-	4.5	-	0.5	-

Tableau 5 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC<sub>R</sub>) et de répétabilité (I<sub>c</sub>) de l'INERIS et de la station fixe d'Atmo Franche Comté

- pour les NO<sub>x</sub>, 2 valeurs encadrant la pseudo-valeur limite horaire du NO (500 ppb) et 3 valeurs encadrant la valeur limite horaire en NO<sub>2</sub>. Compte-tenu de la très bonne corrélation des données de mesure de NO<sub>x</sub>, il est proposé, en première approximation, de considérer les incertitudes de mesures calculées pour les NO<sub>x</sub> équivalentes à celles du NO.

Polluant NO <sub>x</sub>	Intervalles de confiance					
	LCSQA	Atmo FC	LCSQA	Atmo FC	LCSQA	Atmo FC
Concentration	60 ppb		100 ppb		170 ppb	
IC <sub>R</sub> (ppb)	3.5		1.4		0.6	
en %	6.0		1.4		0.4	
Icr en ppb	-	-	1.0	-	0.5	-
en %	-	-	1.0	-	0.3	-

Tableau 6 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC<sub>R</sub>) et de répétabilité (I<sub>c</sub>) de l'INERIS et de la station fixe d'Atmo Franche Comté

NB : l'intervalle de confiance interne du LCSQA n'a pu être calculé à la concentration de 60 ppb en raison de la parfaite similitude des données des 2 analyseurs de NO<sub>x</sub> et de la non prise en compte des décimales par le système de centralisation de données.

Polluant NOx	Intervalles de confiance			
	LCSQA	Atmo FC	LCSQA	Atmo FC
Concentration	400 ppb		500 ppb	
IC <sub>R</sub> (ppb)	1.7		2.4	
en %	<b>0.4</b>		<b>0.5</b>	
I <sub>c</sub> en ppb	0.8	-	0.8	-
en %	<b>0.2</b>	-	<b>0.1</b>	-

Tableau 7 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC<sub>R</sub>) et de répétabilité (I<sub>c</sub>) de l'INERIS et de la station fixe d'Atmo Franche Comté

- pour le NO<sub>2</sub>, 2 valeurs à faible niveau de concentration.

Polluant NO <sub>2</sub>	Intervalles de confiance			
	LCSQA	Atmo FC	LCSQA	Atmo FC
Concentration	35 ppb		45 ppb	
IC <sub>R</sub> (ppb)	0.7		1.4	
en %	<b>2.3</b>		<b>3.1</b>	
I <sub>c</sub> en ppb	0.8	-	1.0	-
en %	<b>2.3</b>	-	<b>2.2</b>	-

Tableau 8 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC<sub>R</sub>) et de répétabilité (I<sub>c</sub>) de l'INERIS et de la station fixe d'Atmo Franche Comté

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

#### **4. CONCLUSION DE L'EXERCICE**

L'intercomparaison de la station urbaine de Dôle Centre s'est déroulée en avril 2010.

Cette station est équipée d'analyseurs de gaz SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> et O<sub>3</sub> et de particules.

Les analyseurs sont raccordés en direct (lignes échantillons individuelles) à la tête de prélèvement à l'aide de lignes PTFE.

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

Des incompatibilités de configuration du système de saisie n'ont pas permis d'acquérir l'ensemble des données de mesure.

Le traitement des données hors artéfacts a conduit à des intervalles de reproductibilité calculés nettement inférieurs aux 15 % exigés par la Directive Européenne 2008/50/CE pour l'ozone, les NO<sub>x</sub> et le NO<sub>2</sub>.

#### **5. LISTE DES ANNEXES**

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Programme «Intercomparaison de stations de mesures » du LCSQA/INERIS	4
Annexe 2	Fiche descriptive de la station de Dôle	3



## **ANNEXE 1**

---

**Programme «Intercomparaison de stations de mesures »  
du LCSQA/INERIS**



# ETUDE N° 1/10 : 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. 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.

**Le programme 2009 a consisté en :**

- une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux avec dopage multipolluant (NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO) de l'air ambiant réalisée en collaboration avec AirNormand. Les participants étaient Atmo Picardie, AirCom, Atmo Rhône-Alpes, AIRPARIF, Atmo NPDC (mars 2009). Le traitement statistique des données permet de déterminer l'incertitude de mesure collective par polluant et au Z-score de chaque participant (par polluant et niveau de concentration).
- une campagne d'intercomparaison portant sur les PM 10 mesurés à l'aide de TEOM<sup>®</sup>, réalisée en octobre 2009 sur le site de la station dédiée de Creil. Les participants sont Atmo Picardie, ISSEP (Belgique), Gencat (Espagne, Barcelone), AEAT (GB), DCMR (Hollande) et INERIS. Cette campagne a été organisée en lieu et place de l'exercice avec des moyens mobiles européens envisagé initialement et abandonné au 1er semestre faute de participants en nombre suffisant pour un traitement statistique robuste.
- un exercice interlaboratoire monopolluant, organisé en collaboration avec Atmo-Picardie sur la station dédiée de Creil. Il porte sur la mesure des PM10 à l'aide de TEOM 50<sup>®</sup> et met en œuvre le dispositif de dopage développé spécifiquement pour ces essais et amélioré au niveau du circuit de distribution, en 2009. Initialement programmé en septembre, cet essai a été repoussé en novembre pour des raisons de disponibilité de matériels au sein des AASQA. Le traitement des données est effectué sur les moyennes quart-horaires.
- une intercomparaison 2 à 2 « moyen mobile de référence INERIS – station fixe » avec dopage multipolluant sur une station gérée par AirNormand (mars 2010). Au delà de la vérification du respect des exigences de la Directive et des normes européennes, cette campagne a permis d'examiner l'influence des lignes de prélèvements sur la qualité des mesures (encrassement des lignes par le remplacement des lignes en cours d'exercice).

Le programme des prochaines interventions établi jusqu'en 2010 a été diffusé, avec les sites de Atmo Franche Comté en 2010, Atmo Rhône Alpes en 2011 et ORAMIP en 2012..

### **Travaux proposés pour 2010**

Les AASQA seront de nouveau contactées afin de constituer le planning d'organisation des exercices à l'horizon 2012 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 2010 sera constitué par :

- **une campagne d'intercomparaison des moyens mobiles nationaux avec dopage multipolluant** de l'air ambiant. Elle sera réalisée en collaboration avec Atmo Franche Comté du 16 au 26 mars 2010 sur le site de Besançon. Le programme d'essais intégrera les améliorations mise en place lors de l'exercice 2009 (intégration des zéro-ref, circulation en aveugle de 2 concentrations de gaz,...) ; ainsi que la circulation de NO<sub>2</sub> qui permettra de vérifier le rendement de four des analyseurs de NOx, et une circulation d'ozone humide pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur certains analyseurs.

Dans le cadre de notre **demande d'accréditation COFRAC « Organisation d'essai interlaboratoire »**, cette campagne constituera notre point de référence dans la mesure où son déroulement suivra les règles de fonctionnement mentionnées dans les documents qualité déposés.

- **une réflexion sur l'évolution du système de distribution des gaz** mis en œuvre lors des essais sur les moyens mobiles. L'idée est d'étudier la faisabilité technique de coiffer individuellement les têtes de prélèvement des camions laboratoires en s'inspirant de la technique utilisée pour le dopage PM. **Cette évolution permettrait d'intégrer le facteur « tête de prélèvement » dans les intercomparaisons.** Elle devra intégrer quelques contraintes telles que l'homogénéité de la matrice, les temps de transits équivalents,... et surtout rester compatible avec l'appareillage utilisé pour la génération des gaz.
- **la poursuite de l'évolution du système de génération de particules** en collaboration avec les deux constructeurs contactés (LNI, Palas), le fonctionnement des systèmes actuels étant insuffisamment adapté à notre besoin. L'un doit gagner en stabilité et répétabilité, l'autre doit être adapté à notre configuration d'essai (fonctionnement en extérieur, consommation de gaz à réduire, gamme de concentration à adapter). L'objectif est d'aboutir à des outils dédiés, aux coûts de fonctionnement et d'entretien réduits, susceptibles de fonctionner 24h/24 et in fine programmables.
- **l'organisation d'une campagne européenne d'intercomparaison PM multi-instruments.** Les réponses des participants potentiels contactés en 2009 ont en effet fait ressortir que certains pays ayant opté pour des techniques de mesures telles que l'analyseur Grimm ou le BAM 1020 (variante de la jauge bêta) pouvaient être intéressés par ce genre d'exercice. *A défaut un exercice TEOM FDMS pourra y être substitué.* 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 exercice d'intercomparaison monopolluant** avec les AASQA, organisé en collaboration avec Atmo-Picardie sur la station dédiée de Creil, avec dopage d'air ambiant en PM. Cet exercice portera cette fois sur **les analyseurs TEOM FDMS**.
- **une intercomparaison 2 à 2 « moyen mobile de référence – station fixe »** avec dopage multipolluant sur une station fixe d'Atmo Franche Comté. Au delà de la vérification du respect des exigences de la Directive et des normes européennes, cette campagne permettra d'examiner l'influence des lignes de prélèvements sur la qualité des mesures **d'une station de proximité industrielle**.
- **une réflexion sur la faisabilité des intercomparaisons moyens mobiles et PM en parallèle sur un même site**. Pour cela, les inconvénients et les avantages au niveau faisabilité, organisationnel et coût seront étudiés. Les AASQA seront également interrogées à ce sujet lors de la réalisation des intercomparaisons classiques.

## **ANNEXE 2**

---

**Fiche descriptive de la station de Dôle**





Nom : DOLE

N° : 17009

Station urbaine

Adresse : Rue Faustin Besson, 39000 DOLE

Altitude: 223 m

Coordonnées géographiques:

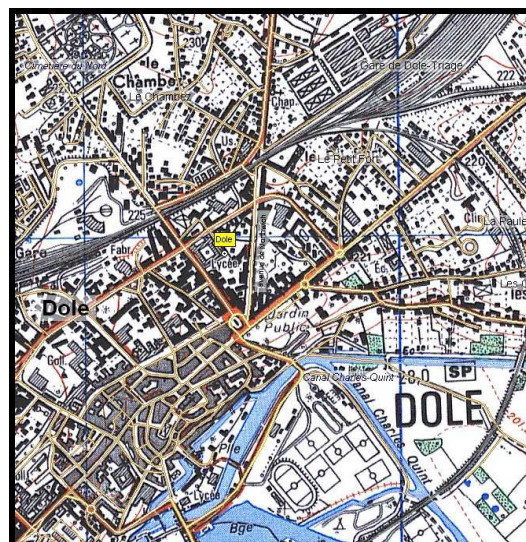
	WGS 84 (degré minute seconde)	Lambert II entendu (m)
Latitude X	47° 05' 52.4''	839751
Longitude Y	05° 29' 44.8''	2237935

Environnement du site

Nombre d'habitants : 25705

Enfants de la crèche de l'île enchantée, proximité immédiate de la station, habitants

Carte de localisation de la station



Caractéristiques :

- Participe au calcul de l'indice sur l'agglomération :
- Participe à la procédure d'alerte

## Paramètres mesurés

- Oxydes d'azote  
 Ozone  
 Paramètres météorologiques : Station METEO FRANCE Tavaux aéroport  
 Autres Polluants :
- Poussières  
 Dioxyde de soufre

## Critères ADEME et directive européenne:

Objectif	station ayant pour objectif le suivi de l'exposition de « fond » de la population aux phénomènes de pollution dans les zones urbaines.				
Classification de la commune d'appartenance (Selon INSEE)	39198 - Sous préfecture				
Type de zone / topographie	Urbaine / bâti				
Emetteurs	<u>Installation classée :</u>  <u>Installation non classé (artisanal, commerce et autres) :</u> Crèche / habitations				
Densité de la population dans un rayon de 1 km autour du site	1460				
Rapport NO/NO2 (par année)	2005	2006	2007	2008	
	0,3	0,3	0,3	0,3	
Respect des critères de dégagement autour du site	OUI				
Respect des distances par rapport à la voie de circulation	OUI				
Hauteur de prélèvement	2 à 15 mètres du sol				

## Historique des mesures de la station :

Mesures permanentes effectuées		
Polluants	Date de mise en service	Date d'arrêt
Oxyde d'azote	27/05/1997	
Dioxyde de soufre	25/05/1997	01/01/2004
Ozone	27/05/1997	
Poussières	11/07/1997	
BTEX	2002	2009

<b>Mesures temporaires effectuées</b>	
1999	NO2 par tubes passifs (Etude de la distribution du NO2 par tubes passifs sur Dole - hiver/été 1999)
2008	BTEX par tubes passifs (4 périodes de 15 jours en 2008)