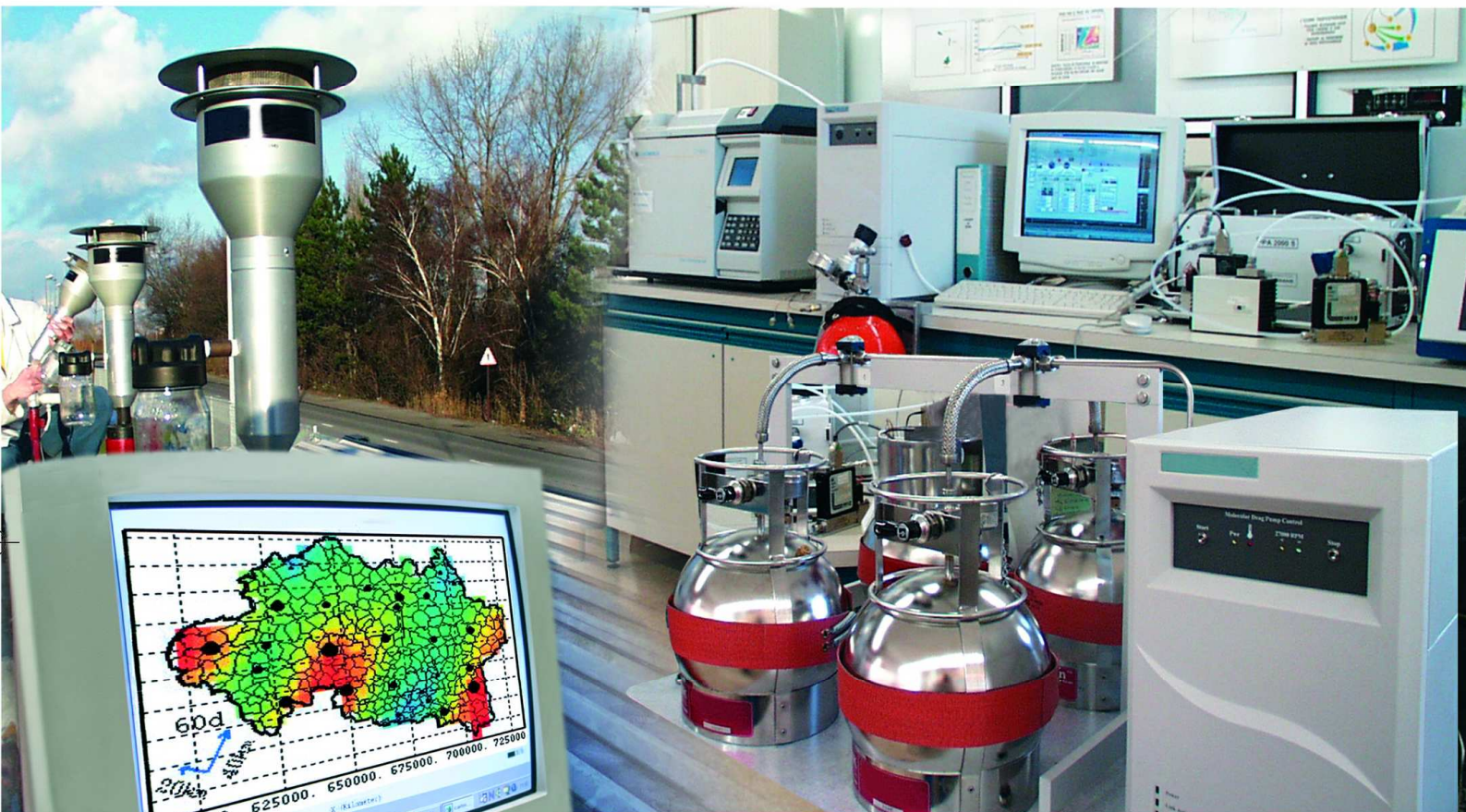




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Métrologie – Assurance Qualité

Intercomparaisons des stations de mesures: Intercomparaison de la station Vaugoin d'Atmo Poitou-Charentes

Programme 2011

N. BOCQUET





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..



Intercomparaison de la station « Vaugoin » d'Atmo Poitou-Charentes

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)

2011

N. BOCQUET

Ce document comporte 32 pages (hors couverture et annexes)


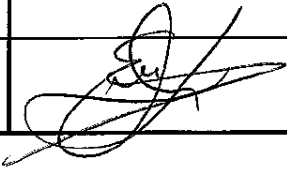
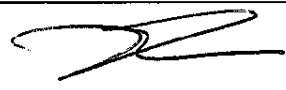
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	N.BOCQUET	E. LEOZ	N. ALSAC
Qualité	Technicien Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle Caractérisation de l'environnement Direction des Risques Chroniques
Visa			

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 « VAUGOIN »	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.....	16
3.5 Incidents de campagne	18
3.6 Résultats bruts	18
3.6.1 Mesures de SO ₂	18
3.6.2 Mesures de O ₃	20
3.6.3 Mesures de NO.....	22
3.6.4 Mesures de NO ₂	24
3.6.5 Mesure de CO	26
3.7 Résultats traités selon la norme XPX 43-331	29
4. CONCLUSION DE L'EXERCICE	32

RESUME

L'exercice d'intercomparaison 2011 visait à comparer une station fixe destinée à la mesure de divers polluants avec le moyen mobile du LCSQA/INERIS. 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 Poitou-Charentes qui a souhaité l'examen d'une station périurbaine.

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, le NO₂ et le CO.

Des conditions climatiques exceptionnelles associées à une panne de la climatisation du moyen mobile ont impacté quelques analyseurs du LCSQA/INERIS, notamment le SO₂ pour lequel les intervalles de reproductibilité ne sont pas satisfaisants.

Les temps de résidence mesurés pour les différents analyseurs d'Atmo Poitou-Charentes sont inférieurs aux exigences des normes européennes.

Le traitement des données hors artéfacts a conduit à des intervalles de reproductibilité nettement inférieurs aux 15 % exigés par la directive européenne 2008/50/CE du 21 mai 2008 pour les analyseurs d'O₃, de NO, de NO₂ et de CO.

Cette station est donc conforme sur l'ensemble des points (temps de résidence, incertitude) pour l'O₃, le NO, le NO₂ et le CO.

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).

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 Novembre 2010 Ref : DRC-10-111565-11330A : description système français d'assurance qualité).

- ✓ **Exercice inter-laboratoire multipolluants** : il s'agit d'une comparaison interlaboratoire des moyens mobiles des AASQA 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 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 de comparer leurs résultats sur l'ensemble de la chaîne de mesure (de la ligne de prélèvement à l'acquisition), y compris les procédures de contrôle.
- ✓ **Exercice de comparaison 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 mesure et donc être comparé à la valeur limite d'incertitude fixée par la Directive. Il ne s'agit que d'une estimation, car on suppose que le moyen mobile réalise des mesurages exempts de biais 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/bilans sur la base d'un échantillon représentatif de stations fixes étudiées.

- ✓ **Exercice interlaboratoire monopolluant** : cet exercice, dont les objectifs sont identiques, est réalisé en collaboration avec le réseau de mesure d'ATMO Picardie sur une station fixe dédiée (ATMO Picardie/Creil). Chaque essai se concentre sur un polluant et ne concerne que les appareils de mesure déplacés et mis en œuvre sur une station pour l'exercice. Il présente l'intérêt d'être plus léger de mise en œuvre pour les AASQA concernées, et se déroule sur une plus longue période. Cet exercice permet donc de reproduire les conditions de fonctionnement des analyseurs en station. Le doublement des appareils pour chaque participant permet, également, de déterminer la répétabilité intralaboratoire. De plus, lors de ce type d'essai, des tests plus poussés peuvent être réalisés pour des polluants pour lesquels des problèmes ont été identifiés lors de la réalisation des autres essais interlaboratoires.

La présente étude rapporte le déroulement de l'exercice 2011 d'intercomparaison à la station fixe Vaugoin de La Rochelle d'Atmo Poitou-Charentes.

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 d'une station fixe désignée par l'AASQA qui accueille l'exercice à ceux du laboratoire mobile du LCSQA/INERIS. 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, l'AASQA concernée et le LCSQA/INERIS procèdent à leur 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) 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 «TEDLAR»
- 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

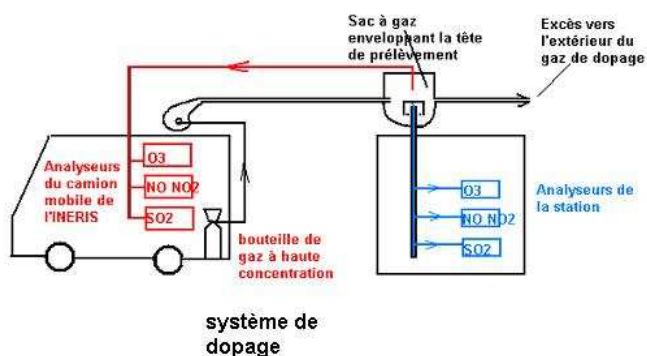


Figure 1 : schéma de principe du système de dopage.

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) API 400E MCe 15315
O ₃	TEI 49i MCe 15118 (Titulaire) TEI 49c MCe 15113
SO ₂	TEI 43c MCe 15111 (Titulaire) TEI 43i MCe 15119
CO	TEI 48i MCe 15116 (Titulaire) TEI 48i MCe 15105

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
M010076/177	12/05/2011	B20	235044	846,7 ppb de NO ± 6	847,5 ppb de NO _x ± 6,1
M010076/174	09/05/2011	B20	496436	190,1 ppb de SO ₂ ± 1,7	
L010059/366	18/10/2010	B20	975747	15,85 ppm de CO ± 0,12	
M0100369/3	04/11/2011	B20		15,86 ppm de CO ± 0,12	
M100369/7	8/11/2011	B11	91713	205,6 ppb de NO ± 2,1	205,6 ppb de NO _x ± 2,2
M100369/6	8/11/2011	B11	50083	78,1 ppb de NO ± 1,3	78,1 ppb de NO _x ± 1,3
M100369/1	15/11/2011	B11	1193	107,2 ppb de NO ₂ ± 2,1	
M100369/2	15/11/2011	B11	70100	167,9 ppb de NO ₂ ± 1,7	
M100369/10	15/11/2011	B11	6759	43,1 ppb de SO ₂ ± 1,1	
M100369/11	15/11/2011	B11	44182	184,6 ppb de SO ₂ ± 2,6	
M100369/4	8/11/2011	B11	55369	8,133 ppm de CO ± 0,062	
M010076/51	31/01/2011	B11	39425	15,79 ppm de CO ± 0,12	

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-après.

Etalonnage réalisé par :	Fallot carine
Etalonnage réalisé le :	10 décembre 2010

Coefficient de réglage :	1,016
Coefficient du background :	0,0

ETALONNAGE DU GENERATEUR D'OZONE 49 CPS n° 74908-378		
Valeur de la consigne (nmol/mol)	Concentration en ozone (nmol/mol)	Incertitude élargie (nmol/mol)
0	0,13	0,68
25	25,46	0,92
50	50,1	1,3
100	99,8	2,3
150	148,9	3,4
200	198,5	4,4
300	297,4	6,6
400	396,2	8,8

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

3. INTERCOMPARAISON DE LA STATION « VAUGOIN »

3.1 PRESENTATION DE LA STATION

La station « Vaugoin » est située sur le site de l'école élémentaire Marcelin Berthelot à La Rochelle, Cette station, de type périurbain, est implantée depuis octobre 1992.



Figure 2 : Vue générale de la station

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

- Un analyseur NO/NO₂ : Environnement SA AC32M n° 158 (appareil titulaire)
- Un analyseur NO/NO₂ : Environnement SA AC32M n° 1081
- Un analyseur SO₂ : Thermo 43i n°CM09400085
- Un analyseur SO₂ : Seres SF2000G n°0067 (appareil titulaire)
- Un analyseur O₃ : Thermo 49i n°01820071 (appareil titulaire)
- Un analyseur O₃ : Thermo 49c n°5350
- Un analyseur CO : Environnement CO 12M n°725 (app areil titulaire)
- Un analyseur CO : Thermo 48c n°6366

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 le CO, en PFA pour l'ozone et les NOx, 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 4. Les analyseurs d'Atmo Poitou-Charentes et ceux du LCSQA/INERIS sont reliés à des lignes de prélèvement individuelles. Les temps de résidence d'Atmo Poitou-Charentes sont inférieurs à 5s. Les temps de résidence des analyseurs du LCSQA/INERIS sont aussi inférieurs à 5 secondes sauf pour l'analyseur NOx doublon (API 400E), à cause de son débit, ainsi que pour les analyseurs de SO₂. La conception du camion et sa disposition par rapport à la station fixe ne nous permettaient pas de raccourcir les lignes d'échantillonnage des 2 analyseurs de SO₂.

Entité de mesure	Appareil	Longueur de ligne (m) et diamètre intérieur (mm)	Débit (L/min)	Temps de résidence total (s)
Atmo Poitou-Charentes	AC32M Doublon	5,2 / 3	1,08	2,04
Atmo Poitou-Charentes	AC32M Titulaire	5,2/3	1,08	2,04
Atmo Poitou-Charentes	49i	5,2/3	1,28	1,72
Atmo Poitou-Charentes	49c	5,2/3	1,3	1,70
Atmo Poitou-Charentes	43i	5,2/3	0,57	3,87
Atmo Poitou-Charentes	SF2000G	5,2/3	0,49	4,50
Atmo Poitou-Charentes	CO12M	7,8/3	1,26	2,63
Atmo Poitou-Charentes	48c	7,8/3	1,07	3,09
LCSQA	49i	5,38/3,2	1,314	1,98
LCSQA	49c	5,52/3,2	1,241	2,15
LCSQA	43i	7,4/3,2	0,475	7,52
LCSQA	43c	6,64/3,2	0,397	8,07
LCSQA	42i	5,83/3,2	0,772	3,62
LCSQA	400E	5,79/3,2	0,53	5,27
LCSQA	48i Titulaire	5,83/3,2	1,004	2,46
LCSQA	48i Doublon	7,15/3,2	1,008	2,45

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 mesures. Des écarts significatifs ont été mis en évidence:

- LCSQA/INERIS

Gaz	Type appareil	Concentration 1 obtenue (ppb ou ppm)	Ecart à la valeur (%)	Concentration 2 obtenue (ppb ou ppm)	Ecart à la valeur (%)
SO ₂	43C/MCE15111	47,6	10,4	204,0	10,5
SO ₂	43i/MCE15119	45,6	5,8	196,0	6,2
NO	42C/MCE15307	70,2	-10,1	188,6	-8,3
NO	42i/MCE15313	82,7	5,9	221,2	7,6
NO ₂	42C/MCE15307	91,1	-15,0	148,7	-11,4
NO ₂	42i/MCE15313	99,9	-6,8	173,0	3,0
O ₃	49i/MCE15118	100,4	0,6	200,0	0,8
O ₃	49c/MCE15113	91,3	-8,5	186,6	-6,0
CO	48i/MCE15118	8,1	-0,9	15,7	-0,7
CO	48i/MCE15119	8,2	0,5	15,6	-1,1

Tableau 5 : Ecart entre la valeur des étalons et la réponse des analyseurs du LCSQA/INERIS

- Atmo Poitou-Charentes

Gaz	Type appareil	Concentration 1 obtenue (ppb ou ppm)	Ecart à la valeur (%)	Concentration 2 obtenue (ppb ou ppm)	Ecart à la valeur (%)
SO ₂	43i/09400085	43,7	1,4	186,0	0,8
SO ₂	SF2000G/0067	41,0	-4,9	188,0	1,8
NO	AC32M/158	78,1	0,0	208,6	1,5
NO	AC32M/1081	77,1	-1,3	204,4	-0,6
NO ₂	AC32M/158	104,5	-2,5	168,6	0,4
NO ₂	AC32M/1081	103,8	-3,2	166,5	-0,8
O ₃	49i/01820071	101,0	1,2	199,5	0,5
O ₃	49C/5350	101,5	1,7	203,0	2,3
CO	CO12M/72S	7,5	-7,8	15,0	-5,3
CO	48C/6366	7,9	-2,6	15,2	-3,7

Tableau 6: Ecart entre la valeur des étalons et la réponse des analyseurs d'Atmo Poitou-Charentes

On rappellera que les écarts tolérés, toutes incertitudes cumulées, ont été estimés au regard des intercomparaisons du LNE à +/- 4%. Les écarts rencontrés sur les analyseurs du LCSQA/INERIS sont probablement dus aux conditions de température élevée rencontrées (cumulées avec une panne de climatisation du camion) alors que par ailleurs les contrôles métrologiques réalisés sur les analyseurs étaient correctes.

3.4 NIVEAUX DE DOPAGES

Une première série de séquence de dopage a été réalisée selon le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Le manque de stabilité de la matrice ainsi que des problèmes rencontrés sur le mélangeur de gaz nous ont obligé à refaire certains points (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Puis, la série de dopage concernant le NO et les NO₂ a été effectuée selon le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Chaque séquence de dopage a durée environ 2h15.

	SO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)	NO ₂ (ppb)	CO (ppm)
1 ^{er} palier	26	0	27	1
2 ^{ème} palier	67	60	67	2
3 ^{ème} palier	35	50	40	4
4 ^{ème} palier	108	110	108	5
5 ^{ème} palier	155	80	119	3
6 ^{ème} palier	120	120	148	7
7 ^{ème} palier	155	160	121	9
8 ^{ème} palier	190	170	174	10
9 ^{ème} palier	75	160	187	6

Tableau 7 : Séquences de dopage

	SO ₂ (ppb)	NO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)
1 ^{er} palier	65	67	120
2 ^{ème} palier	45	40	
3 ^{ème} palier	55	108	
4 ^{ème} palier	170	121	
5 ^{ème} palier	100	148	
6 ^{ème} palier	5	161	

Tableau 8 : Séquence de dopage

	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)
1 ^{er} palier	83	67
2 ^{ème} palier	213	40
3 ^{ème} palier	319	108
4 ^{ème} palier	432	121
5 ^{ème} palier	538	148
6 ^{ème} palier	590	160
7 ^{ème} palier	696	187
8 ^{ème} palier	801	201

Tableau 9 : Séquence de dopage

3.5 INCIDENTS DE CAMPAGNE

Au cours de cette campagne d'intercomparaison, divers incidents touchant particulièrement le camion du LCSQA/INERIS se sont produits :

- la tension d'alimentation du camion était trop faible ce qui a occasionné des coupures des analyseurs (NOx) à plusieurs reprises, Le problème a été résolu grâce à l'intervention d'Atmo Poitou-Charentes.
- Le système de climatisation du camion est tombé en panne : les conditions météorologiques particulièrement clémentes ont accentué la chaleur due au fonctionnement des analyseurs conduisant à une température excessive à l'intérieur du camion. Des dysfonctionnements sont apparus sur les analyseurs (panne).
- Le système de génération du mélange gazeux a mal fonctionné : interruption de la génération du SO₂ pour 2 points puis reprise de la génération, vraisemblablement lié à la température élevée.

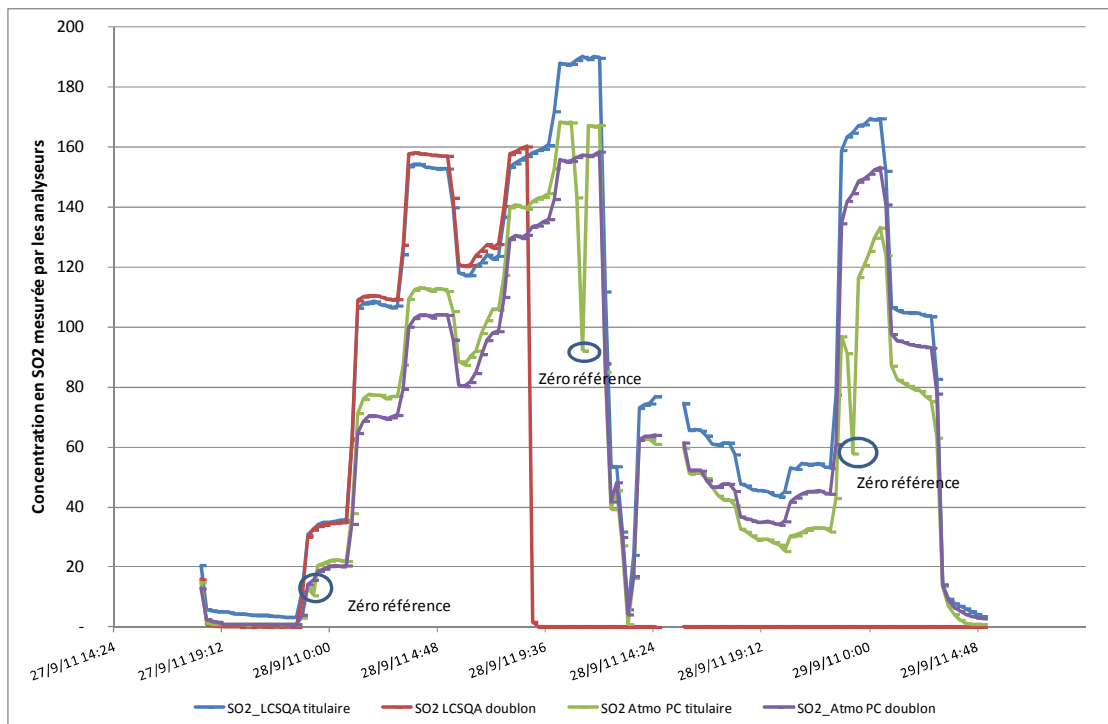
Malgré ces incidents, la plupart des résultats obtenus ont pu être exploités.

3.6 RESULTATS BRUTS

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

3.6.1 MESURES DE SO₂

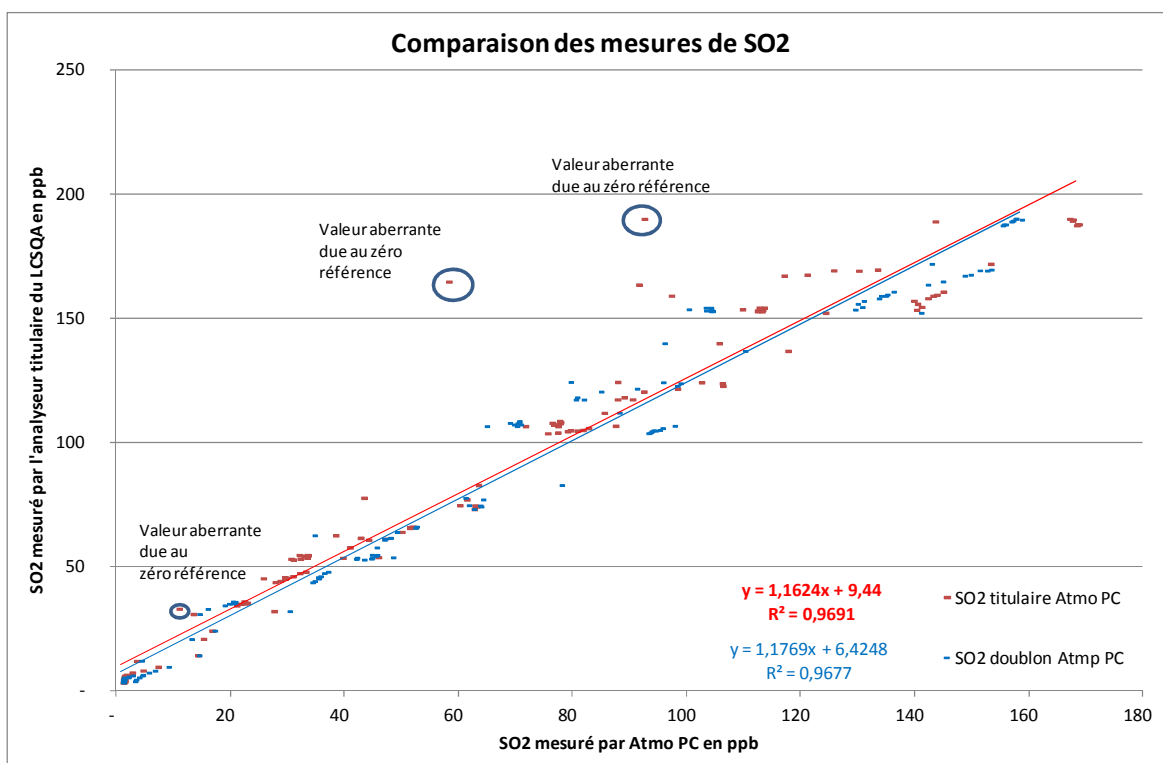
Le tracé des mesures de SO₂ (Graphique 1) présente les 2 séries successives de niveaux de concentration correspondant aux différents paliers de dopage facilement identifiables. Les mesures de SO₂ ne sont pas en bon accord.



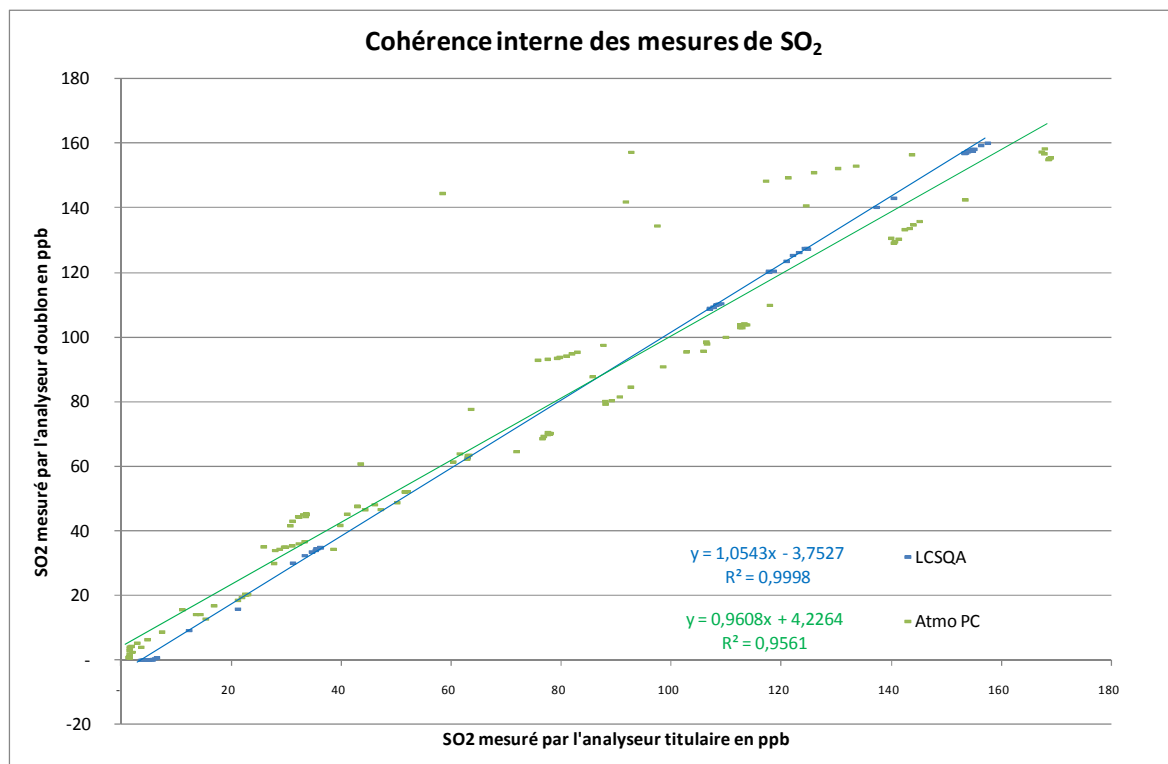
Graphique 1 : Suivi temporel des mesures de SO₂

On note plusieurs anomalies dues probablement aux incidents survenus lors de la campagne:

- Un dysfonctionnement est survenu lors de la génération du SO₂ : Il n'y a pas eu de génération des points 2 et 3. Un retour à la normale a pu être constaté à partir du point 4.
- L'analyseur doublon du LCSQA est tombé en panne lors du 7^{ème} palier.
- Un écart systématique entre les 2 analyseurs d'Atmo PC. Les 2 analyseurs d'Atmo PC étaient mis sur la même ligne d'échantillonnage dans un premier temps, ce qui pouvait expliquer le décalage entre les 2 analyseurs. Pour la seconde partie du dopage, les lignes d'échantillonnage ont été séparées, les écarts ne se sont pas réduits pour autant. Le zéro-référence qui n'a pas été ôté sur le titulaire d'Atmo PC peut expliquer ce décalage.



Graphique 2 : Comparaison du titulaire LCSQA/INERIS et des analyseurs Atmo PC

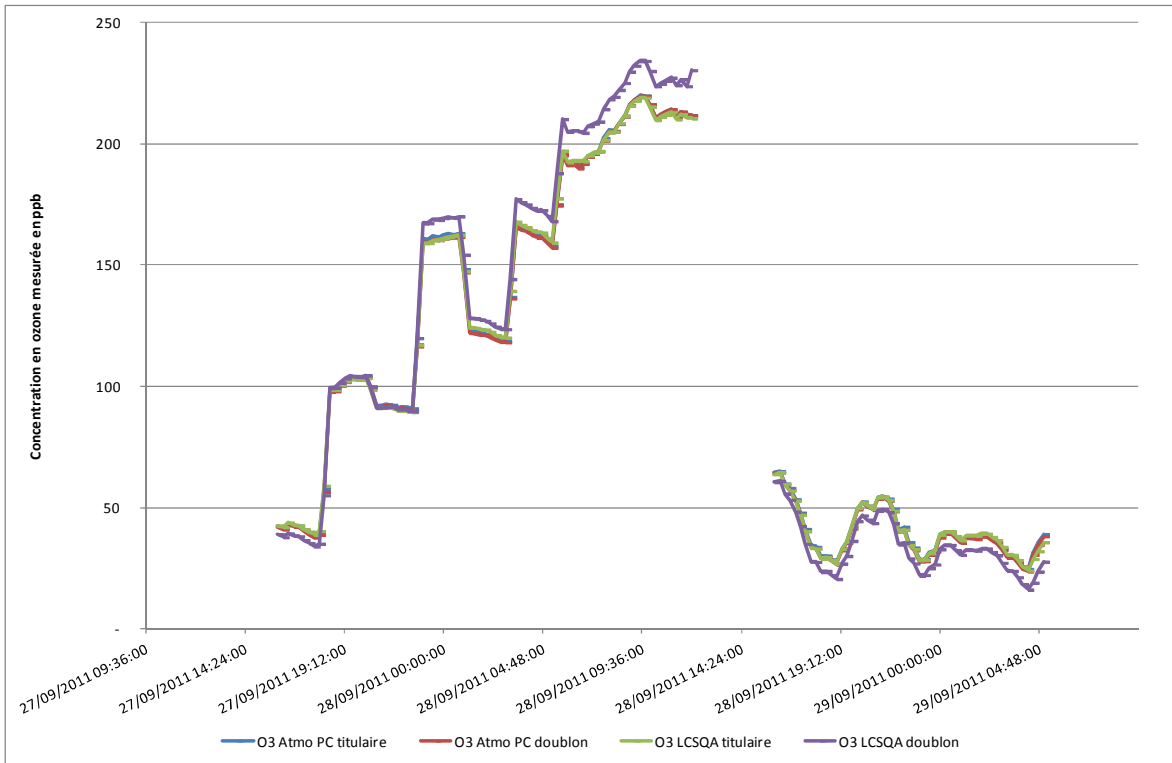


Graphique 3 : comparaison entre l'analyseur titulaire et l'analyseur doublon

La corrélation est excellente entre les analyseurs du LCSQA/INERIS avant que le doublon ne tombe en panne (Graphique 2). En revanche, la corrélation est nettement moins satisfaisante entre les 2 analyseurs d'Atmo PC (Graphique 3).

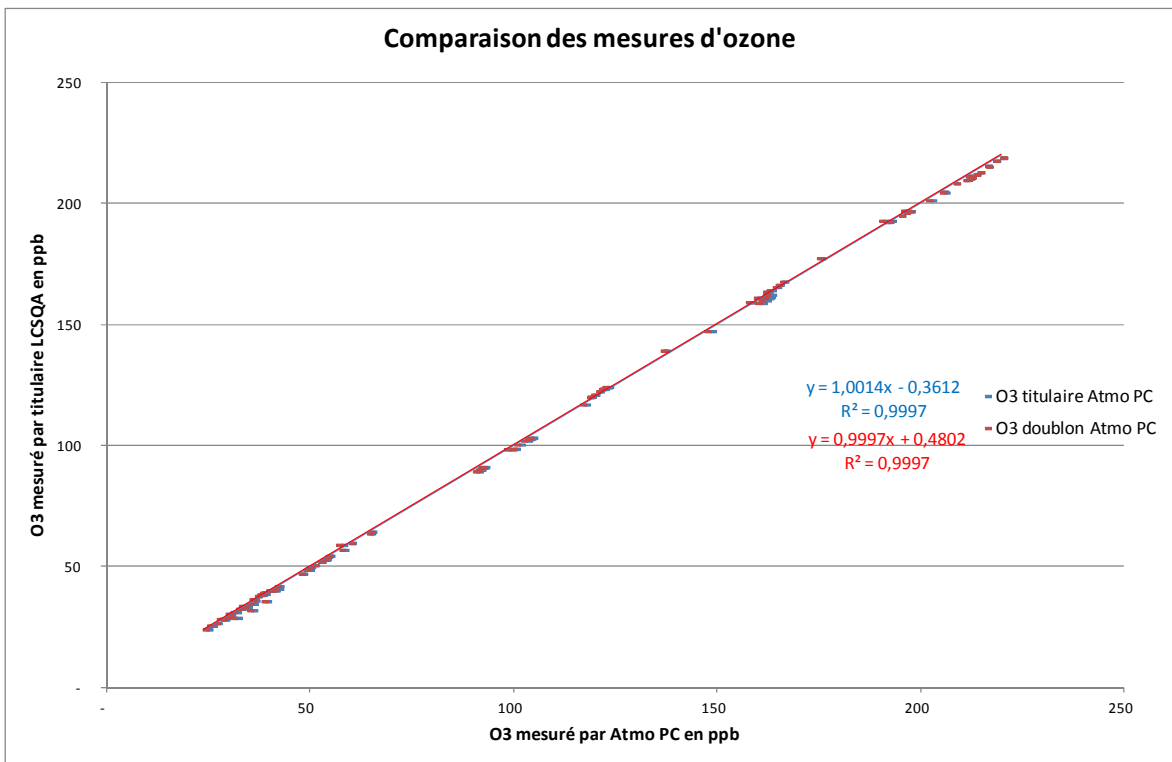
3.6.2 MESURES DE O₃

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

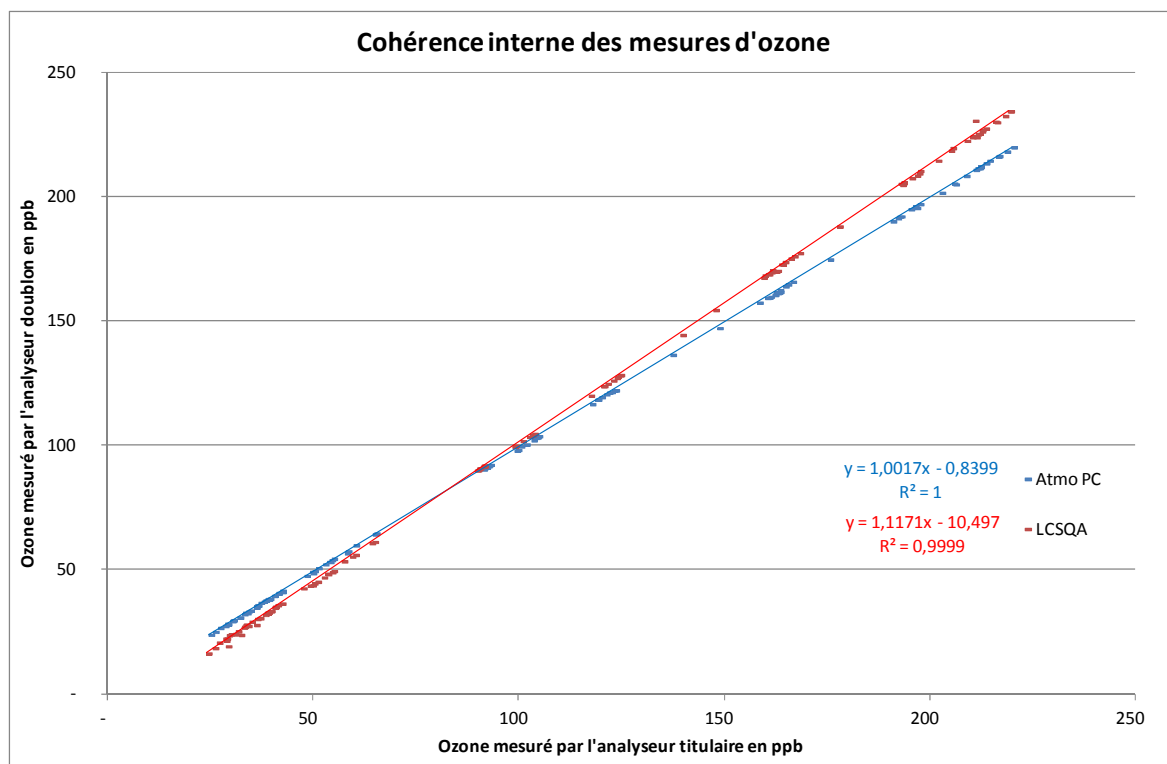


Graphique 4 : Suivi temporel des mesures d'O₃

On peut noter que seul l'analyseur LCSQA doublon n'est pas en phase avec les 3 autres. Pour les valeurs inférieures à 50 ppb, il manifeste un écart de l'ordre de -6%. Pour les paliers à 80 et 100 ppb, il est cohérent avec ses congénères et pour les valeurs supérieures à 120 ppb, il présente un écart qui varie de +3% à +6%.



Graphique 5 : Comparaison du titulaire LCSQA/INERIS et des analyseurs d'Atmo PC



Graphique 6 : comparaison entre l'analyseur titulaire et l'analyseur doublon

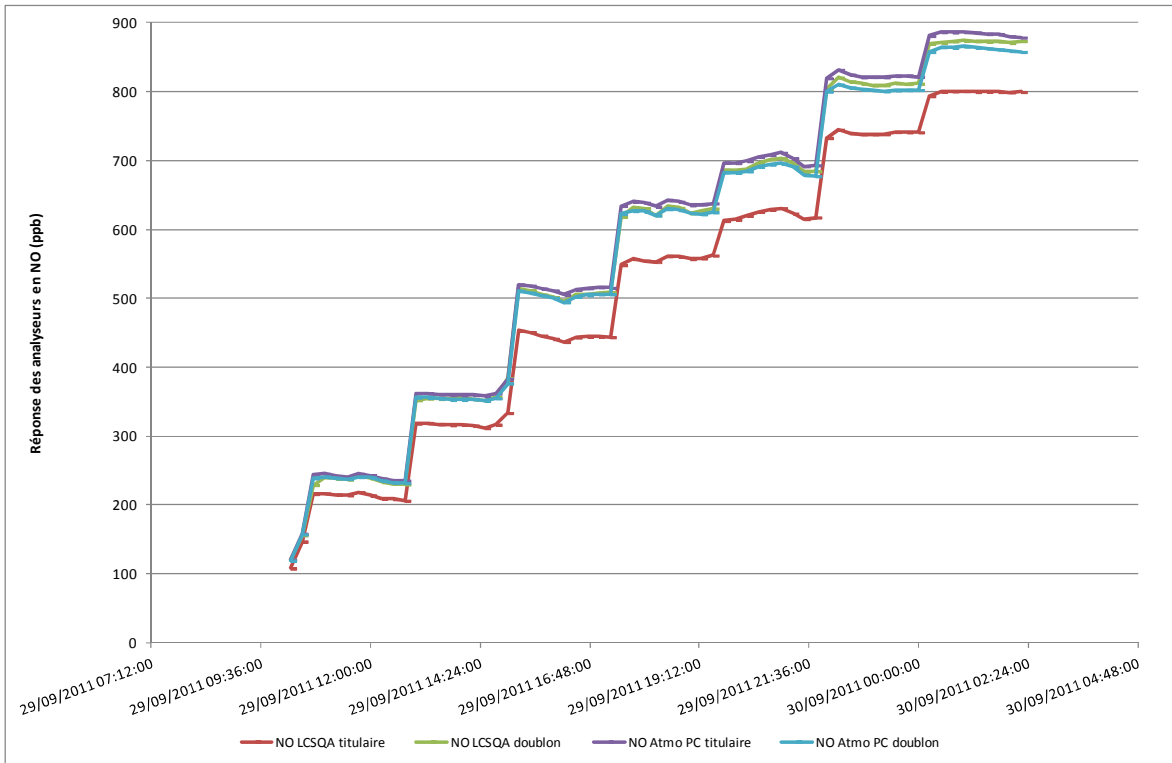
On note une excellente corrélation entre l'analyseur titulaire du LCSQA/INERIS et les analyseurs d'Atmo PC (Graphique 5) ainsi qu'entre le doublon et le titulaire de chaque organisme (Graphique 6) bien qu'il y ait un écart systématique entre les O₃ du LCSQA/INERIS probablement dû à une dérive de l'analyseur doublon causé par la température.

3.6.3 MESURES DE NO

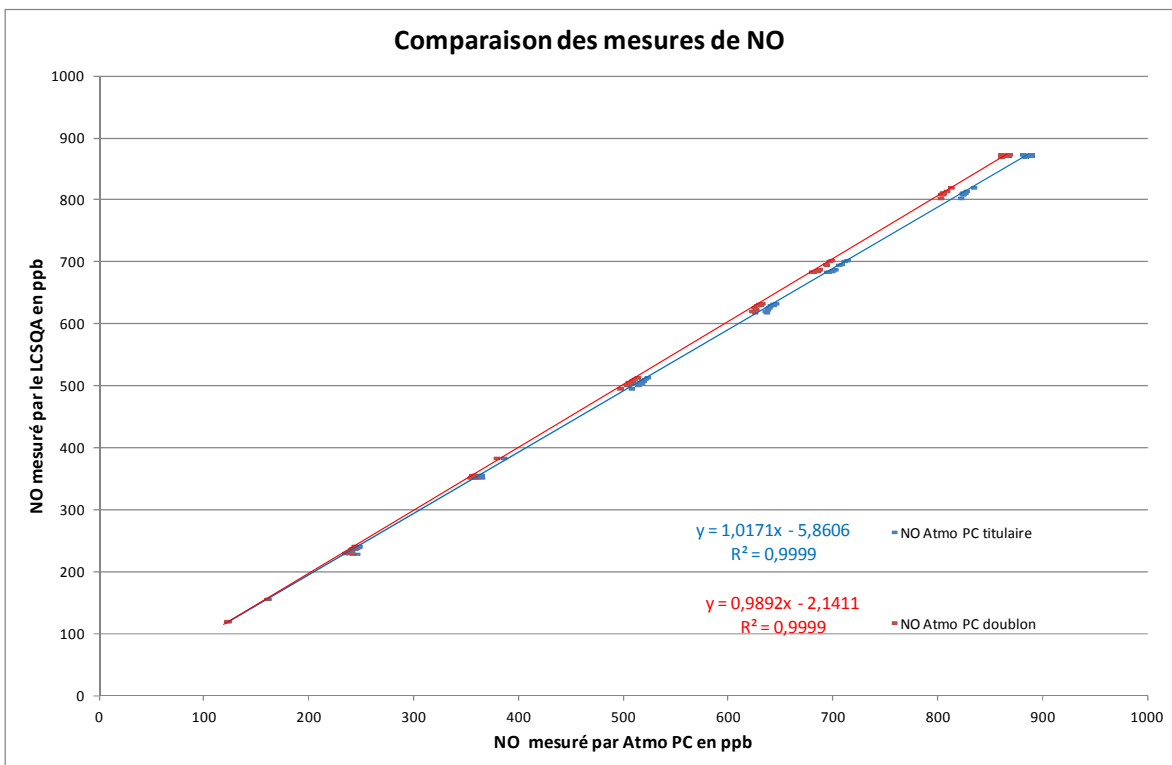
Le Graphique 7 illustre les différentes concentrations générées en NO.

On note que l'analyseur titulaire du LCSQA sous-estime les concentrations : il présente un écart systématique allant de 7% à 10% sur toutes les valeurs. De ce fait, il a été écarté lors du traitement des données.

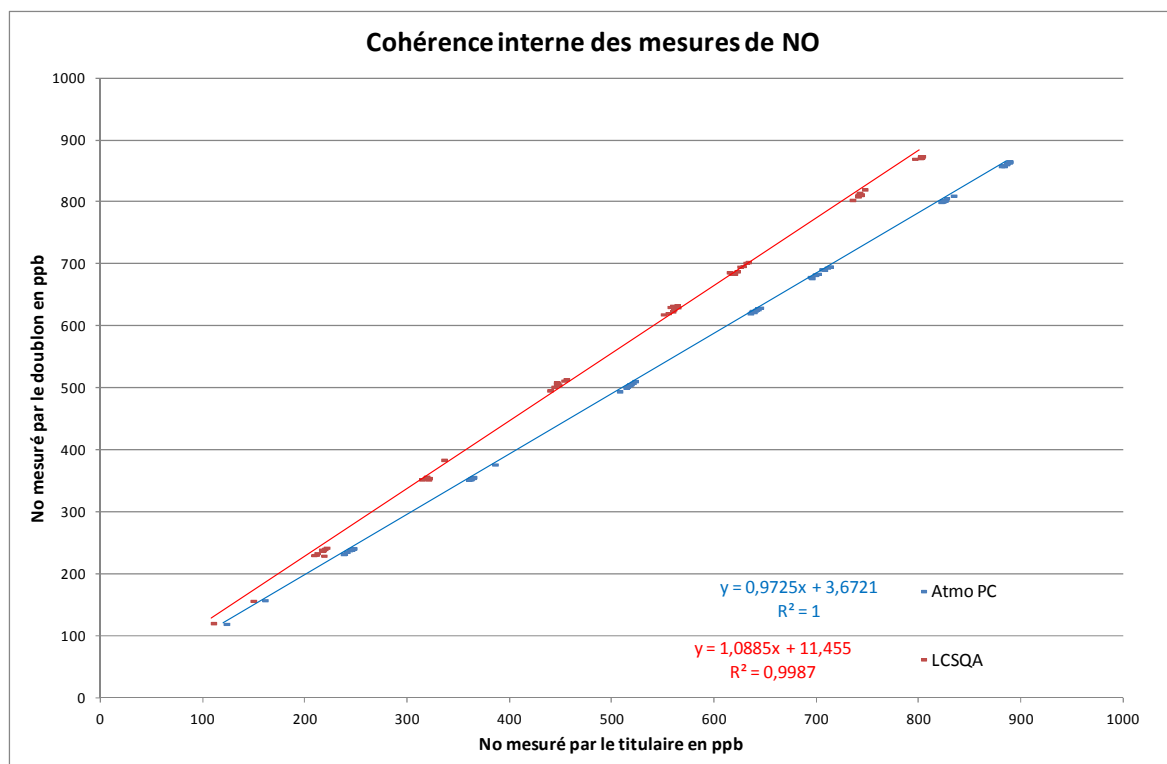
Les analyseurs d'Atmo PC présentent un écart qui varie de 1,4 à 2,46% en fonction de la concentration.



Graphique 7 : Suivi temporel des mesures du NO



Graphique 8 : Comparaison de la valeur moyenne des analyseurs LCSQA/INERIS et des analyseurs d'Atmo PC

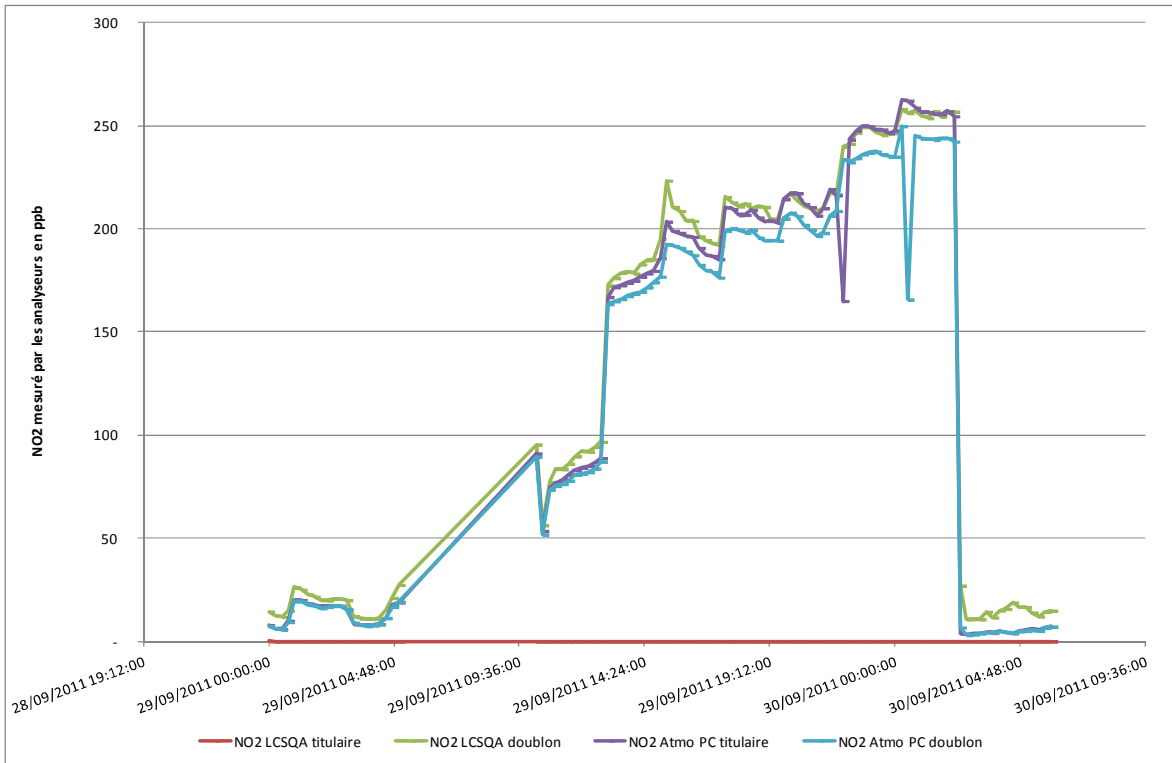


Graphique 9 : comparaison entre l'analyseur titulaire et l'analyseur doublon

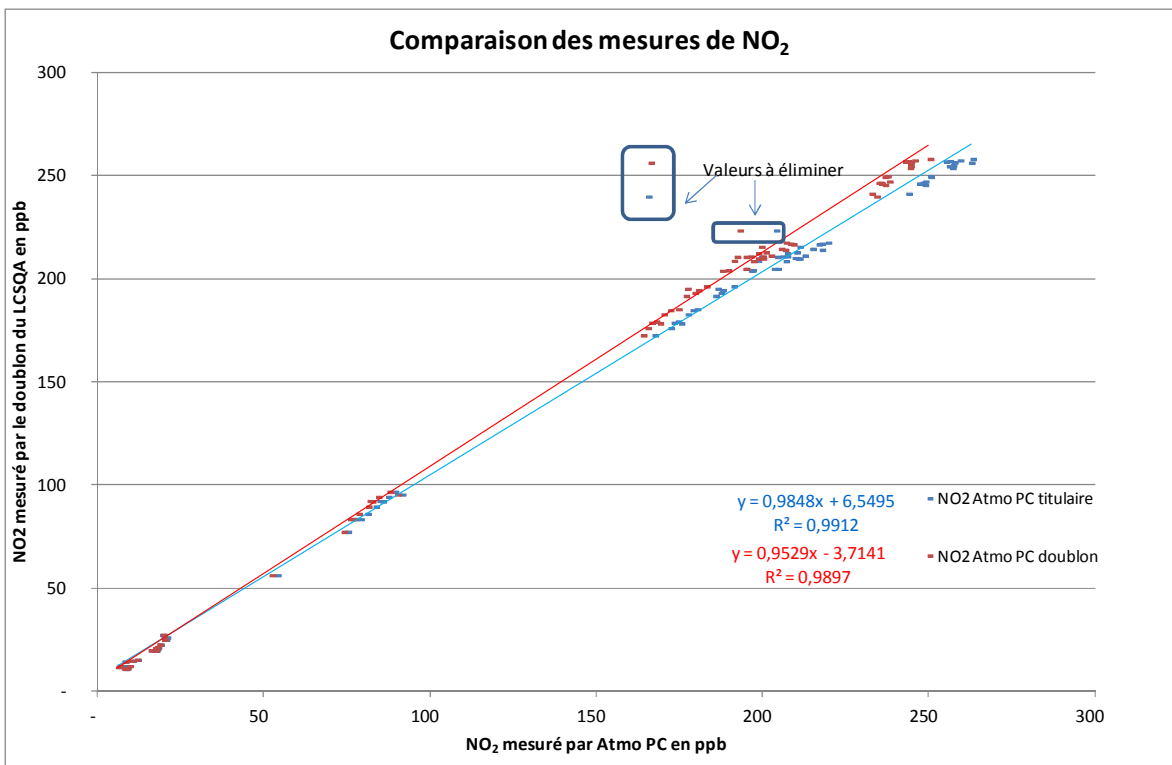
On note une bonne corrélation entre la moyenne titulaire-doublon du LCSQA/INERIS et les analyseurs d'Atmo PC (Graphique 8). Lors de la comparaison entre le doublon et le titulaire de chaque organisme (Graphique 9), on retrouve bien l'écart constaté sur le Graphique 7 entre les analyseurs du LCSQA/INERIS.

3.6.4 MESURES DE NO₂

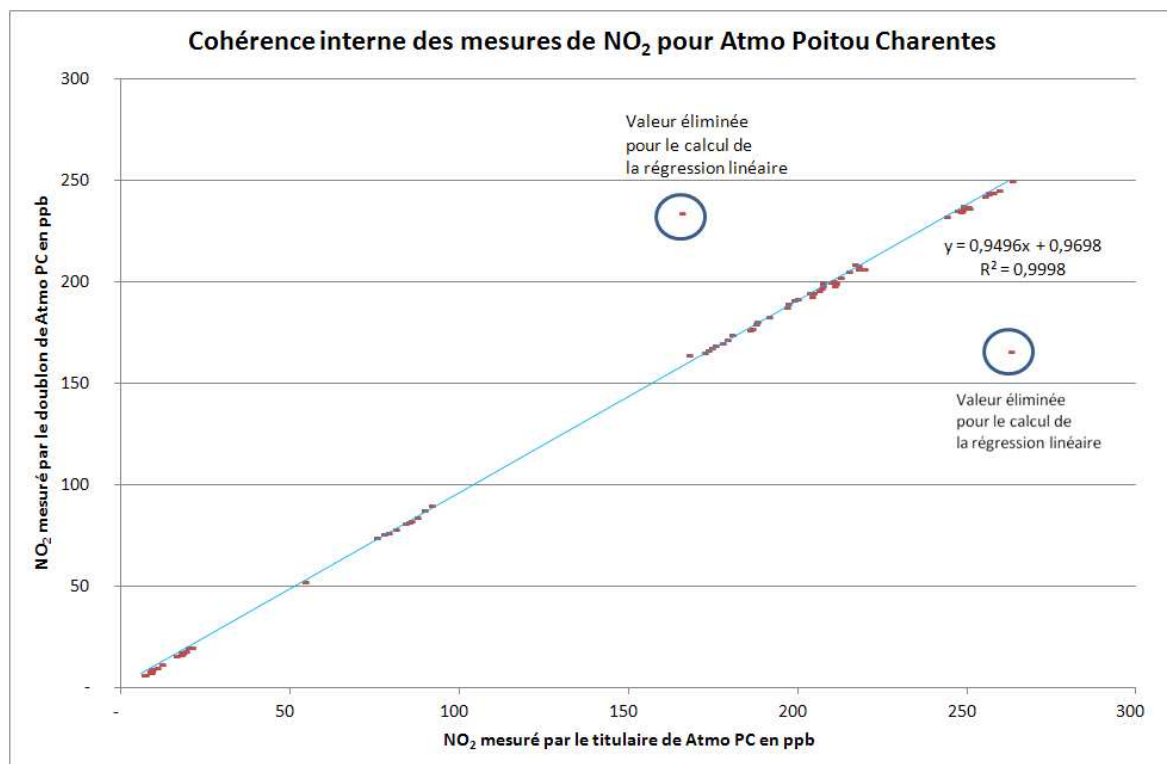
La génération des concentrations de NO₂ subit en permanence les variations du niveau ambiant, ce qui explique la relative instabilité des paliers illustrés sur le Graphique 10.



Graphique 10 : Suivi temporel des mesures de NO₂



Graphique 11 : Comparaison du doublon LCSQA/INERIS et des analyseurs d'Atmo PC



Graphique 12 : comparaison entre l'analyseur titulaire et l'analyseur doublon d'Atmo PC

La station étant installée sur le site d'une école élémentaire, les variations enregistrées peuvent être expliquées par le trafic généré par les heures d'ouverture de l'école.

L'analyseur LCSQA titulaire a présenté un dysfonctionnement : il a arrêté de mesurer le NO₂. Parallèlement à ce problème, la mesure du NO a pu continuer (voir les résultats présentés au paragraphe 3.6.3).

Lors des mesures à des concentrations inférieures à 100 ppb, les 2 analyseurs d'Atmo PC sont en phase. Pour les concentrations supérieures, on observe un écart entre les 2 analyseurs de l'ordre de 4 à 5%, l'analyseur titulaire d'Atmo PC entrant alors en phase avec l'analyseur doublon du LCSQA.

Les analyseurs de Atmo PC ont mesuré un zéro durant 5 minutes ce qui a engendré une valeur moyenne quart horaire bien inférieure aux autres sur un palier : le 29/09/11 de 21h45 à 21h50 pour le titulaire et le 30/09/11 de 0h15 à 0h20 pour le doublon. Ces données ont dû être invalidées.

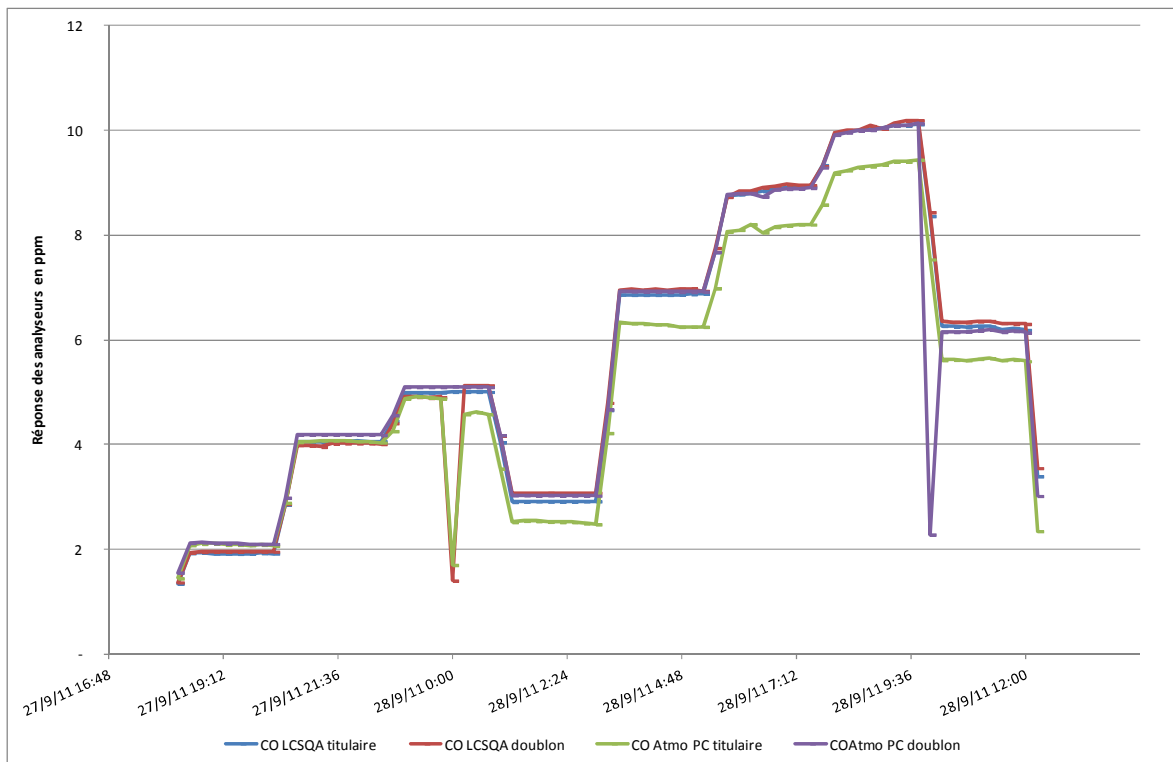
On note que les corrélations entre le doublon du LCSQA/INERIS et les analyseurs d'Atmo PC sont bonnes (Graphique 11). Il y a une très bonne cohérence entre les analyseurs d'Atmo PC malgré un écart de 5% (Graphique 12).

3.6.5 MESURE DE CO

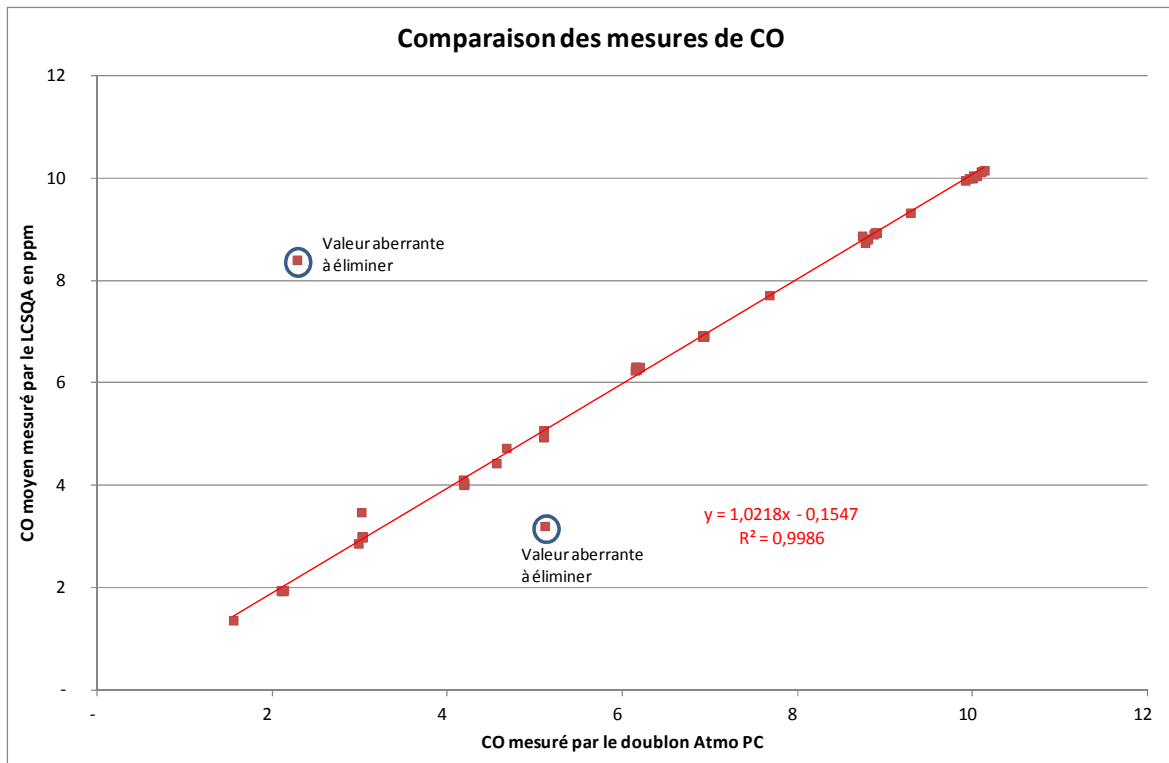
Les 4 analyseurs étaient relativement en phase sur les 2 premiers paliers et globalement, les 2 analyseurs du LCSQA et le doublon de Atmo PC le sont restés tout au long des dopages (Graphique 13).

Le zéro référence (réalisé à 0h00 le 28/09/11) n'avait pas été oté de l'analyseur doublon du LCSQA mais cela n'a pas eu d'incidence sur les mesures suivantes.. Cependant, celui qui s'est déroulé au même moment sur l'analyseur titulaire d'Atmo PC a engendré un décalage induisant une sous-estimation systématique de l'analyseur. L'analyseur est resté en mode défaut (D) jusqu'à la fin des mesures. A 10h00 le 28/09/11, un zéro référence s'est produit sur l'analyseur doublon d'Atmo PC mais il n'y a pas eu de conséquence sur les mesures suivantes.

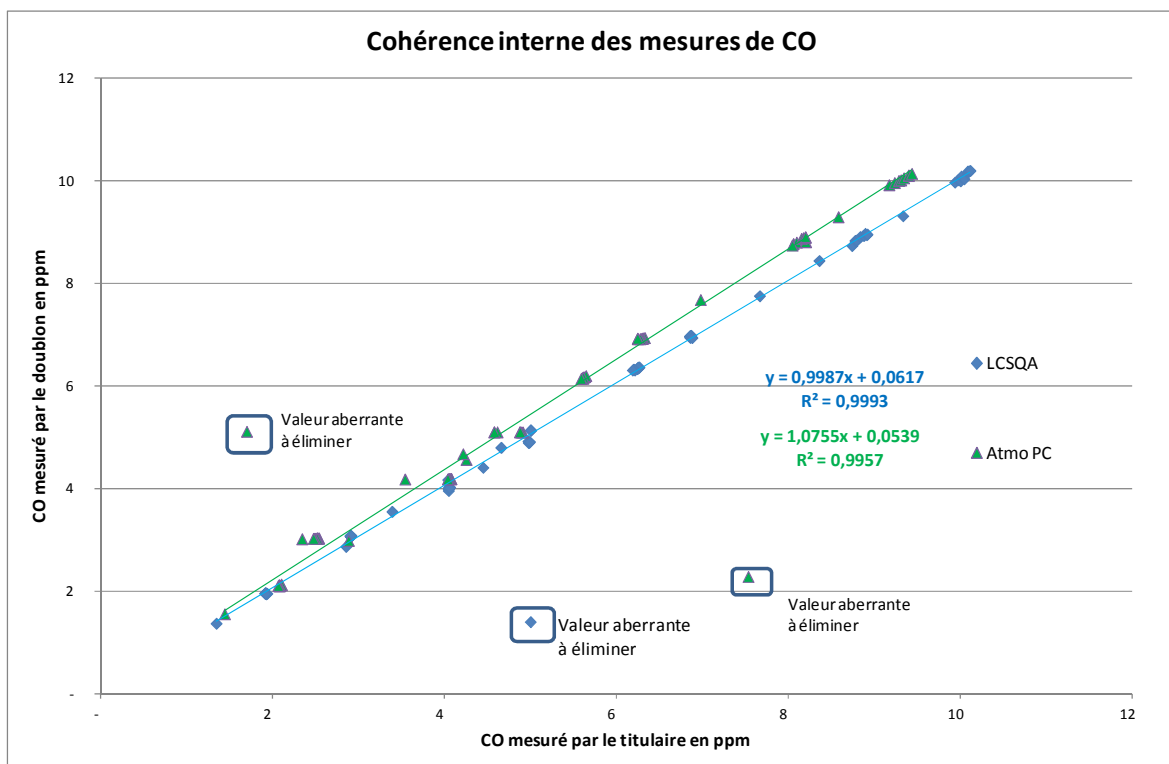
Pour la suite des calculs statistiques, nous avons éliminé les valeurs aberrantes issues de ces zéros référence, notamment pour l'analyseur titulaire d'Atmo PC qui présente un décalage après son zéro référence.



Graphique 13 : Suivi temporel des mesures de CO



Graphique 14 : Comparaison de la valeur moyenne des analyseurs LCSQA/INERIS et du doublon d'Atmo PC



Graphique 15 : comparaison entre l'analyseur titulaire et l'analyseur doublon

On peut noter une bonne corrélation entre la moyenne des analyseurs du LCSQA/INERIS et le doublon d'Atmo PC (Graphique 14). Malgré le décalage observé sur le Graphique 13, on observe une bonne cohérence entre les analyseurs de chaque organisme (Graphique 15).

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. 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 SO_2** , une valeur inférieure, une valeur supérieure et une valeur proche de la valeur limite horaire (132 ppb). En raison de la panne de l'analyseur doublon du LCSQA/INERIS, le calcul d'incertitude a été réalisé avec 3 analyseurs. Il n'y a donc pas de calcul de répétabilité pour le LCSQA/INERIS. Celle-ci a été assimilée équivalente à celle d'Atmo PC pour le calcul d' IC_R .

Polluant SO_2	Intervalles de confiance					
	LCSQA	Atmo PC	LCSQA	Atmo PC	LCSQA	Atmo PC
Concentration	60 ppb		150 ppb		160 ppb	
IC_R (ppb)	22,4		32,1		43,2	
en %	40,7		21,8		24,6	
Ic en ppb		5,23		15,7		20,5
en %		9,5		10,7		11,7

Tableau10 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'Atmo Poitou-Charentes pour SO_2

- **pour l' O_3** , 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). En raison du décalage constaté sur l'analyseur doublon du LCSQA/INERIS, le calcul d'incertitude a été réalisé avec 3 analyseurs. Il n'y a donc pas de calcul de répétabilité pour le LCSQA/INERIS. Celle-ci a été assimilée équivalente à celle d'Atmo PC pour le calcul d' IC_R .

Polluant O₃	Intervalles de confiance					
	LCSQA	Atmo PC	LCSQA	Atmo PC	LCSQA	Atmo PC
Concentration	100 ppb(~ SI)		120 ppb (~ SA1)		190 ppb(~ SA2)	
IC_R (ppb)	1,65		2,86		1,99	
en %	1,62		2,35		1,02	
Ic en ppb		1,83		1,14		0,91
en %		1,80		0,94		0,47

Tableau 11 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'Atmo Poitou-Charentes pour O₃

- **pour le NO**, 2 valeurs encadrant la pseudo-valeur limite horaire (500 ppb), En raison du décalage constaté sur l'analyseur titulaire du LCSQA/INERIS, le calcul d'incertitude a été réalisé avec 3 analyseurs. Il n'y a donc pas de calcul de répétabilité pour le LCSQA/INERIS. Celle-ci a été assimilée équivalente à celle d'Atmo PC pour le calcul d'IC_R.

Polluant NO	Intervalles de confiance					
	LCSQA	Atmo PC	LCSQA	Atmo PC	LCSQA	Atmo PC
Concentration	350 ppb		500 ppb		630 ppb	
IC_R (ppb)	10,09		15,26		19,09	
en %	2,84		3,01		3,03	
Ic en ppb		10,71		16,7		20,68
en %		3,01		3,29		3,29

Tableau 12 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'Atmo Poitou-Charentes pour NO

- **pour le NO₂**, une valeur inférieure et une valeur supérieure à la valeur limite horaire (105 ppb). En raison de la panne de l'analyseur titulaire du LCSQA/INERIS, le calcul d'incertitude a été réalisé avec 3 analyseurs. Il n'y a donc pas de calcul de répétabilité pour le LCSQA/INERIS. Celle-ci a été assimilée équivalente à celle d'Atmo PC pour le calcul d'IC_R.

Polluant NO₂	Intervalles de confiance			
	LCSQA	Atmo PC	LCSQA	Atmo PC
Concentration	80 ppb		170 ppb	
IC_R (ppb)	12,75		14,98	
en %	14,72		8,49	
Ic en ppb		4,50		11,45
en %		5,19		6,49

Tableau 13 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'Atmo Poitou-Charentes pour NO₂

- **pour le CO**, 2 valeurs inférieures et une valeur proche de la valeur limite horaire 8,6 ppm. Le calcul d'incertitude a été réalisé avec les 4 analyseurs à 4ppm. Dans ce cas, la répétabilité de chaque moyen de mesure a pu être calculée. Pour les 2 concentrations suivantes (7 et 9 ppm), l'analyseur CO titulaire d'Atmo PC n'a pas été pris en compte. En effet, le zéro référence réalisé sur cet appareil a engendré un décalage trop important des mesures. Faute de pouvoir calculer la répétabilité d'Atmo PC, celle-ci a été estimée équivalente à celle du LCSQA/INERIS dans le calcul de l'intervalle de confiance de reproductibilité IC_R.

Polluant CO	Intervalles de confiance					
	LCSQA	Atmo PC	LCSQA	Atmo PC	LCSQA	Atmo PC
Concentration	4 ppm		7 ppm		9 ppm (≈ VL)	
IC_R (ppb)	0,18		0,15		0,08	
en %	4,4		2,12		0,85	
Ic en ppb	0,09	0,21	0,16		0,09	
en %	2,25	5,15	2,35		0,88	

Tableau 14 : Intervalle de confiance de reproductibilité (IC_R) et de répétabilité (I_c) de l'INERIS et de la station fixe d'Atmo Poitou-Charentes pour CO

Les intervalles de confiance de reproductibilité de l'O₃, le NO, le NO₂ et le CO respectent les 15 % d'incertitude requis quel que soit le niveau de concentration considéré. Pour le SO₂, les zéro-référence, qui se sont produits sur les analyseurs d'Atmo Poitou-Charentes, sont probablement à l'origine des écarts importants constatés entre les analyseurs. Les conditions climatiques extrêmement chaudes rencontrées lors de la campagne ainsi que les problèmes de climatisation du camion du LCSQA/INERIS ont engendré des défauts sur les analyseurs d'ozone, de SO₂ ainsi que sur les analyseurs de NO_x du LCSQA/INERIS.

4. CONCLUSION DE L'EXERCICE

L'intercomparaison de la station « Vaugoin » située sur le site de l'école élémentaire Marcelin Berthelot à La Rochelle s'est déroulée en septembre 2011.

Cette station est équipée d'analyseurs de gaz SO₂, NO_x, O₃ et CO. La station a été équipée pour l'occasion d'analyseurs en doublon pour permettre le calcul des intervalles de répétabilité.

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.

Des zéro-référence ont perturbé le bon fonctionnement des analyseurs de SO₂ et de CO de Atmo Poitou-Charentes. Divers incidents ont perturbé le bon déroulement de cet exercice d'intercomparaison pour les analyseurs du LCSQA/INERIS : la tension d'alimentation électrique trop juste et des problèmes de climatisation du camion.

Cependant, 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 pour les analyseurs d'O₃, de NO, de NO₂ et de CO. L'intervalle de reproductibilité I_{CR} du SO₂ est supérieur à 15% mais les problèmes rencontrés sur les analyseurs des 2 organismes expliquent ce mauvais résultat.

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 critères (temps de résidence, incertitude) exigés des normes et des Directives Européennes pour l'O₃, le NO, le NO₂ et le CO.