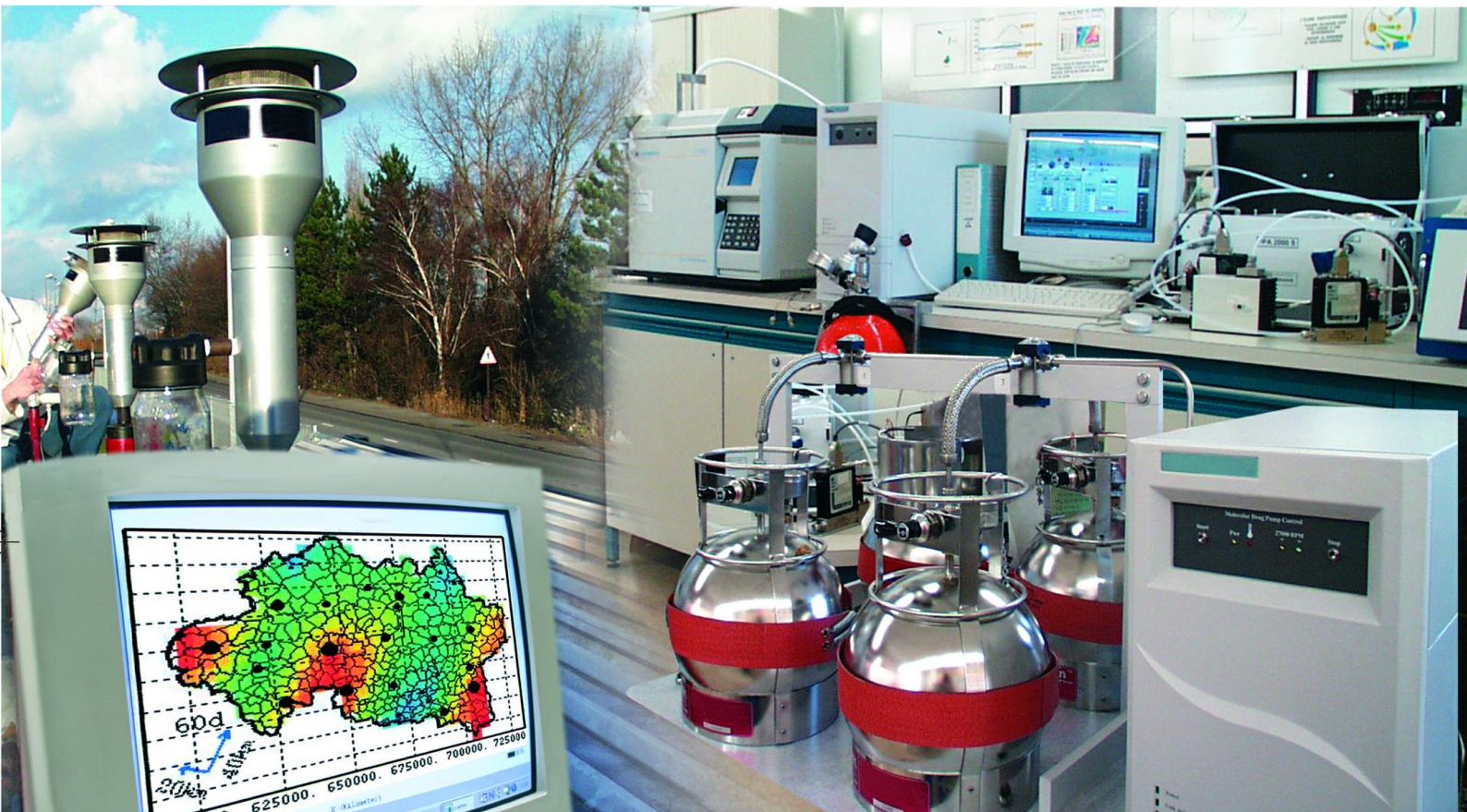




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie - Assurance Qualité

Intercomparaisons des stations de mesures (4/4) :
Intercomparaison européenne PM10 avec TEOM FDMS

Décembre 2010

Programme 2010

F. MARLIERE - R. AUJAY





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'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Écologie, 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 (4/4) : Intercomparaison européenne PM10 avec TEOM FDMS

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)

2010

F. MARLIERE – R. AUJAY

Ce document comporte 25 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. MARLIERE	E. LEOZ	N. ALSAC
Qualité	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
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
1. INTRODUCTION	8
2. DEROULEMENT DE L'EXERCICE	9
3. INTERCOMPARAISON MONOPOLLUANT – PM10	10
3.1 Installation sur le site de CREIL	10
3.2 Contrôle des analyseurs.....	15
3.3 Vérification complémentaire	17
3.4 Chronologie des essais	18
3.5 Dysfonctionnements.....	19
3.6 Résultats	19
3.6.1 Suivi temporel des mesures	20
3.6.2 Intervalle de confiance de reproductibilité.....	20
4. CONCLUSION	23
5. LISTE DES ANNEXES	25

RESUME

Un essai européen d'intercomparaison monopolluant portant sur la mesure de particules en continu a été réalisé en septembre et octobre 2010 sur la station fixe de Creil. Il a réuni 4 participants :

- Atmo-Lorraine Nord (France)
- Atmo Auvergne (France)
- AEAT (Grande-Bretagne)
- VMM (Belgique)

constituant un parc de 6 analyseurs gravimétriques TEOM avec module FDMS (type 8500) dont un équipé de membrane et sécheur ancienne génération dit type B et les cinq autres avec le type C, dernière version en vigueur.

Pour la réalisation de l'exercice, un système de dopage de particules développé au préalable par le LCSQA/INERIS en collaboration avec LNIndustries et permettant une distribution homogène a été mis en œuvre. La génération de particules est assurée par une combustion incomplète de propane.

L'estimation de l'incertitude globale de mesure (IC_R) du groupe d'analyseurs TEOM avec modules FDMS équipés de tête PM_{10} , a été estimée à 35% dans les conditions de dopage à la valeur limite journalière, et s'explique par une dispersion importante des données. Il en ressort que, dans ces conditions particulières, la qualité des mesures ne respecte pas les exigences de la Directive européenne en terme d'intervalle de confiance (25 %) à la valeur limite journalière. **Par contre, cette même incertitude, estimée sur des mesures effectuées dans l'air ambiant sans dopage et après élimination de 2 appareils au fonctionnement incertain, est alors de 20 % et respecte l'objectif de qualité de la mesure recommandé par la Directive Européenne.**

Pour ce qui est des mesures obtenues avec dopage de l'air ambiant, le résultat obtenu est décevant et pourrait vraisemblablement être amélioré par un allongement de la durée de chaque palier de dopage (8 h minimum), ce qui est pour le moment inenvisageable avec le générateur de particules actuel. En effet, les TEOM FDMS sont conçues pour fournir une moyenne horaire de la concentration, la durée de nos dopages actuels (2 à 3 h maximum) et un traitement des données quart-horaires ne sont adaptés à ce type d'analyseur.

Dans cet objectif, des tests complémentaires d'autres systèmes de génération (sels, particules calibrées,...) seront proposés en tests de faisabilité courant 2011. En parallèle, le générateur actuel, basé sur une combustion, sera vérifié puis intégré dans un boîtier de protection par LNIndustries dans le but d'améliorer la stabilité et la répétabilité de la génération de particules. Des essais visant à qualifier ce nouveau conditionnement auront lieu courant 2011.

1. INTRODUCTION

La directive européenne 2008/50/CE dédiée à la qualité de l'air appelle au respect de valeurs limites, en leur associant une exigence en terme d'incertitude maximale sur la mesure. Les essais interlaboratoires sont un des moyens existants pour estimer les incertitudes de mesure. Ainsi, les organismes en charge de la surveillance de la qualité de l'air participent régulièrement aux essais d'intercomparaison mis en place aussi bien au niveau national qu'au niveau européen.

A ce titre, 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 grâce à la mise au point et validation d'un système d'enrichissement de la matrice air ambiant (dopage) par des polluants gazeux permettant de mener la comparaison à des niveaux variés pouvant atteindre les valeurs limites réglementaires.

Ce travail a été complété par un développement spécifique débuté en 2007 (cf. Rapport DRC-07-85114-17680A, Mise au point d'un système de dopage PM, Décembre 2007) et poursuivi en 2008 (cf. rapport DRC-08-94273-15194A, Mise au point d'un système de dopage PM, Décembre 2008) ayant pour objectif la mise au point d'un système de dopage dédié aux particules permettant de comparer jusqu'à 6 TEOM en parallèle.

Ce système a déjà été mis en application en 2008 et 2009, lors d'exercices d'intercomparaison :

- le premier était conçu comme une phase de validation organisé en collaboration avec Atmo Picardie et portant sur le mesurage des particules à différents niveaux de concentration sur un domaine de concentration allant au-delà de la valeur limite (cf. rapport DRC-09-103324-10890A Intercomparaisons des stations de mesures : Intercomparaison PM₁₀ (1/4) – Décembre 2009),
- le second comme un exercice interlaboratoire à part entière intégrant des participants européens équipés de TEOM 50°C (cf. rapport DRC-09-103324-15655A - Intercomparaisons des stations de mesures (4/4) : Première intercomparaison européenne PM₁₀ – décembre 2009).

Le présent rapport décrit le déroulement et les enseignements de l'exercice d'intercomparaison européenne réalisé en 2010 sur les TEOM FDMS PM₁₀, constituant un parc de 6 analyseurs gravimétriques TEOM avec module FDMS (type 8500) dont un équipé de membrane et sécheur ancienne génération dit type B et les cinq autres avec le type C, dernière version en vigueur.

2. DEROULEMENT DE L'EXERCICE

L'exercice a réuni 6 analyseurs TEOM avec modules FDMS appartenant à quatre organismes de surveillance de la qualité de l'air nationaux et européens. L'un d'entre eux était équipé de membrane et sécheur ancienne génération dit type B et les cinq autres avec le type C, dernière version en vigueur.

La campagne d'essais, dont l'objectif est la détermination de l'incertitude de mesure d'analyseur de PM₁₀ lors de dopages, s'est déroulée sur 8 semaines.

Avant de procéder à l'intercomparaison, chaque participant a procédé à l'installation de son analyseur et à la vérification de son bon fonctionnement.

L'intérêt de l'exercice d'intercomparaison pouvant se trouver limité si les concentrations rencontrées dans l'air ambiant lors des périodes de mesure sont trop faibles et peu variables, un dispositif de distribution a été conçu de façon à :

- garantir à chacun une alimentation en particules de caractéristiques identiques (temps de séjour similaires) à partir d'une matrice air ambiant réelle enrichie par dopage, jusqu'au niveau des valeurs limites réglementaires,
- assurer l'exploration d'un domaine étendu de concentrations et pouvoir déterminer une incertitude de mesure globale sur toute la plage de mesure.

Les essais avec dopage ont consisté à procéder à des générations de particules quotidiennes par palier.

L'exploitation des données s'est effectuée sur les moyennes quart-horaires des mesures. L'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme ISO 5725-2 qui permet de déterminer :

- la variance de répétabilité,
- la variance interlaboratoire,
- l'intervalle de confiance de reproductibilité associé aux mesures fournies par l'ensemble des participants (norme ISO 5725-2).

Dans notre cas précis, la variance de répétabilité n'a pas été intégrée aux calculs car les appareils en présence ont été considérés individuellement.

3. INTERCOMPARAISON MONOPOLLUANT – PM10

L'exercice d'intercomparaison s'est déroulé du 16 septembre au 23 octobre 2010. Il a regroupé 4 participants :

- ATMO LORRAINE-NORD, Association agréée française de surveillance de la qualité de l'air de la région LORRAINE, qui a mis à disposition deux TEOM FDMS avec sécheur de type C ;
- ATMO AUVERGNE, Association agréée française de surveillance de la qualité de l'air de la région AUVERGNE, qui a mis à disposition un TEOM FDMS avec sécheur de type C ;
- VMM, Organisme en charge de la surveillance de la qualité de l'air en Belgique (région Flandre), qui a mis à disposition un TEOM FDMS avec sécheur de type C ;
- AEAT, Institut en charge de la surveillance de la qualité de l'air en Grande-Bretagne, qui a mis à disposition deux TEOM FDMS, l'un avec sécheur de type C, l'autre de type B.

On rappellera que les TEOM sont des analyseurs fonctionnant sur le principe de la variation de fréquence d'un élément oscillant soumis à une accumulation de particules. Dans sa configuration de surveillance en station, le TEOM FDMS fournit des données PM₁₀ moyennées sur une heure ce qui a pour conséquence un lissage et un décalage dans le temps des variations de concentrations ambiantes.

L'adjonction de module FDMS permet de tenir compte de l'évaporation d'espèces volatiles depuis le filtre de collection et ainsi de corriger en temps réel les concentrations mesurées.

3.1 INSTALLATION SUR LE SITE DE CREIL

La station de Creil dispose de 6 passages de toiture permettant d'accueillir chacun une tête PM₁₀ d'analyseur de particules. Chaque tête a été coiffée par un élément cylindrique translucide (voir Figure 1) raccordé au dispositif d'enrichissement de la matrice ambiante développé par le LCSQA/INERIS.



Figure 1 : Tête PM_{10} sous coiffe de dopage

L'alimentation de ces coiffes a été effectuée de manière symétrique grâce à un élément central hexagonal disposant de tubulures de sortie reliées aux raccords d'entrée des coiffes. Les Figure 2 et Figure 3 ci-dessous illustrent ce dispositif de distribution.

La Figure 4 présente le schéma d'implantation des participants autour de l'élément central de distribution.

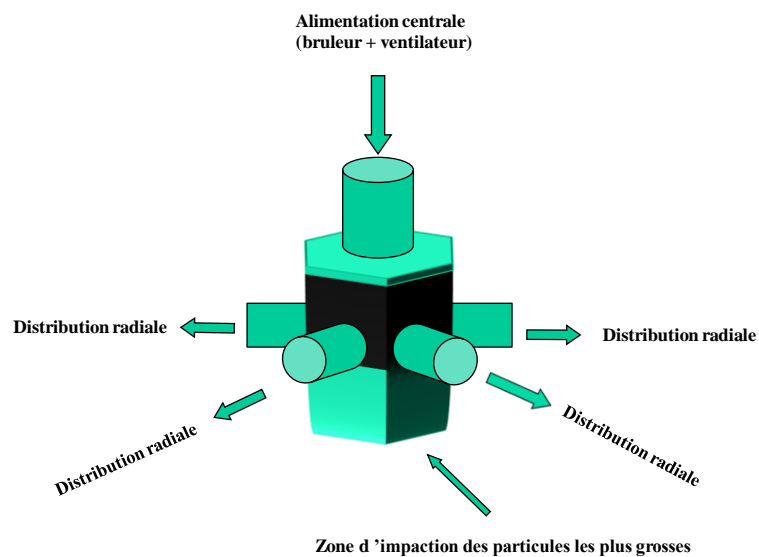


Figure 2 : Schéma du dispositif de distribution



Figure 3 : Vue du dispositif de distribution

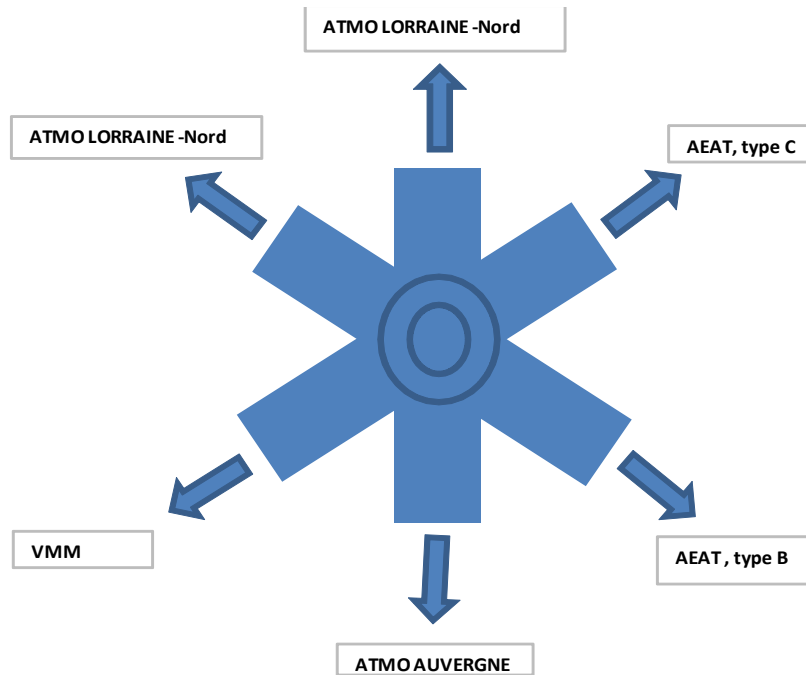


Figure 4 : Disposition des participants

La Figure 5 présente les analyseurs en situation de fonctionnement.

La Figure 6 illustre le schéma d'implantation des analyseurs TEOM dans la station de mesures.

La Figure 7 présente la centrale d'acquisition SAM Wi, équipée d'un écran intégré permettant de suivre visuellement l'évolution des mesures des différents appareils et de juger de la stabilité de la génération. Les données de la centrale ont fait l'objet de rapatriements quotidiens sur le poste central du LCSQA/INERIS.

La Figure 8 présente des vues générales des têtes PM₁₀ installées sur le toit terrasse de la station fixe. L'ensemble du dispositif a été protégé des intempéries et surtout du rayonnement solaire afin de conserver une température homogène dans les 6 enceintes (coiffes) de dopage.



Figure 5 : Vue de l'intérieur de la station, analyseurs AEAT avec module FDMS type C (à gauche) et type B (à droite)

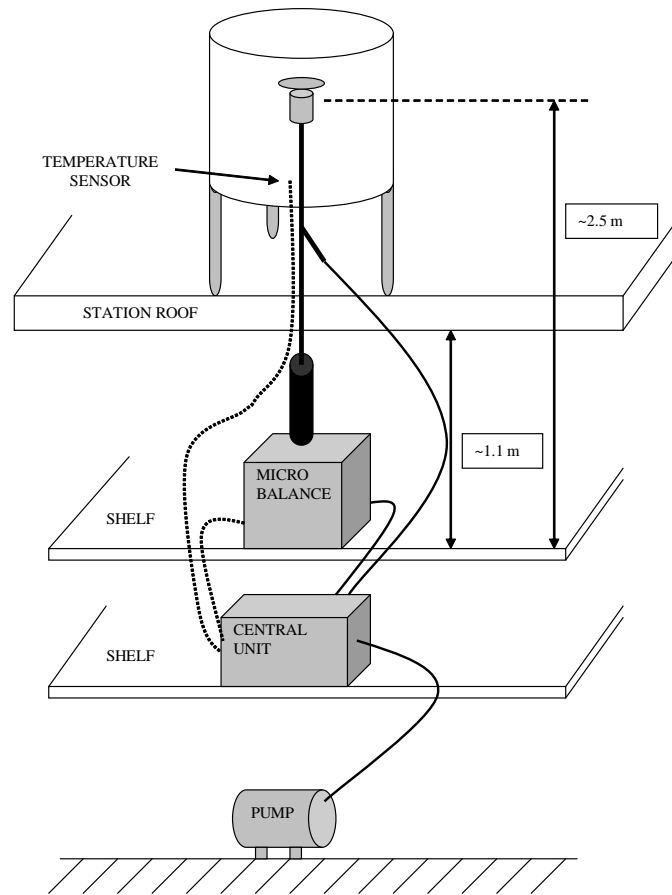


Figure 6 : Schéma d'implantation dans la station



Figure 7 : Vue de la centrale d'acquisition



Figure 8 : Vues générales de l'installation en toiture

3.2 CONTROLE DES ANALYSEURS

Lors de la phase d'installation des 16 et 17 septembre 2010, les participants ont procédé à la vérification individuelle de leur analyseur en contrôlant les paramètres d'influence sur la mesure :

- test de fuite en tête de ligne,
- test de fuite au niveau de la pompe,
- contrôle des débits,
- contrôle des capteurs de température et de pression.

L'ensemble des analyseurs a été raccordé au système d'acquisition et la transmission des données a été vérifiée.

La cohérence des mesures des analyseurs TEOM a fait l'objet de contrôles en début et fin de campagne. Pour ce faire, nous avons fait circuler deux filtres étalons sur les différents appareils et relevé les écarts des constantes de calibration (K_0). Les débits des TEOM ont également été contrôlés.

Le Tableau 1 ci-dessous regroupe les résultats de ces contrôles préconisés dans le guide LCSQA (cf. rapport de décembre 2009 DRC-09-103331-06937A - Guide LCSQA FDMS V6.5).

21/09/2010		original KO	actual KO		actual KO	
laboratoires	N° participant	KO origine	KO mesuré		KO mesuré	
Participant	Participant number		m1	% difference	m2	% difference
AEAT	1	12286	12173	-0,92	12136	-1,22
AEAT	2	13117	12977	-1,07	12985	-1,01
ATMO-AUVERGNE	4	13206	12954	-1,91	13051	-1,17
ATMO-LORRAINE NORD 1	5	14003 (*)	13889	-0,81	13806	-1,41
VMM	3	14141	13703	-3,1	13766	-2,65
	3				13754	-2,73
ATMO-LORRAINE NORD 2	6	16143	16079	-0,4	16162	0,12

(*) constante de calibration modifiée après constat que celui dans l'unité centrale n'était pas celui inscrit dans la microbalance.
Modification of KO value. The value in unit control was different to original KO (microbalance)

CONTROLES K0 EN DEBUT DE CAMPAGNE

22/11/2010		original KO	actual KO		actual KO	
laboratoires	N° participant	KO origine	KO mesuré		KO mesuré	
Participant	Participant number		m1	% difference	m2	% difference
AEAT	1	12286	12026	-2,11	12082	-1,66
	1	12286	12081	-1,67		
AEAT	2	13117	13012	-0,8	12891	-1,72
ATMO-AUVERGNE	4	13206	13035	-1,3	12982	-1,7
ATMO-LORRAINE NORD 1	5	14003 (*)	13903	-0,72	13861	-1,01
VMM	3	14141	13646	-3,5	13625	-3,65
ATMO-LORRAINE NORD 2	6	16143	16122	-0,13%	16159	0,1

(*) constante de calibration modifiée après constat que celui dans l'unité centrale n'était pas celui inscrit dans la microbalance.
Modification of KO value. The value in unit control was different to original KO (microbalance)

CONTROLES K0 EN FIN DE CAMPAGNE

21/09/2010			
laboratoires	N° participant	flows	leak check
Participant	Participant number	débits	test de fuite
AEAT	1	OK	OK
AEAT	2	OK	OK
ATMO-AUVERGNE	4	OK	OK
ATMO-LORRAINE NORD 1	5	OK	OK
VMM	3	OK	OK
ATMO-LORRAINE NORD 2	6	OK	OK

CONTROLES DEBITS ET TESTS DE FUITE

Tableau 1 : Résultats des contrôles des TEOM en début et fin de campagne

On note que l'ensemble des écarts sur les K0 des analyseurs reste dans les limites (2,5 %) recommandées par le constructeur du TEOM, à l'exception de VMM. Afin de s'assurer de la réalité de cet écart, un second contrôle a été réalisé avec un autre filtre étalon, sans pour autant constater d'amélioration. Après avoir été informé, le VMM a choisi de ne pas modifier la constante de calibration.

Les écarts sur les débits principaux et d'échantillon restent inférieurs à 5 % et les tests de fuite ont été réalisés avec succès.

Un contrôle supplémentaire a été effectué selon la procédure décrite dans le guide LCSQA (ref. citée plus haut) afin de vérifier les niveaux de concentration mesurés par les appareils lorsqu'ils sont sous air zéro.

Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous sur la figure 9. Le test sous air zéro permet de vérifier l'absence de décalage initial des appareils et la cohérence des mesures fournies. On observe que les TEOM AEAT (sécheur B) et Atmo Lorraine Nord (sécheur C) donnent des valeurs moyennes sur 3 jours hors tolérance pour ce test ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et présentent un signal fluctuant.

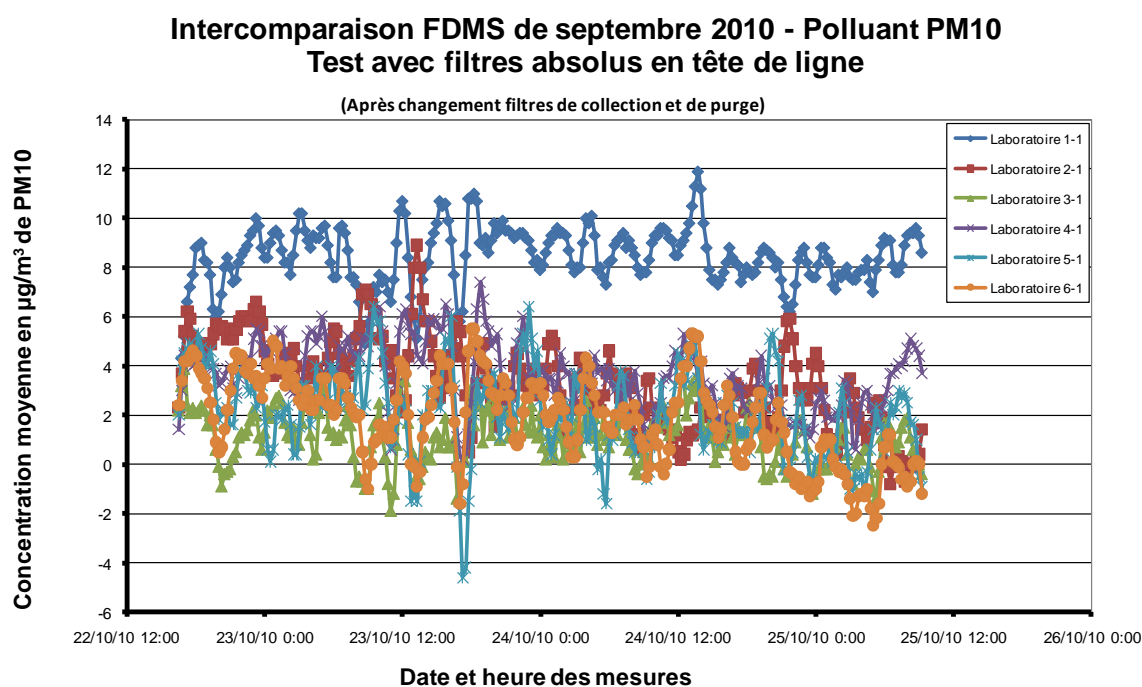


Figure 9 : Tests de cohérence des zéro (filtres neufs)

3.3 VERIFICATION COMPLEMENTAIRE

Les vitesses d'air en sorties de coiffes ont été mesurées à l'aide d'un anémomètre à moulinet sur un des régimes de fonctionnement du ventilateur afin de vérifier l'absence de passages préférentiels dans le dispositif de distribution. Le Tableau 2 ci-dessous regroupe les résultats de mesures.

position variateur		
en m/s	diamètre évent	1
AEAT _ version C	63	0,44
	80	0,39
		0,83
AEAT _ version B	63	0,49
	80	0,37
	total	0,86
ATMO LORRAINE -NORD	63	0,38
	80	0,35
	total	0,73
ATMO AUVERGNE	63	0,41
	80	0,4
	total	0,81
ATMO LORRAINE -NORD	63	0,39
	80	0,45
	total	0,84
VMM	63	0,36
	80	0,48
	total	0,84

Tableau 2 : Vitesse de l'air dans les cylindres sur un des régimes du ventilateur

A la variabilité de l'affichage de l'anémomètre près, on note que les vitesses de balayage sont homogènes et ne traduisent pas l'existence de passage préférentiel dans les lignes de distribution.

3.4 CHRONOLOGIE DES ESSAIS

Lors de la campagne, nous avons effectué la saisie des données des analyseurs TEOM dans la configuration de dopage, c'est-à-dire têtes PM10 coiffées et avec des mesures moyennées sur une heure. On rappellera ici que la constante d'intégration du TEOM avec module FDMS conduit à des mesures « lissées » sur une heure de mesures.

Les données retenues pour le traitement statistique sont regroupées dans le Tableau 3 ci-dessous. Elles ont principalement été sélectionnées dans les périodes de faible variation de concentration (mesures stables) et sont représentatives de la gamme de concentrations générées lors des essais.

D'autres données ont été retenues lors des phases de balayage sous air ambiant non dopé et pulsé dans le dispositif de distribution.

DOPAGE	Niveau de concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur air ambiant	Niveau de concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lors de génération de particules
1	22,3	62,5
2	27,6	88,3
3	33,0	38,1
4	11,8	94,9
5	9,6	136,7
6	14,8	75,5
7	24,1	128,2
8	37,6	126,6
9	53,7	76,0
10	38,5	49,2
11	22,9	37,0
12	31,8	32,3
13	23,6	36,1
14	35,7	50,3
15	21,8	

Tableau 3 : Niveaux de concentration avec dopage et sous air ambiant

A noter que la résolution horaire des analyseurs pose la question d'avoir des mesures plus stables sur un laps de temps plus long. Actuellement, 8 à 10 mesures quart-horaires sont utilisées à chaque palier pour le traitement statistique car la durée des paliers générés ne dépasse pas 3 heures. A l'avenir, un traitement statistique sur 8 mesures horaires ou 32 mesures quart-horaires serait souhaitable. Cette évolution nécessitera un nouveau développement du système de dopage actuel, non adapté pour une telle durée de fonctionnement.

3.5 DYSFONCTIONNEMENTS

Installés mis septembre dans la station de mesures, les appareils ont été laissés en fonctionnement sous air ambiant pulsé durant quelques jours afin de vérifier la cohérence des mesures. Il a rapidement été détecté un dysfonctionnement d'un analyseur d'Atmo Lorraine Nord lié à l'incompatibilité du module FDMS (neuf et non testé) avec la microbalance associée. Ce module a donc été remplacé fin septembre par un autre en accord avec Atmo Lorraine Nord.

3.6 RESULTATS

L'exploitation des données s'est effectuée sur les moyennes quart-horaires des mesures. L'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme ISO 5725-2 qui permet de déterminer la variance de répétabilité (non applicable dans notre cas), la variance interlaboratoires et l'intervalle de confiance de reproductibilité associés aux mesures fournies par l'ensemble des participants.

Le traitement statistique mis en œuvre est présenté de manière détaillée en annexe 2.

3.6.1 SUIVI TEMPOREL DES MESURES

Les graphiques de suivi temporel des niveaux de concentration obtenus lors des différents paliers de dopage sont présentés en annexe 1. On en retiendra la relative cohérence des profils de mesures des TEOM FDMS mis en œuvre, avec une dispersion qui évolue de manière variable avec les concentrations générées. On signalera que les changements des filtres colmatés (dans notre cas, taux de charge > 70%), opérés plusieurs fois lors de la campagne de dopage, ont une influence notable lors du redémarrage des mesures. Il a ainsi été observé des temps de stabilisation de plusieurs heures avant que les mesures des TEOM soient de nouveau cohérentes (voir Figure 10). Par ailleurs, il n'est pas rare qu'un analyseur se trouve décalé par rapport aux autres après cette opération. Dans un tel cas de figure, seul un (voire plusieurs) arrêt/redémarrage de l'unité centrale des TEOM permet de retrouver la cohérence des mesures.

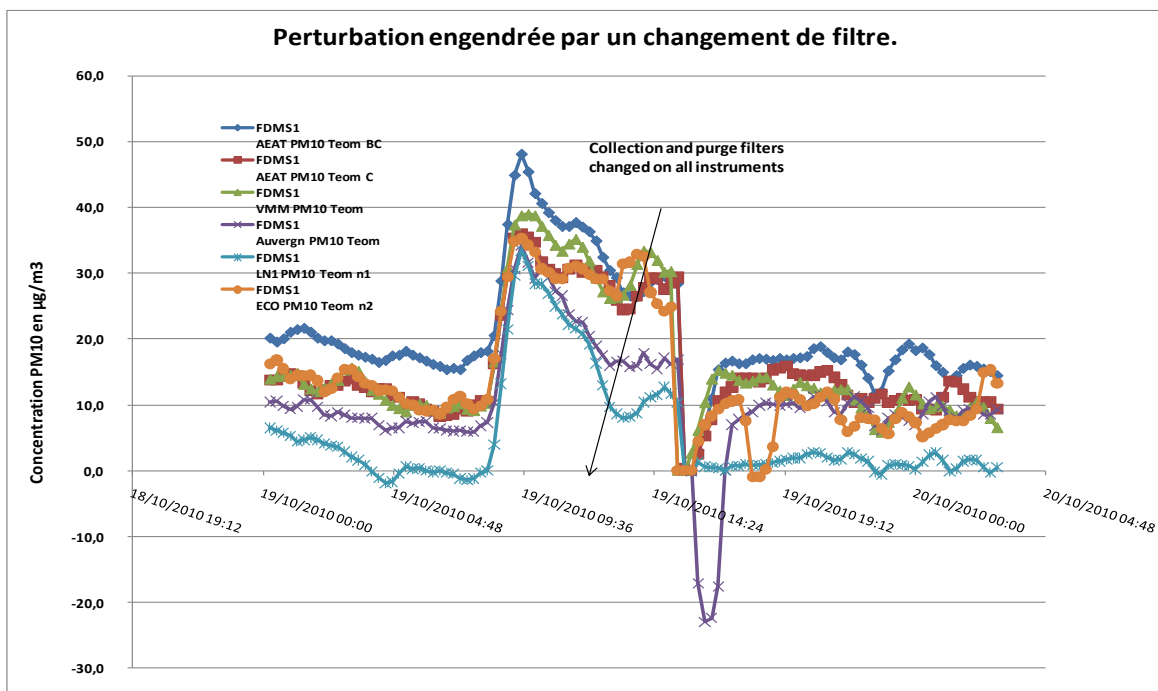


Figure 10 : Instabilité des TEOM après un changement de filtre

3.6.2 INTERVALLE DE CONFIANCE DE REPRODUCTIBILITE

La valeur limite journalière en PM₁₀ est définie par rapport à un nombre de dépassement du seuil de concentration de 50 µg/m³ selon la Directive 2008/50/CE du 21 mai 2008. L'incertitude de mesure maximale élargie à cette concentration est fixée à 25 %.

Les figures 11 et 12 présentent les courbes de tendance de l'intervalle de confiance issues d'un traitement statistique où chaque appareil a été considéré de façon distincte, sur air dopé puis air ambiant.

**Intercomparaison fdms de septembre 2010 - Polluant PM10
après tests de Cochran & Grubbs**

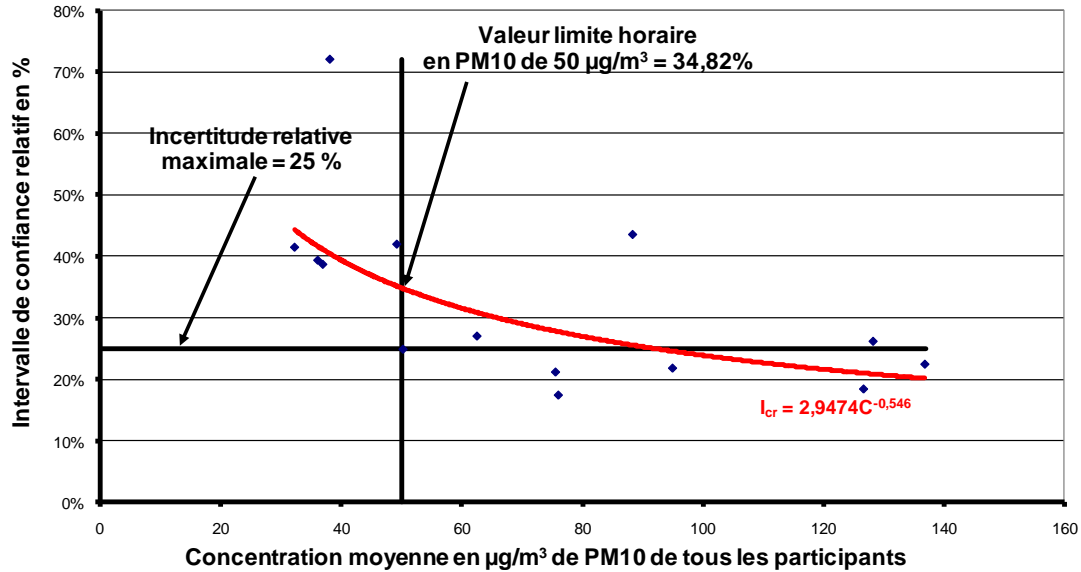


Figure 11 : Evolution de l'incertitude de mesure des TEOM FDMS sous air dopé

La courbe de tendance (*Figure 11 : Evolution de l'incertitude de mesure des TEOM FDMS sous air dopé*)

suit un profil non linéaire qui conduit à une estimation de l'incertitude globale de mesure de 34,8 % à la valeur limite journalière. Cette valeur d'incertitude est très supérieure au seuil fixé par la Directive Européenne. On notera que ce résultat médiocre est vraisemblablement à corrélérer avec le fait que le traitement des données a été effectué sur des mesures quart-horaires dispersées de par le principe de saisie des données et la courte durée des périodes de dopage (2 à 3 heures maximum). Il pose également la question de la représentativité de nos conditions d'essais par rapport aux conditions de fonctionnement des TEOM FDMS.

Le même exercice a été réalisé avec les données obtenues sous balayage d'air ambiant (cf tableau n°3). Le résultat est présenté sur la Figure 12, avec cette fois une légère diminution de l'incertitude de mesure (29,2 %), ce qui reste cependant supérieur au seuil fixé par la Directive Européenne.

**Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
après tests de Cochran & Grubbs**

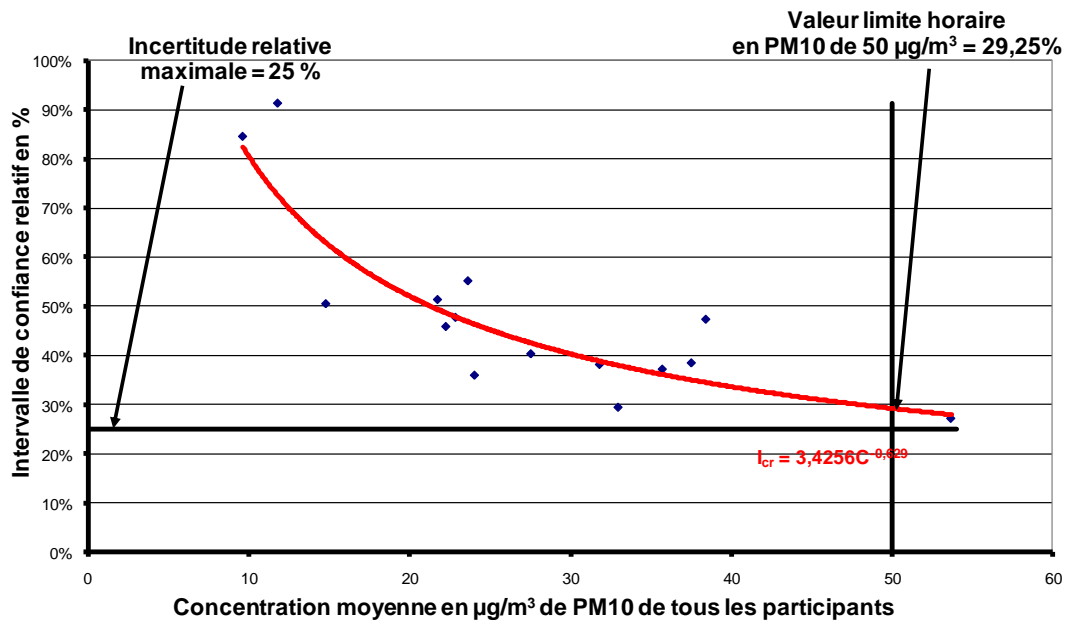


Figure 12 : Evolution de l'incertitude de mesure des TEOM FDMS sous balayage d'air ambiant

Un dernier traitement de données a été mené sur les niveaux de concentration sur air ambiant non dopé. La figure 13 en présente le résultat. Dans ce cas de figure, deux analyseurs, l'un de AEAT (sécheur type B) et l'autre d'ATMO LORRAINE-NORD, qui présentaient des mesures fortement dispersées comparativement aux autres analyseurs, ont été éliminés du traitement statistique sur avis d'expert. Cet avis repose sur les constats effectués lors du test des appareils sous air zéro (voir §3.2 figure 9). Dans ces conditions, le traitement statistique conduit alors une incertitude de 19,81% qui répond au critère d'exigence européen.

A noter que cette même réflexion appliquée aux données recueillies sous air dopé n'a entraîné aucune amélioration sur le niveau de l'incertitude de mesure (34,8 % pour 50 µg/m³) déterminé auparavant.

**Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
après tests de Cochran & Grubbs**

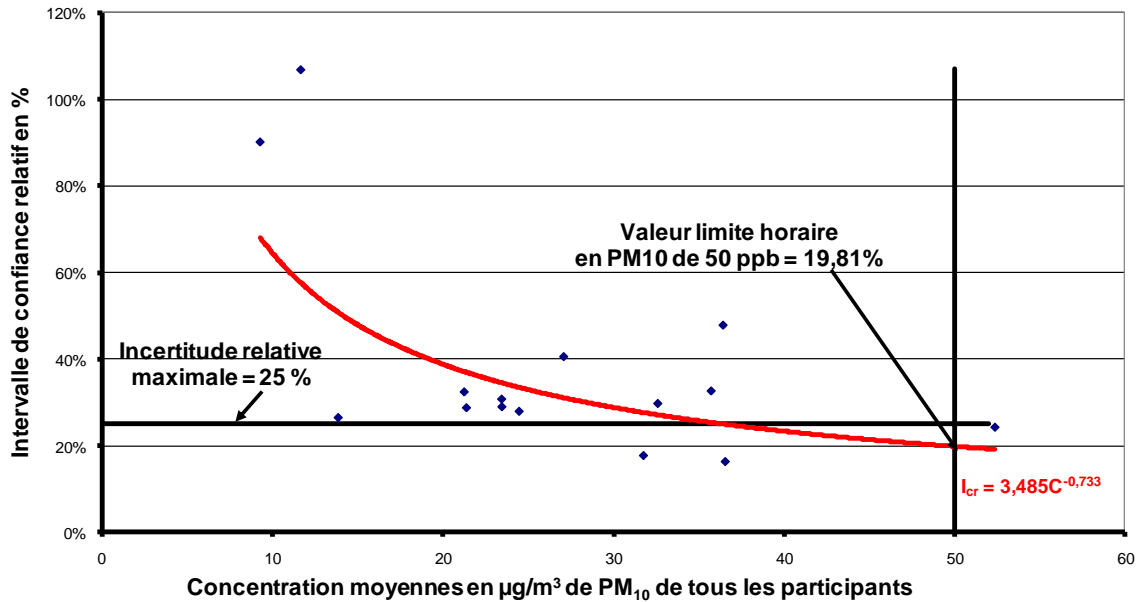


Figure 13 : Evolution de l'incertitude de mesure des analyseurs TEOM

Pour autant que le parc d'analyseurs constitué de 6 ou 4 appareils soit représentatif, ces constats introduisent l'idée que la dispersion des mesures est moindre sous air ambiant que sous air dopé, ce qui avait déjà été observé lors des précédents exercices de 2008 et 2009. Ils confirment également que la valeur de la constante d'intégration semble influencer le niveau de l'incertitude de mesure dans la configuration actuelle de nos essais. On peut observer au travers des exercices menés dans la période 2008-2010 une augmentation de l'incertitude de mesure avec la valeur de cette constante. Ceci nous amène à penser qu'il est nécessaire de revoir notre système de génération afin de permettre une génération de particules stable et homogène sur plusieurs heures, idéalement 8 heures hors périodes transitoires pour les essais sur TEOM, et plus pour les essais sur appareil de type jauge bêta. L'extension du nombre de participants à huit serait également un plus pour réalisation du traitement statistique qui serait vraisemblablement moins sensible à l'influence d'un ou deux appareils décalés comme cela a été le cas lors de cet exercice.

4. CONCLUSION

A l'issue de cet exercice qui a réuni 6 analyseurs TEOM avec modules FDMS appartenant à différents organismes de surveillance de la qualité de l'air nationaux et européens durant 8 semaines, il ressort que :

- le contrôle des appareils (K0 et débits) en début de campagne conduit à très peu d'écarts tout en respectant les tolérances du constructeur,
- le système de distribution mis en œuvre assure une répartition homogène des particules sur l'ensemble des analyseurs,

- un module FDMS type C a du être remplacé en début de campagne en raison de son inadaptation à la microbalance associée,
- les mesures effectuées avec des modules de type C n'ont pas présenté de différence significative avec celles du module FDMS de type B,
- les changements des filtres colmatés ont demandé un délai d'attente de plusieurs heures avant d'atteindre la stabilisation des signaux et de retrouver des mesures cohérentes. Par ailleurs, il n'est pas rare qu'un analyseur TEOM se trouve décalé par rapport aux autres après cette opération.
- les dopages en particules ont permis de balayer une gamme de concentration de 35 à 140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, alors que la gamme de mesures sous balayage d'air ambiant était comprise entre 10 et 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- l'exploitation des deux jeux de données a été faite sur les moyennes quart-horaires des mesures. L'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme ISO 5725-2 qui permet au final de déterminer l'intervalle de confiance de reproductibilité associé aux mesures. La variance de répétabilité n'a pas été intégrée aux calculs car les appareils présents ont été considérés individuellement.
- l'estimation de l'incertitude globale de mesure (IC_R) du groupe d'analyseurs TEOM avec module FDMS PM_{10} en conditions de dopage a été estimée à 34,8 % à la valeur limite journalière. Il en ressort que la qualité des mesures ne respecte pas les exigences de la Directive européenne en terme d'intervalle de confiance (25 %) à la valeur limite journalière. Cette valeur est largement supérieure à celle obtenue en 2009 (23,6 %) sur des TEOM 50°C et peut sans doute s'expliquer par l'influence de la résolution horaire (constante d'intégration de 3600s) des mesures des appareils.

En l'absence de dopage, l'estimation de l'incertitude globale de mesure (IC_R) du groupe d'analyseurs TEOM FDMS a été estimée à 29,2 % à la valeur limite journalière. Après élimination de 2 analyseurs instables lors de cette phase de l'exercice, le niveau d'incertitude a diminué et atteint 19,8 %.

Au global, même si l'on peut considérer que le niveau d'incertitude sur les mesures sous air ambiant est acceptable au regard de l'exigence de la Directive européenne, on ne peut que constater le non-respect de cette exigence lors des mesures avec dopage. Il apparaît désormais nécessaire de rallonger la durée des essais (au minimum 8 heures de concentration stabilisée au lieu que 2 à 3 heures actuellement) pour tester les appareils de type TEOM FDMS dans des conditions de fonctionnement représentatives des conditions réelles en station et d'en exploiter les données de mesures horaires.

Pour ce faire, le programme LCSQA 2011 proposera des solutions d'évolution du système de dopage vers d'autres dispositifs de génération basés sur la nébulisation de solutions salines ou chargées en particules calibrées. En parallèle, le dispositif actuel fera l'objet de contrôles et améliorations par LNIndustries qui devrait contribuer à en améliorer la stabilité et la répétabilité.

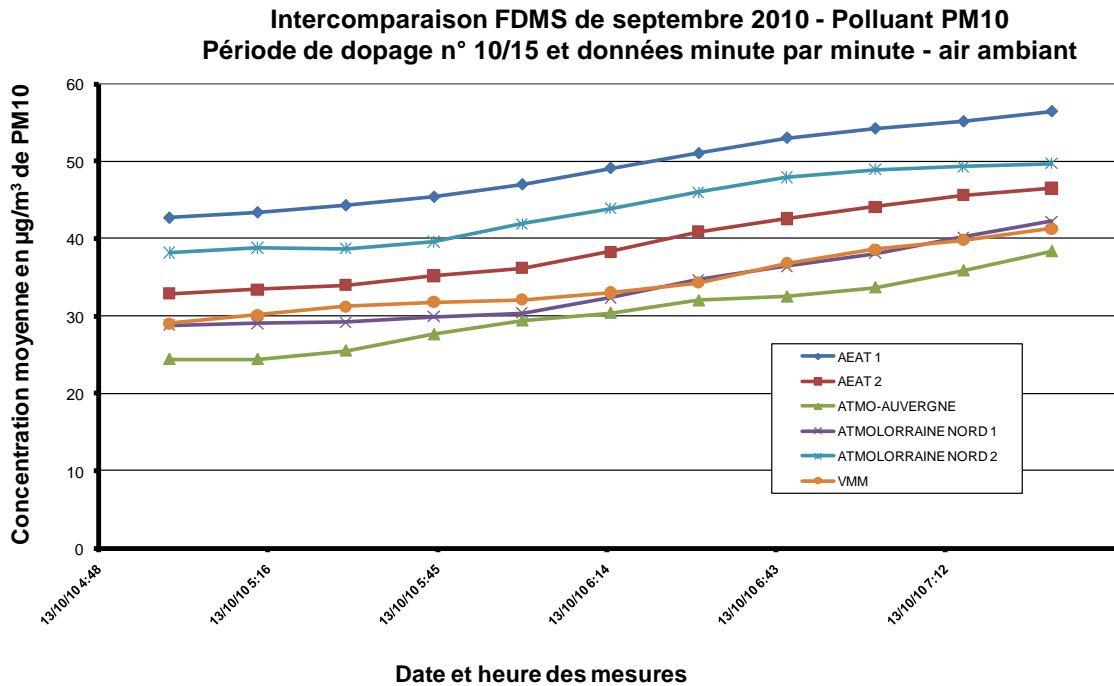
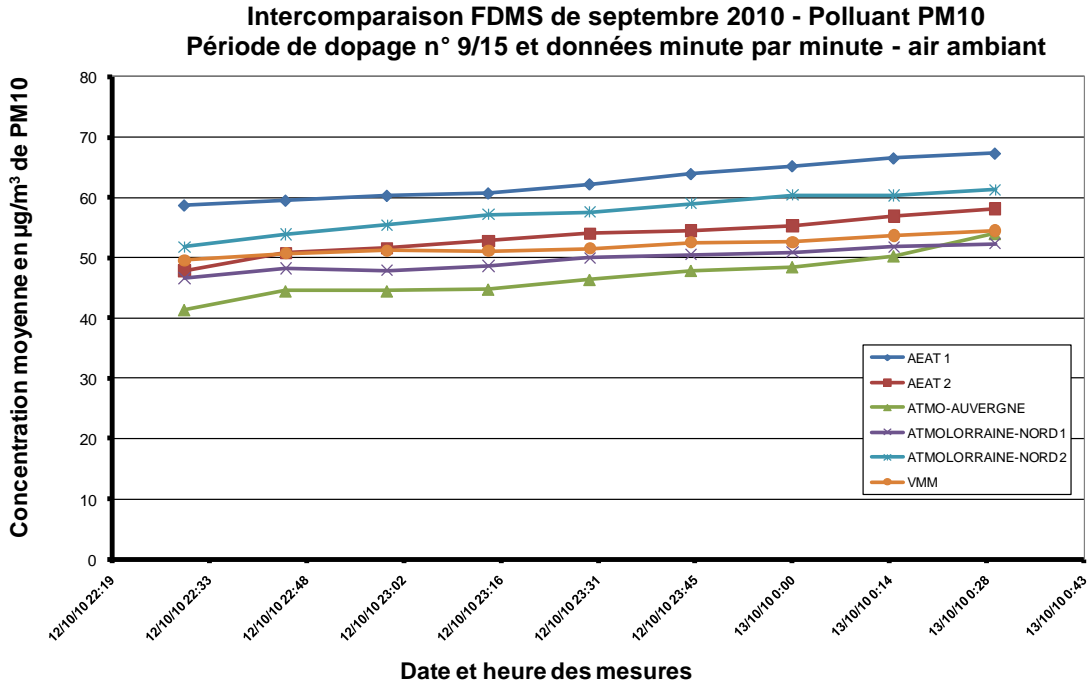
5. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Exemples de courbes de suivi temporel	8
Annexe 2	Traitement statistique des données	3
Annexe 3	Programme LCSQA 2010	4

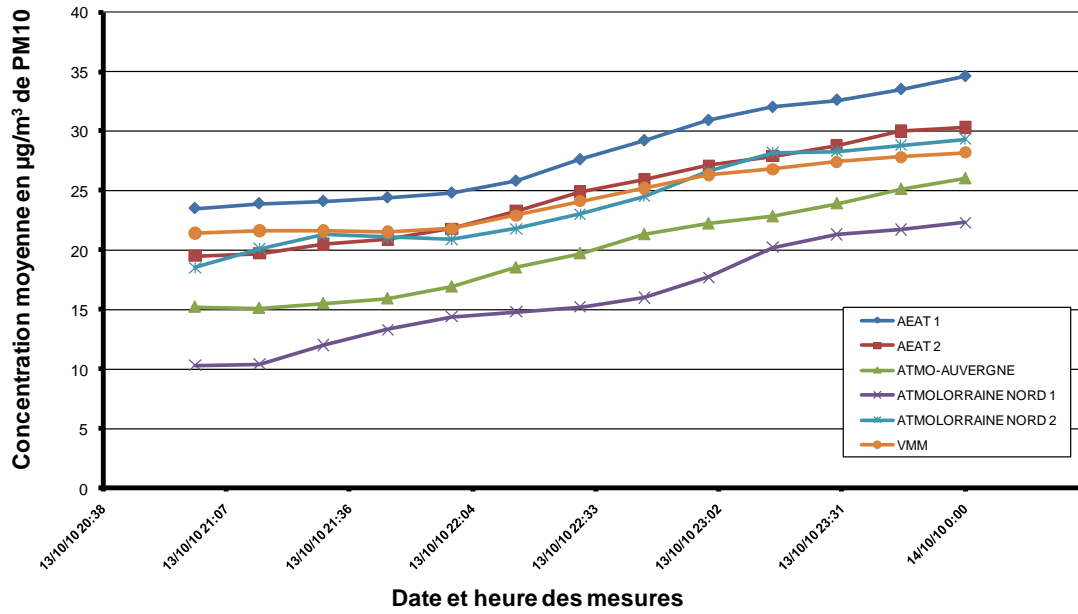
ANNEXE 1

EXEMPLES DE COURBES DE SUIVI TEMPOREL

Suivi temporel des analyseurs sous air ambiant

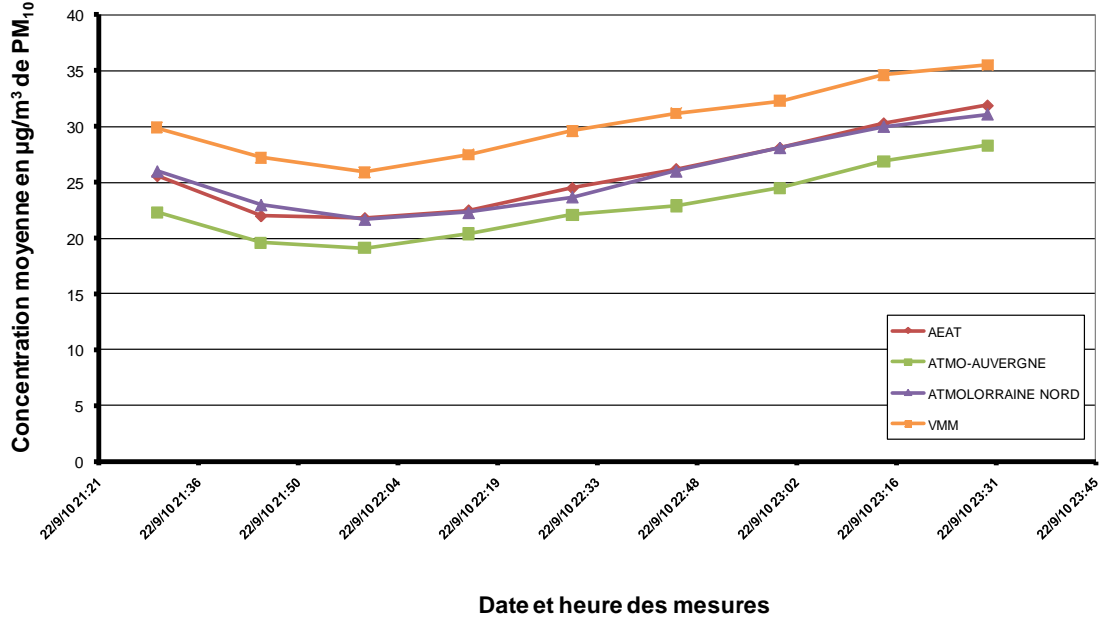


Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 11/15 et données minute par minute -air ambiant

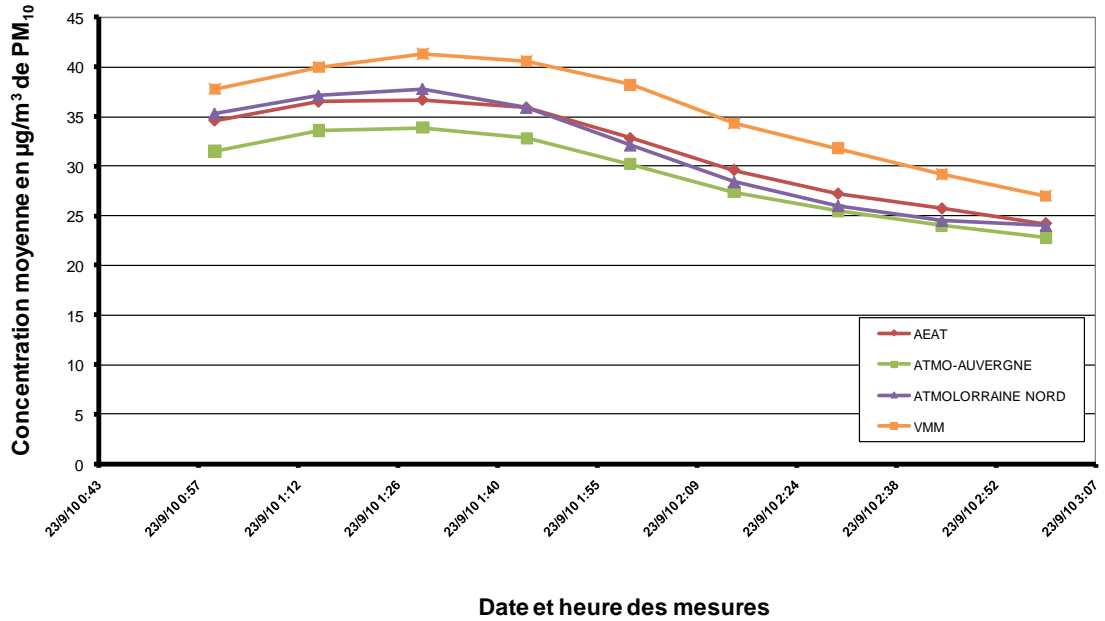


Suivi des analyseurs sous air ambiant hors
AEAT 1 & ATMO LORRAINE NORD 1

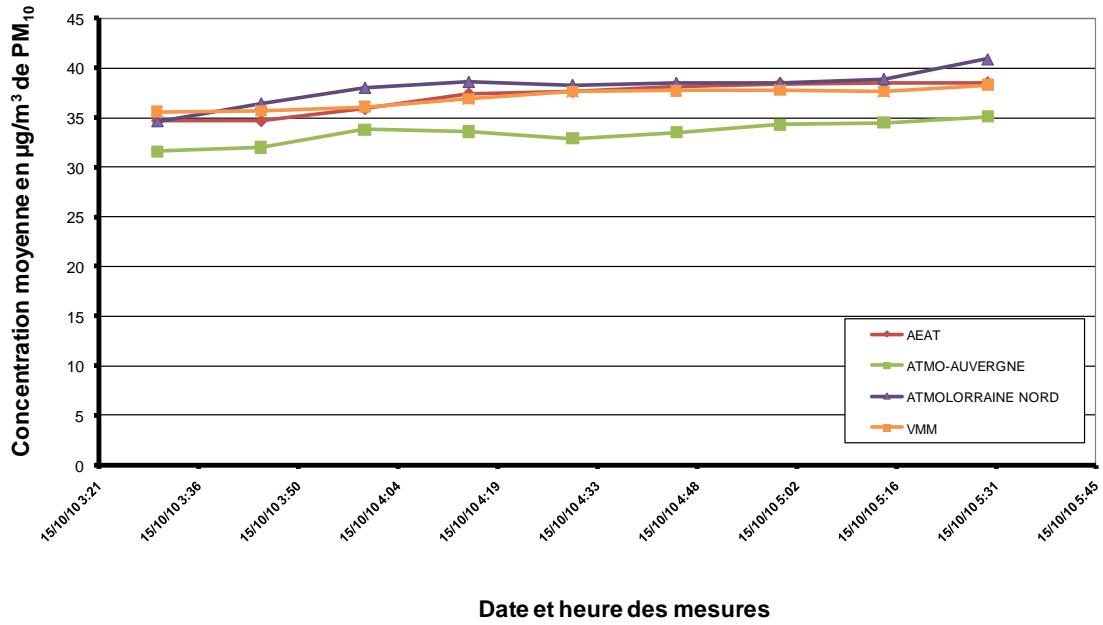
Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 2/15 - air ambiant



Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 3/15 - air ambiant

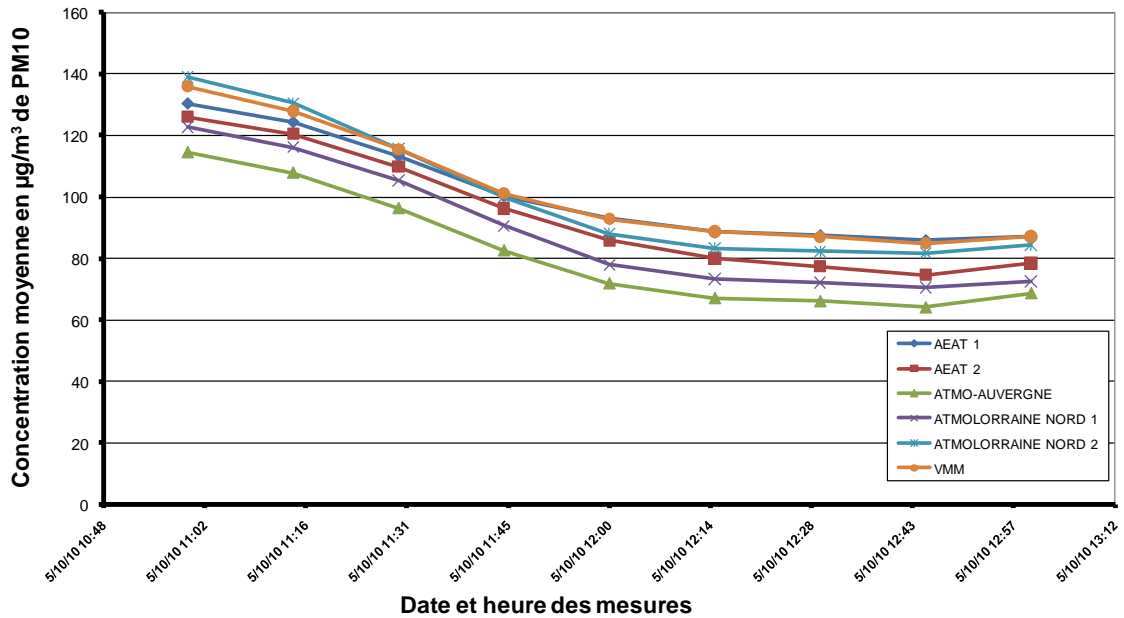


Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 14/15 - air ambiant

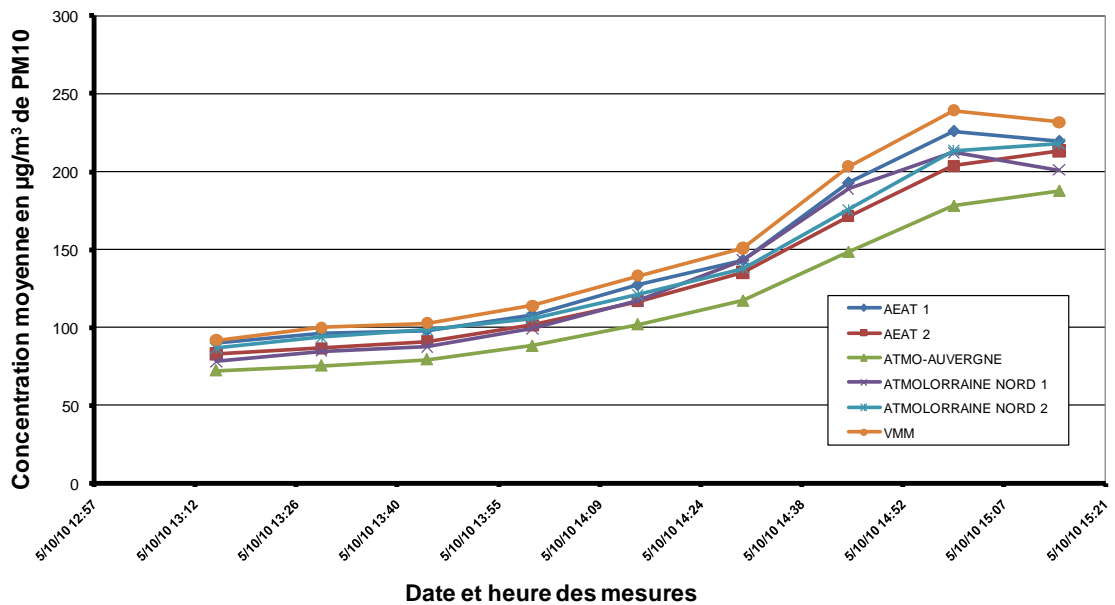


Suivi temporel des analyseurs sous air dopé

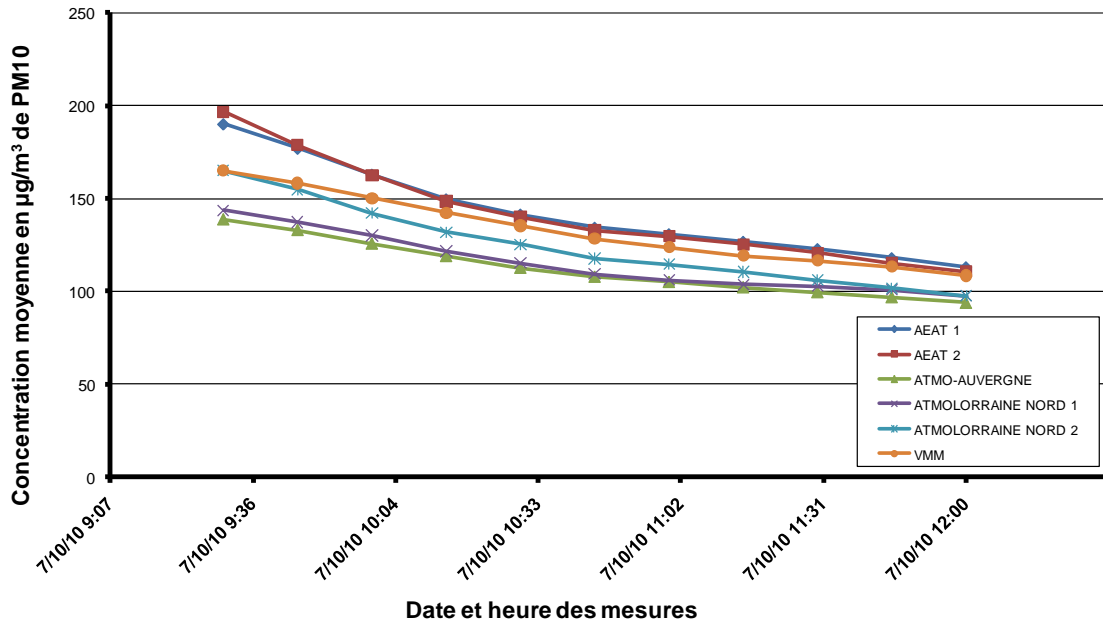
**Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 5/16 et données minute par minute**



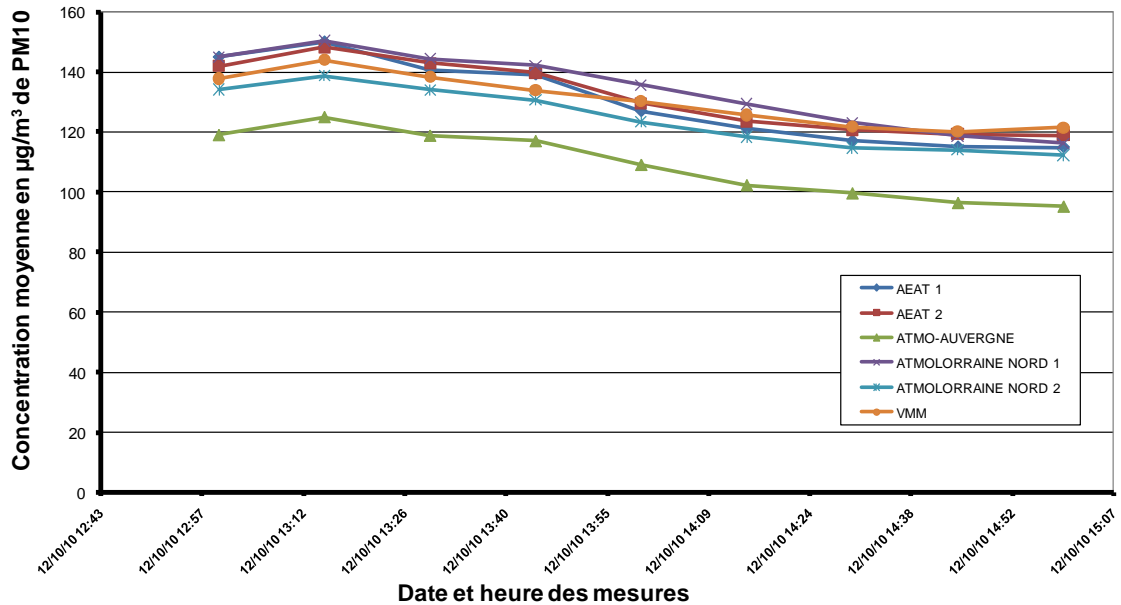
**Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 6/16 et données minute par minute**



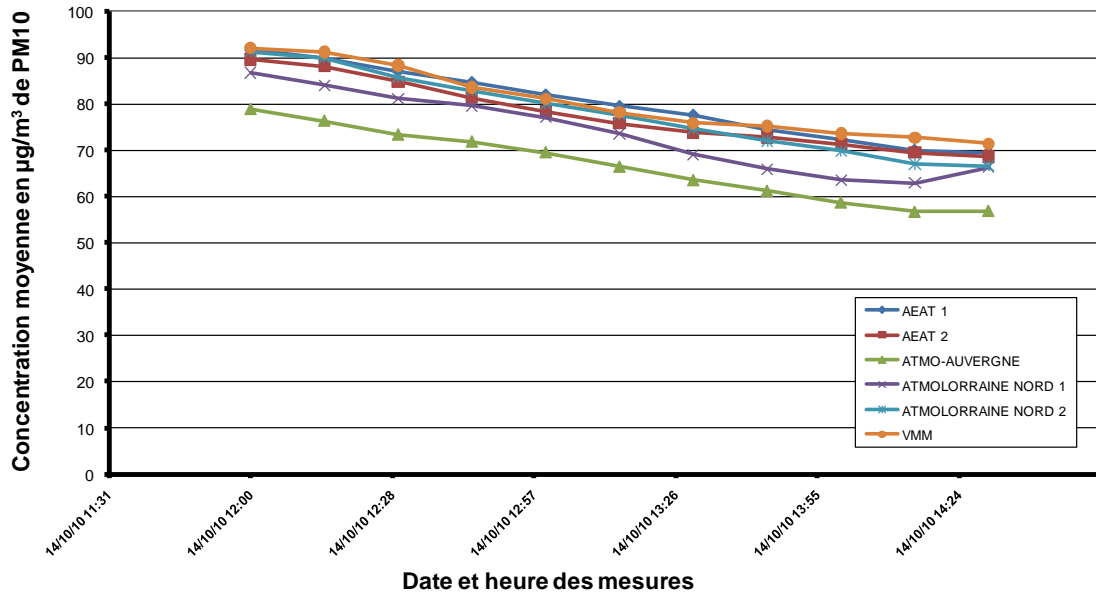
Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 8/16 et données minute par minute



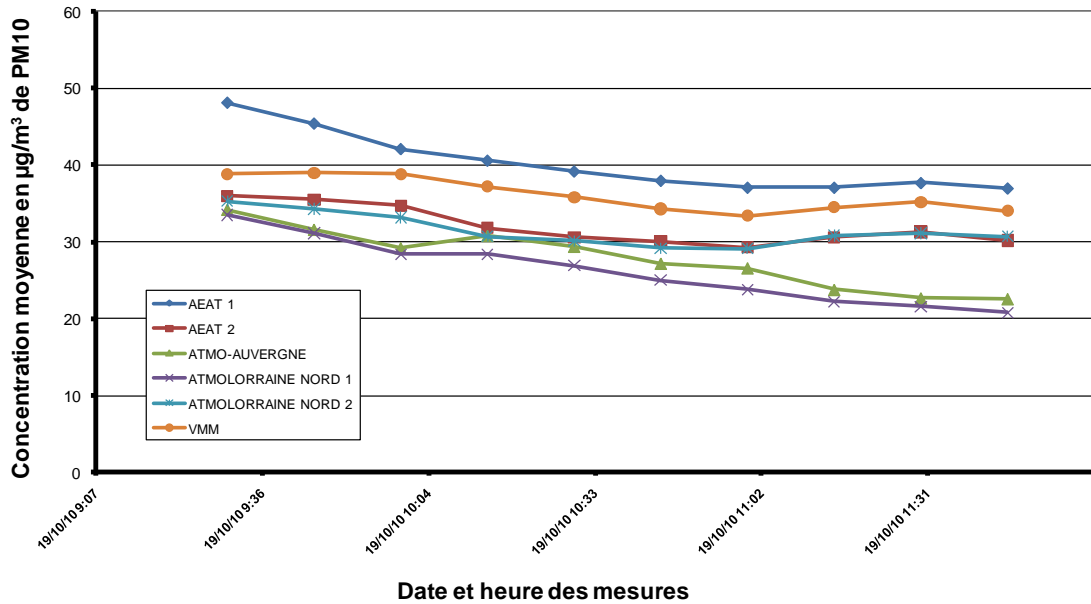
Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 10/16 et données minute par minute



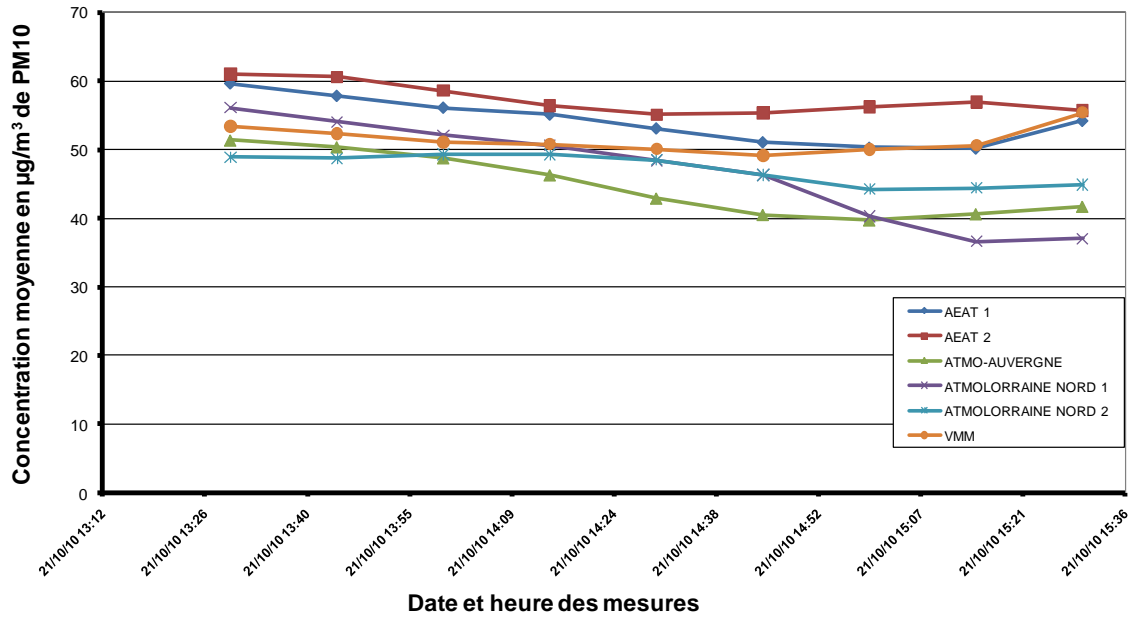
**Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 11/16 et données minute par minute**



**Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 14/16 et données minute par minute**



Intercomparaison FDMS de septembre 2010 - Polluant PM10
Période de dopage n° 16/16 et données minute par minute



ANNEXE 2

DESCRIPTION DE L'ANALYSE STATISTIQUE

ELIMINATION DES VALEURS ABERRANTES

Dans un premier temps les résultats bruts de chaque participant ont été examinés afin de détecter et éliminer les valeurs quart-horaires aberrantes car associées à des dysfonctionnements constatés lors des essais, notamment au début (débit irrégulier nécessitant le remplacement de la pompe, changement de filtres,...).

La configuration des essais ne permettant qu'un appareil par participant, seul le test de Grubbs, testant la justesse des résultats d'un participant (ou laboratoire), a été réalisé. Il consiste en la recherche de valeurs aberrantes conformément à la norme NF ISO 5725-2.

TEST DE GRUBBS

Ce test permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de moyenne. Il s'agit donc d'un test de justesse. A partir des moyennes X_i de la population, classées par ordre croissant, la statistique de Grubbs est calculée pour la plus petite et la plus grande des moyennes (X_{\min} et X_{\max}) :

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

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

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

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

Ce test est réalisé de façon itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucun résultat aberrant ou douteux ne soit détecté. La moyenne M de la population est construite après élimination des résultats d'analyse douteux et aberrants.

INTERVALLE DE CONFIANCE DE REPRODUCTIBILITE

Les variances de répétabilité, interlaboratoire, et de reproductibilité (externe) ont été déterminés pour chaque niveau de concentration suivant la norme ISO 5725-2 « Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » sur l'ensemble des valeurs quart-horaires avant et après élimination des données aberrantes.

L'intervalle de confiance de reproductibilité est obtenu à partir des variances de répétabilité et interlaboratoire : $S_R^2 = S_r^2 + S_L^2$ avec, notre configuration d'essais, une variance de répétabilité nulle sauf dans le cas des mesures dans l'air ambiant qui intègre un TEOM supplémentaire, appareil permanent de la station de Creil.

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

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

S_{Rj}^2 la variance de reproductibilité

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

S_{Lj}^2 la variance interlaboratoire

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

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

- où i est le nombre de participants variant de 1 à p
- où j est un niveau de concentration
- où p est le nombre de participants
- où n_{ij} est le nombre de mesures du participant i pour le niveau de concentration j
- \bar{y}_{ij} est la moyenne des mesures du participants i au niveau de concentration j

\bar{y}_j la moyenne générale pour un niveau de concentration j

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

et le nombre de mesures moyen du niveau de concentration j

$$n_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

Z-SCORES

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

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

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

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

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

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

ANNEXE 3

FICHE PROGRAMME LCSQA

THEME 1 : Métrologie - Assurance qualité

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_x, O₃, SO₂, 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°C, 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°C 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 NO₂ 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.

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude		Intercomparaison des stations de mesures	
Personne responsable de l'étude		F. Marliere	
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	Atmo Franche Comté, Atmo-Picardie		
Heures d'ingénieur	EMD :	INERIS : 900	LNE :
Heures de technicien	EMD :	INERIS : 1450	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	PC industriel, valise VE3M, centrale d'acquisition divers (détendeurs, câbles numériques, adaptateurs...)Location site, consommables, contrat de maintenance PC		