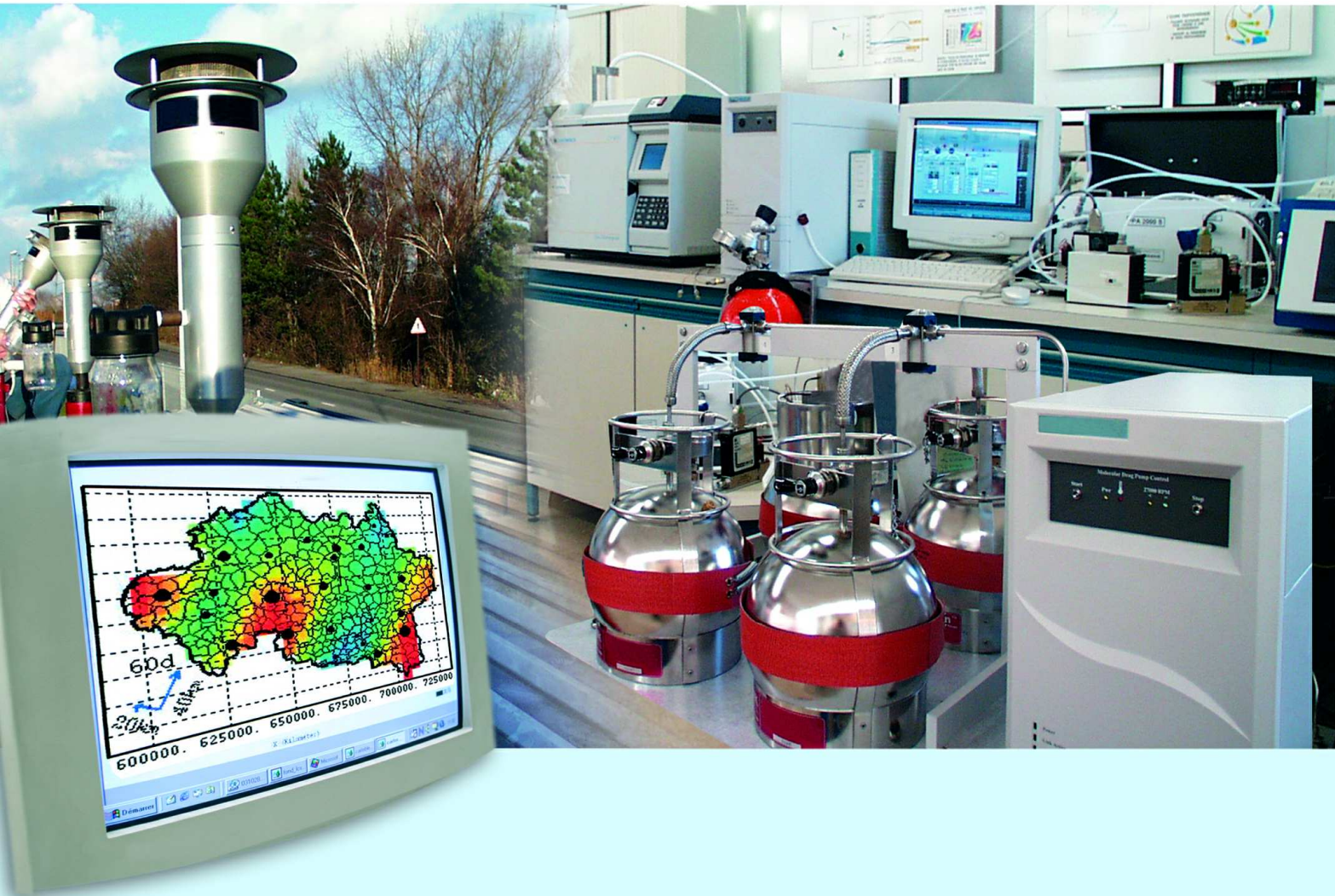




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Intercomparaisons de stations de mesures

étude 2/2

### Intercomparaison de moyens de mesures mobiles (Exercice 2005)

Novembre 2005 version finale

Convention: 05000051

Yves GODET-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'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

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



Ministère de l'Ecologie  
et du Développement Durable

## **Intercomparaison de stations de mesures**

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

## **Intercomparaison de moyens de mesures mobiles (Exercice 2005)**

**Convention 05000051**

**Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques  
(DPPR)**

Novembre 2005 version finale

**PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE :**

**Y.GODET – F. MARLIERE**

Ce document comporte 47 pages (hors couverture et annexes)

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Y.GODET – F. MARLIERE	J.POULLEAU	M.RAMEL
<b>Qualité</b>	Ingénieurs Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RESUMÉ.....</b>	<b>2</b>
<b>2. INTRODUCTION .....</b>	<b>4</b>
<b>3. PRÉSENTATION DE L'EXERCICE .....</b>	<b>5</b>
3.1 Objectifs .....	5
3.2 Déroulement de l'exercice.....	5
3.3 Présentation des participants.....	5
3.4 Liste du matériel utilisé par les participants.....	6
3.5 Schéma d'implantation des moyens mobiles .....	7
3.6 Mise en oeuvre du système de dopage de l'INERIS.....	8
3.7 Acquisition des données .....	19
<b>4. ESSAIS COMPLÉMENTAIRES D'ÉVALUATION DU SYSTÈME DE DOPAGE .....</b>	<b>20</b>
4.1 Principe des essais .....	20
4.2 influence de l'ensoleillement combiné à l'influence du temps de résidence	22
<b>5. RÉSULTATS DE L'INTERCOMPARAISON .....</b>	<b>27</b>
5.1 Circulation des gaz pour étalonnage.....	27
5.2 Courbes de suivi temporel.....	33
5.3 Application du test de Grubbs .....	33
5.4 Dysfonctionnements.....	34
5.5 Intervalle de répétabilité – intervalle interlaboratoire – intervalle de reproductibilité .....	34
5.6 Intervalle de confiance de reproductibilité .....	38
<b>6. CONCLUSION.....</b>	<b>45</b>
<b>7. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>47</b>

## **1. RESUME**

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude limitée. La Directive 2002/3/CE du 12 février 2002 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 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'écologie et du développement durable, notamment dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (Article 9 de l'arrêté du 17 mars 2003).

Deux approches existent pour répondre à ce besoin :

- Une approche par combinaison des incertitudes (dite méthode GUM) basée sur la détermination des facteurs qui participent à l'incertitude de mesure (mélange de gaz pour étalonnage, caractéristiques métrologiques des appareils, pertes dans les lignes d'échantillonnage), déterminées en laboratoire et sur site
- Par approche comparative, sur expérimentation directe par intercomparaison de plusieurs moyens d'analyse opérant en parallèle (arrêté du 19 mars 2003, article 8)

La présente étude porte sur l'approche comparative. Son objectif est :

- D'estimer l'incertitude des mesures réalisées par les AASQA, au moyen d'essais menés dans des conditions représentatives du parc de moyens de mesures mobiles. Une dizaine de moyens mobiles représentant les différentes régions est suffisant pour mener à bien l'exercice.
- D'identifier des dysfonctionnements de mesurage, d'analyser et de faire partager les difficultés techniques.

L'exercice 2005, réalisé à l'ASPA, a réuni 10 participants dont un extérieur au territoire français, soit 11 entités de mesures, et 58 analyseurs.

L'analyse des dysfonctionnements observés, dès la mise en place des moyens mobiles et en cours d'exercice, permettra au dispositif de surveillance national d'enrichir les procédures de maintenance périodiques des appareils et de transfert des étalons.

Les écarts de mesure constatés sont liés aux étalons de transfert et ne dépassent généralement pas l'incertitude du gaz étalon. Ils traduisent le niveau de qualité des mesures dans le dispositif national avec le système de raccordement actuel.

Cet exercice a permis de vérifier, pour le groupe de participants, que les mesures collectives respectent la recommandation de la Directive européenne puisqu'elles présentent des intervalles de confiance de reproductibilité inférieurs à 15 % aux valeurs limites respectives.

L'objectif n'était pas de générer une série de concentrations précises, mais simplement de distribuer une série de niveaux de concentrations de manière identique pour l'ensemble des participants. Ces niveaux de concentrations ont été obtenus par dopage en gaz synthétiques de l'air ambiant.

Compte tenu de l'intérêt de ce type d'exercice, le LCSQA fournira dans l'avenir l'organisation et l'exploitation d'exercices réguliers d'intercomparaisons de moyens mobiles en collaboration avec des AASQAs de niveau 2 d'accueil répartis géographiquement et avec une planification sur plusieurs années permettant à toutes les AASQAs d'y participer.

## **2. INTRODUCTION**

Les directives européennes dédiées à la qualité de l'air appellent au respect de valeurs limites, en leur associant une exigence de qualité en terme d'incertitude maximale sur la mesure.

Dans le cadre de l'étude LCSQA « intercomparaison en vue de l'évaluation de l'incertitude globale sur la mesure », l'INERIS a assuré un travail de développement visant à mettre à la disposition du dispositif français de surveillance de la qualité de l'air, un ensemble d'outils permettant de répondre à ce besoin (cf document de synthèse LCSQA 2004 réf. INERIS-04-55262-AIRE n° 1076-Ole/Vib).

A ce titre un premier travail a consisté à mettre au point des exercices de groupe entre les différents moyens mobiles en un lieu commun, le premier exercice ayant eu lieu en 2003 à l'ASPA. Une réserve avait toutefois été apportée : il s'avérait indispensable de couvrir différents niveaux de concentration, incluant le niveau des valeurs limites horaires.

L'étude présentée ici a été conçue en ce sens puisque son objectif, outre l'organisation d'un second exercice de groupe au niveau national, a été de mettre au point un système permettant l'enrichissement de la matrice air ambiant, tout en conservant les propriétés de celle-ci, notamment sur la question des interférents (vapeur d'eau, interférents, aérosols, ozone ambiant etc.)

Afin de valider ce dispositif, des essais complémentaires ont été réalisés pour vérifier les points suivants :

- temps de résidence dans les lignes d'échantillonnage,
- effet de l'ensoleillement sur les lignes d'échantillonnage,
- titres des gaz de raccordement par rapport à la chaîne nationale d'étalonnage,
- système de génération de gaz par dopage dans son ensemble.

Ce dispositif d'enrichissement de la matrice a été mis en œuvre sur le terrain pour la première fois lors de la présente campagne de comparaison menée avec 12 moyens mobiles du 23 au 27 mai 2005 en collaboration avec « le niveau 2 » d'accueil: ASPA et le LIM, situés à Schiltigheim (67), que nous remercions ici vivement pour leur participation active.



### **3. PRESENTATION DE L'EXERCICE**

#### **3.1 OBJECTIFS**

Le but de l'exercice de comparaison consiste à déterminer l'intervalle de confiance de reproductibilité associé aux mesures de l'ensemble des participants (voir liste au § 3.3) selon la norme ISO 5725-2, comparable à une incertitude (GUM). L'exercice permet en outre la confrontation des équipes et des moyens mis en œuvre utile à l'amélioration de la qualité des raccordements et du fonctionnement, et la mise en évidence de problèmes de dysfonctionnements non observés en l'absence de dopage et non décelés lors des maintenances préventives

Parmi les participants, le moyen mobile LCSQA/INERIS est équipé de deux analyseurs par polluant (excepté CO), afin de prendre en compte la dispersion intra-laboratoire ou intervalle de confiance de répétabilité. Il en est de même pour les deux moyens mobiles de l'ASPA.

#### **3.2 DEROULEMENT DE L'EXERCICE**

L'exercice a été effectué en trois étapes :

1. Arrivée des participants principalement le lundi 23 mai, installation, branchement électrique, mise sous tension, mise en chauffe des analyseurs. Chaque participant a ensuite vérifié ses propres analyseurs en début de campagne grâce à ses propres transferts, raccordés aux niveaux 2 respectifs de la chaîne nationale d'étalonnage. En fin de campagne un contrôle a aussi été effectué pour observer d'éventuelles dérives.
2. Une circulation de gaz de référence appartenant au Laboratoire Inter-régional (O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> et CO) a permis en début d'exercice de vérifier la cohérence des mesures entre les niveaux 2 et 3. A ce stade, aucun réglage, aucune correction ne sont autorisés. En parallèle une procédure de vérification des paramètres de fonctionnement est effectuée sur l'ensemble des appareils, en particulier pour les TEOM. Branchement fluide de tous les appareils à partir de deux sources de gaz mises en œuvre par l'INERIS. Vérification des temps de résidence de chaque ligne d'échantillonnage.
3. Campagne d'intercomparaison durant 3 jours et demi sur les gaz et les particules.

#### **3.3 PRESENTATION DES PARTICIPANTS**

Dix organismes ont répondu favorablement comme participants à cet exercice d'intercomparaison :

- L'ASPA (Schiltigheim), site d'accueil, avec sur place leurs deux moyens mobiles, et la participation des moyens techniques et humains du LIM
- AIRPARIF (Ile de France)
- AIR PL (Pays de Loire)
- ASQUAB (Franche-Comté)
- AIR LR (Languedoc-Roussillon)

- AIRLOR (Lorraine)
- ATMO-NPDC (Nord Pas de Calais)
- ATMO Champagne Ardennes
- ROPAG (Etat de Genève)
- INERIS (centre de Verneuil en Halatte) organisateur, chargé de la mise en œuvre du système de génération des gaz par dopage, et participant.

### 3.4 LISTE DU MATERIEL UTILISE PAR LES PARTICIPANTS

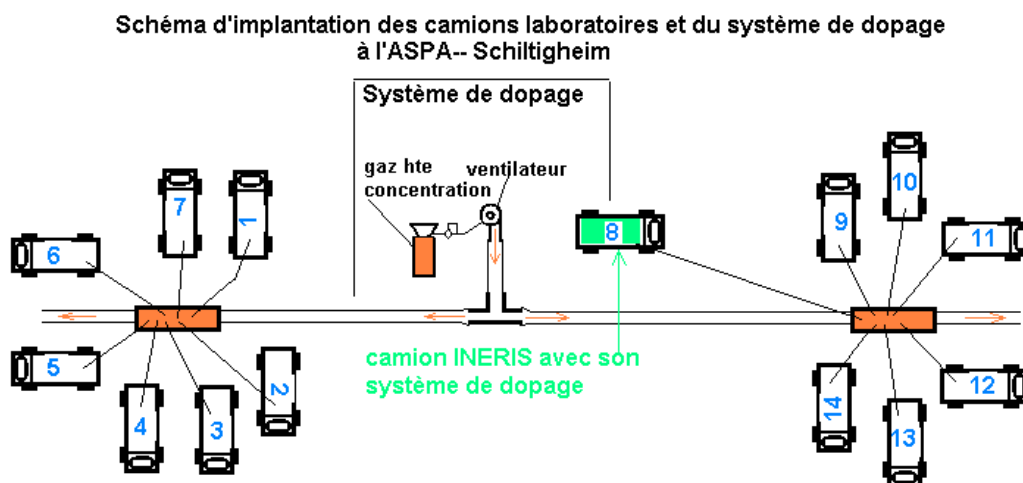
Le tableau ci-dessous regroupe les modèles d'analyseurs utilisés par chaque participant ainsi que les systèmes de raccordement utilisés pour régler le point zéro et le point d'échelle. Dans le cas des analyseurs de NO<sub>x</sub>, les valeurs de rendement des fours de conversion ont été précisées.

	NO/NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	PM10
<b>ASPA(Unimog)</b>	AC31M (99.2%) CA PURAFIL B11	AF21M VE3M	CO11M épurateur CO B11	O <sub>3</sub> 41M LNI SX3001	TEOM 1400AB
<b>ASPA(Renault)</b>	AC31M (100%) CA PURAFIL B11	AF21M VE3M	CO11M épurateur CO B11	O <sub>3</sub> 41M LNI SX3001	TEOM 1400AB
<b>AIRPARIF</b>	AC32M (99.6%) PURAFIL CA B11	AF21M VE3M	CO11M Zéro interne B11	O <sub>3</sub> 41M LNI SX30001	TEOM 1400A
<b>AIR PL</b>	AC31M LCD (99.2%) CA PURAFIL B11	AF21M LCD VE3M	CO11M Sonimix 3052	O <sub>3</sub> 41M Ansyco KT/O <sub>3</sub>	TEOM 1400AB
<b>ASQUAB</b>	NO <sub>x</sub> 2000 (97%) AC31M Ansyco KTGPT B5	AF21M VE3M B10	Hors service	Hors service	TEOM 1400AB
<b>AIR LR</b>	NO <sub>x</sub> 2000 (100%) B11	AF21M B11	CO11M B11	O <sub>3</sub> 41M Anzyco KT O <sub>3</sub> M	TEOM 1400AB
<b>AIRLOR</b>	AC31M (98%) Ansyco B5	AF21M VE3M B11	CO11M catalyseur à froid B11	O <sub>3</sub> 41M SONIMIX SX3001	TEOM 1400A

<b>ATMO-NPDC</b>	NO <sub>x</sub> 2000 (97%) B11	SF2000 B11	CO2000 B11	OZ2000 LNI3001	TEOM 1400AB
<b>ATMO Champagne Ardennes</b>	AC31M ( ? ) KTGPT Ansyco	AF21M VE3M	CO11M B11	O <sub>3</sub> 41M LNI SX3001	TEOM 1400A
<b>ROPAG</b>	ECOTECH EC 9841 (99%) PURAFIL CA B11	ML 9850 CA B11	ML 9830 Cataly. B11	APOA 350 <sup>E</sup> LNI 3001	ESM Eberline Abs bêta FH 62 IR
<b>INERIS</b>	42C (2 app.) (99 %) LNI 3052A B20	43C (2 app.) LNI 3052A B20	CO11M LNI 3052A B20	49C (2 app.) LNI 3052A 49CPS	TEOM 1400A

### 3.5 SCHEMA D'IMPLANTATION DES MOYENS MOBILES

La figure 1. ci après montre le schéma d'implantation des différents moyens mobiles installés sur le parking de l'ASPA, autour du système de distribution des gaz.



**Figure 1**

Les figures 2 et 3 illustrent l'ensemble des moyens et leur implantation sur le site de l'ASPA.



Figure 2



Figure 3

### 3.6 MISE EN OEUVRE DU SYSTEME DE DOPAGE DE L'INERIS

L'objectif du dopage est de réaliser un enrichissement de la matrice d'air ambiant, par un ou plusieurs polluants. Pour ce faire l'INERIS a fourni à tous les participants la matrice « air ambiant » dopée à l'entrée du ventilateur à l'aide de bouteilles hautes concentrations en CO, NO/NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ou pour l'ozone, à l'aide d'un générateur haute concentration spécifique (LNI).

La mise en œuvre de ce dispositif a nécessité le développement et la validation d'un système de génération de gaz constitué des différents éléments suivants :

- gaz de dopage haute concentration
- boîtiers de distribution
- lignes de transfert

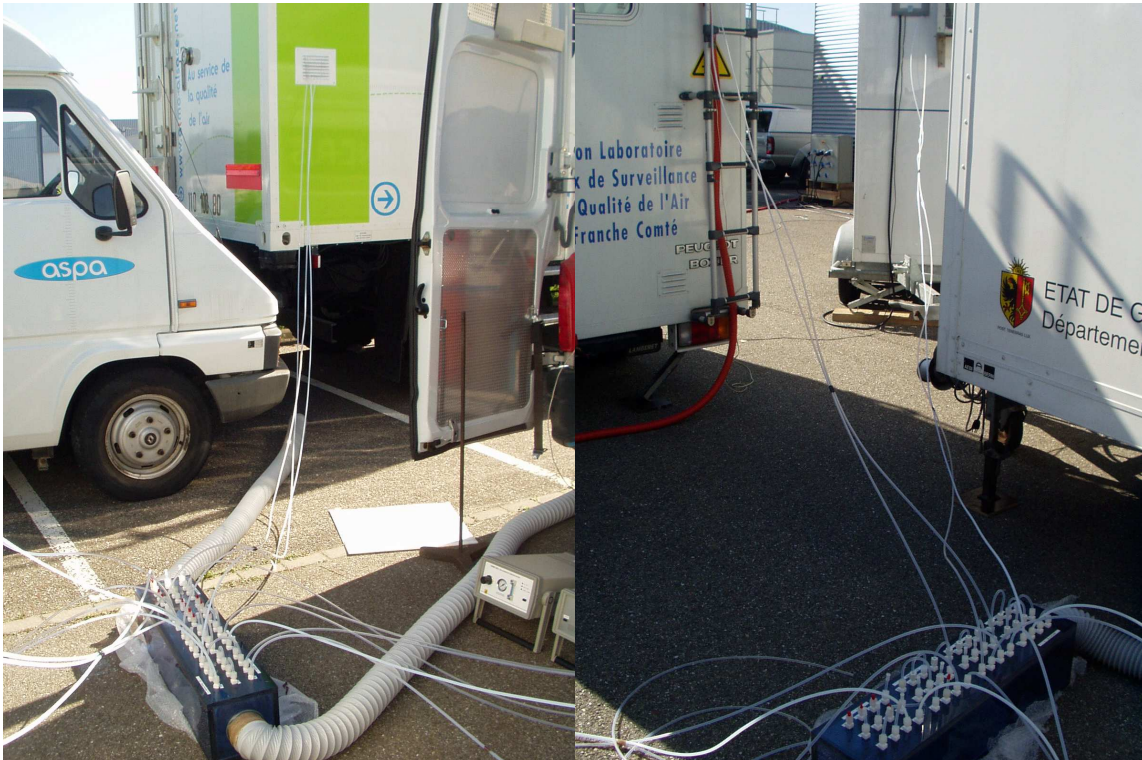


figure 4 : boîtiers–distributeurs et lignes de prélèvement



figure 5 : bouteilles « haute concentration » et générateur d'ozone haute concentration pour le dopage, bouteilles raccordées à la chaîne nationale d'étalonnage pour les réglages.

### 3.6.1. Mise en place des lignes de transfert de l'air dopé

Les normes européennes EN 14211 et 14625 pour le NO/NO<sub>2</sub> ont fixé des exigences sur le temps de résidence dans les lignes d'échantillonnage entre le prélèvement à l'extérieur et la cellule de mesure de l'analyseur. Ce temps doit être inférieur à 5 secondes. Dans le cas contraire les concentrations doivent être corrigées selon l'annexe de la norme ISO 13964.

Les lignes de transfert de gaz entre les boîtiers distributeurs et les analyseurs des moyens mobiles ont été dimensionnées de façon à garantir une alimentation en gaz de caractéristiques identiques (même temps de séjour des gaz et même concentration) à partir de la matrice air ambiant naturelle enrichie par dopage. Elle permet, tout en conservant la représentativité du travail en matrice réelle (interférents, aérosols, humidité, etc.), d'assurer l'exploration d'un domaine étendu de concentrations et ainsi de pouvoir déterminer une incertitude de mesure sur toute la plage de mesure.

Pour ce faire et compte tenu des longueurs de lignes de transfert assurant la liaison entre la boîte de distribution et chaque moyen mobile, l'INERIS disposait des diamètres de lignes suivants:

Diamètre intérieur (mm)	Matériau
4,35	PTFE
3,96	PFA
3,20	PFA

Les lignes en PFA sont utilisées pour les polluants O<sub>3</sub> et NO<sub>x</sub> car c'est avec ce matériau qu'ils sont le moins adsorbés. Pour le SO<sub>2</sub> et le CO nous avons utilisé du PTFE. Pour respecter l'exigence des 5 secondes, nous avons adapté le diamètre intérieur au débit de chaque analyseur.

Initialement, il était prévu de placer une ligne par polluant. Or nous avons constaté que certains moyens mobiles étaient trop éloignés de leur boîtier de distribution pour avoir des temps de résidence inférieurs à 5 secondes. L'INERIS a donc choisi de coupler les lignes de CO et de SO<sub>2</sub> en plaçant un té au niveau de l'entrée échantillon des analyseurs. Ainsi les débits des deux analyseurs s'ajoutant pour une même longueur de ligne et un même diamètre, on obtenait un temps de résidence plus court qui nous a permis de respecter les 5 secondes.

Pour les NO<sub>x</sub>, le débit des analyseurs étant assez faible il a fallu utiliser le diamètre intérieur de ligne le plus petit soit 3,20 mm.

Enfin, certains participants ont dû coupler leurs lignes de NO<sub>x</sub> et d'ozone pour justement diminuer ce temps de résidence.

La longueur de chaque ligne entre le boîtier-distributeur et l'analyseur a ensuite été mesurée, le débit précis de chaque analyseur a été relevé et les temps de résidence ont été calculés. Ils sont présentés dans le § 3.6.2.

Le système de dopage commun à tous les participants à partir de l'air ambiant mis en place a été validé lors d'essais préliminaires effectués à l'INERIS :

- homogénéité des débits dans chaque boîtier-distributeur de gaz
- temps de résidence
- influence de l'ensoleillement
- homogénéité des concentrations délivrées

- influence de la longueur de gaine de distribution

Au terme de ces essais, dont les principaux résultats sont présentés aux § 3.6.4. et § 4. Pour chaque polluant, il a été vérifié que les concentrations alimentant les deux boîtiers de distribution étaient rigoureusement identiques.

### 3.6.2. Mesure des débits et temps de résidence dans les lignes

Les 29 appareils des AASQA ont été reliés fluidiquement avec les tubes PTFE et PFA. Compte tenu de l'éloignement des moyens mobiles situés sur le parking et malgré des sections de tubulures plus faibles et des mises en commun pour certains analyseurs, il n'a pas été toujours possible de respecter les 5 secondes de temps de résidence pour l'ensemble des appareils. Ainsi comme le montre le tableau ci-dessous, 3 appareils présentaient des temps de résidence supérieurs à 5 secondes.

	INERIS	ASPA Renault	ASPA Unimog	Air LR	AIRPARIF	AIRLOR	Air Pays de la Loire	ROPAG	A\$QAB	ATMO Nord Pas de Calais	ATMO Champagn e Ardenne
<b>nes d'échantillonnage</b>											
<b>Polluant</b>	SO2	CO/SO2	CO/SO2	CO/SO2	CO/SO2	CO/SO2	CO/SO2	CO/SO2	SO2	CO/SO2	CO/SO2
<b>Matériau</b>	PFA	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PFA	PTFE	PTFE
<b>Diamètre intérieur (mm)</b>	3,96	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	4,35	3,96	4,35	4,35
<b>Longueur (m)</b>	5,6	7,3	5,9	5,5	6,6	10	5,8	7,5	7	6	9,8
<b>Temps de résidence (s)</b>	4,6	3,1	2,5	2,9	2,9	4,7	3,1	4,5	10	2,8	4,9
<b>Polluant</b>	CO	O3	O3	O3	O3	O3/NOx	O3/NOx	O3/NOx	NOx	O3/NOx	O3
<b>Matériau</b>	PFA	PFA	PFA	PFA	PFA	PFA	PFA	PFA	PFA	PFA	PFA
<b>Diamètre intérieur (mm)</b>	3,96	3,96	3,96	3,96	3,96	3,2	3,96	3,96	3,96	3,96	3,96
<b>Longueur (m)</b>	7,5	7,6	4,9	4,65	6,6	10	6	7,5	7	6	8
<b>Temps de résidence (s)</b>	4,4	3,4	2,3	2,1	3,2	3,3	2,1	2	4,8	2,3	4,3
<b>Polluant</b>	O3	NOx	NOx	NOx	NOx						NOx
<b>Matériau</b>	PFA	PFA	PFA	PFA	PFA						PFA
<b>Diamètre intérieur (mm)</b>	3,96	3,20	3,20	3,20	3,20						3,20
<b>Longueur (m)</b>	5,2	7,2	5,4	4,3	6,65						7,5
<b>Temps de résidence (s)</b>	2,8	6,5	4,3	3,9	4,3						6,8
<b>Polluant</b>	NOx										
<b>Matériau</b>	PFA										
<b>Diamètre intérieur (mm)</b>	3,96										
<b>Longueur (m)</b>	5,2										
<b>Temps de résidence (s)</b>	3										

Tableau des temps de résidence dans les lignes d'échantillonnage

### 3.6.3. Caractéristiques des gaz de dopage et d'étalonnage et du photomètre ozone de l'INERIS

- **Gaz d'étalonnage raccordés au LNE :**

N° du certificat d'étalonnage	date	Emballage n°	Concentration	Concentration
F013101/044	21/02/05	69964	803.7 ppb de NO ± 5.6	803.7 ppb de NO <sub>x</sub> ± 5.6
F013101/045	21/02/05	82885	797.7 ppb de NO ± 5.6	798.7 ppb de NO <sub>x</sub> ± 5.6
F013101/043	21/02/05	588735	15.39 ppm de CO ± 0.11	
F013101/042	21/02/05	14208	195.0 ppb de SO <sub>2</sub> ± 2.1	
F013101/041	21/02/05	2454	176.0 ppb de NO ± 1.7	176.0 ppb de NO <sub>x</sub> ± 1.8

- **Photomètre ozone T.E.I. 49 CPS raccordé au LNE :**

F013101/065	29/03/05	74908-378	-0.6 ppb ± 1.5	Consigne = 0
			24.0 ppb ± 1.5	Consigne = 25
			48.5 ppb ± 1.4	Consigne = 50
			97.6 ppb ± 2.1	Consigne = 100
			146.8 ppb ± 2.8	Consigne = 150
			196.0 ppb ± 3.1	Consigne = 200
			293.9 ppb ± 4.8	Consigne = 300
			392.1 ppb ± 6.1	Consigne = 400



- **Gaz de dopage haute concentration raccordés à Air Liquide :**

OF 29215400	17/02/08	1934	220 ppm SO <sub>2</sub> ± 5 %	
OF 29215400	17/02/08	3780	206 ppm SO <sub>2</sub> ± 5 %	
OF 29604000	30/06/07	14208	209 ppm SO <sub>2</sub> ± 10 %	
OF 29215400	17/02/08	11798	214 ppm SO <sub>2</sub> ± 5 %	
OF 29095200	15/03/07	11835	30.2 ppm SO <sub>2</sub> ± 5 %	
OF 29766800		5261	1007 ppm NO ± 2 %	
OF 29784200	01/06/08	583452	645 ppm NO <sub>2</sub> ± 2 %	
OF 29784200	01/06/08	583453	660 ppm NO <sub>2</sub> ± 2 %	
OF 29766800	30/05/08	13696	1012 ppm NO ± 2 %	
OF 29251000	08/03/08	27925	408 ppm NO ± 3 %	618 ppm NO <sub>x</sub> ± 3 %
OF 29251000	08/03/08	1981	401 ppm NO ± 3 %	620 ppm NO <sub>x</sub> ± 3 %
OF 29251000	08/03/08	297	408 ppm NO ± 3 %	621 ppm NO <sub>x</sub> ± 3 %
OF 29766800	01/06/08	5261	1007 ppm NO ± 2 %	
25098600	25/03/06	6576	44.63 ppm CO ± 2 %	
29251100	21/02/08	14434	1.702 % CO ± 2 %	
29251100	21/02/08	6729	1.703 % CO ± 2 %	
29251100	21/02/08	9226	1.701 % CO	

			± 2 %	
--	--	--	-------	--

### 3.6.4. Validation du système de génération des gaz

Afin de délivrer aux participants un même mélange de gaz en quantité suffisante, l'INERIS a confectionné des boîtes de distribution permettant d'alimenter l'ensemble des participants en NO/ NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO et ozone. Chaque analyseur en provenance d'un moyen mobile était raccordé au boîtier au moyen de tube PFA ou PTFE fourni par l'INERIS dont l'extrémité plongeait au centre du boîtier via un raccord téflon. Les raccordements étaient effectués par polluants dans des zones préalablement attribuées et regroupées géographiquement sur le boîtier (voir figure 6). Deux boîtiers étaient disponibles afin de permettre le raccordement de l'ensemble des participants.

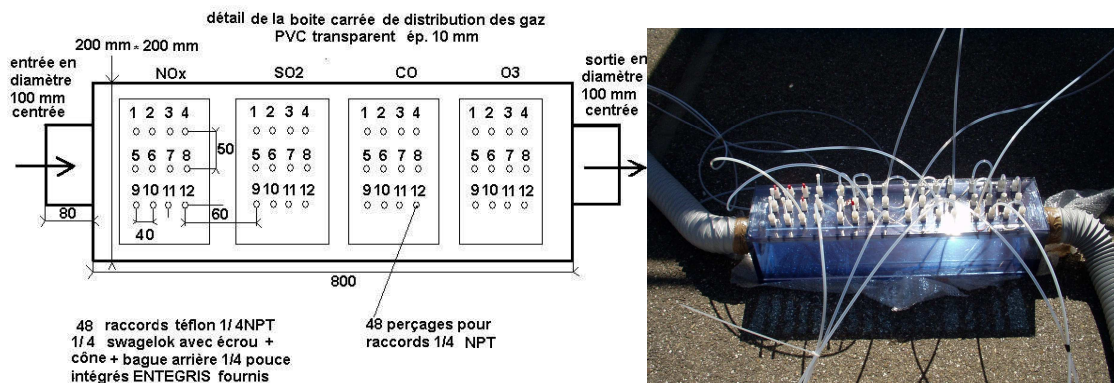
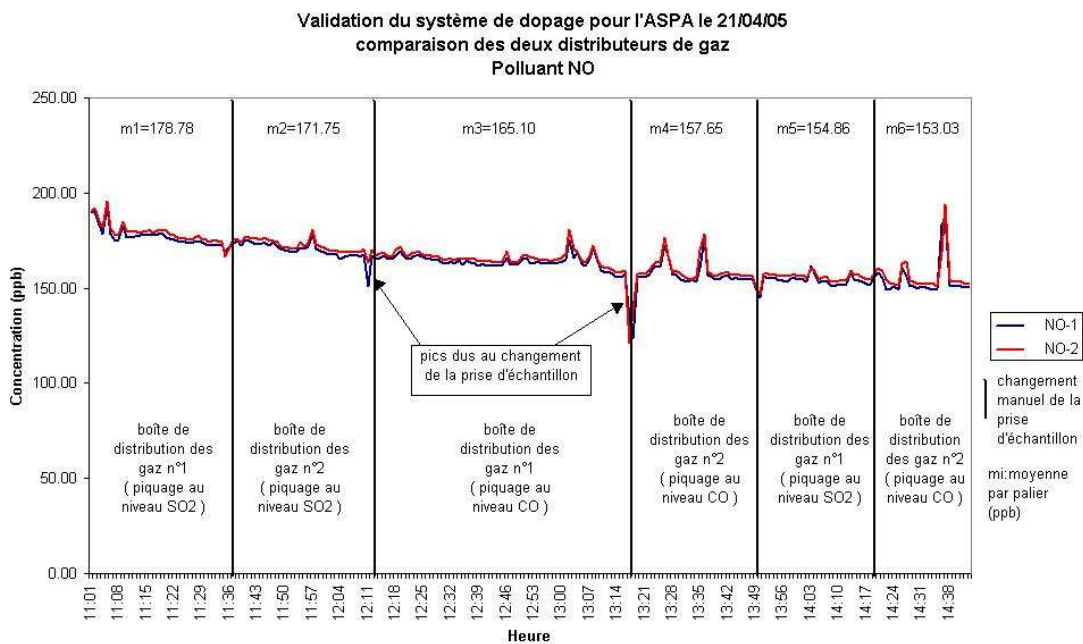


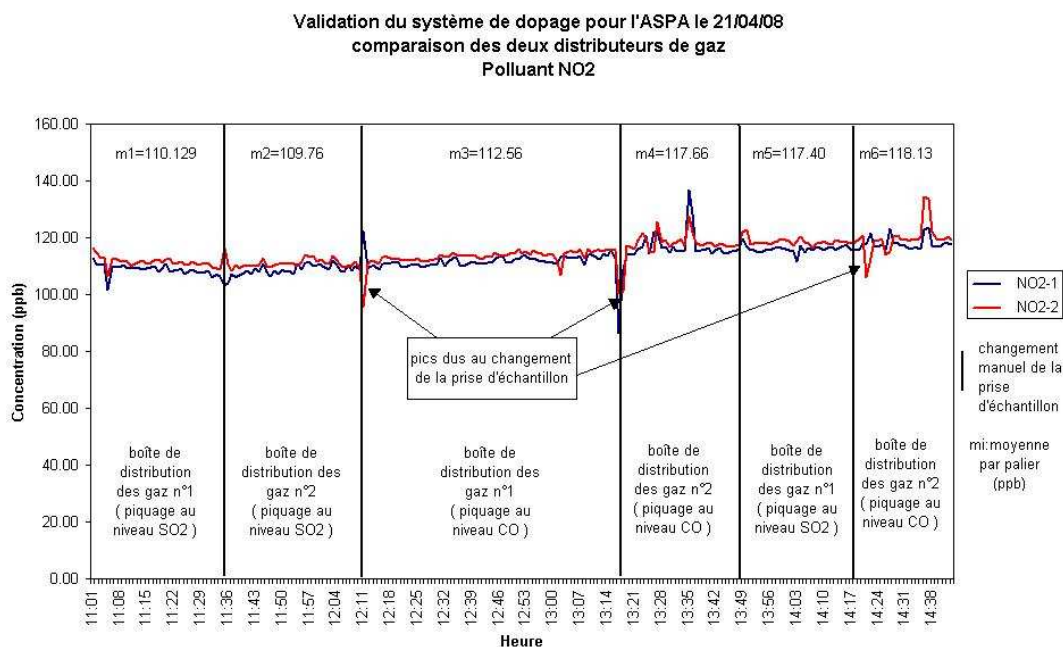
Figure 6 : Vue d'un boîtier de distribution

L'homogénéité du mélange de gaz généré et l'équivalence des deux boîtiers de distribution ont fait l'objet de tests de validation pour l'ensemble des polluants dopés.

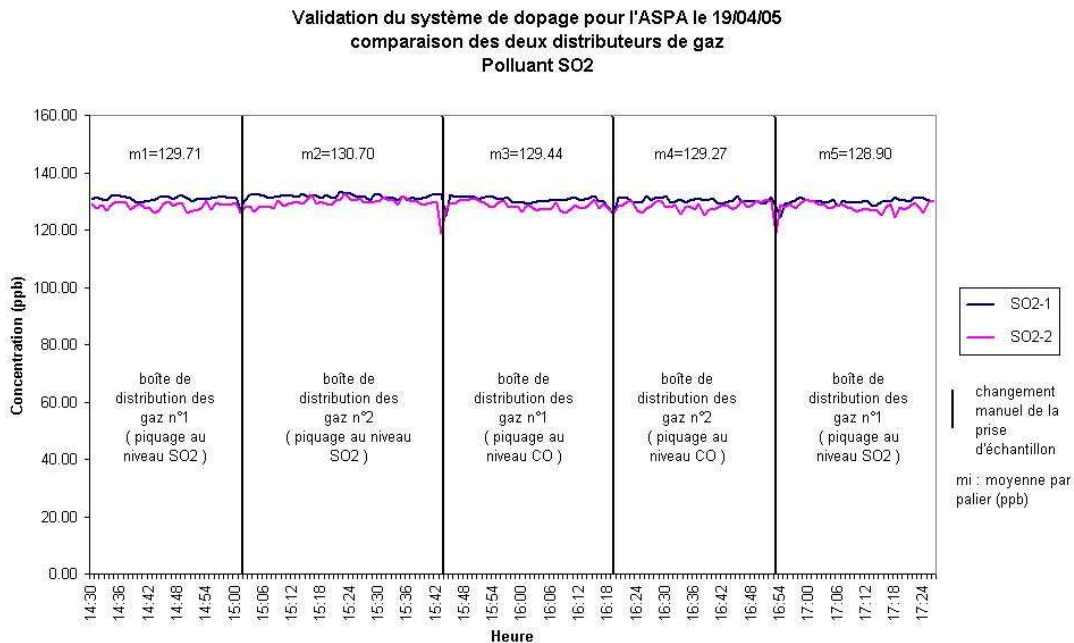
Deux analyseurs par type de polluant (ozone, SO<sub>2</sub>, NO/NO<sub>2</sub>, CO) ont été connectés alternativement sur chaque boîtier de façon à comparer les concentrations distribuées. Nous avons ensuite modifié toutes les 20 minutes environ la position de la prise d'échantillon sur les différentes zones des deux boîtiers, une séquence sur le boîtier n°1, la séquence suivante sur le boîtier n°2, et ainsi de suite afin de s'assurer de l'homogénéité des concentrations. Nous pouvons constater qu'en dépit des fluctuations ambiantes, les deux tracés se superposent très exactement ou que l'écart (minime) entre les résultats donnés par les deux appareils reste constant quelle que soit la boîte à laquelle ils sont connectés. (voir figures 7 à 11). On peut donc considérer que les concentrations traversant les boîtiers sont équivalentes entre elles quelle que soit la zone où s'effectue la mesure.



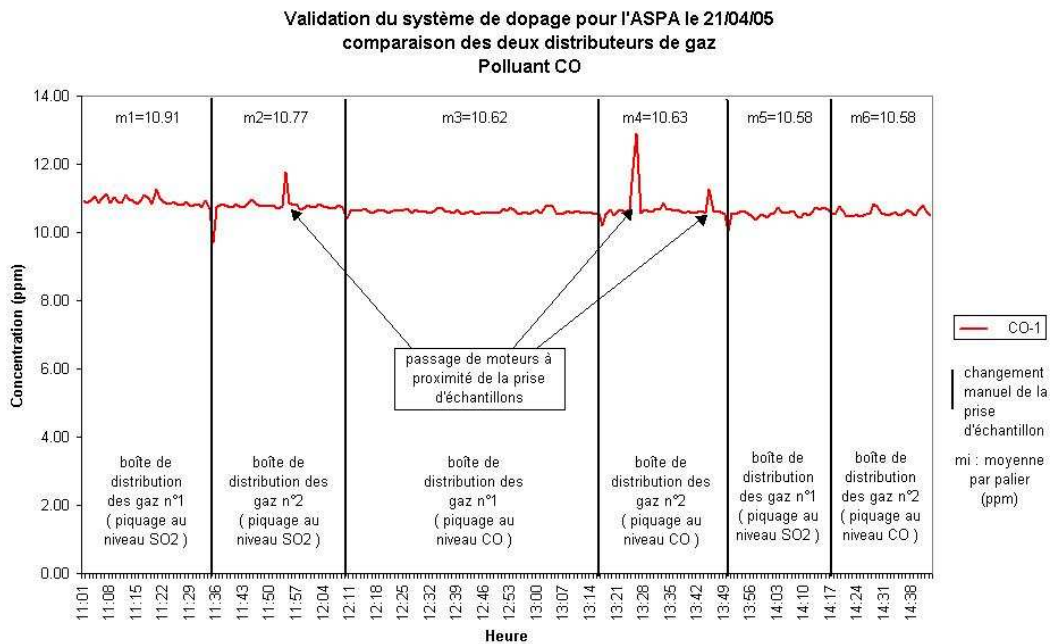
**Figure 7 : Tests de validation des boîtiers de distribution pour le NO**



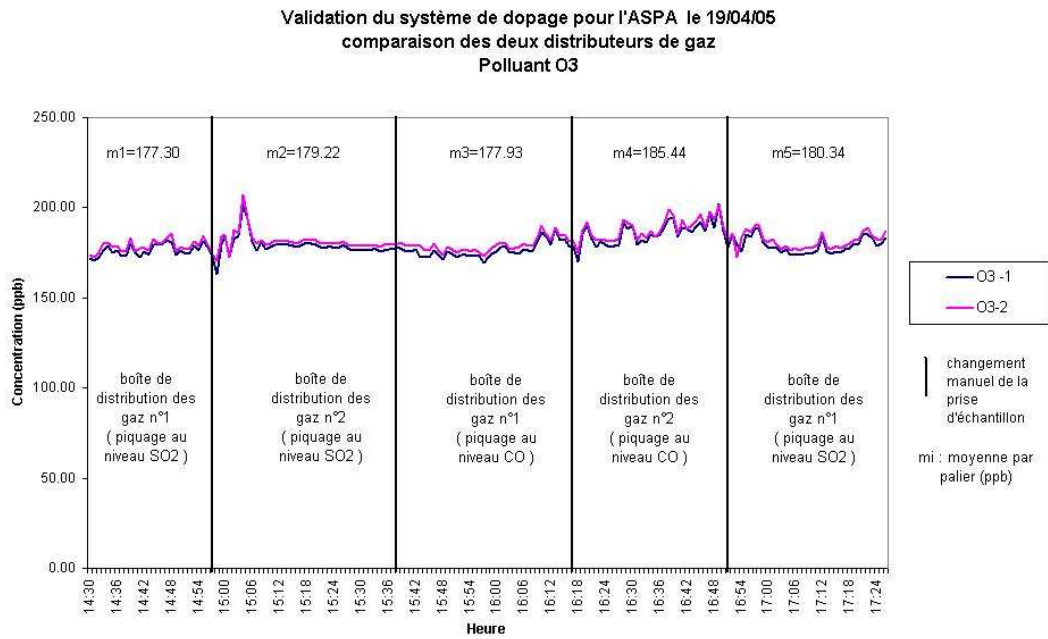
**Figure 8 : Tests de validation des boîtiers de distribution pour le NO<sub>2</sub>**



**Figure 9 : Tests de validation des boîtiers de distribution pour le SO<sub>2</sub>**



**Figure 10 : Tests de validation des boîtiers de distribution pour le CO**



**Figure 11 : Tests de validation des boîtiers de distribution pour l'ozone**

### 3.6.5. Mise en œuvre du dopage

Durant l'exercice d'intercomparaison, 15 paliers de dopage ont été réalisés, certains ayant été renouvelés compte tenu des difficultés rencontrées par quelques participants. Le tableau chronologique des dopages est présenté ci-dessous:

DOPAGES INTERCOMPARAISON ASPA 2005						
Date	Heure locale	O <sub>3</sub> ppb	SO <sub>2</sub> ppb	CO ppm	NO ppb	NO <sub>2</sub> ppb
24/05/05	13h30 – 16h15	90	50	0	0	0
24/05/05	17h – 18h15	145**	80	0	0	0
24/05/05	19h – 20h30	210*	130*	0	0	0
25/05/05	8h30 – 10h	150	180*	0	0	0
25/05/05	11h – 12h15	240	25	0	0	0
25/05/05	13h – 14h30	110	150	0	0	0
25/05/05	15h – 16h30	0	100	3	45	55
25/05/05	17h – 18h15	0	175	12*	70	85
25/05/05	18h45 – 20h15	175	125	1.5	0	0
25/05/05	20h45 – 22h15	0	11	9	138	135
26/06/05	9h15 – 10h15	0	0	6	120	105
26/06/05	11h – 12h15	0	0	2	0	80
26/06/05	12h45 – 14h45	0	0	0.5	0	120
26/06/05	15h15 – 16h30	0	0	7.5	35	135
26/06/05	17h – 18h15	70	0	0	0	0

\*Dépassement de gamme pour un participant

\*\* Déconnexion du port échantillon pour un participant

Les heures de début de dopage correspondent au premier quart horaire. De même, l'heure de fin correspond au dernier quart horaire du palier.

Les mesures effectuées de nuit ne faisaient pas l'objet de dopage, et suivaient donc l'évolution du niveau ambiant.

Au cours de l'exercice d'intercomparaison un certain nombre de vérifications se sont avérées nécessaires, en particulier concernant les transformations possibles des polluants dans les lignes de transfert (voir paragraphe 4).

### 3.7 ACQUISITION DES DONNEES

Pour la durée de la campagne, un système de communication a été établi entre les camions laboratoires et le poste central situé au siège de l'ASPA. Chaque moyen mobile a été considéré comme une station avec une connexion GSM et un code d'accès, ou une ligne téléphonique.

Cette centralisation en continu des données, effectuée par le personnel de l'ASPA, a permis de réaliser un suivi journalier quart d'heure par quart d'heure afin de faire une analyse en temps réel de l'exercice et de décider des actions correctives à mettre en œuvre pour les appareils dont le comportement était atypique. La centralisation des données en temps réel constituait donc le point fort de l'organisation de la campagne.

Durant l'exercice, nous avons permis aux AASQAs de corriger certains dysfonctionnements afin de disposer du maximum d'appareils pour le traitement ultérieur des données. La nature des dysfonctionnements observés a été communiquée à l'ensemble des participants. Bien qu'elle ait conduit à renouveler plusieurs dopages, cette manière de fonctionner a généré de nombreux échanges entre les participants.

Etant en charge de la génération d'atmosphères dopées, l'INERIS a également procédé à l'enregistrement minute par minute des données de ses analyseurs afin de suivre en temps réel la stabilité du dopage ainsi que l'évolution du niveau de concentration à chaque changement de palier de dopage.

Toutes les données « Quart-Horaire » ont été ensuite examinées afin d'éliminer les valeurs aberrantes liées à des dysfonctionnements identifiés, puis consignées palier par palier dans un tableur Excel.

Le traitement statistique des données validées a été effectué suivant la norme ISO 5725-2 pour chaque « quart-horaire » associé à une concentration moyenne d'un polluant donné sur l'ensemble de la population. Il a permis de déterminer l'intervalle de confiance de répétabilité  $Ic_r = t \cdot S_r$

:

avec 
$$S_{rj} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}}$$
 et t le coefficient de Student,

et l'intervalle de confiance de reproductibilité  $Ic_R = t \cdot S_R$

avec 
$$S_{Rj} = \sqrt{S_{rj}^2 + S_{Lj}^2}$$

## **4. ESSAIS COMPLEMENTAIRES D'EVALUATION DU SYSTEME DE DOPAGE**

Compte tenu des contraintes de connexion constatées sur le terrain, en particulier le passage d'une grande longueur de tuyau en toiture d'un moyen mobile, nous avons réalisé une série d'essais complémentaires afin de vérifier si l'ensoleillement et la chaleur pouvaient modifier les concentrations en NO/NO<sub>2</sub> et en ozone à l'intérieur des lignes d'échantillonnage.

Le présent chapitre montre que le positionnement des lignes d'échantillonnage vis à vis du soleil n'était pas sans conséquence sur le contenu de ces gaz à l'intérieur des lignes.

### **4.1 PRINCIPE DES ESSAIS**

Nous sommes confrontés à deux effets conjugués sur la matrice mesurée :

1. l'effet lié à la réaction du NO avec l'ozone durant le temps de résidence dans la ligne d'échantillonnage,
2. l'effet de l'ensoleillement et de la chaleur sur le NO<sub>2</sub> dans la ligne.

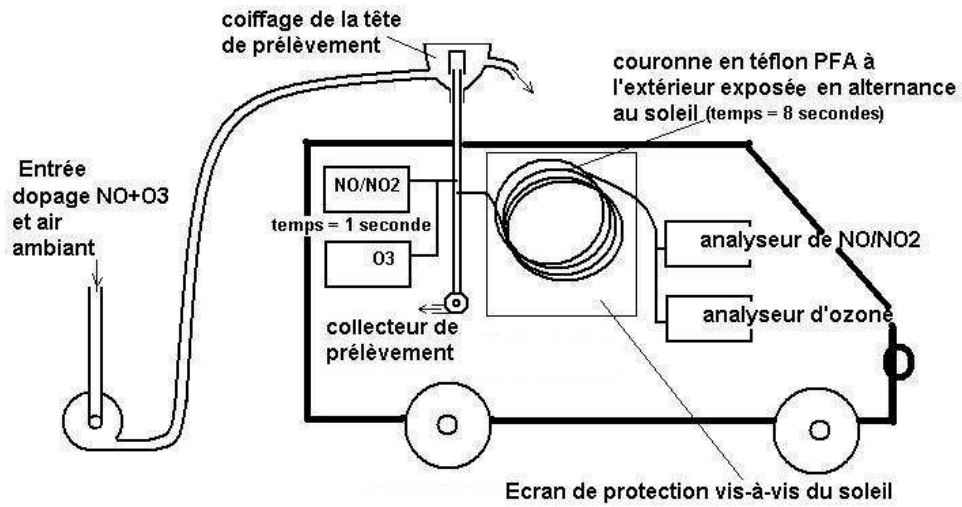
Pour mettre en évidence l'effet dû uniquement à l'ensoleillement, nous avons réalisé un montage (voir figure 12) à partir du système de dopage en O<sub>3</sub> et NO à haute concentration dans l'air ambiant. Le gaz ainsi obtenu est envoyé dans la tête de prélèvement au moyen d'un sac à gaz en "TEDLAR". A partir du manifold nous avons installé une couronne en téflon PFA afin d'obtenir un temps de résidence de 8 secondes environ. A l'extrémité de cette dernière, deux analyseurs (NO/NO<sub>2</sub> et ozone) ont été installés en parallèle. De la même façon nous avons installé une autre ligne avec un temps de résidence de 1 seconde à l'extrémité de laquelle deux autres analyseurs (NO/NO<sub>2</sub> et ozone) ont été installés.

La ligne fluide ayant un temps de résidence de 8 secondes est disposée en couronne à l'extérieur du véhicule, et exposée au soleil (voir figure 13). Un écran permet de masquer ou non les rayons du soleil (voir figure 14).

De cette manière, nous pouvons effectuer des mesures différentielles en NO/NO<sub>2</sub> et ozone entre les deux lignes fluidiques (1 et 8 secondes), l'effet de l'ensoleillement s'ajoutant à celui du temps de résidence.



**Schéma de montage permettant de mettre en évidence l'influence de l'ensoleillement**



**Figure 12**



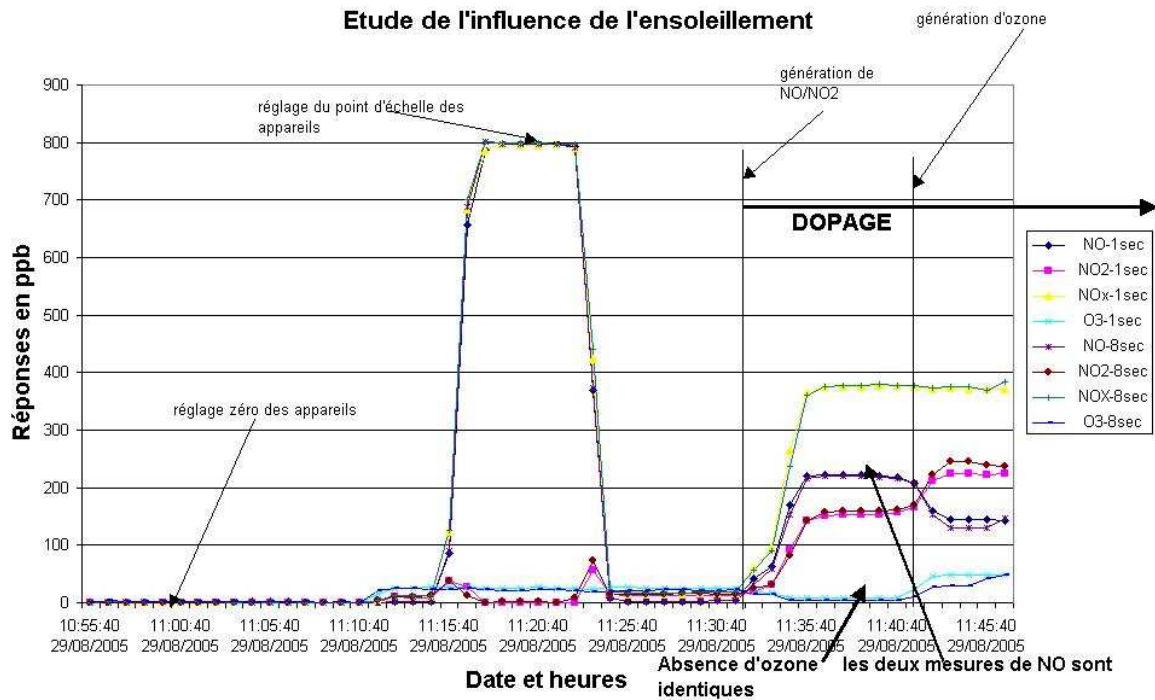
**Figure 13 : ligne d'échantillonnage exposée à la chaleur et à un fort ensoleillement**



**Figure 14 : boucle d'échantillonnage protégée du soleil par un écran opaque**

#### **4.2 INFLUENCE DE L'ENSOLEILLEMENT COMBINÉ À L'INFLUENCE DU TEMPS DE RESIDENCE**

La figure 15 illustre dans sa première partie les opérations de calibrage des analyseurs, et dans la seconde partie l'introduction des gaz dopés dans les lignes d'échantillonnage. On observe l'équivalence des résultats de mesures dans les deux lignes en absence d'ozone, puis l'influence de la réaction de l'ozone sur les résultats de mesures de  $\text{NO}_x$  dans les différentes lignes (augmentation du  $\text{NO}_2$  pendant que le  $\text{NO}$  diminue). On note que la ligne de 8 secondes induit une réaction plus importante entre  $\text{O}_3$  et  $\text{NO}$ , en effet le niveau du  $\text{NO}_2$  est significativement plus élevé que dans la ligne dont le temps de résidence est d'une seconde.



La figure 16 nous permet de constater une perte en ozone sur la ligne de 8 secondes par rapport à la ligne de 1 seconde de l'ordre de  $-30\%$  lorsque cette dernière est exposée au soleil et  $-37.6\%$  lorsqu'elle est à l'ombre. Dans le même temps nous observons une augmentation de  $10\%$  en  $\text{NO}_2$  lorsque la ligne est exposée au soleil et une augmentation de  $12\%$  lorsque la ligne est à l'ombre.

On peut en déduire qu'il y aurait une dissociation partielle du  $\text{NO}_2$  pour former de l'ozone en présence des rayons du soleil.

Par ailleurs, la perte en  $\text{O}_3$  ne correspond pas au gain en  $\text{NO}_2$ , ce qui nous indique que l'ozone réagit sans doute avec d'autres composés présents dans la matrice air ambiant.

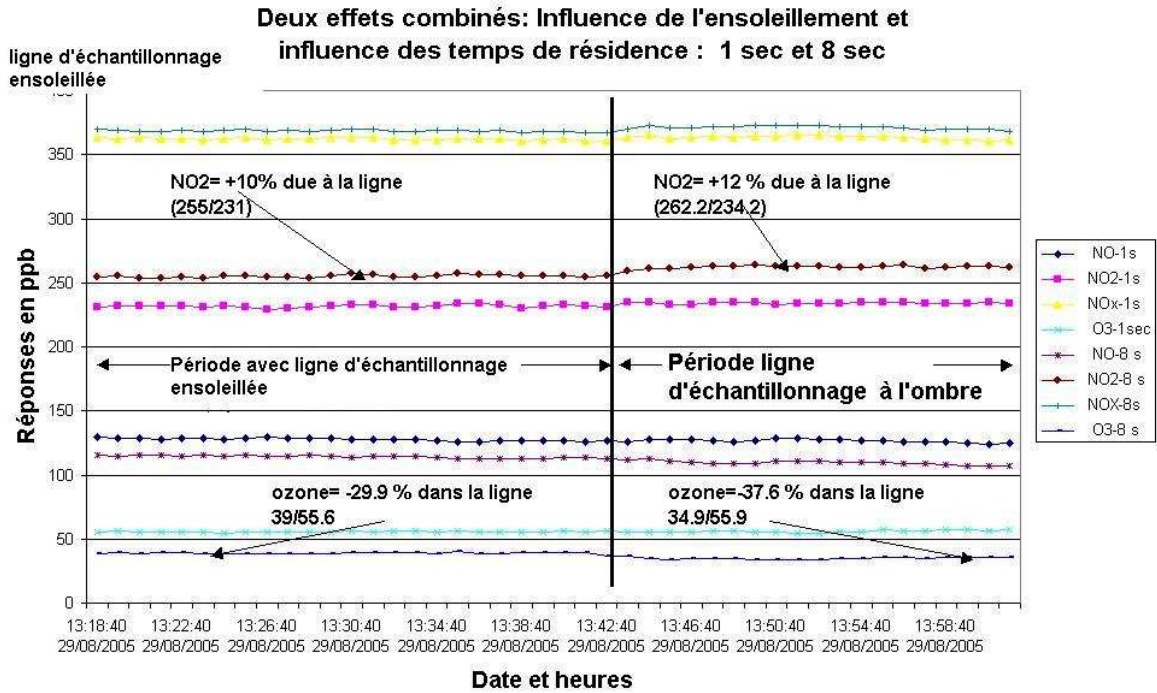


Figure 16 : mise en évidence de l'effet de l'ensoleillement (1<sup>er</sup> essai)

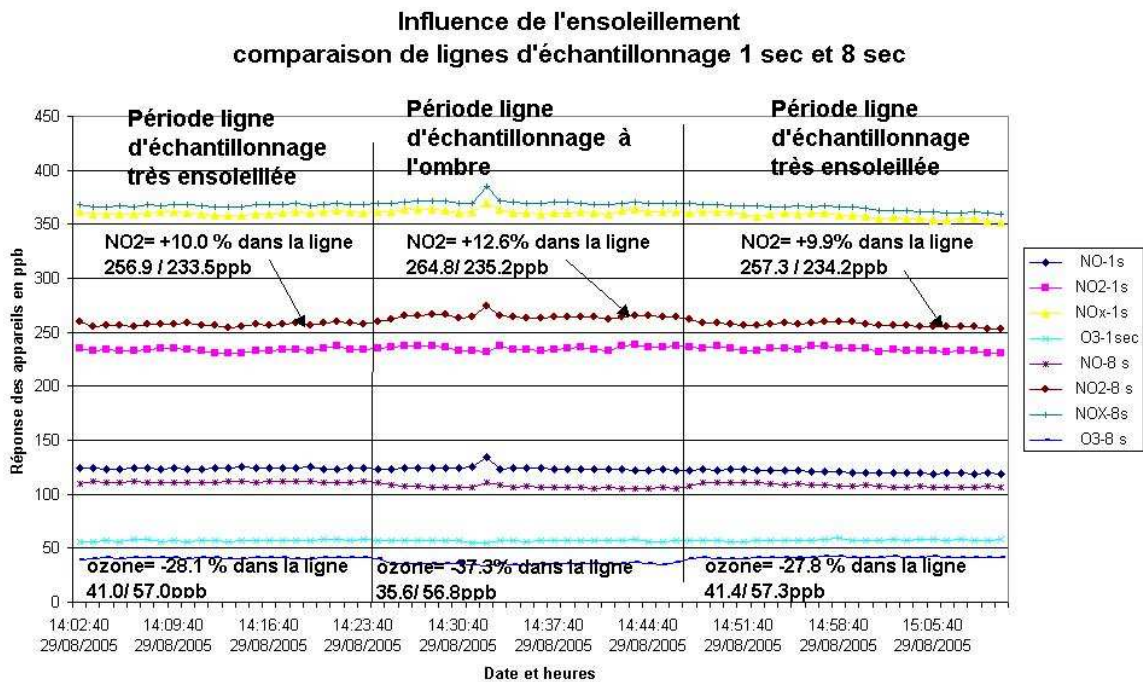
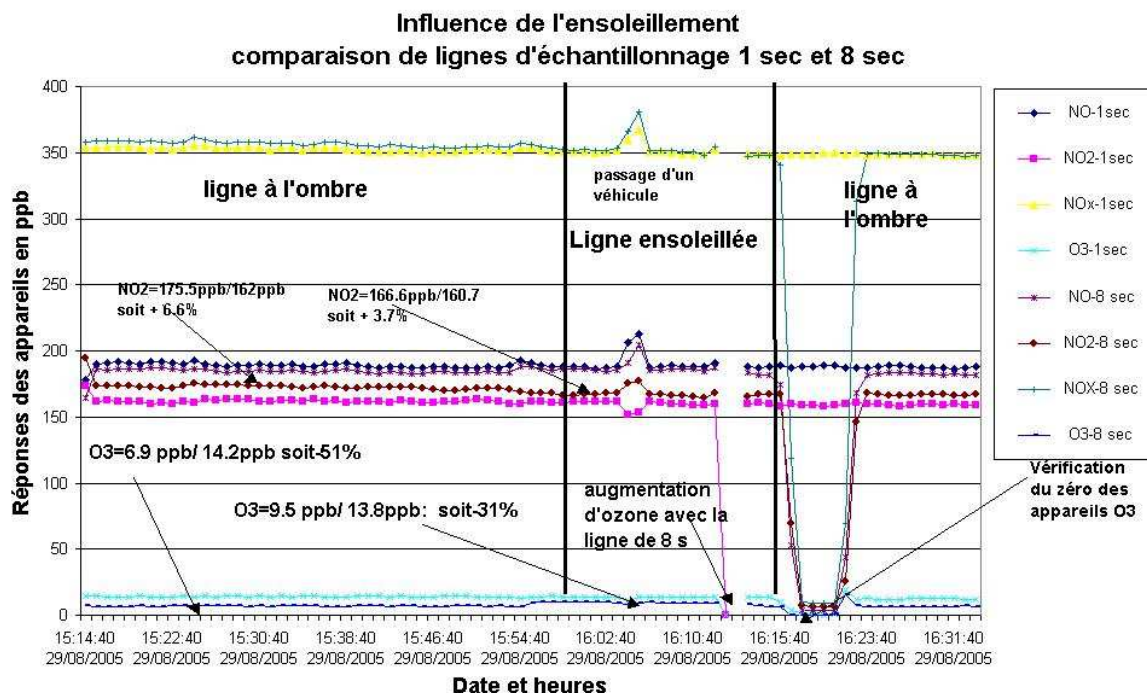


Figure 17 : mise en évidence de l'effet de l'ensoleillement (2<sup>nd</sup> essai)

La figure 17 vient confirmer les constatations précédentes avec des variations de sens et d'amplitudes similaires.



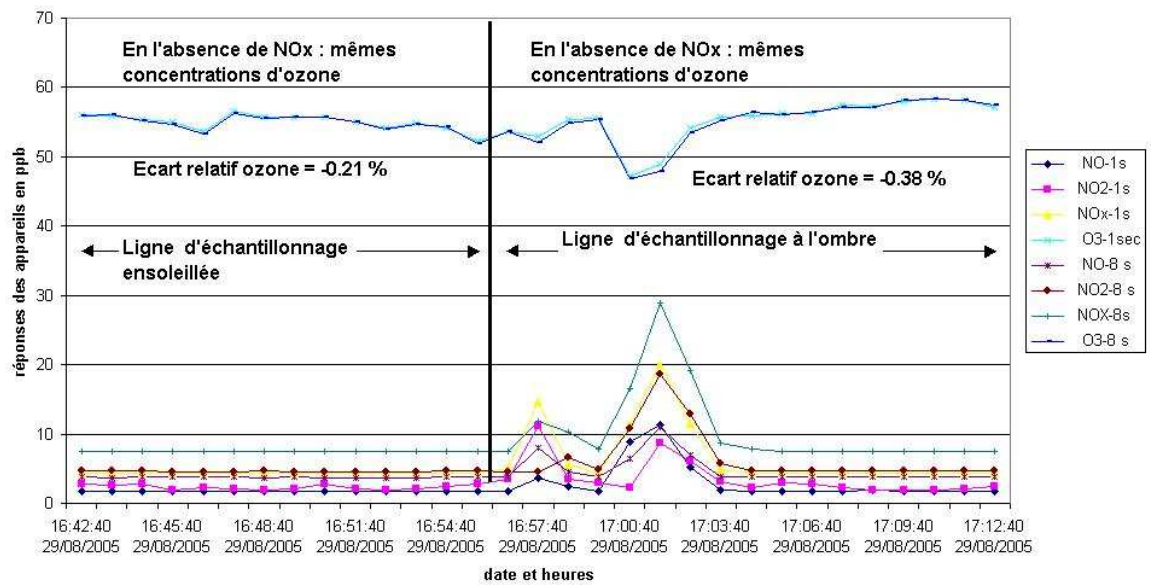
**Figure 18 : mise en évidence de l'effet de l'ensoleillement (3ème essai)**

La figure 18 correspond à un essai supplémentaire qui confirme les observations précédentes. Ces différents essais ont été réalisés à des moments différents de la journée donc avec des conditions d'ensoleillement non équivalentes. Ils conduisent tous au même constat.

En l'absence de NO/NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>, nous ne constatons plus d'effet sur la ligne d'échantillonnage ni d'effet dû à l'ensoleillement (voir figure 19) : la mesure de l'ozone est la même quel que soit le temps de résidence et/ou l'ensoleillement.

Lors des essais de dopage, on évitera de générer des mélanges O<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> afin d'éviter d'introduire un biais dans les mesures des différents participants.

**Influence de l'ensoleillement  
comparaison de lignes d'échantillonnage 1 sec et 8 sec**



**Figure 19 : Effet de l'ensoleillement en absence de NO<sub>x</sub>**

(A 17h02 le passage d'un véhicule a légèrement perturbé notre essai)

## **5. RESULTATS DE L'INTERCOMPARAISON**

Les éléments marquants de la campagne d'intercomparaison ont été les suivants :

- 10 participants réunis dont un participant extérieur au territoire français, 11 entités de mesures, 58 analyseurs,
- confrontation des méthodes de travail de chaque AASQA donnant lieu à de nombreux échanges techniques,
- constat de pannes franches de quelques appareils dès la mise en place des moyens mobiles
- mise en évidence de dysfonctionnements non observés en l'absence de dopage, et non décelés lors des maintenances préventives précédentes (problèmes liés aux transferts notamment),
- détermination de l'intervalle de confiance de reproductibilité associé par l'application de la norme ISO 5725-2 et vérification du respect des exigences réglementaires (15 %) pour les polluants gazeux.

### **5.1 CIRCULATION DES GAZ POUR ETALONNAGE**

Une fois les analyseurs réglés avec les gaz étalons de niveau 3, l'épreuve suivante a consisté à faire circuler des gaz d'étalonnage sur l'ensemble des analyseurs. Les gaz d'étalonnage de zéro, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>x</sub>, ozone et CO ont été mis en œuvre et distribués par le L.I.M. « laboratoire interrégional de Métrologie ». Afin de minimiser le temps nécessaire à la circulation des gaz étalons, plusieurs jeux de bouteilles étalons ont été mis en œuvre. A chaque injection (sans ajustement des appareils) les mesures obtenues et les écarts relatifs par rapport à l'étalon de niveau 2 ont été consignés dans les tableaux ci-après.

A ce stade de l'intercomparaison, il s'agit de vérifier la cohérence des raccordements des gaz entre les niveaux 2 et 3 de la chaîne nationale d'étalonnage au travers des mesures faites par les participants.

Pour chaque polluant, les écarts excédant l'incertitude du gaz étalon de niveau 2 ont été comptabilisés. Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-après.

En annexe A sont présentés les graphes des écarts relatifs de chaque analyseur par polluant ainsi que l'incertitude relative du gaz d'étalonnage.

### 5.1.1. circulation des gaz pour étalonnage de SO<sub>2</sub>

N° appareil	Valeur étalon en ppb	Incertitude étalon en ppb / %	Réponse analyseur en ppb	Ecart de réponse relatif en %
797S115 SF2000	111.0	± 3,1/ ±2.8 %	111	0
973 AF21M	111.0	± 3,1/ ±2.8 %	109	-1.8
1273 AF21M	111.0	± 3,1/ ±2.8 %	109	-1.8
1374 AF21M	111.0	± 3,1/ ±2.8 %	108	-2.7
1540 AF21M	111.0	± 3,1/ ±2.8 %	109	-1.8
1763 AF21M	111.0	± 3,1/ ±2.8 %	119	7.2
1763 AF21M	106.5	± 3,0/ ±2.8 %	115	8
1509 AF21M	106.5	± 3,0/ ±2.8 %	99	-7
1509 AF21M	111.0	± 3,1/ ±2.8 %	104	-6.3
15110-TEI-43C	111.0	± 3,1/ ±2.8 %	111	0
15111-TEI-43C	111.0	± 3,1/ ±2.8 %	108	-2.7
1451-ML	106.5	± 3,0/ ±2.8 %	112	5.2
1361 AF21M	106.5	± 3,0/ ±2.8 %	109	2.3
1326 AF21M	106.5	± 3,0/ ±2.8 %	104	-2.3

On constate que 3 appareils sur 14 dépassent l'intervalle de confiance du gaz d'étalonnage en SO<sub>2</sub>



### 5.1.2. circulation des gaz pour étalonnage du NO

N° appareil	Valeur étalon en ppb	Incertitude étalon en ppb / %	Réponse analyseur en ppb	Ecart de réponse relatif en %
797S153 NO <sub>x</sub> 2000	190.0	± 3,0/ 1.6 %	192	1.1
973 AC31M	200.0	± 3,2/ 1.6 %	201	0.5
1396 AC31M	200.0	± 3,2/ 1.6 %	201	0.5
1643 AC31M	190.0	± 3,0/ 1.6 %	187	-1.6
23 AC32M	190.0	± 3,0/ 1.6 %	185	-2.6
1262 NO <sub>x</sub> 2000	190.0	± 3,0/ 1.6 %	186	-2.1
1654 AC31M	200.0	± 3,2/ 1.6 %	201	0.5
204 NO <sub>x</sub> 2000	197.0	± 3,2/ 1.6 %	198	0.5
15307-TEI-42C	200.0	± 3,2/ 1.6 %	192	-4
15311-TEI-42C	200.0	± 3,2/ 1.6 %	201	0.5
EC-9841	197.0	± 3,2/ 1.6 %	202	2.5
885 AC31M	197.0	± 3,2/ 1.6 %	202	2.5
868 AC31M	200.0	± 3,2/ 1.6 %	204	2

On constate que 5 appareils sur 13 dépassent l'intervalle de confiance du gaz d'étalonnage en NO

### 5.1.3. circulation des gaz pour étalonnage des NO<sub>x</sub>

N° appareil	Valeur étalon en ppb	Incertitude étalon en ppb	Réponse analyseur en ppb	Ecart de réponse relatif en %
797S153 NO <sub>x</sub> 2000	190.0	± 3,2/ 1.7 %	192	1.1
973 AC31M	200.0	± 3,3/ 1.7 %	201	0.5
1396 AC31M	200.0	± 3,3/ 1.7 %	204	2
1643 AC31M	190.0	± 3,2/ 1.7 %	187	-1.6
23 AC32M	190.0	± 3,2/ 1.7 %	185	-2.6
1262 NO <sub>x</sub> 2000	190.0	± 3,2/ 1.7 %	186	-2.1
1654 AC31M	200.0	± 3,3/ 1.7 %	195	-2.5
204 NO <sub>x</sub> 2000	197.0	± 3,3/ 1.7 %	198	0.5
15307-TEI-42C	200.0	± 3,3/ 1.7 %	193	-3.5
15311-TEI-42C	200.0	± 3,3/ 1.7 %	201	0.5
EC-9841	197.0	± 3,3/ 1.7 %	200	1.5
885 AC31M	197.0	± 3,3/ 1.7 %	199	1
868 AC31M	200.0	± 3,3/ 1.7 %	202	1

On constate que 5 appareils sur 13 dépassent l'intervalle de confiance du gaz d'étalonnage en NO<sub>x</sub>

**5.1.4. circulation du photomètre pour étalonnage de l' O<sub>3</sub>**

N° appareil	Valeur étalon en ppb	Incertitude étalon en ppb	Réponse analyseur en ppb	Ecart de réponse relatif en %
790S040 OZ2000	111.0	± 3,1/ 2.8 %	111	0
715 O <sub>3</sub> 41M	107.0	± 2.8/ 2.6 %	106	-0.9
1219 O <sub>3</sub> 41M	107.0	± 2.8/ 2.6 %	106	-0.9
828 O <sub>3</sub> 41M	107.0	± 2.8/ 2.6 %	108	0.9
720 O <sub>3</sub> 41M	107.0	± 2.8/ 2.6 %	110	2.8
755 O <sub>3</sub> 41M	107.0	± 2.8/ 2.6 %	110	2.8
15113-TEI-49C	107.0	± 2.8/ 2.6 %	106	-0.9
15114-TEI-49C	107.0	± 2.8/ 2.6 %	108	0.9
APOA-350E	107.0	± 2.8/ 2.6 %	116	8.4
704 O <sub>3</sub> 41M	107.0	± 2.8/ 2.6 %	106	-0.9
803 O <sub>3</sub> 41M	107.0	± 2.8/ 2.6 %	112	4.7

On constate que 4 appareils sur 11 dépassent l'intervalle de confiance du gaz d'étalonnage en O<sub>3</sub>

### 5.1.5. circulation des gaz pour étalonnage du CO

N° appareil et constructeur	Valeur étalon en ppm	Incertitude étalon en ppm ( $\pm 2.5 \%$ )	Réponse analyseur en ppm	Ecart de réponse relatif en %
824S046 CO2000	8.7	$\pm 0.22$	8.7	0
922 CO11M	8.7	$\pm 0.22$	8.6	-1.15
822 CO11M	8.7	$\pm 0.22$	8.6	-1.15
994 CO11M	8.7	$\pm 0.22$	8.8	1.15
458 CO11M	8.7	$\pm 0.22$	8.5	-2.3
542 CO11M	8.7	$\pm 0.22$	8.7	0
15103 CO11M	9.0	$\pm 0.22$	8.8	-2.22
ML- 9830-1495	8.7	$\pm 0.22$	8.7	0
525 CO11M	8.7	$\pm 0.22$	8.7	0
281 CO11M	8.7	$\pm 0.22$	8.9	2.3

On constate qu'aucun des appareils sur 10 ne dépasse l'intervalle de confiance du gaz d'étalonnage en CO

### 5.1.6. Bilan de l'opération de circulation des gaz étalons

Le tableau suivant dresse le bilan des écarts observés supérieurs à l'incertitude du niveau 2 (entre 2 et 2.8 % suivant les gaz) lors de la circulation des bouteilles étalons.

**Écarts observés lors du transfert commun**

Polluant	Nbre d'analyseurs	Écarts observés	Etendue
SO <sub>2</sub>	14	3	-3 à +8 %
O <sub>3</sub>	11	4	+3 à +8 %
NOx	13	5	-4 à +2 %
CO	10	0	-
PM <sub>10</sub>	10	5	-

Ces écarts ont été observés immédiatement après le calibrage des analyseurs avec leurs gaz étalons de niveau 3. On constate qu'ils sont relativement fréquents pour certains polluants (SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) mais relativement de faible amplitude (8 % maximum). On notera que ces écarts intègrent la combinaison des incertitudes du niveau 2 et du niveau 3. Pour autant, on signalera que la grande majorité des écarts constatés sont voisins de l'incertitude du gaz étalon, ce qui montre la faible contribution de l'incertitude des niveaux 3 à quelques rares exceptions près. **Au global, ils traduisent les performances de la cohérence des mesures dans le dispositif national avec le système de raccordement actuel.**

## 5.2 COURBES DE SUIVI TEMPOREL

Les graphiques des courbes de suivi temporel des différents dopages sont présentés en annexe B. Ils comprennent le suivi en ozone, NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> et CO.

Pour chaque palier de concentration, plusieurs gaz sont générés simultanément, ainsi les analyseurs fonctionnent avec au moins un interférent.

Sur ces courbes sont également notés les dysfonctionnements observés en cours d'exercice.

## 5.3 APPLICATION DU TEST DE GRUBBS

L'application de la norme ISO 5725-2 prévoit l'utilisation du test de Grubbs pour éliminer les valeurs aberrantes non détectées au cours de la campagne. Lorsque le cas s'est produit, nous en avons recherché le motif technique.

Les résultats du test sont consignés dans le tableau ci dessous, ainsi que les causes probables des valeurs aberrantes.

Application du test de Grubbs					
Polluant	Nombre total de mesures	Nombre de valeurs isolées	Nombre de valeurs aberrantes	Valeurs aberrantes en %	Origine probable
SO <sub>2</sub>	750	0	6	0.8	Lampe U.V. en fin de vie
NO	409	0	0	0	
NO <sub>2</sub>	636	8	17	2.67	Défaut de four de conversion
O <sub>3</sub>	639	1	17	2.66	Ecart dû au transfert
CO	550	6	37	6.73	Ecart dû au transfert + défaut de linéarité

On constate le faible pourcentage de valeurs quart-horaires éliminées durant la campagne.

#### 5.4 DYSFONCTIONNEMENTS

Une panne de la climatisation du moyen mobile de l'INERIS a provoqué une instabilité de la température à l'intérieur du laboratoire mobile, et entraîné la dérive des analyseurs. La répétabilité interne de l'INERIS en a été affectée. Ce climatiseur, sous-dimensionné, notamment en période de canicule sera modifié. Un deuxième climatiseur sera installé en appoint.

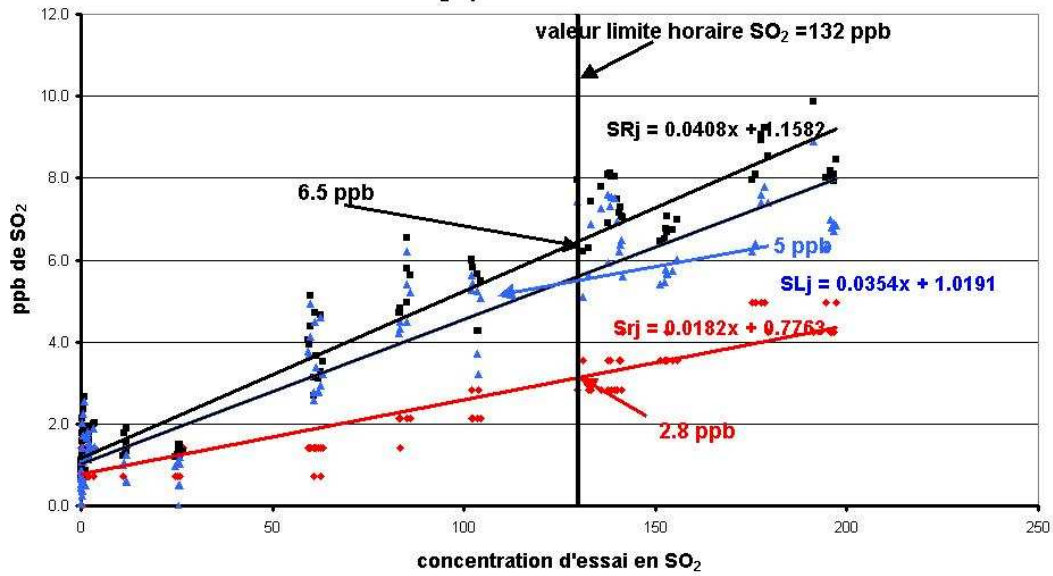
Nous avons observé d'autres dysfonctionnements auprès de l'ensemble des participants tels que

- Entrée d'air au niveau du porte filtre, des électrovannes,
- Lampe U.V. analyseur de SO<sub>2</sub> en fin de vie,
- Absence de réponse en SO<sub>2</sub> au niveau zéro,
- Défaut de linéarité d'analyseur de NO<sub>x</sub> (encrassement de chambre),
- Dérive d'une voie NO<sub>x</sub> (débit?),
- Pompe de NO<sub>x</sub> défectueuse (vide),
- Convertisseur d'analyseur de NO<sub>x</sub> (effet de mémoire ; rétention dans le four ? ?).
- Défaut de régulation de température de la chambre pour le CO,
- Scrubber O<sub>3</sub> défaillant.

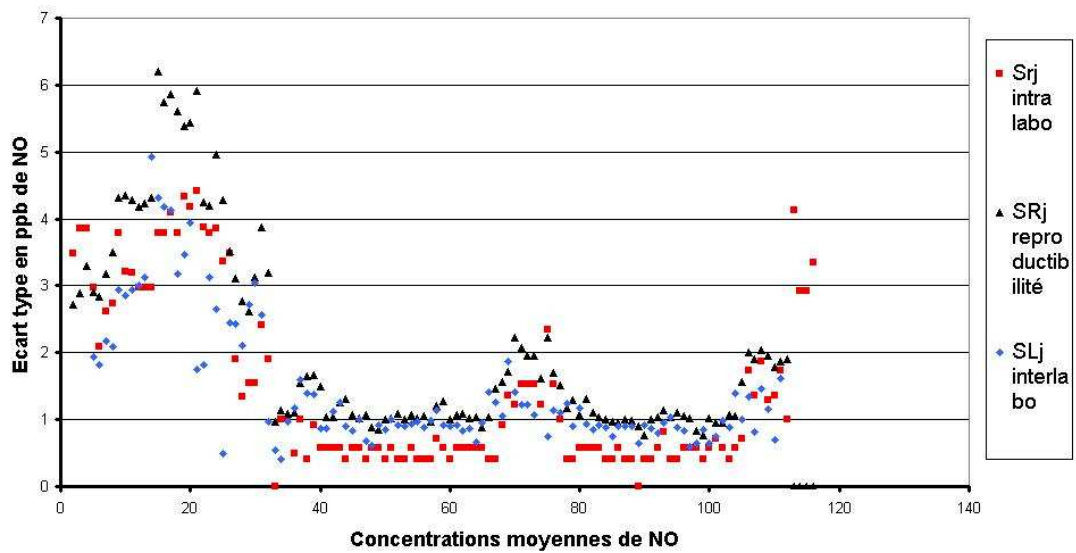
#### 5.5 INTERVALLE DE REPETABILITE – INTERVALLE INTERLABORATOIRE – INTERVALLE DE REPRODUCTIBILITE

Les intervalles de répétabilité interlaboratoire et de reproductibilité ont été déterminés suivant la norme ISO 5725-2 sur l'ensemble des valeurs quart-horaires hors données aberrantes. Ils sont présentés pour chaque polluant sur les graphiques ci-dessous. On notera que l'intervalle de répétabilité ne repose que sur peu de participants et n'est sans doute pas correctement estimé. L'intervalle de confiance de reproductibilité est obtenu en sommant les variances de répétabilité intra et interlaboratoire :  $S_R^2 = S_I^2 + S_L^2$

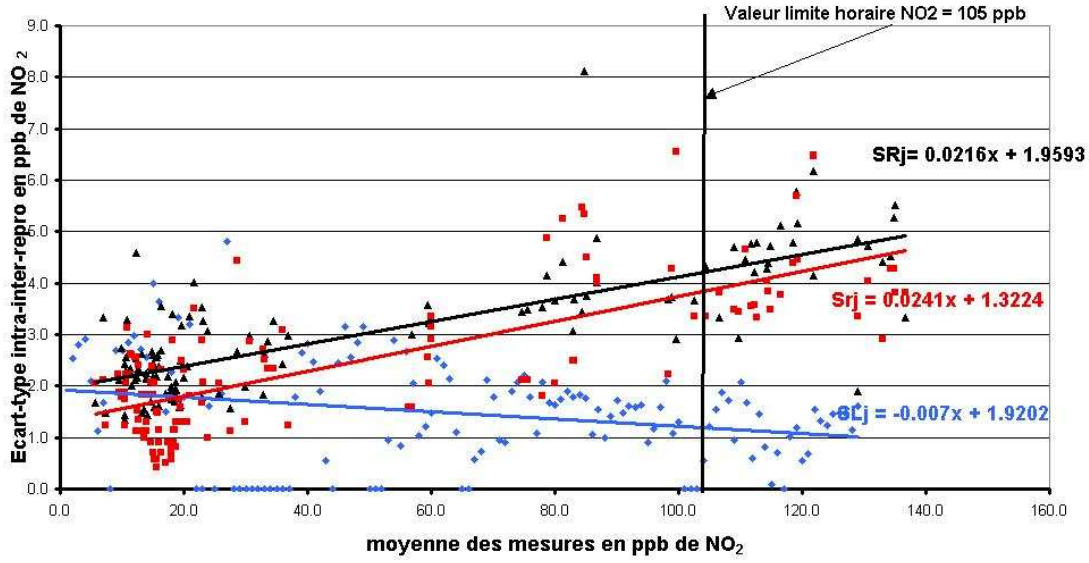
Ecart-types de répétabilité inter ,intra labo et de reproductibilité en SO<sub>2</sub> après test de Grubbs



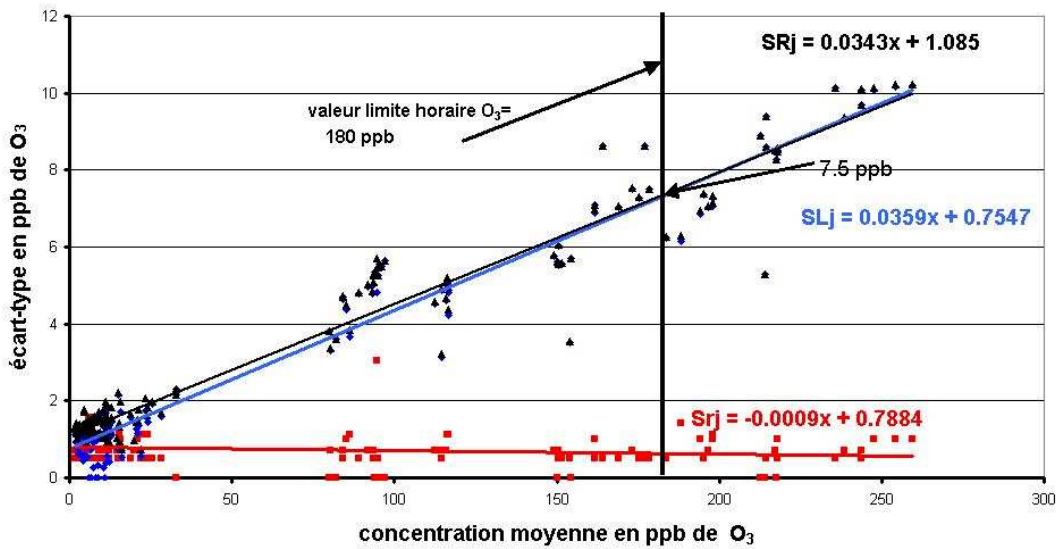
Ecart-type de répétabilité inter ,intra labo et de reproductibilité en NO après test de Grubbs



Ecart-types de répétabilité inter ,intra labo et de reproductibilité pour le NO<sub>2</sub> après test de Grubbs

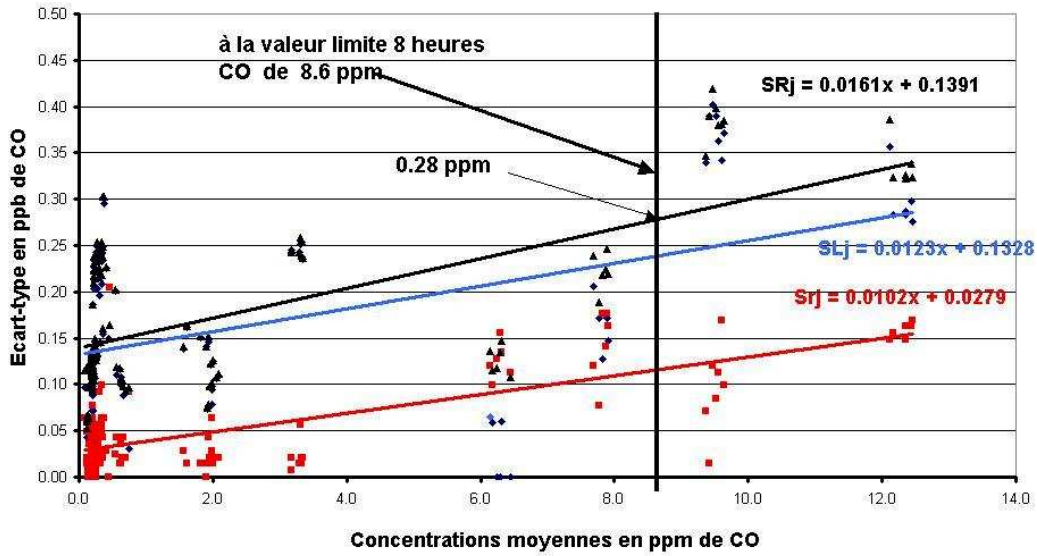


Ecart-types de répétabilité inter ,intra labo et de reproductibilité en ozone après test de Grubbs

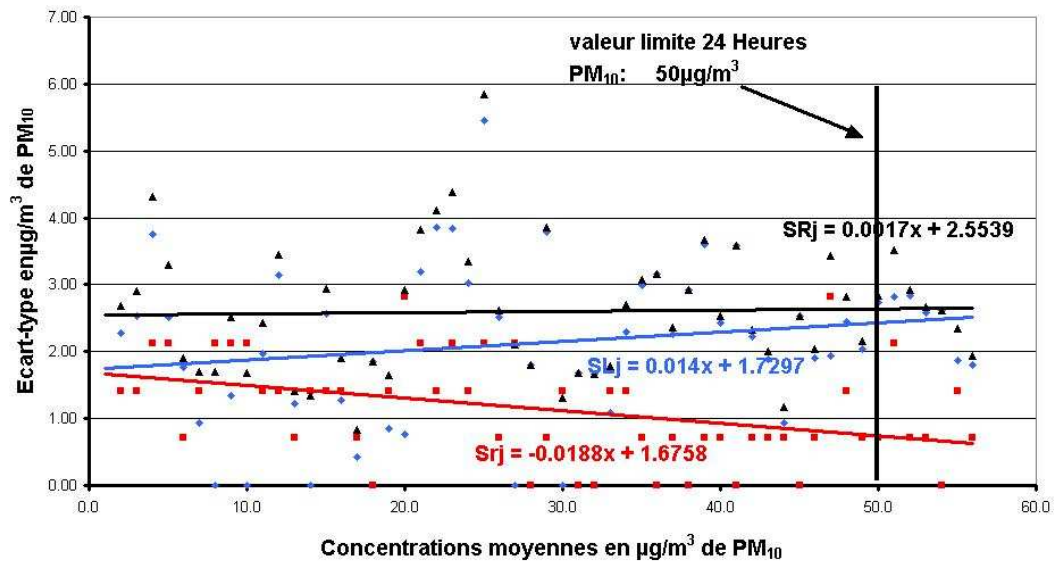




Ecart-types de répétabilité inter ,intra labo et de reproductibilité en CO après test de Grubbs



Ecart-types de répétabilité inter ,intra labo et de reproductibilité PM<sub>10</sub> après test de Grubbs



## 5.6 INTERVALLE DE CONFIANCE DE REPRODUCTIBILITE

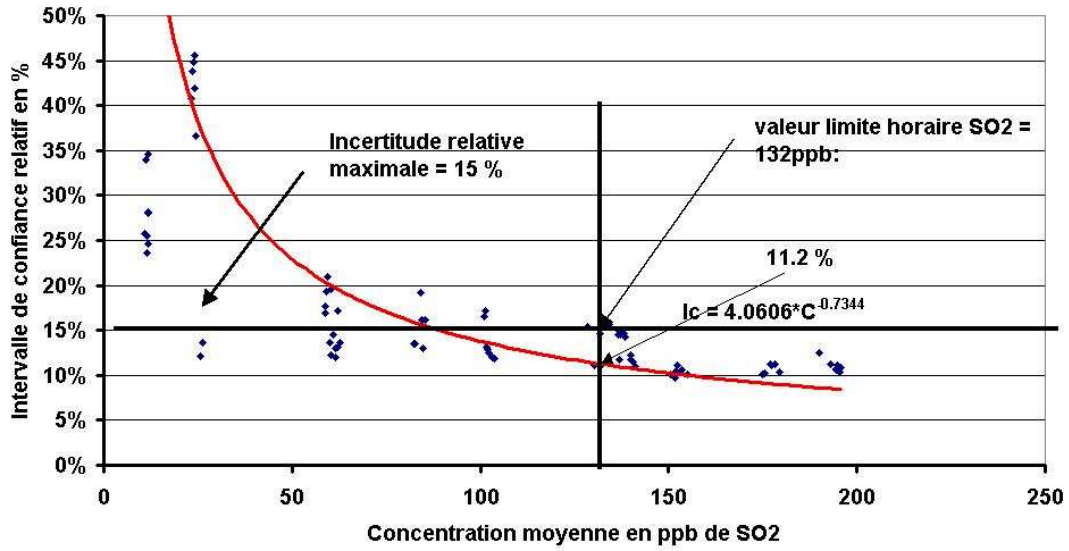
L'intervalle de confiance de reproductibilité a été déterminé à chaque concentration à partir de l'écart-type de reproductibilité affecté du coefficient de Student correspondant au nombre de participants.

Les graphiques ci-après présentent le tracé de cet intervalle en fonction de la concentration du polluant considéré, avant et après élimination des valeurs aberrantes par le test de Grubbs. On peut donc juger de l'impact de ces valeurs sur l'intervalle de confiance obtenu.

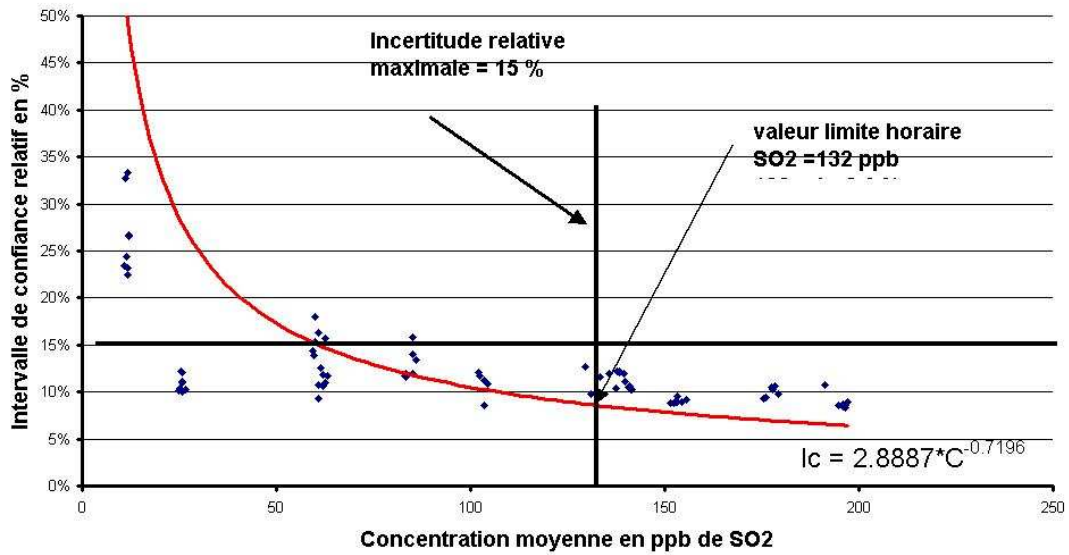
Les valeurs limites des polluants SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO et PM<sub>10</sub> sont reportées sur ces graphiques afin de visualiser le niveau de l'intervalle de confiance correspondant.

Le cas des particules est particulier dans la mesure où il n'y a pas eu de dopage de particules. Les données sont issues de mesures du niveau ambiant qui n'a pas permis d'atteindre la valeur limite journalière de 50 µg/m<sup>3</sup>. On peut juste constater que l'extrapolation de la courbe de tendance semble se situer sous la barre des 15 % à cette valeur limite.

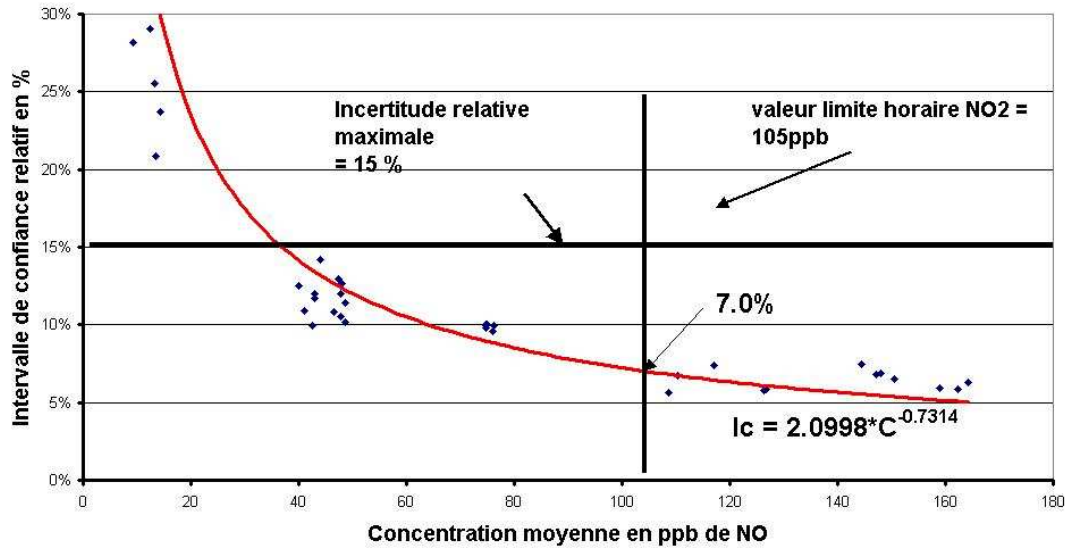
**Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant SO2  
avant test de Grubbs**



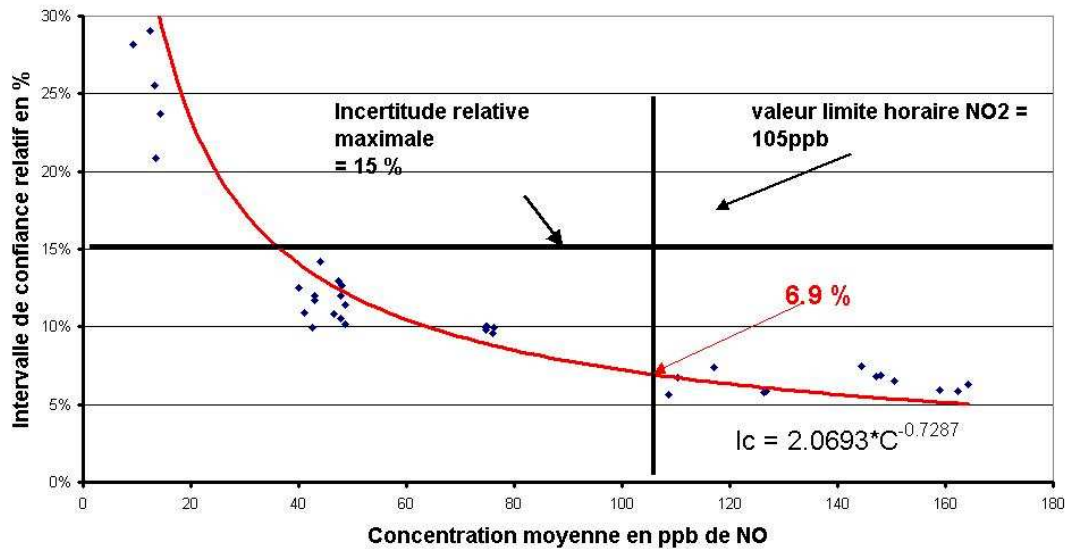
**Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant SO2  
après test de Grubbs**



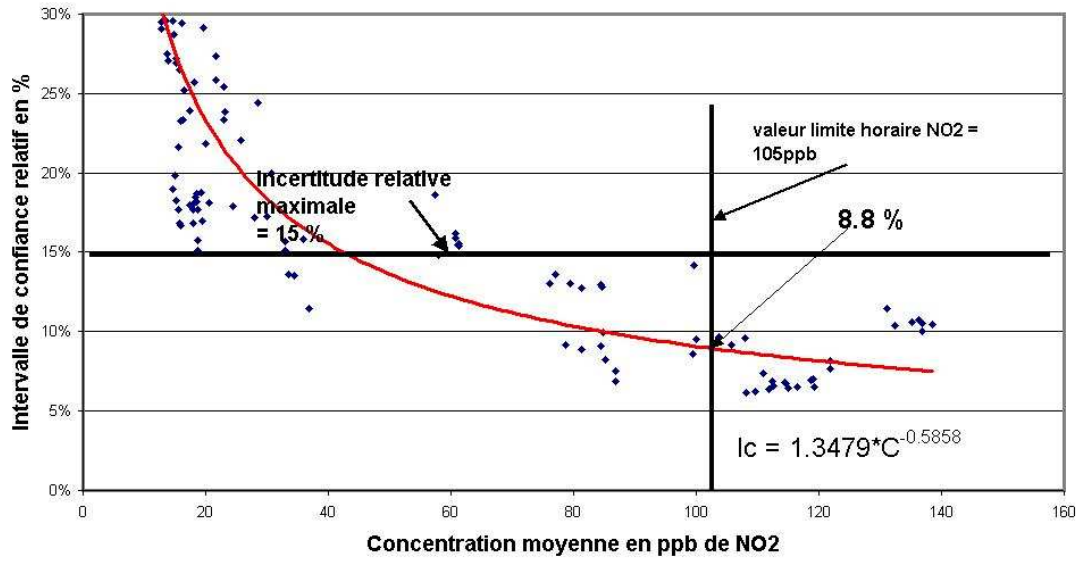
Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant NO  
avant test de Grubbs



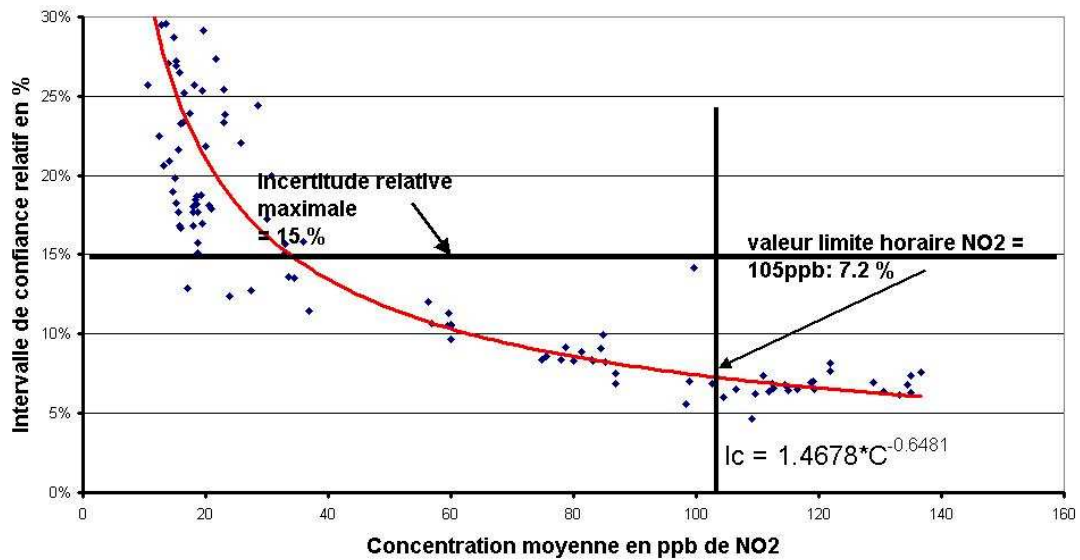
Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant NO  
après test de Grub



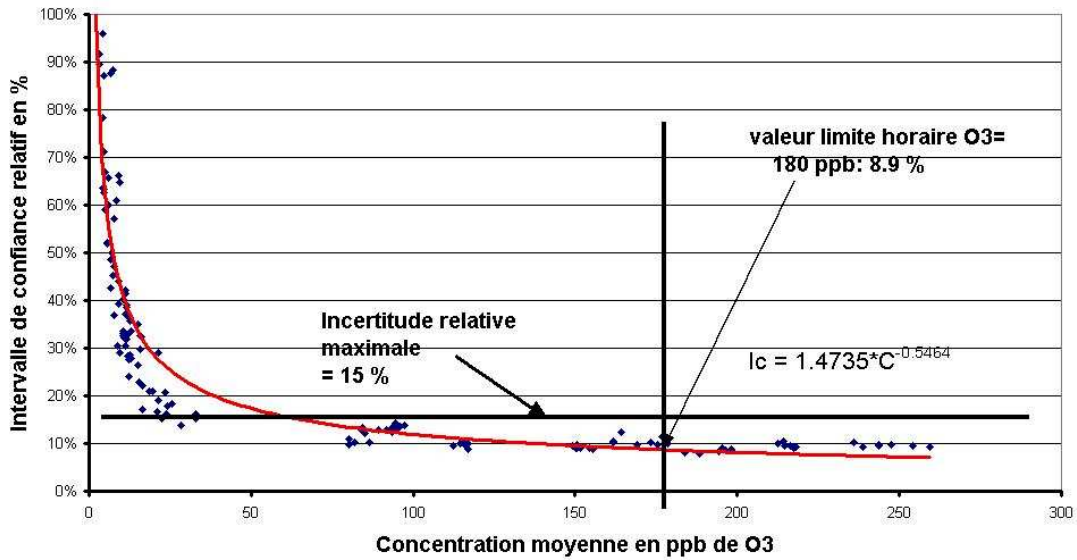
Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant NO2  
avant test de Grubbs



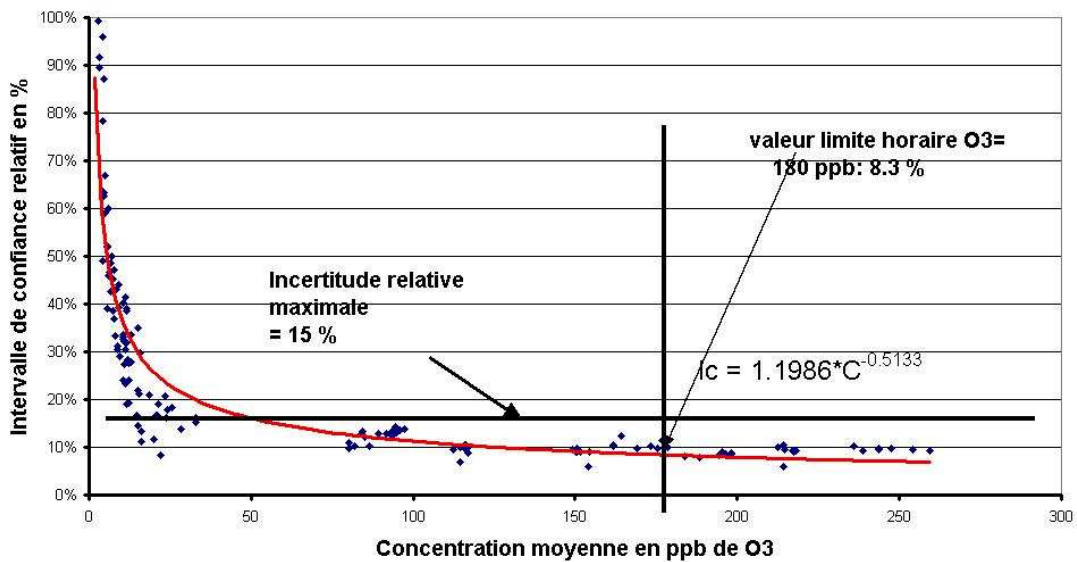
Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant NO2  
après test de Grubbs



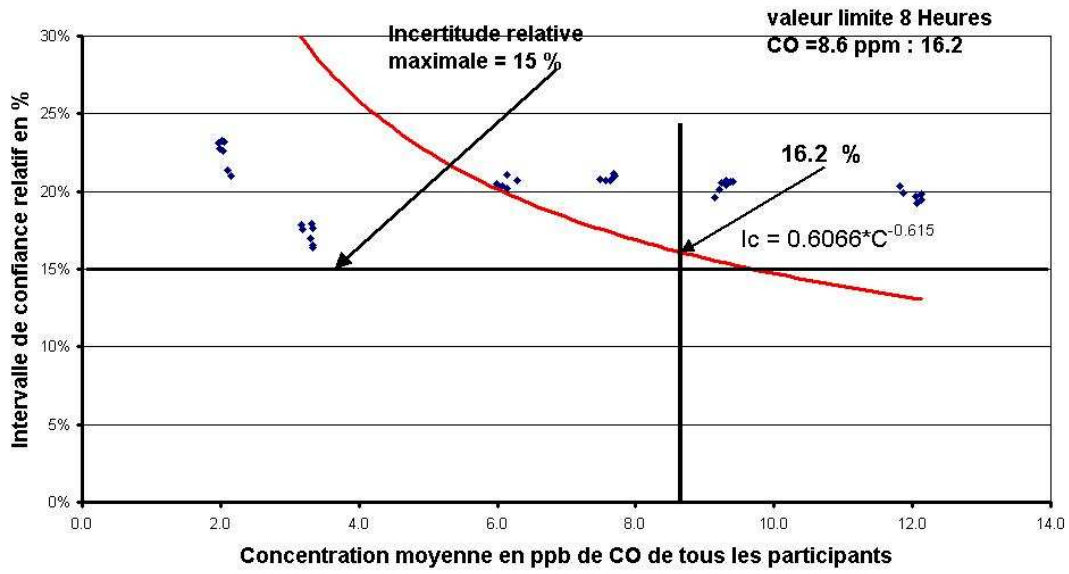
Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant O3  
avant test de Grubbs



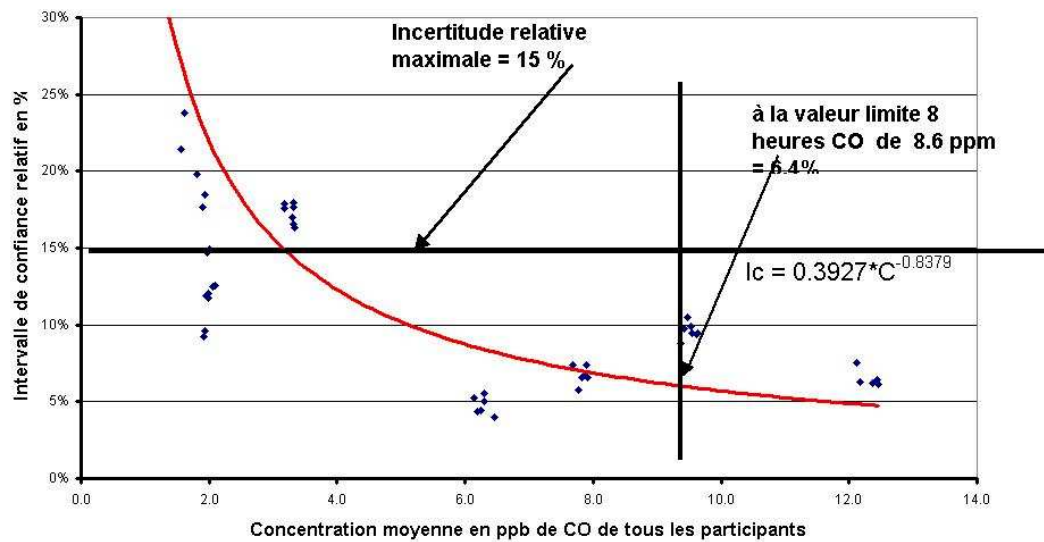
Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant O3  
après test de Grubbs



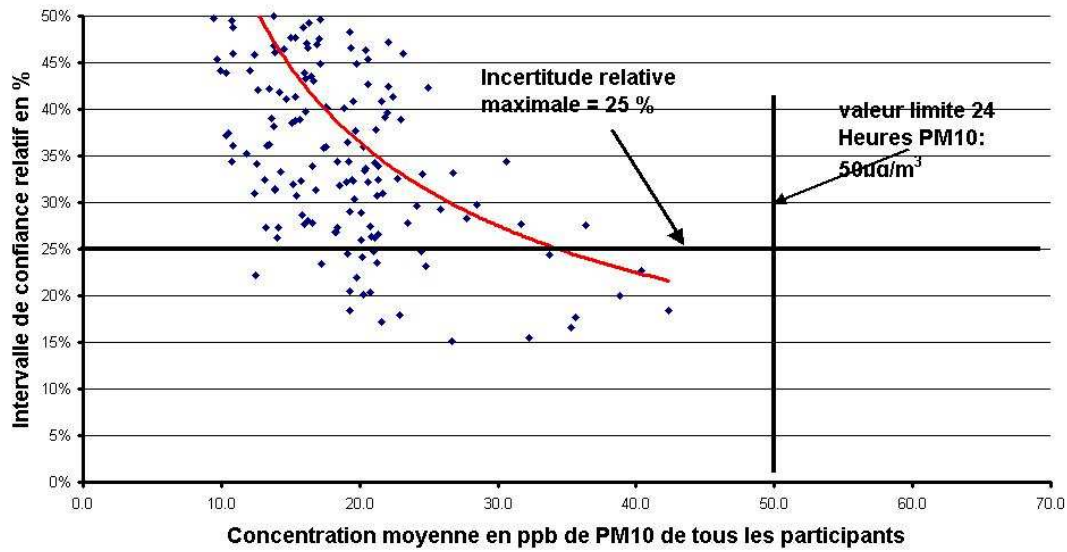
Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant CO  
avant test de Grubbs



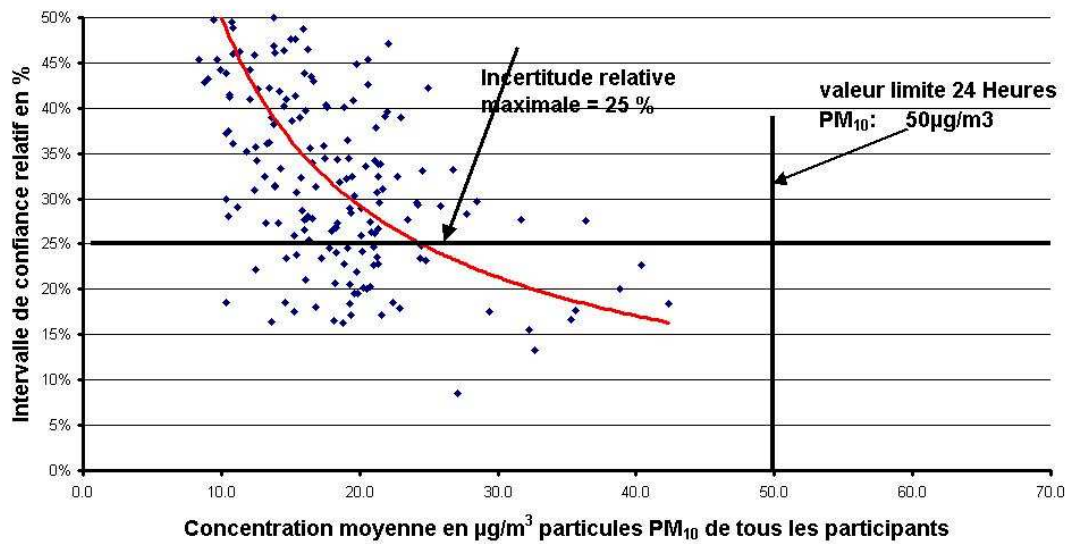
Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant CO  
après test de Grubbs



Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant PM10  
avant test de Grubbs



Intercomparaison ASPA Mai 2005 Polluant PM<sub>10</sub>  
après test de Grubbs





Le tableau ci-dessous récapitule les résultats obtenus.

On peut vérifier que les mesures respectent les recommandations des Directives européennes en terme de qualité des données puisqu'elles présentent des intervalles de confiance inférieurs à 15 % aux valeurs limites respectives.

On note que les valeurs aberrantes influent sensiblement sur la valeur de l'intervalle de confiance de reproductibilité pour les polluants SO<sub>2</sub> et CO.

<b>polluant</b>	<b>IC relatif avant Grubbs</b>	<b>IC relatif après Grubbs</b>
<b>CO</b>	<b>16.2</b>	<b>6.4</b>
<b>NO</b>	<b>7</b>	<b>6.9</b>
<b>NO<sub>2</sub></b>	<b>8.8</b>	<b>7.2</b>
<b>SO<sub>2</sub></b>	<b>11.2</b>	<b>8.6</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	<b>8.9</b>	<b>8.3</b>

## **6. CONCLUSION**

Un essai d'intercomparaison a été réalisé en 2005 sur le site de l'ASPA avec la participation du laboratoire interrégional de métrologie du Grand Est. Il a réuni 10 participants dont un extérieur au territoire français, soit 11 entités de mesures, et 58 analyseurs.

Lors du déroulement de l'exercice, on aura pu observer :

- des problèmes liés au transport, avec 3 analyseurs défaillants dès leur arrivée sur site, malgré leur vérification préalable. L'un des trois a été réparé sur place.
- des écarts liés aux transferts d'étalons lors de la circulation d'étalon pour chaque polluant. On aura noté que la grande majorité des écarts constatés sont voisins de l'incertitude du gaz étalon, ce qui montre la faible contribution de l'incertitude des niveaux 3 (à quelques rares exceptions près) à l'incertitude globale. Ils traduisent le niveau de qualité des mesures dans le dispositif national avec le système de raccordement actuel.
- des dysfonctionnements multiples en cours d'exercice sur différents analyseurs, pour la plupart identifiés et résolus sur place.

L'analyse des ces dysfonctionnements permettra au dispositif de surveillance national d'enrichir ses procédures de maintenance périodique et de transfert.

En application de la norme ISO 5725-2, les intervalles de confiance de répétabilité et de reproductibilité pour chaque polluant et différents niveaux ont été déterminés pour chaque polluant et différents niveaux. On signalera le faible pourcentage de valeurs quart-horaires éliminées par le test de Grubbs.

Cet exercice aura permis de vérifier, pour le groupe de participants, que les mesures respectent les recommandations des Directives européennes puisqu'elles présentent des intervalles de confiance inférieurs à 15 % aux valeurs limites respectives.

Au global, les résultats de cette intercomparaison permettent de juger de la qualité de mise en œuvre des mesures par les AASQA.

Le système de dopage mis en œuvre durant cette intercomparaison, validé au préalable par l'INERIS a montré son intérêt et ses performances en matière de stabilité.

La réalisation d'exercices réguliers d'intercomparaison fera l'objet d'une planification permettant à chaque AASQA de participer et à des AASQAs de niveau 2 d'accueillir les exercices organisés par le LCSQA.

Il avait été convenu, dans le cadre de la fiche, que nous ne donnions que les résultats globaux, sans donner de résultat particulier.

Petit bilan NO<sub>2</sub> selon l'ensoleillement et le temps de résidence :

Nous sommes face à deux effets conjugués :

Le bilan ensoleillement fait apparaître une légère destruction du NO<sub>2</sub> par les photons. Ce NO<sub>2</sub> détruit se retrouve en partie en augmentation de l'ozone au même instant.

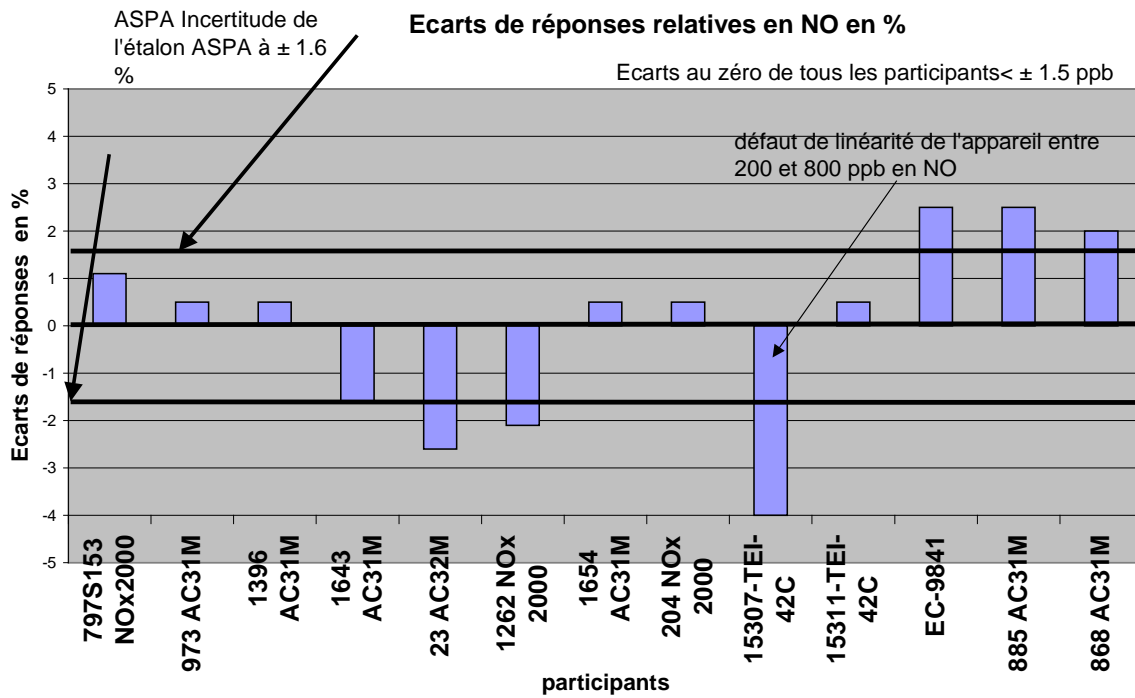
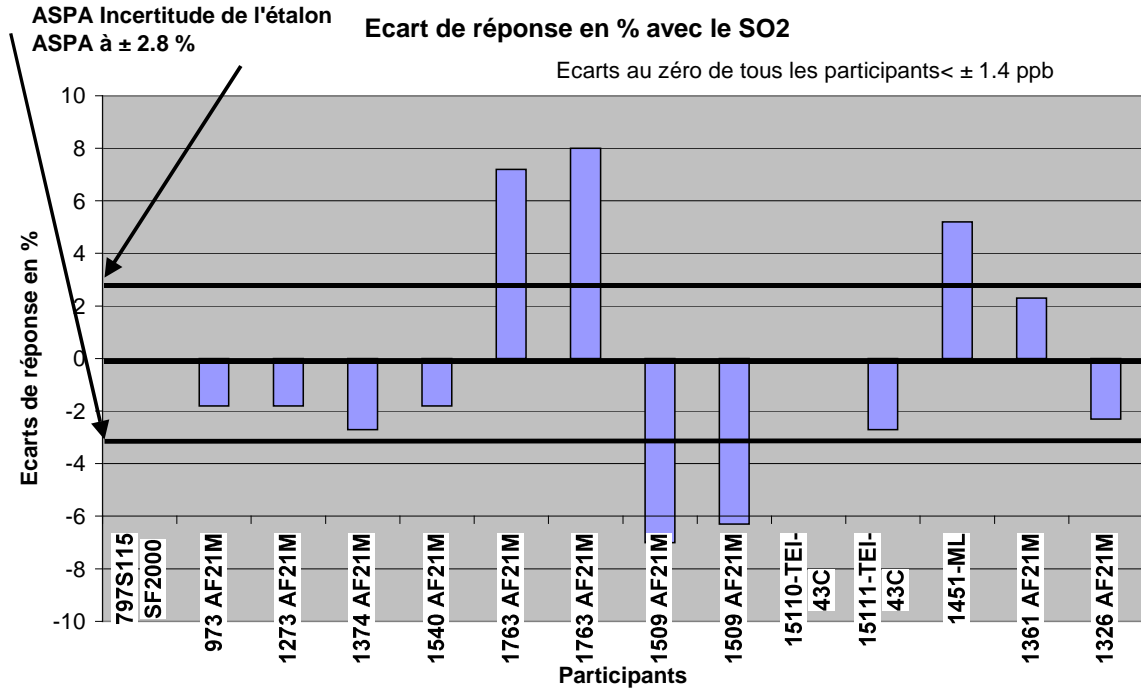
Le bilan longueur de ligne, lié au temps de résidence, fait apparaître une augmentation du NO<sub>2</sub> en fonction du temps de résidence et une diminution en partie de l'ozone au même instant. Voir rapport : « correction de mesures de concentration de NO<sub>2</sub> et d'O<sub>3</sub> ref. » : INERIS-DRC—64990-AIRE- n°690 YGo

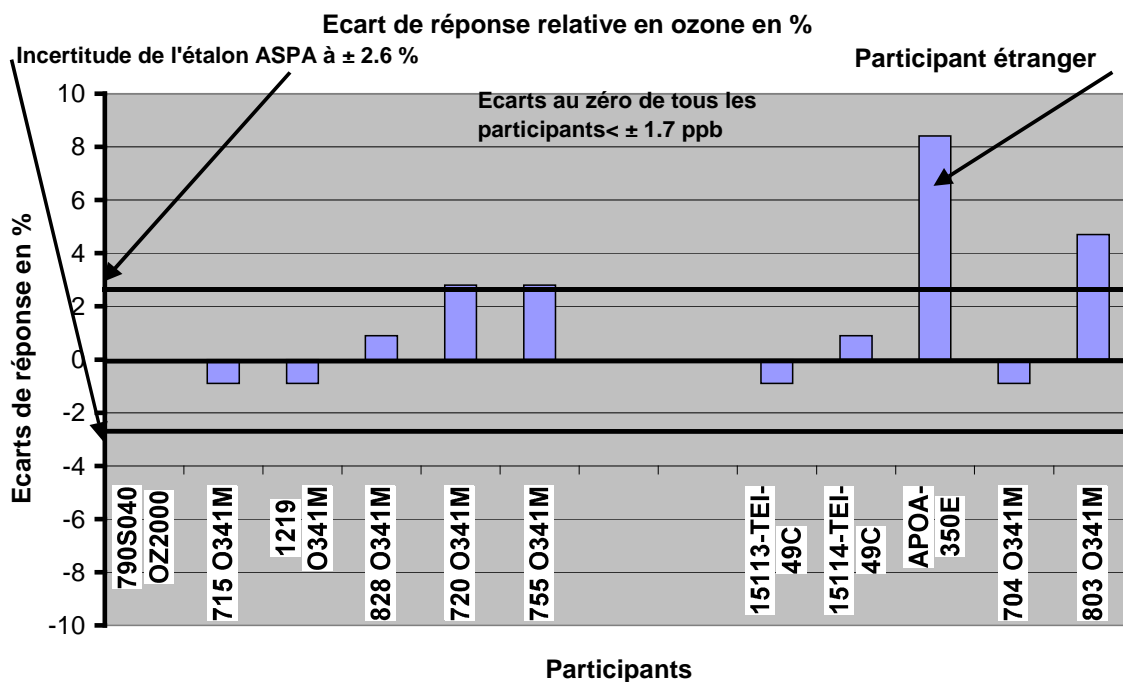
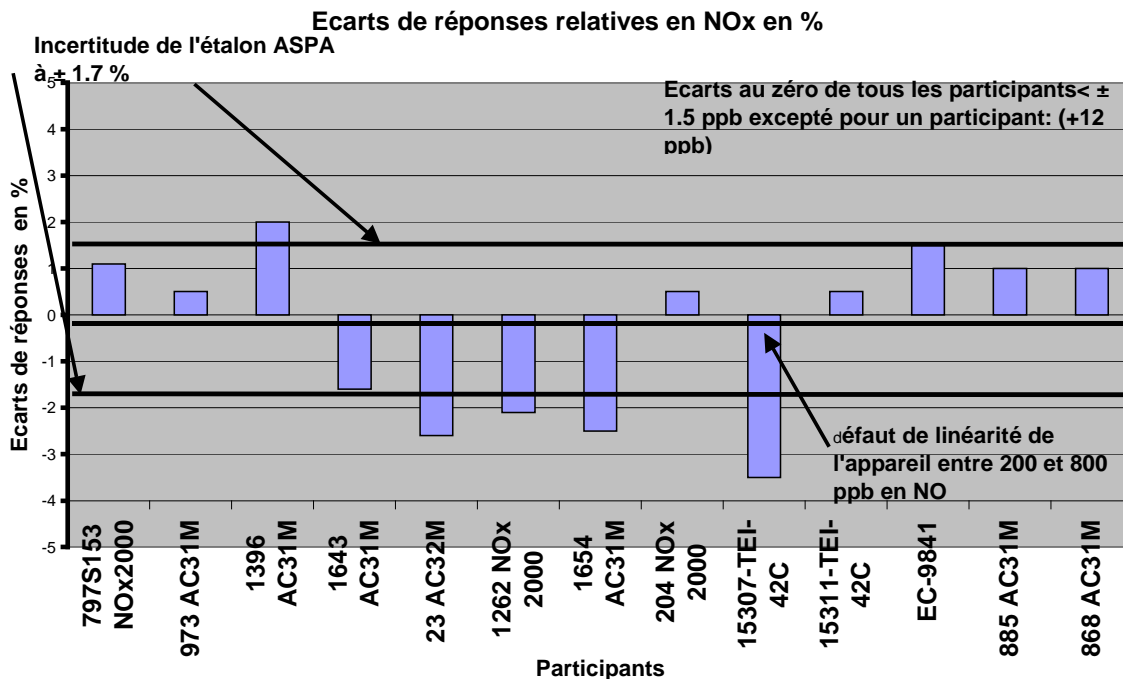
Lignes à l'ombre ou au soleil	Temps de résidence = 8 sec. Concentration en ppb de NO <sub>2</sub>	Temps de résidence = 1 sec. Concentration en ppb de NO <sub>2</sub>	% de perte en NO <sub>2</sub>
à l'ombre	262.2	234.2	12
au soleil	255	231	10
à l'ombre	264.8	235.2	12.6
au soleil	256.9	233.5	10.2
au soleil	257.3	234.2	9.9
à l'ombre	262.2	234.2	12
au soleil	255	231	10

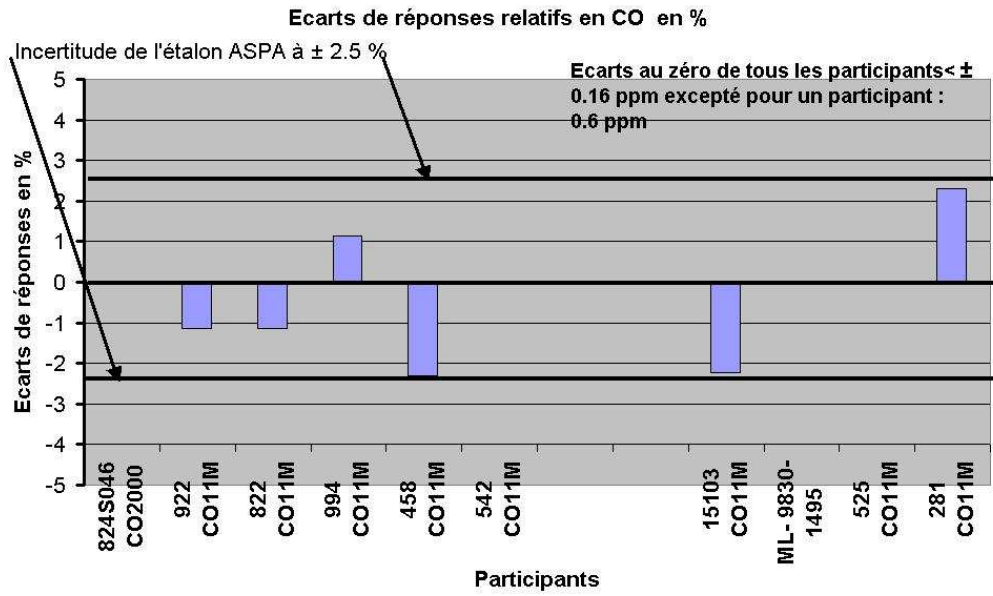
## **7. LISTE DES ANNEXES**

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe A	Circulation des gaz	3
Annexe B	Courbes de suivi chronologique des différents paliers	18

## ANNEXE A : Circulation des gaz

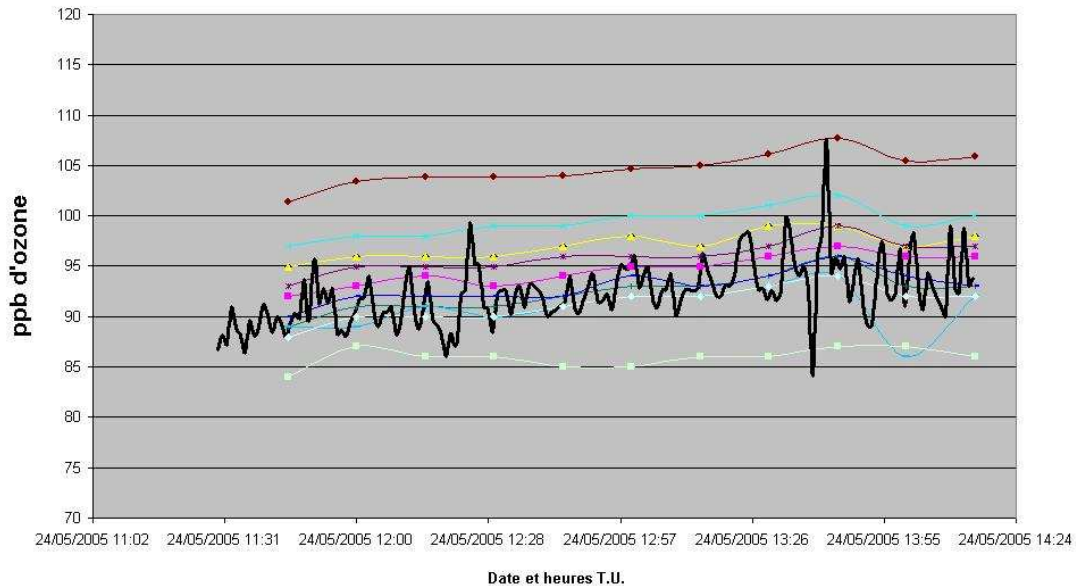




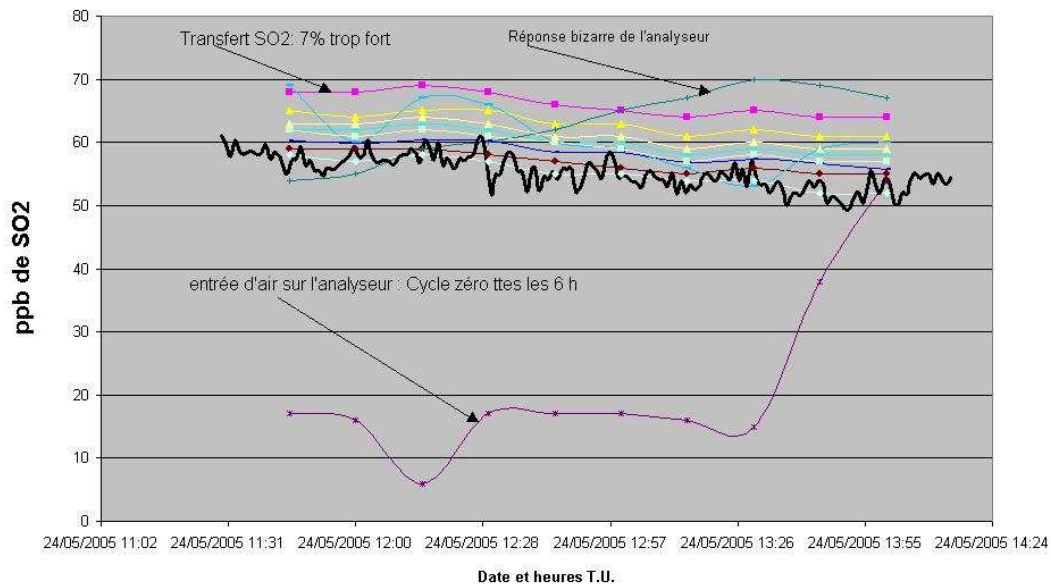


## ANNEXE B : SUIVI CHRONOLOGIQUE DES DIFFERENTS PALIERS DE DOPAGE

1 er palier ozone et interférent SO2

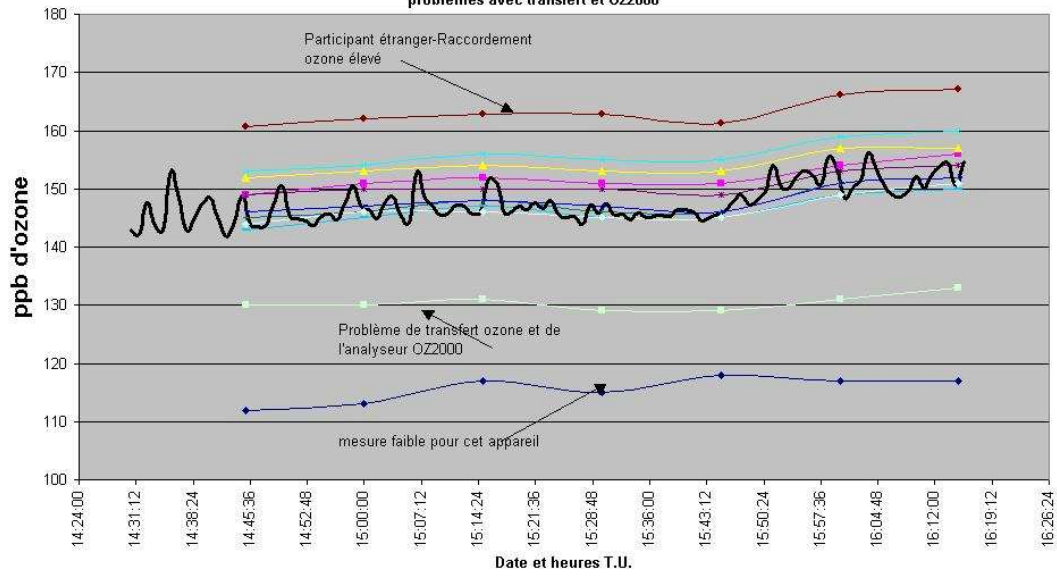


1 er palier SO2 bis interférent ozone

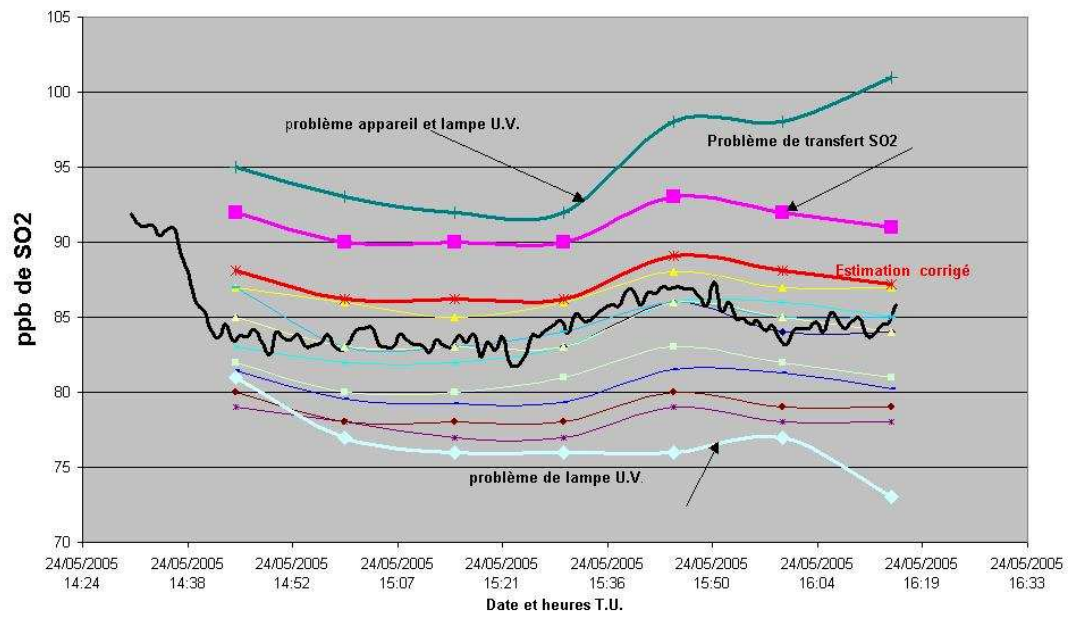


### 2ème palier O3 interférent SO2

mesures faibles ozone pour deux participants  
problèmes avec transfert et OZ2000



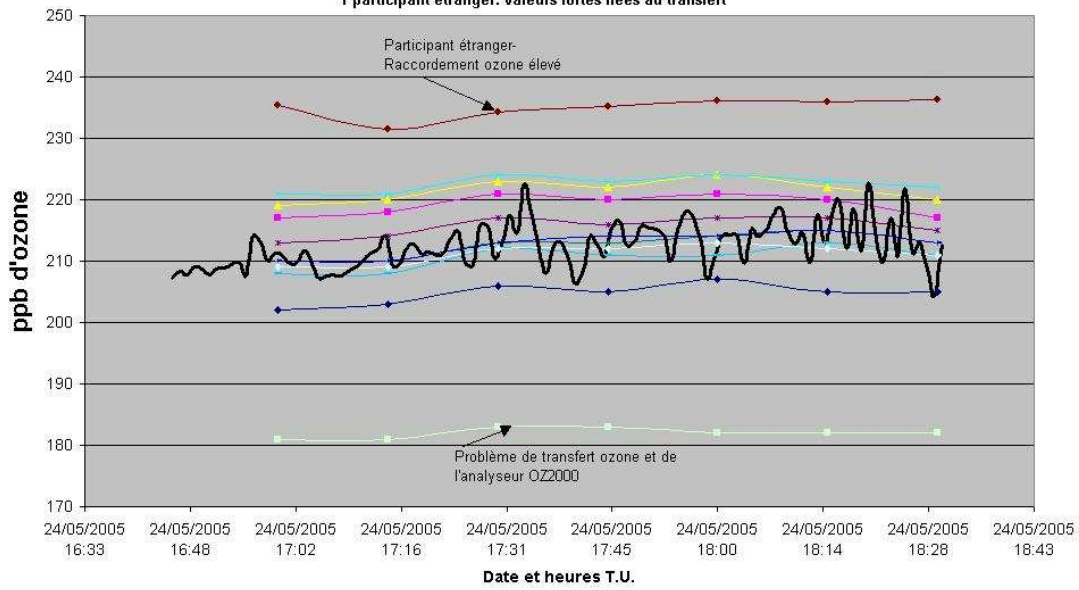
### 2ème palier SO2 interférent ozone





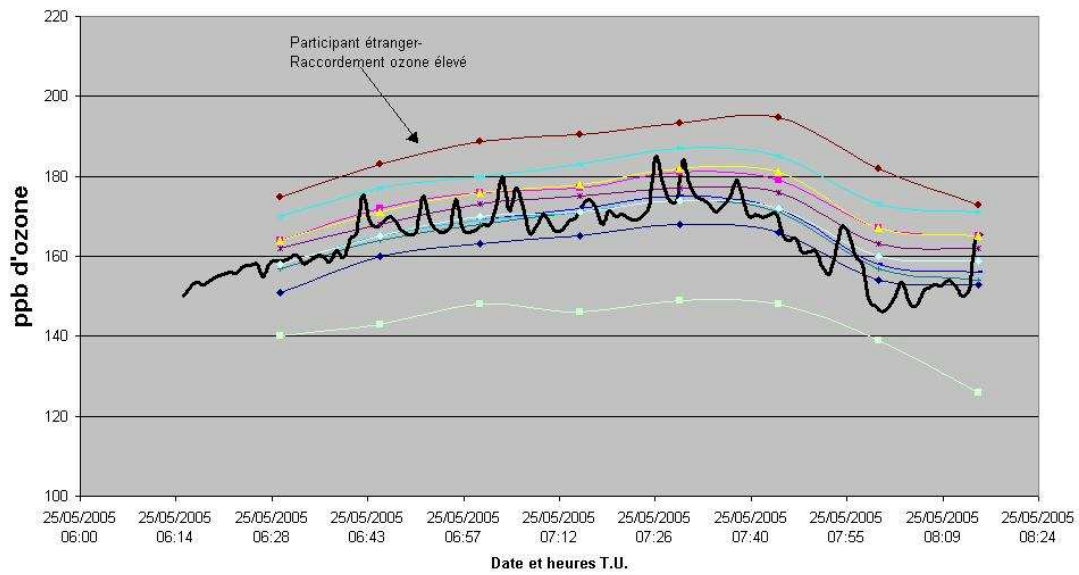
**3<sup>ème</sup> palier Ozone et interférent SO2**

1 participant: valeurs d'ozone faibles (problèmes avec transfert et OZ2000)  
 1 participant étranger: valeurs fortes liées au transfert

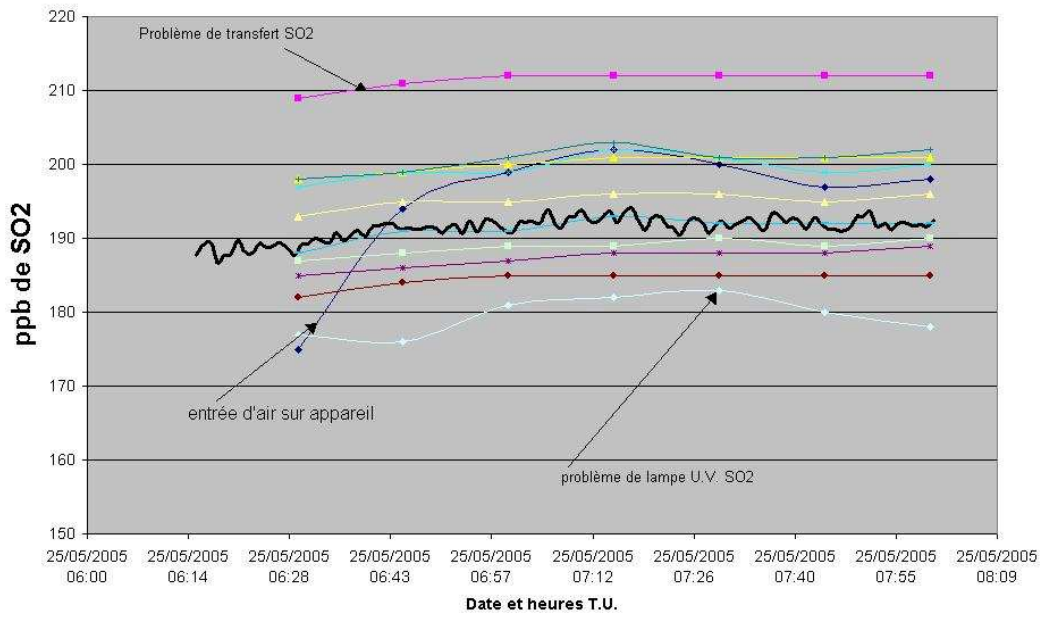


**4<sup>ème</sup> palier Ozone et interférent SO2**

1 participant valeurs d'ozone faibles (problèmes avec transfert et OZ2000)

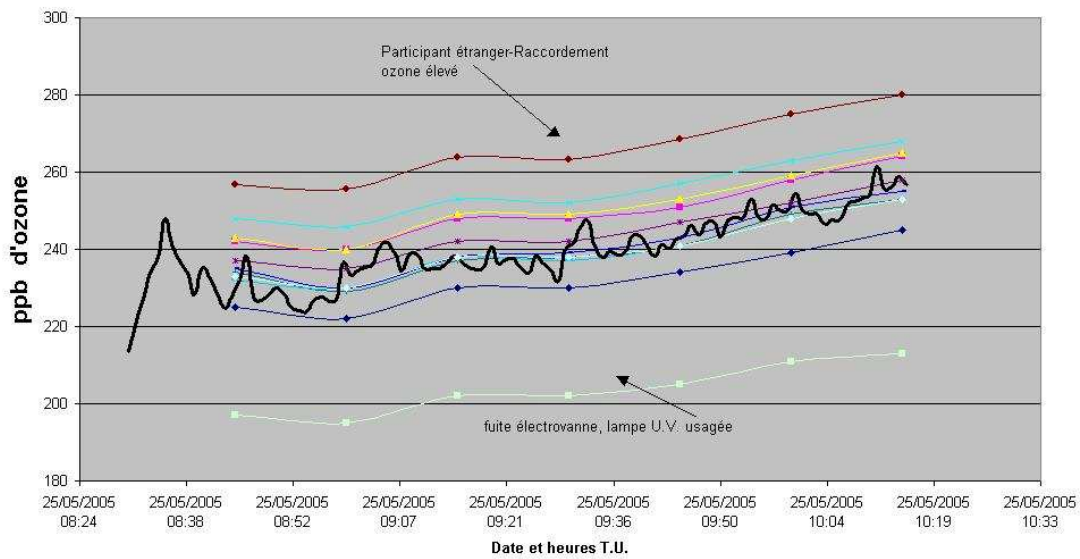


**4 ème palier bis SO2**



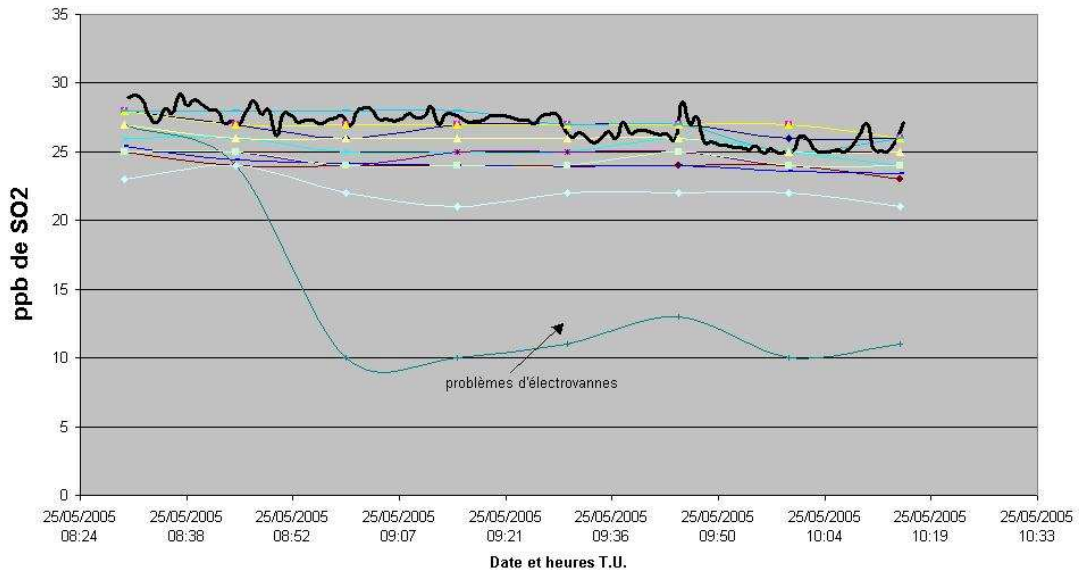
**5 ème palier Ozone et interférent SO2**

1 participant: ozone fuite electrovanne, lampe U.V. usagée

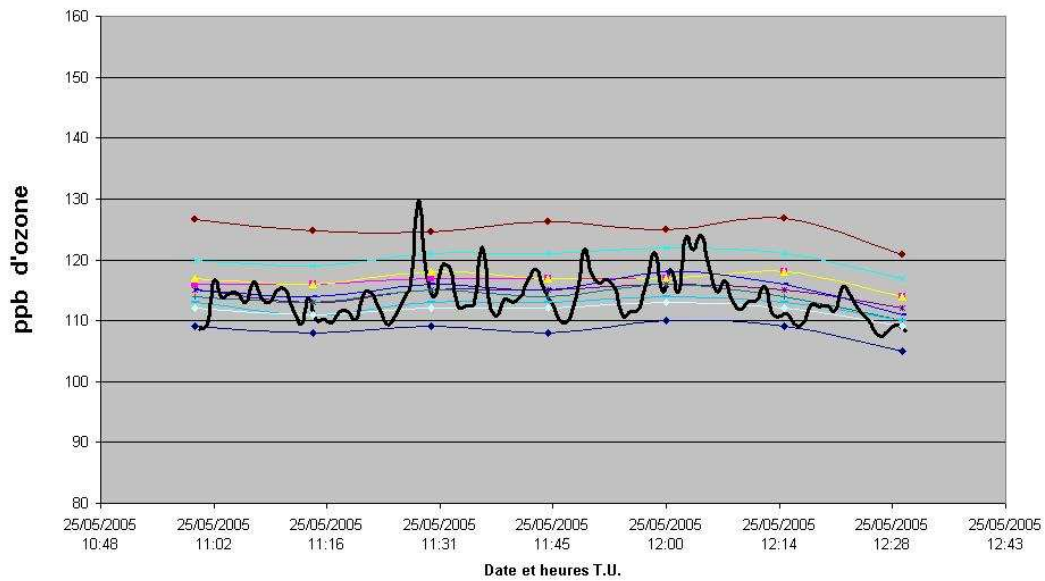


### 5 ème palier SO2 et interférent ozone

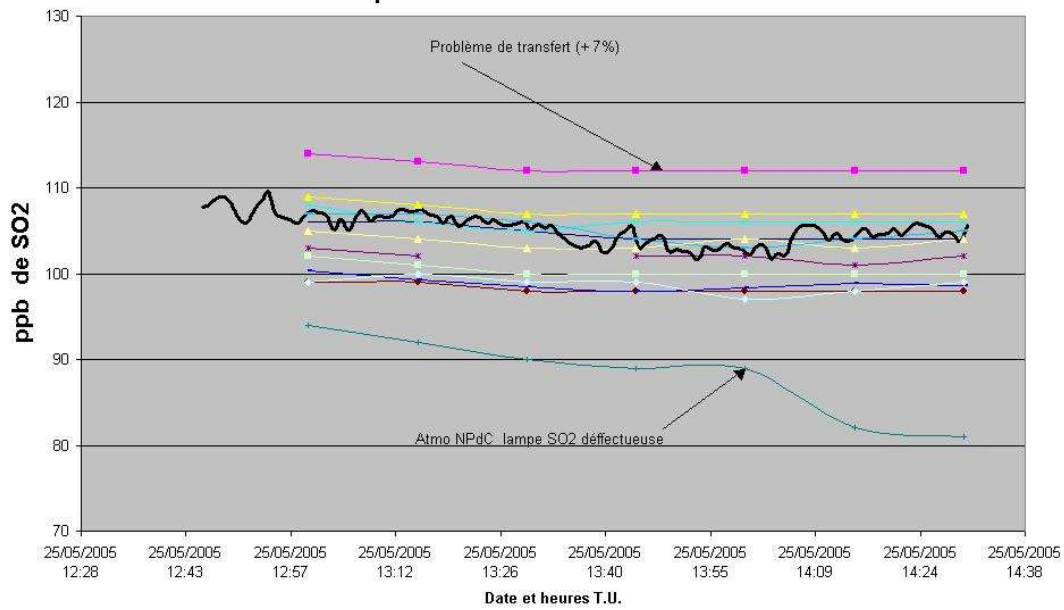
notes: SO2 1 participant problèmes électrovannes  
autre participant: Lampe U.V. SO2 vieillissante



### 6 ème palier Ozone et interférent SO2

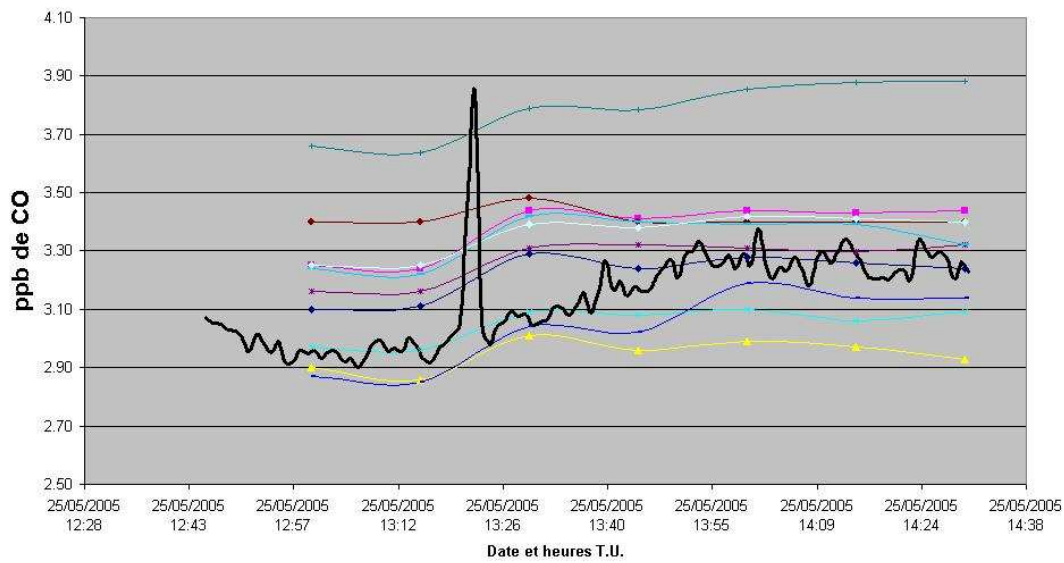


### 7 ème palier SO2 et interfèrent ozone



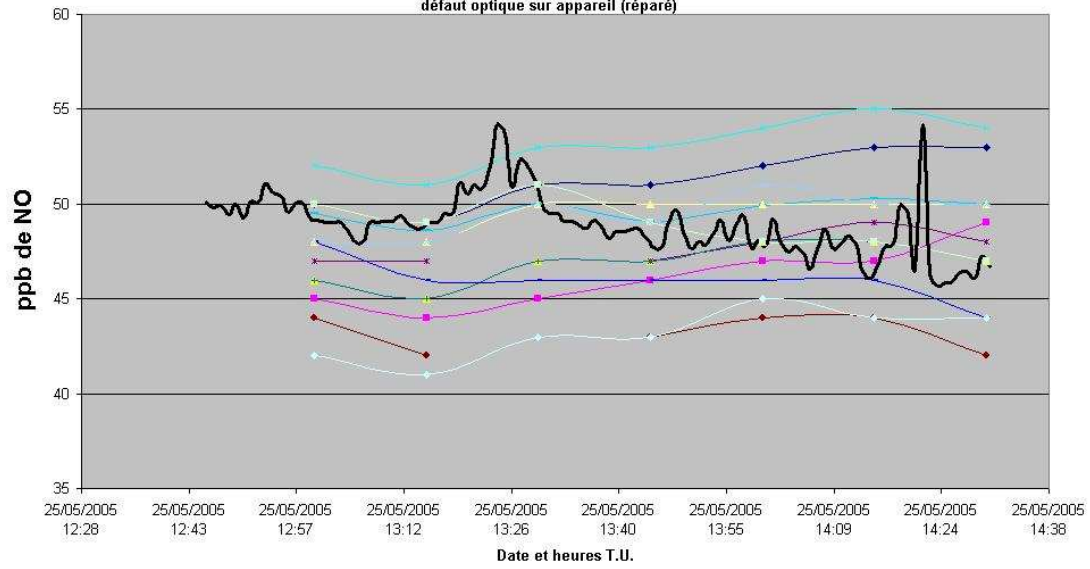
### Palier n° 7 bis CO interfèrent NO/NO2

Note: pic de pollution de voisinage à 13h22



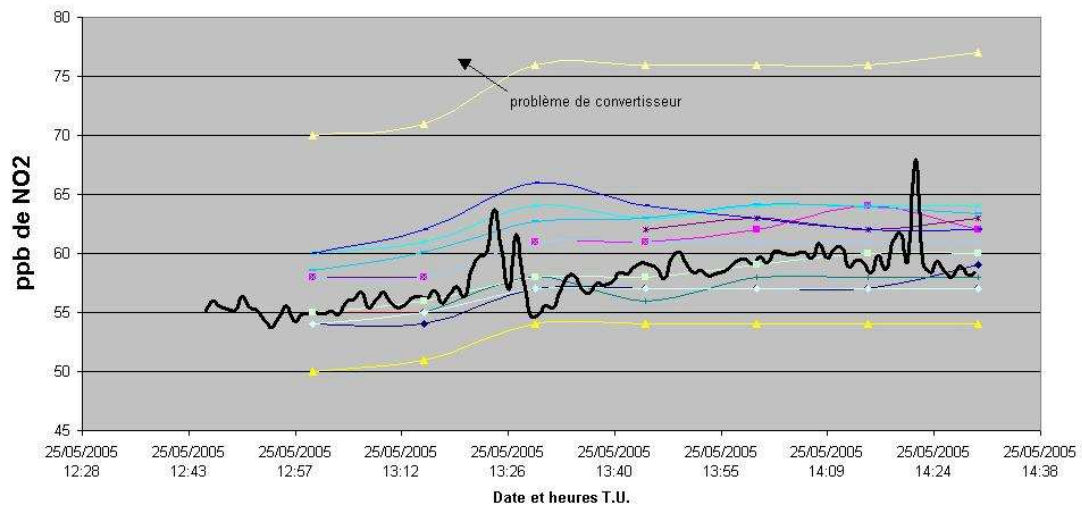
**Palier n° 7 ter (NO interférent CO et NO2)**

Pb de com (modem) pour un participant  
 défaut de linéarité sur NO autre participant (valeurs basses)  
 défaut optique sur appareil (réparé)

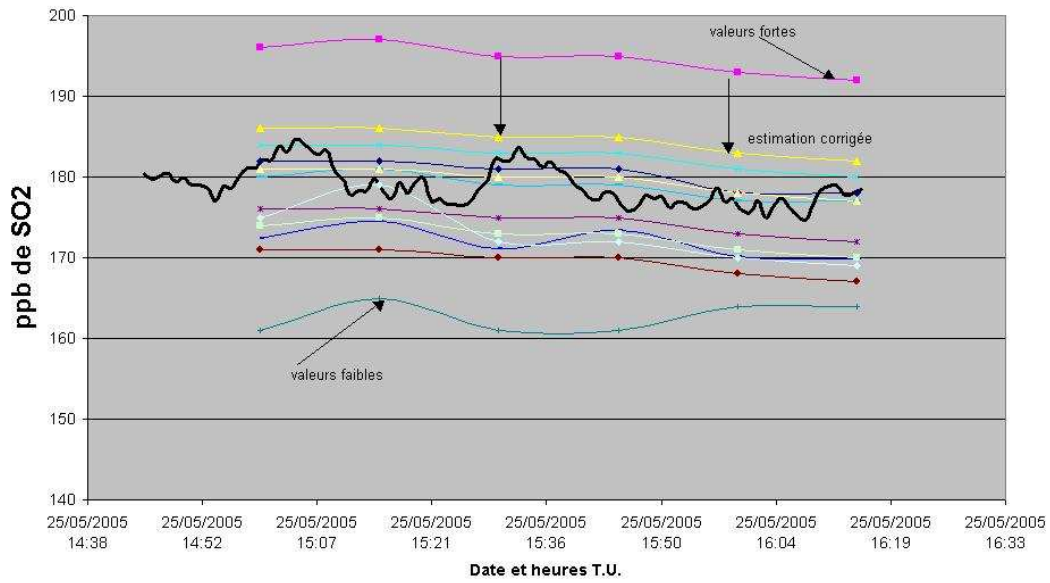


**7 ème palier (4) NO2 interférent SO2, CO, NO**

un participant Pb de communication avec modem (1 valeur manquante)  
 défaut optique sur appareil  
 Note: valeurs NO2 fortes (problème de convertisseur)

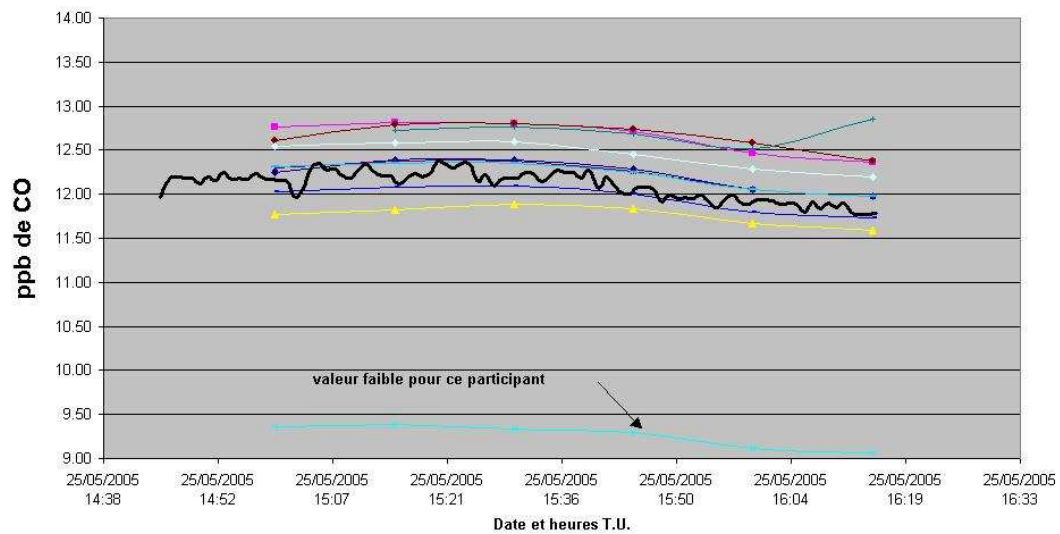


**Palier n° 8 SO2**



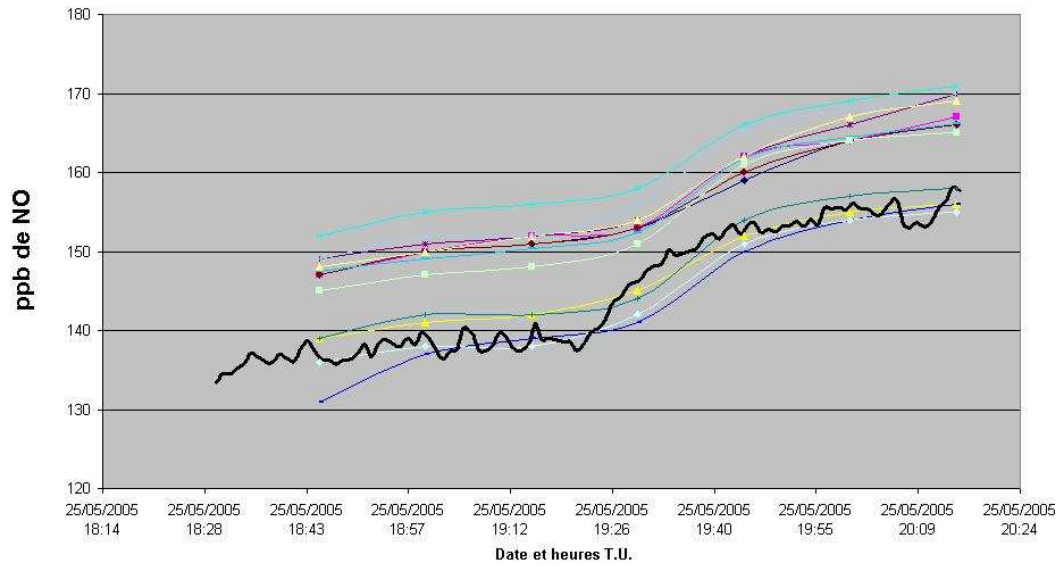
**palier n° 8 bis CO interférents SO2 NO/NO2**

note: valeur de CO nettement inférieures pour un participant  
 Manque 1ère donnée pour un participant étranger( dépassement de gamme)



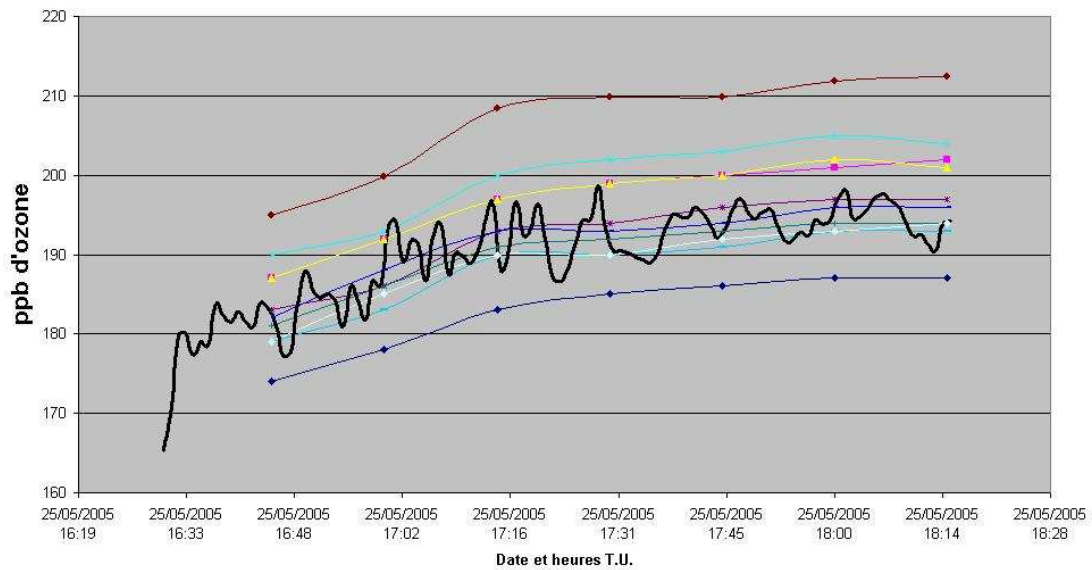
### Palier n° 8 ter NO interférent SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>

Note: évolution du NO due à la diminution de l'ensoleillement

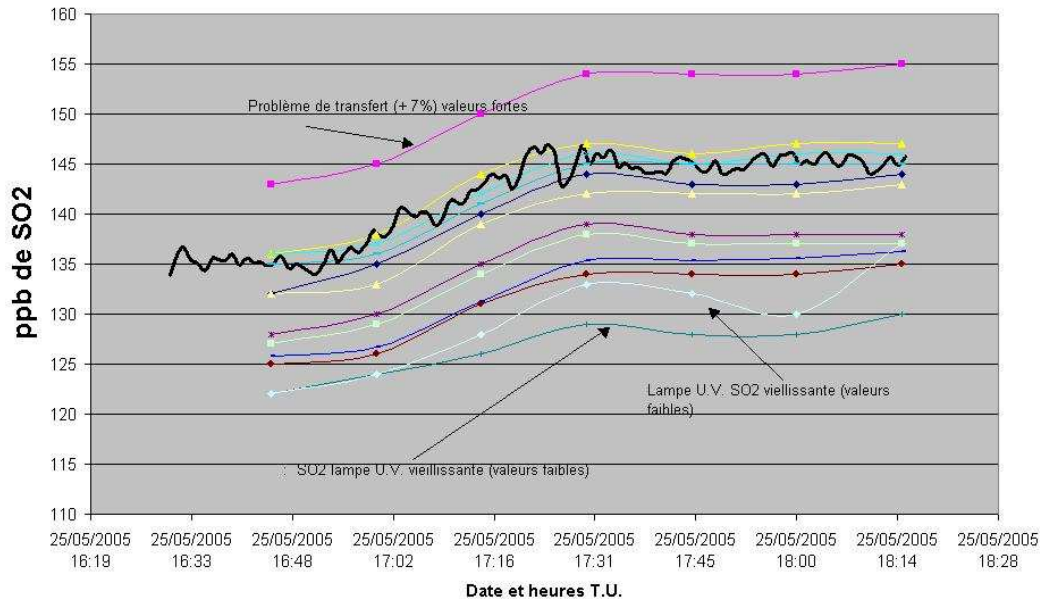


### 9 ème palier Ozone interférents SO<sub>2</sub> CO

Note: pas de données deux participants (Pb O341M) et (Pb OZ 2000)

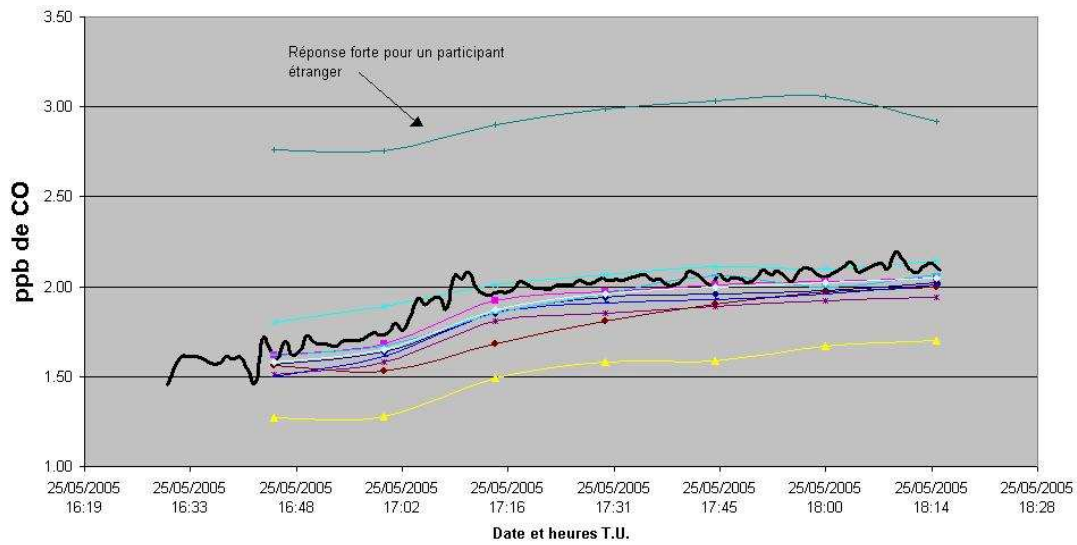


**9 ème palier bis SO2 (interférents O3, CO, NO, NO2)**



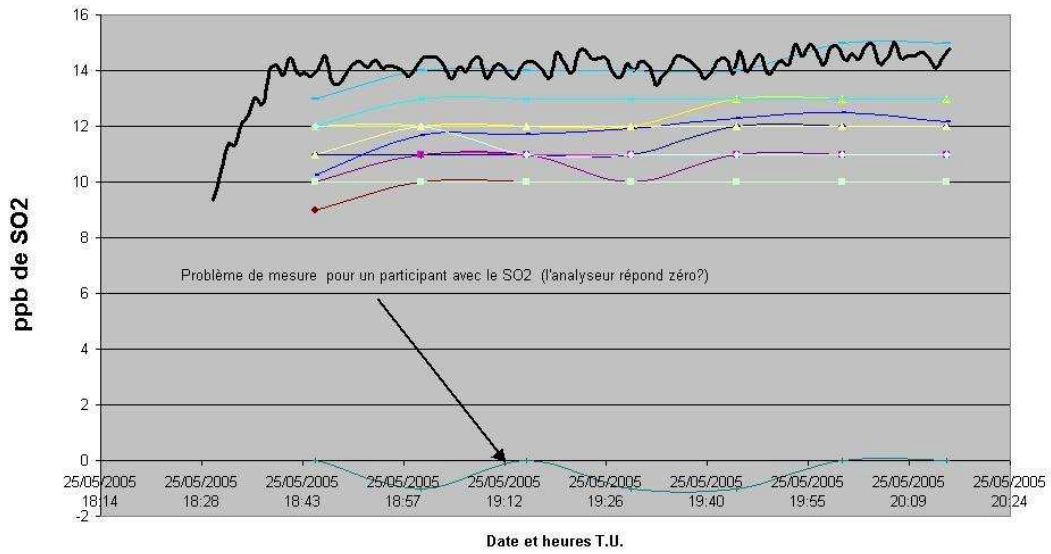
**9 ème palier ter CO (interférents ozone SO2)**

Note: réponse forte pour participant étranger en CO



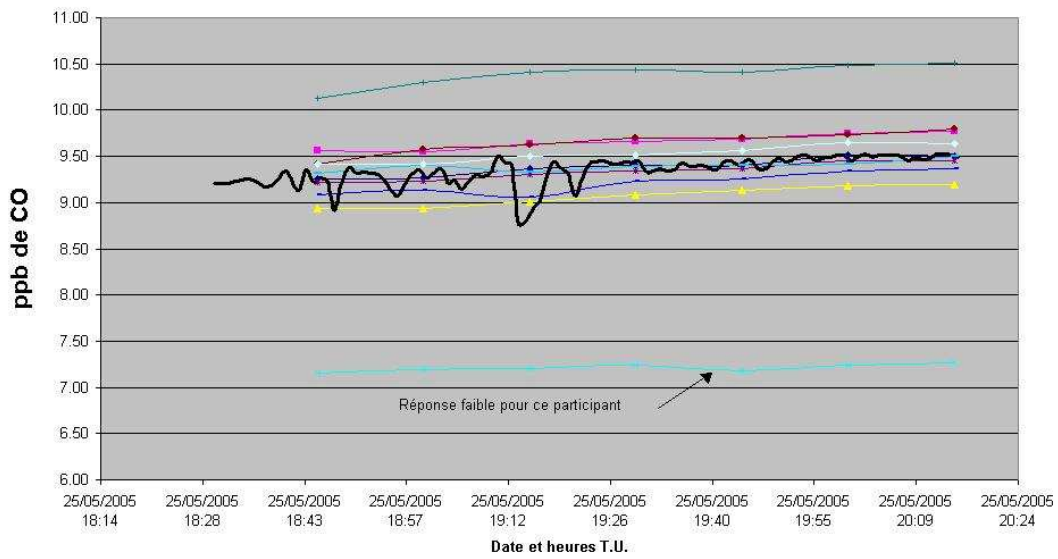


**10 ème palier SO2 interférent CO NO/NO2**



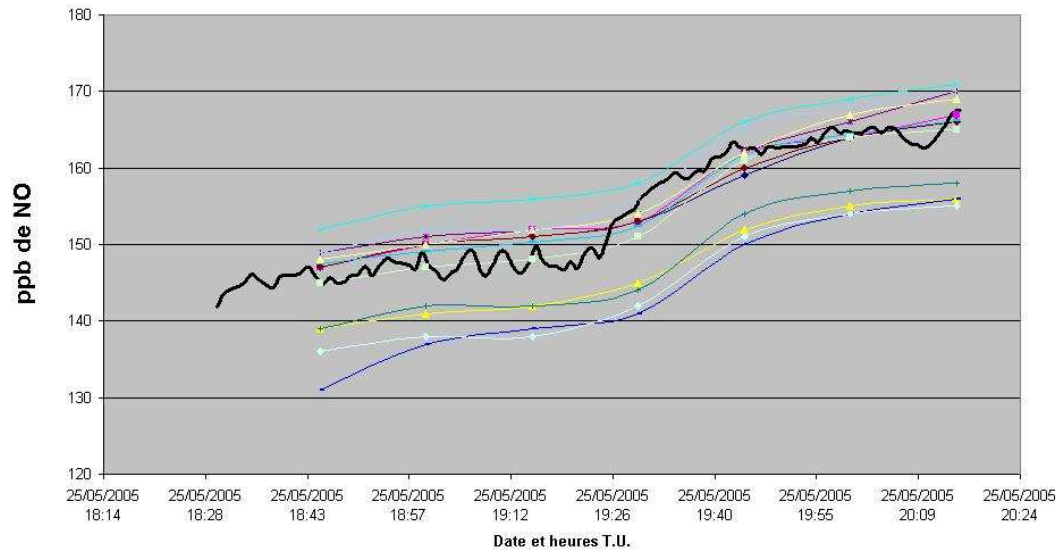
**10 ème palier bis CO interférent SO2 NO NO2**

Note: un participant avec valeurs de CO nettement inférieures aux autres lors du dopage



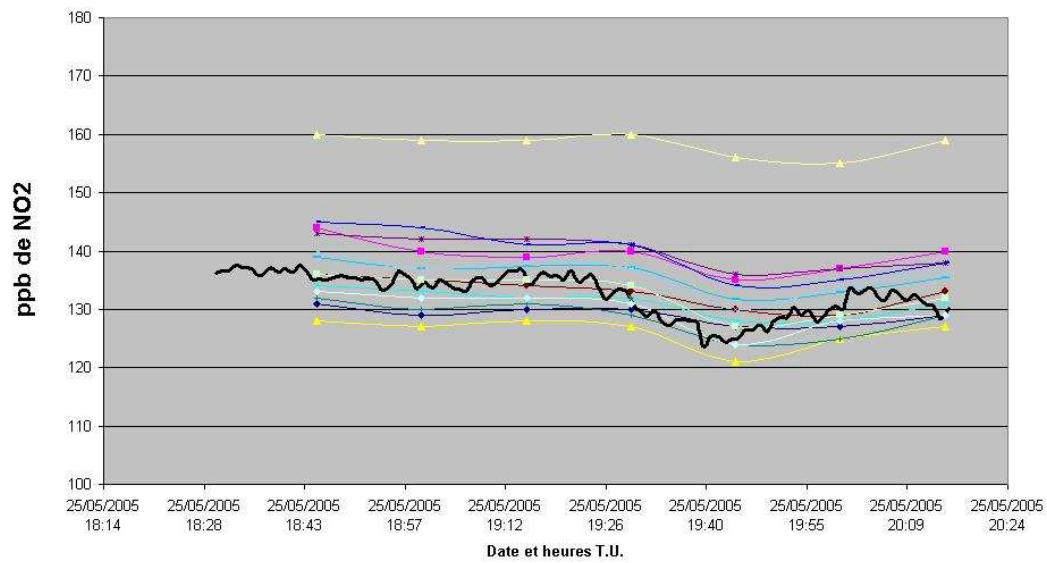
### 10 ème palier ter en NO interférents SO2 CO NO2

Note: absence de données pour un participant



### 10 ème palier (4) en NO2 interférents ( SO2 CO NO)

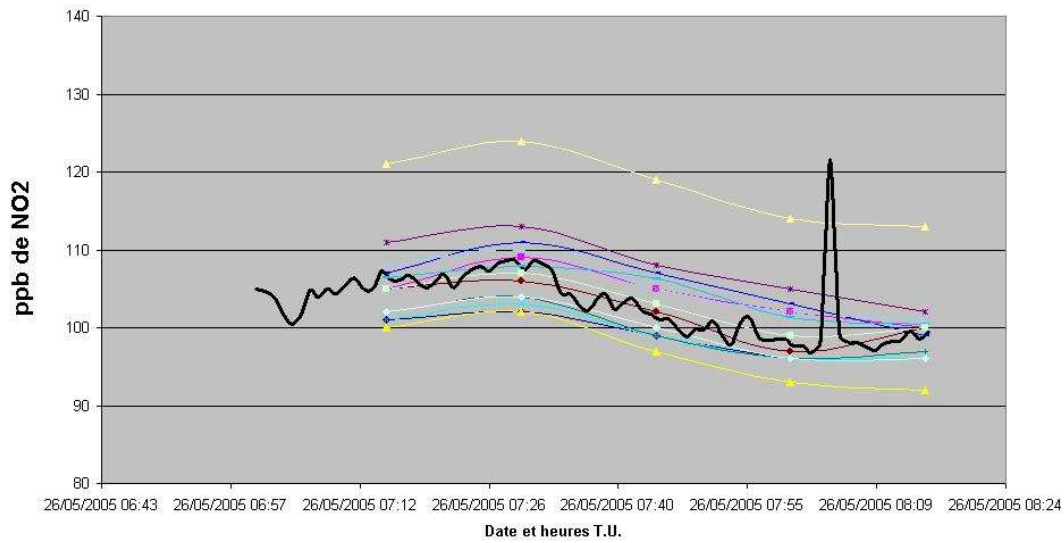
Note: valeurs NO2 pour un participant fortes (problème de convertisseur)





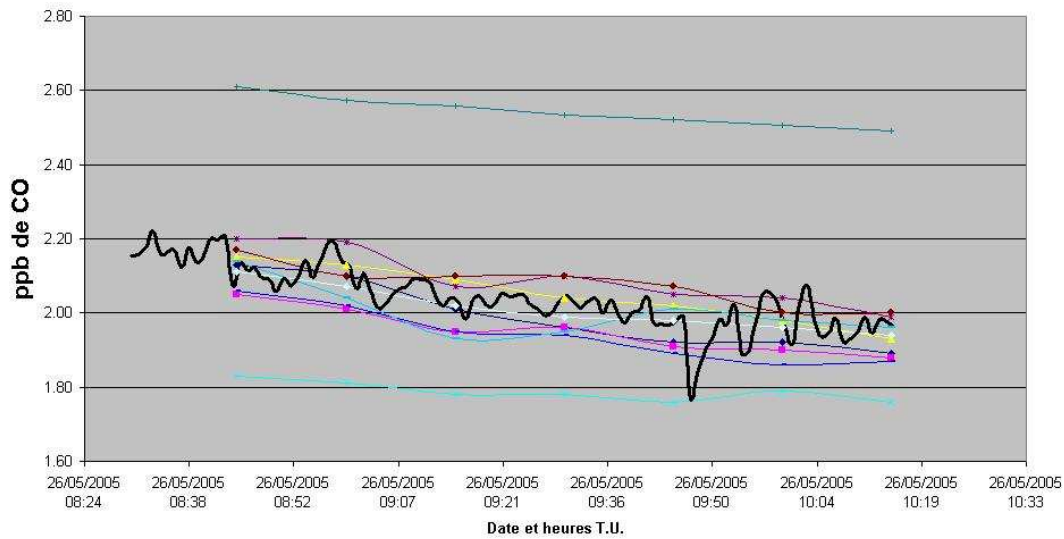
**11 ème palier ter en NO2 interférents CO NO**

Note: pic de pollution externe à 08h04 TU  
pb de convertisseur élevé pour un participant



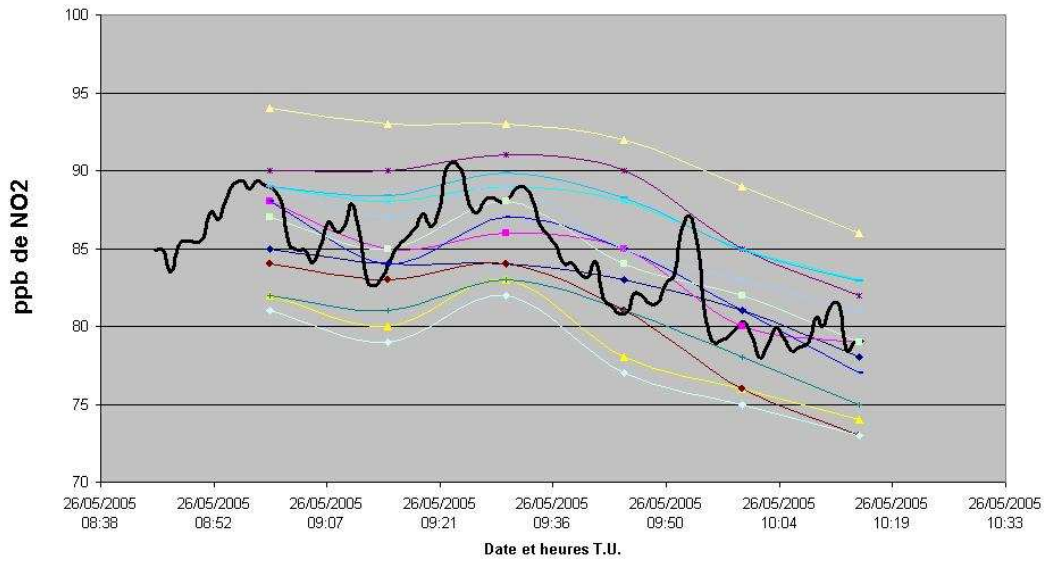
**12 ème palier CO interférent NO2**

Note: Valeurs fortes en CO pour participant étranger  
valeurs faibles en CO pour un autre participant



### 12 ème palier bis en NO2 interférent CO

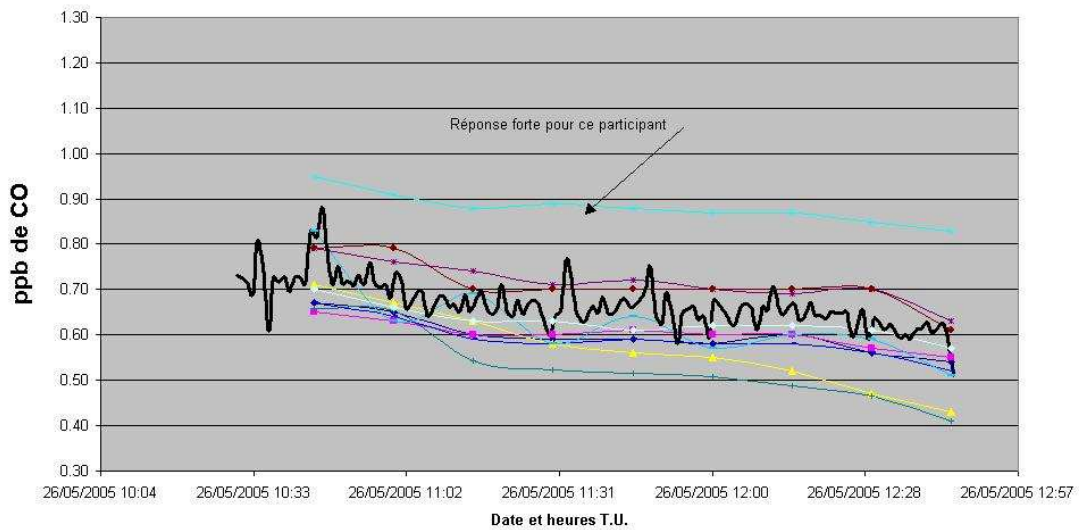
Note: valeur forte pour un participant (Pb de convertisseur)



7.1

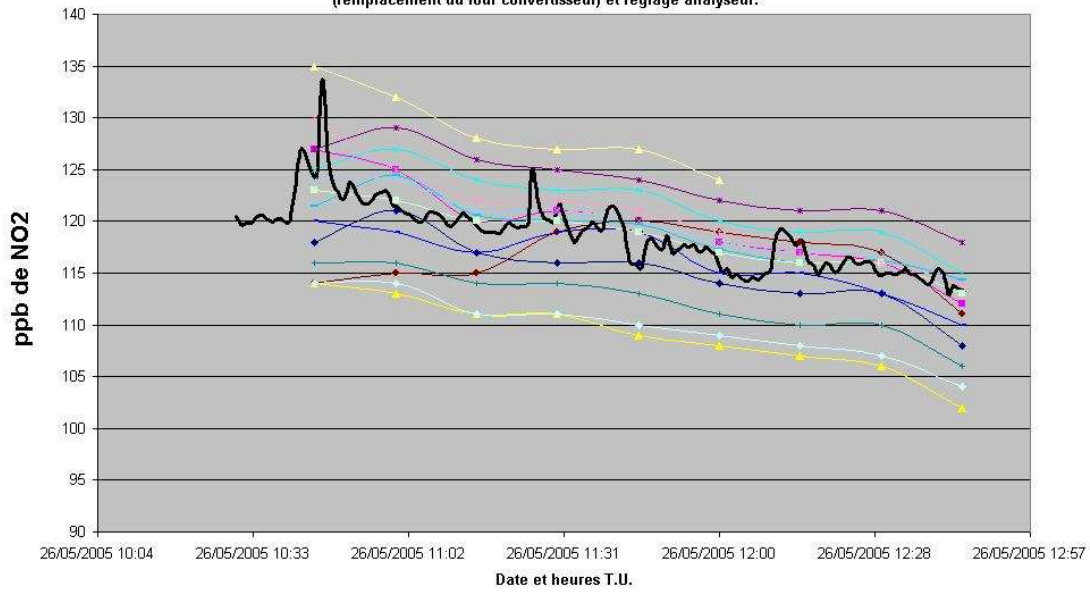
### 13 ème palier CO interférent NO2

Valeurs fortes pour un participant au palier de dopage bas, probablement à un recalage important du zéro réf. à 00h15



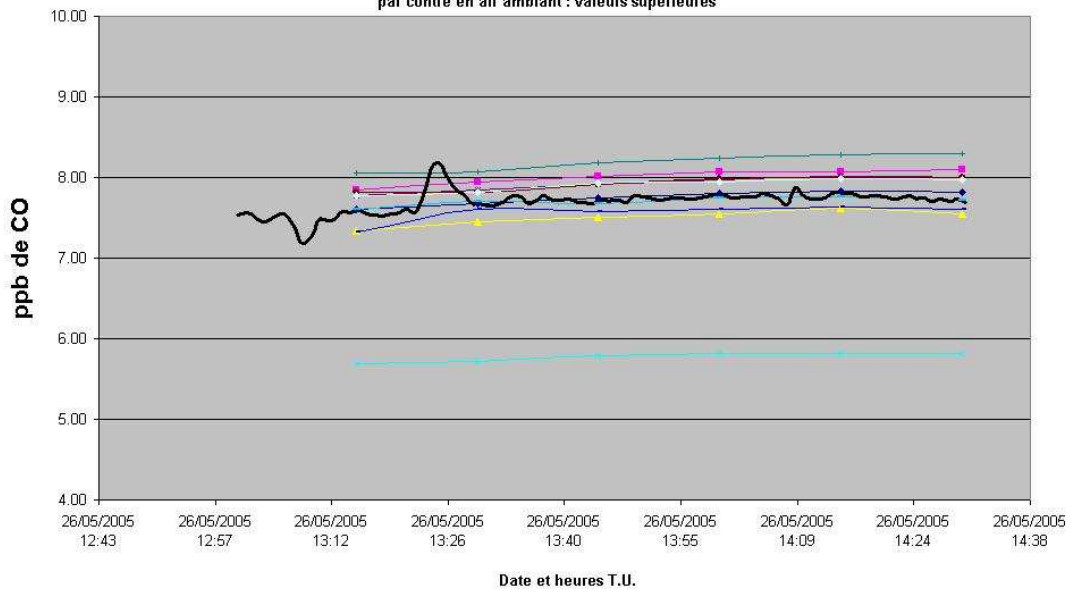
### 13 ème palier bis en NO2 interférent CO

un participant : Données non valides manquantes (maintenance)  
(remplacement du four convertisseur) et réglage analyseur.



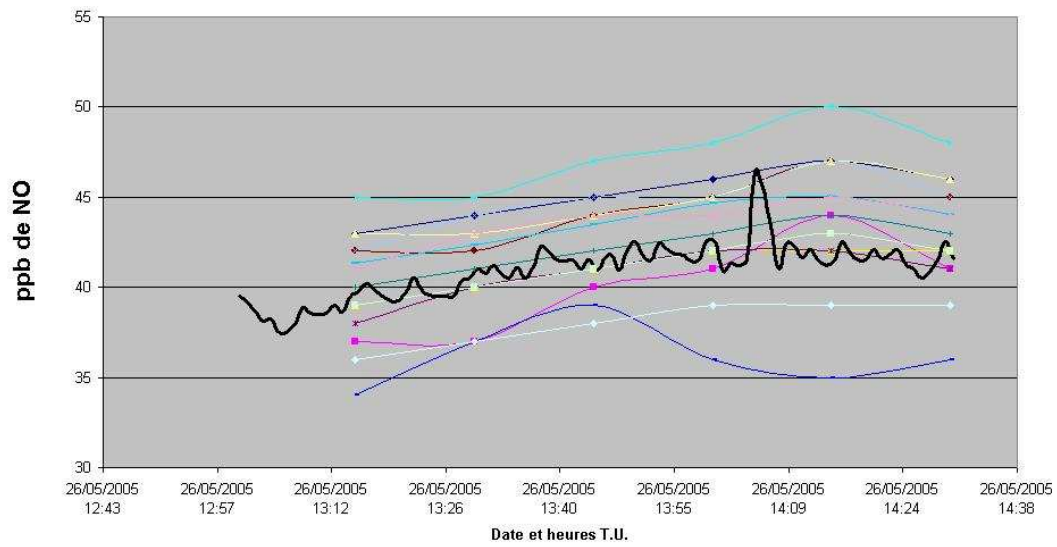
### 14 ème palier CO interférents NO/NO2

Note: valeur de CO faible pour un participant seulement en présence de dopage  
par contre en air ambiant : valeurs supérieures



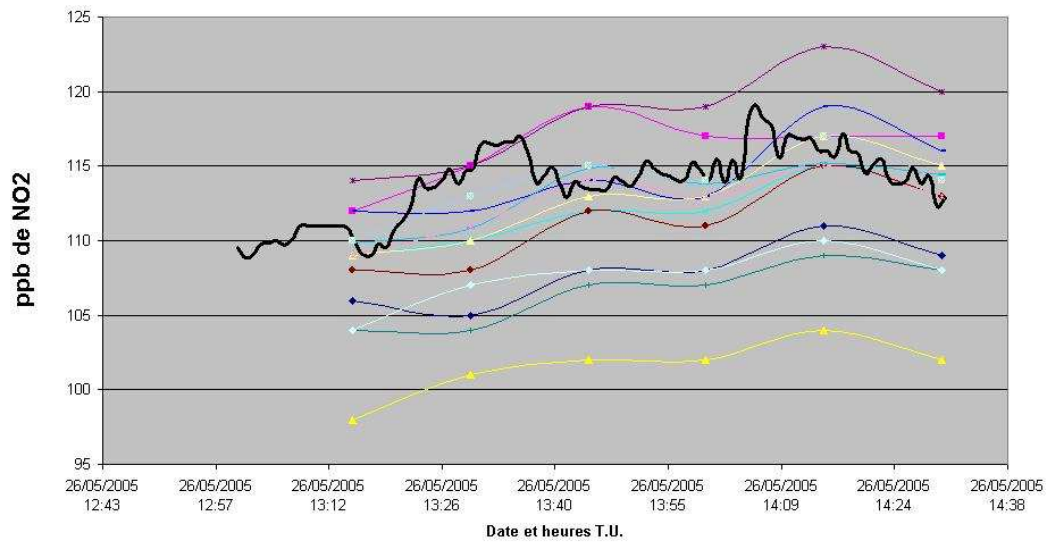
### 14 ème palier bis NO interférents CO, NO2

Note: Nouvel analyseur de NO/NO2 pour un participant  
réponse douteuse pour un autre participant



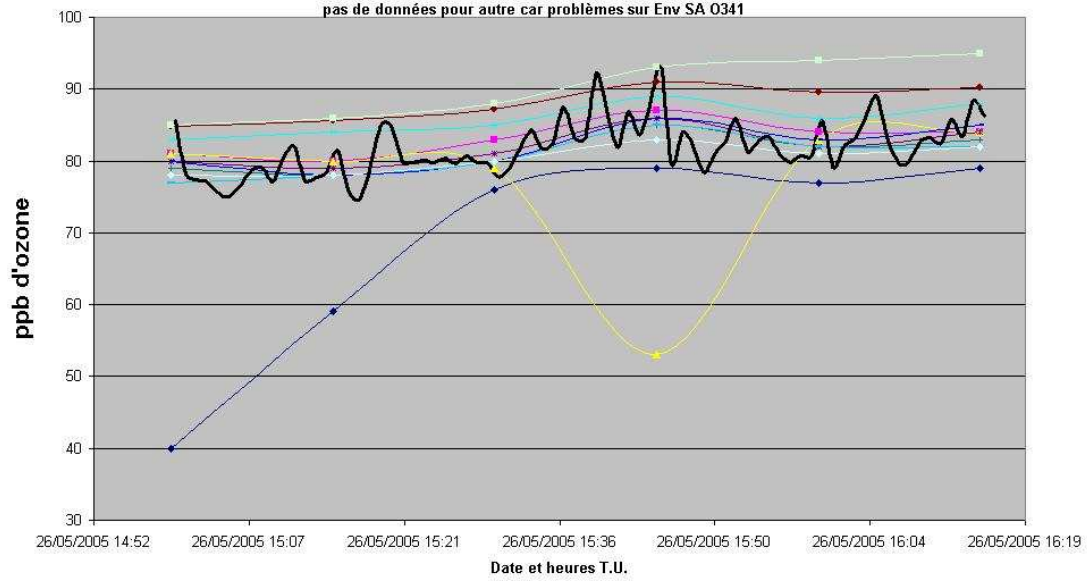
### 14 ème palier ter en NO2 interférents CO NO

NO2 valeurs faibles faible pour un participant: ligne fluide appareil 1/8 pouce



### 15<sup>ème</sup> palier ozone seul

Débranchement ponctuel de la ligne d'échantillonnage avant 15:45 sur 1 app.  
Débranchement ponctuel de la ligne d'échantillonnage pour les points de 15h30-15h45 sur 1 autre  
pas de données pour autre car problèmes sur Env SA 0341





## THEME : ASSURANCE QUALITE

### *intercomparaisons des stations de mesures*

#### **8. CONTEXTE ET OBJECTIFS**

Les directives européennes sur la qualité de l'air ambiant demandent à ce que les mesures soient réalisées avec une incertitude limitée. Ceci est une exigence réglementaire, et pas seulement une exigence qui ne s'appliquerait qu'aux candidats à une accréditation COFRAC.

Il est donc essentiel pour les AASQA de disposer d'outils leur permettant de déterminer l'incertitude de mesure.

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 apparaît 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 permettrait de détecter d'éventuelles dérives de qualité de mesure.

Dans ce contexte, les travaux de l'INERIS ont visé à **évaluer les différentes approches** possibles d'intercomparaison. Cette partie « développement » est quasi achevée, et l'objectif est désormais principalement de mettre en œuvre ces outils.

#### **9. TRAVAUX EN COURS**

Pour ce qui concerne l'approche comparative, 3 voies ont été évaluées en 2004 :

- **intercomparaison multipolluant** (NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, CO, PM<sub>10</sub>) **de groupe** avec de l'air ambiant non dopé.

L'exploitation des données recueillies lors de l'exercice interlaboratoire INTERREG-ASPA de mai 2003 a été poursuivie. En collaboration avec l'ASPA, après la publication des résultats à l'échelle du groupe, un second rapport a été constitué, dédié aux résultats individuels de chaque participant, incluant une recherche d'outils, ainsi qu'une discussion sur les cas particuliers.

- **intercomparaison monopolluant de groupe avec dopage**

Cet exercice a été réalisé en collaboration avec Atmo Picardie durant 1 mois sur une station fixe dédiée (Atmo-Picardie/Creil), le polluant retenu étant l'ozone. Six laboratoires ont participé (Airparif, Air Normand, Atmo-Picardie, ISSEP, INERIS, Envitec) pour un total de 8 appareils en test. L'un des participants a profité de l'exercice pour déterminer la répétabilité intralaboratoire de ses mesures.

Le dopage d'ozone a été réalisé par l'INERIS pendant 3 jours de manière à se détacher du bruit de fond et dépasser la valeur limite horaire. Il a ainsi été déterminé que l'incertitude relative des mesures est inférieure aux 15 % fixées par la Directive européenne.

- **intercomparaison 2 à 2 (station/moyen mobile) avec dopage de l'air ambiant**

Un système d'enrichissement de la matrice a été mis au point pour les polluants NO/NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, et testé avec succès sur deux stations de mesure (Nogent sur Oise et Creil), en collaboration avec Atmo Picardie.

Cette technique permet d'assurer en un temps très court, la comparaison entre moyen mobile et moyen fixe, et ce pour des valeurs de concentration étendue, et tout particulièrement incluant les valeurs limites réglementaires.

A l'issue de ce travail, nous disposons désormais d'un outil opérationnel, techniquement simple et économiquement peu coûteux.

## **10. TRAVAUX PROPOSES POUR 2005**

Le programme 2005 sera constitué :

- d'un exercice interlaboratoire multipolluant de groupe avec dopage de l'air ambiant. Il sera réalisé en collaboration avec l'Aspa, et nécessitera le développement d'un outil permettant la distribution homogène de l'air dopé sur l'ensemble des participants. La composition des participants donnera préférence aux AASQAs n'ayant pas fait partie du précédent exercice.

De plus, un programme prévisionnel de plusieurs exercices sera établi, début 2005, pour les années futures, en concertation avec les AASQA : AASQA volontaires pour accueillir un tel exercice, réparties géographiquement, et AASQA participantes.

- *d'essais complémentaires de validation expérimentale du système de dopage, entrepris à l'issue de la campagne, afin d'estimer l'influence de paramètres constatés lors du raccordement sur site de certains moyens mobiles, notamment la longueur des lignes d'échantillonnage et l'exposition de lignes à la chaleur et au rayonnement solaire.*
- d'un exercice interlaboratoire monopolluant sur la station dédiée de Creil, avec dopage d'air ambiant. Le polluant a priori retenu sera le NO<sub>2</sub> (choix à valider avec Atmo Picardie).
- D'une comparaison à 2 à 2 « moyen mobile - station fixe » avec dopage multipolluant.

## **11. COLLABORATIONS**

AASQAs, tout particulièrement Atmo Picardie et l'ASPA.

### **DUREE DES TRAVAUX**

12 mois