



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



Etude 2 : Intercomparaison en vue de l'évaluation de l'incertitude globale  
sur la mesure (Rapport 1/4)

### **Exercice d'intercomparaison Interreg-ASPA, mai 2003 Résultats individuels et analyse de cas particuliers**

Octobre 2004  
Convention : 04000087

Olivier LE BIHAN (INERIS) - G. FIEGEL (ASPA)





# Exercice d'intercomparaison Interreg- ASPAs, mai 2003

Résultats individuels  
et analyse de cas particuliers

## CONVENTION 87/2004

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

OCTOBRE 2004

O. LE BIHAN, G. FIEGEL, G. CLAUSS, J. POULLEAU,  
C. RAVENTOS

Ce document comporte 33 pages (hors couverture et annexes).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	O. LE BIHAN	J. POULLEAU	M.RAMEL
<b>Qualité</b>	Ingénieur à la DRC/AIRE	Ingénieur à la DRC/AIRE	Responsable LCSQA
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>RESUME .....</b>	<b>4</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>5</b>
<b>2. PRESENTATION DE LA METHODE .....</b>	<b>6</b>
2.1 Codes d’identification .....	6
2.2 Circulation de bouteilles de gaz .....	6
2.3 Tests 6	
2.4 selection des cas particuliers .....	10
<b>3. CO .....</b>	<b>11</b>
3.1 etalonnage .....	11
3.2 Tests 12	
3.3 Cas particuliers.....	12
3.4 CO : Conclusion.....	13
<b>4. SO<sub>2</sub>.....</b>	<b>14</b>
4.1 Etalonnage.....	14
4.2 Tests 14	
4.3 cas particuliers .....	15
4.4 Conclusion .....	16
<b>5. NO, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>.....</b>	<b>17</b>
5.1 Etalonnage NO et NO <sub>x</sub> .....	17
5.2 Tests 18	
Bilan 18	
Bilan 18	
5.3 Cas particuliers.....	19
5.4 NO <sub>x</sub> : Conclusion .....	21

<b>6. OZONE.....</b>	<b>22</b>
6.1 Etalonnage.....	22
6.2 tests	22
Bilan	22
6.3 Cas particuliers.....	22
6.4 influence du chauffage de la ligne de prélèvement : discussion.....	24
6.5 O <sub>3</sub> : Conclusion .....	25
<b>7. PM10.....</b>	<b>26</b>
7.1 Etalonnage.....	26
7.2 Tests	26
7.3 Cas particuliers.....	26
7.4 PM10 - Conclusion .....	29
<b>8. CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>30</b>
Outils	30
Synthèse des résultats .....	30
Résultats généraux.....	31
Situation polluant par polluant .....	31
<b>9. REFERENCES .....</b>	<b>32</b>
<b>10. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>33</b>

## RESUME

---

La nécessité de disposer d'outils d'évaluation de l'incertitude de mesure, a amené le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air à développer des études sur la faisabilité d'exercices d'intercomparaison.

Une étude bibliographique [5] a permis de définir deux domaines :

- la « comparaison deux à deux », qui permet de comparer toute station fixe avec la communauté [4], via un élément commun ;
- la réalisation d'exercices inter –laboratoires, regroupant tout un ensemble de participants.

L'étude présentée ici concerne le second cas, et plus précisément l'exercice inter-laboratoire « air ambiant » de mai 2003.

Pour rappel, un programme de recherche sur la pollution transfrontière, réalisé par l'ASPA, a offert l'opportunité de tester pour la première fois ce type d'exercice, en réunissant un nombre très important de laboratoires et notamment d'AASQA françaises.

Après un premier document dédié à la détermination de la fidélité des méthodes de mesurage, à l'échelle du groupe (« intervalle de confiance de reproductibilité ») [2], nous présentons ici l'étude des résultats individuels.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord recherché le moyen de traiter et d'exprimer les résultats.

Une méthodologie a été mise au point. Elle comprend la prise en compte de la circulation de systèmes communs de comparaison, différents tests visant à positionner les résultats de chaque participant vis-à-vis de la communauté des participants (paramètre E, régression linéaire), et enfin l'analyse de différents cas particuliers.

La mise en œuvre de cette méthodologie a permis de détecter des dysfonctionnements ayant passé le filtre des procédures classiques de vérification.

Si la situation semble globalement satisfaisante. C'est tout particulièrement le cas en ce qui concerne la mesure de l'ozone. Cependant :

- Il apparaît essentiel d'introduire dans la méthodologie de mesure du PM10, l'isolation thermique de la ligne de prélèvement. Ceci fait, il sera tout à fait important, à l'avenir, de ré-évaluer la dispersion inter-laboratoire du PM10.
- Par ailleurs, cette question de la protection thermique montre l'intérêt de plateformes d'échange et d'autoformation à l'intention des opérateurs, afin de maintenir et de tenir à jour dans la communauté, un certain nombre d'informations et de retours d'expérience.
- En ce qui concerne la mesure des NOx, la question de l'homogénéité de la matrice se pose pour quelques participants ; un certain nombre de cas restent, par ailleurs, difficiles à expliquer.
- Plus globalement, l'analyse des données nous a amenés à étudier de manière approfondie 32 appareils sur 80, soit 40 % du parc, nous menant au final à ne pas retenir 7 instruments soit 9 % du parc.

## 1. INTRODUCTION

---

La réglementation européenne rend obligatoire la détermination de l'incertitude de mesure.

Si une estimation peut être réalisée sur la base d'un budget d'incertitude, cette démarche doit être confortée par la participation à des exercices inter-laboratoires.

C'est pourquoi, au sein de la fiche « intercomparaison », le LCSQA cherche à déterminer les concepts opérationnels pouvant permettre ce type d'exercice.

Une étude bibliographique préalable [5] a permis de faire un état de l'art. Il est apparu que si un outil normatif existe (ISO 5725), des aménagements devaient être réalisés afin de permettre son utilisation dans le domaine de l'air ambiant.

Un essai grandeur nature a été mené en mai 2003, sous la forme d'un exercice d'intercomparaison « air ambiant », préliminaire à une campagne de mesure étendue menée par l'ASPA.

Ainsi a été réuni un nombre important de camions laboratoires, appartenant à différentes associations de surveillance de la qualité de l'air (AASQA), françaises et également étrangères.

Un premier rapport a été publié [1], présentant les résultats du groupe dans son entier, et notamment l'intervalle de confiance de reproductibilité que l'on peut attribuer au résultat de mesurage de chaque polluant. Les faits marquants sont :

- une méthodologie a été mise au point, et appliquée à l'ensemble des polluants
- il y a à l'avenir nécessité de garantir des niveaux de concentration significatifs, les niveaux de concentration ayant été modestes pour un nombre important de polluants
- il apparaît que l'intervalle de confiance de reproductibilité (assimilable à une incertitude de mesure) respecte le seuil des 15 % dans le cas de l'ozone entre 40 et 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , et approche ce seuil pour le  $\text{NO}_2$  (60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

L'objectif de ce second et dernier rapport, est d'une part de présenter les résultats individuels, et d'autre part, de discuter certains cas particuliers.

Après une présentation générale de la démarche, celle-ci sera appliquée tour à tour à chaque polluant.

## 2. PRESENTATION DE LA METHODE

---

L'étude des résultats individuels, relatifs à chaque participant, s'est déroulée en trois phases :

- afin d'assurer l'anonymat de chaque participant, un code a été attribué à chaque appareil ;
- différents tests ont été considérés, afin de pouvoir disposer d'indices sur la qualité des résultats ;
- enfin, des critères permettant le choix des cas particuliers à traiter, ont été définis.

### 2.1 CODES D'IDENTIFICATION

Chaque appareil est représenté par un code. A titre d'exemple, la désignation NO-6 concerne l'analyseur de NO, dont le numéro de participation est le 6.

L'attribution du numéro a été réalisée à l'aide d'une fonction aléatoire. De ce fait, chaque participant dispose d'un numéro spécifique pour chaque polluant, à l'exception de NO et NO<sub>2</sub> qui sont issus d'un même appareil.

Certains appareils font par ailleurs l'objet d'un travail spécifique (cf. volet « **cas particuliers** »).

### 2.2 CIRCULATION DE BOUTEILLES DE GAZ

En ce qui concerne la mesure des polluants gazeux, une fois les procédures de vérification interne réalisées par les participants, et avant le démarrage de l'exercice d'intercomparaison proprement-dit, des gaz pour calibrage du « zéro » et de la « pleine échelle » ont été mis en circulation.

La circulation de ces gaz a permis de disposer d'un référentiel commun à travers lequel peut être réalisée une véritable **comparaison** des moyens individuels de calibrage.

Cette comparaison permet de mettre en évidence un certain nombre de cas pour lesquels l'écart est significatif.

### 2.3 TESTS

L'objectif de l'étude présentée ici, est de permettre à chaque participant de disposer d'un retour d'expérience sur la qualité de ses performances.

Pour ce faire, le principe consiste à comparer ses observations par rapport à celles des autres participants : ne disposant pas de la valeur vraie, cela revient à poser comme hypothèse que la valeur moyenne est la valeur vraie.

Nous avons identifié deux approches possibles d'interprétation/comparaison des résultats ; elles sont décrites ci-dessous.

### 2.3.1 Ecart individuel versus écart moyen : E

#### Présentation du Z-score

Le Z-score a pour objectif d'évaluer la qualité des résultats obtenus par chaque laboratoire [3].

Ce **nombre**, sans dimension, **permet de faire ressortir les valeurs montrant une différence particulièrement importante** par rapport à la dispersion moyenne.

Le Z-score permet d'alerter rapidement les participants face à une source d'erreur jusqu'alors non-suspectée dans leur système analytique.

Le Z-score du laboratoire i est obtenu par application de la formule :

$$Z_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{S_{ref}}$$

$\bar{X}$  et  $S_{ref}$  étant la moyenne et l'écart-type de référence déterminés pour le matériau d'essai et  $\bar{X}_i$  la moyenne obtenue par le laboratoire i.

Les critères d'interprétation du Z-score communément acceptés sont les suivants :

- ✓  $|Z_i| < 2$  : score satisfaisant (les résultats d'analyse sont corrects)
- ✓  $2 \leq |Z_i| \leq 3$  : score discutable nécessitant une surveillance ou une action préventive (les résultats d'analyse sont questionnables)
- ✓  $3 < |Z_i|$  : score insatisfaisant nécessitant une action corrective (les résultats d'analyse ne sont pas acceptables).

#### Adaptation

Il n'est pas possible d'appliquer stricto-sensu le concept de Z-score, dans le cadre de notre étude.

En effet, deux différences majeures sont à prendre en compte :

1. la concentration du polluant mesuré n'est pas stable, et les participants ne disposent en majorité que d'un analyseur : de ce fait, la **valeur moyenne** obtenue par le laboratoire i, correspondra en pratique à une **valeur unique** de mesurage
2. dans notre cas, la matrice que nous considérons n'est pas un matériau de référence certifié ; en d'autres termes, nous ne connaissons pas au préalable le résultat du mesurande, et ne disposons pas davantage d'un **écart-type de référence** associé caractérisant l'incertitude type liée au résultat de mesurage. Pour ce dernier, dans le cadre de notre étude, nous ne pouvons disposer que de l'**écart-type à l'échelle des participants**.



Ceci étant posé, nous nous proposons donc d'utiliser un critère baptisé « E » comme « évaluation », bâti à partir du concept de Z-score, et calculé selon la formule suivante :

$$E_i = \frac{X_i - \bar{X}}{S}$$

avec,  $X_i$ , résultat du participant  $i$  au temps  $t$ , et  $S$ , écart-type de l'ensemble des participants pour le mesurage correspondant.

Pour un polluant donné, et pour chaque participant,

- on calcule  $E_i$  pour chaque résultat,
- ainsi que la moyenne des  $E_i$ ,  $E_{i \text{ moyen}}$ .

Trois types de mention sont attribuées :

- ✓ « satisfaisant » ( $|E_{i \text{ moyen}}| < 2$ ),
- ✓ « discutable » ( $2 \leq |E_{i \text{ moyen}}| \leq 3$ ),
- ✓ « non-satisfaisant » ( $|E_{i \text{ moyen}}| > 3$ ).

### 2.3.2 Régression linéaire vis-a-vis de la moyenne

#### Présentation

Nous avons utilisé précédemment cette méthode, dans le cadre de la comparaison « 2 à 2 », d'une station fixe et d'une station mobile [4].

Son intérêt est de représenter les mesurages d'un participant, en fonction des mesurages simultanés d'un autre participant.

La relation idéale est une fonction linéaire de pente égale à 1, passant par l'origine ; la corrélation entre les deux participants est alors totale, le paramètre  $r^2$  étant alors égal à 1 :

$$X_{\text{particip2}} = X_{\text{particip1}} + 0$$

En pratique, un écart plus ou moins important est constaté :

$$X_{\text{particip2}} = (\text{pente}) \times X_{\text{particip1}} + (\text{offset})$$

Sont donc considérés,

- Une différence à l'origine (offset)
- Une différence au niveau de la pente,
- Une éventuelle dispersion (carré du coefficient de corrélation,  $r^2$ ).

Afin de porter un jugement sur la qualité des résultats ainsi obtenus, nous considérons une grille élaborée par le laboratoire ERLAP et discutée précédemment [4] : quatre classes de qualité sont déterminées pour l'offset et la pente (Tableau 2.1).

**Cas présent**

Dans le cas présent, nous proposons de comparer les résultats de chaque participant avec la **moyenne générale**, issue des résultats de l'ensemble des participants.

La fonction mathématique considérée devient alors :

$$X_i = (pente)_i \times \bar{X} + (offset)_i$$

avec  $X_i$ , mesurage du participant  $i$ ,  $\bar{X}$  mesurage moyen simultané. La prise en compte de l'ensemble des mesurages du participant permet de déterminer une pente et un écart à l'origine (offset) qui lui sont propres.

Polluant	Offset		Pente	
	Classe	Spécification	Classe	Spécification
NO	1	≤ 5 ppb	1	≤ 10%
	2	5 ≤ - ≤ 10 ppb	2	10 ≤ - ≤ 25%
	3	10 ≤ - ≤ 20 ppb	3	25 ≤ - ≤ 50%
	4	≥ 20 ppb	4	50 ≤ x ≤ 100%
NO <sub>2</sub>	1	≤ 5 ppb	1	≤ 10%
	2	5 ≤ - ≤ 10 ppb	2	10 ≤ - ≤ 25%
	3	10 ≤ - ≤ 20 ppb	3	25 ≤ - ≤ 50%
	4	≥ 20 ppb	4	50 ≤ - ≤ 100%
	5		5	≥ 100 %
O <sub>3</sub>	1	≤ 5 ppb	1	≤ 10%
	2	5 ≤ - ≤ 10 ppb	2	10 ≤ - ≤ 25%
	3	10 ≤ - ≤ 20 ppb	3	25 ≤ - ≤ 50%
	4	≥ 20 ppb	4	50 ≤ - ≤ 100%
SO <sub>2</sub>	1	≤ 5 ppb	1	≤ 10%
	2	5 ≤ - ≤ 10 ppb	2	10 ≤ - ≤ 25%
	3	10 ≤ - ≤ 20 ppb	3	25 ≤ - ≤ 50%
	4	≥ 20 ppb	4	50 ≤ - ≤ 100%
	5	/	5	≥ 100 %
PM <sub>10</sub>	1	/	1	≤ 25%
	2	/	2	≥ 25% ppb

Tableau 2.1 : différences observées sur l'« offset » et la « pente » - classes de qualité.

## **2.4 SELECTION DES CAS PARTICULIERS**

Le suivi temporel des concentrations, la circulation de gaz de calibrage pour comparaison (cf. 2.2) ainsi que l'application des deux méthodes que nous venons de décrire (paramètre E, régression linéaire), permettent de détecter des comportements particuliers.

Ils seront abordés, pour chaque polluant, dans une rubrique spécifique intitulée « cas particuliers ».

## 3. CO

---

### 3.1 ETALONNAGE

Les résultats sont rapportés dans le tableau CO-a (Annexe 1).

#### 3.1.1 Gaz pour étalonnage « zéro »

##### Observations

Les gaz de calibrage « zéro » qui ont été utilisés présentent une incertitude de  $\pm 0,14$  ppm. A titre de comparaison, la limite de quantification pour le CO a été fixée au niveau français à 0,2 ppm [1].

Dans 13 cas, l'écart entre appareil et bouteille de calibrage est nul, aux incertitudes sur la concentration de la bouteille de calibrage près (cf. tableau CO-a, Figure CO-a, Annexe 1).

Pour les trois autres participants, les écarts vont de 0,2 à 0,5 ppm (CO-6, CO-9, CO-11).

##### Bilan

La valeur absolue des écarts est dans l'ensemble inférieure à 0,6 ppm, soit trois fois la limite de quantification.

#### 3.1.2 Gaz pour étalonnage « point échelle »

##### Observations

Les incertitudes associées aux bouteilles de calibrage « point échelle » utilisées lors de l'exercice sont du même ordre que la limite de quantification (0,20 ppm). Elles se situent à  $\pm 2,4$  % environ de la concentration des bouteilles.

L'essai a montré que les écarts analyseur-bouteille de calibrage se situent dans une gamme de  $\pm 5$  % (Figure CO-c), soit deux fois l'incertitude sur la concentration du gaz de calibrage ( $\pm 2,4$  %).

Trois cas diffèrent toutefois (3 participants sur 16 soit 19 %). Les écarts observés sont de 9, 14 et 27 %, correspondant à des écarts en absolu de -1,20 0,80 et -2,35 ppm (CO-9, CO-11, CO-16, Figure CO-c ; annexe 1 : Tableau CO-a, Figure CO-b).

##### Sources de différences

Les raisons expliquant les écarts pour les participants CO-11 et CO-16 restent à ce jour à trouver. En ce qui concerne le cas CO-9, une panne sur l'analyseur lui même a été identifiée, et sera explicitée dans le chapitre « cas particuliers ».

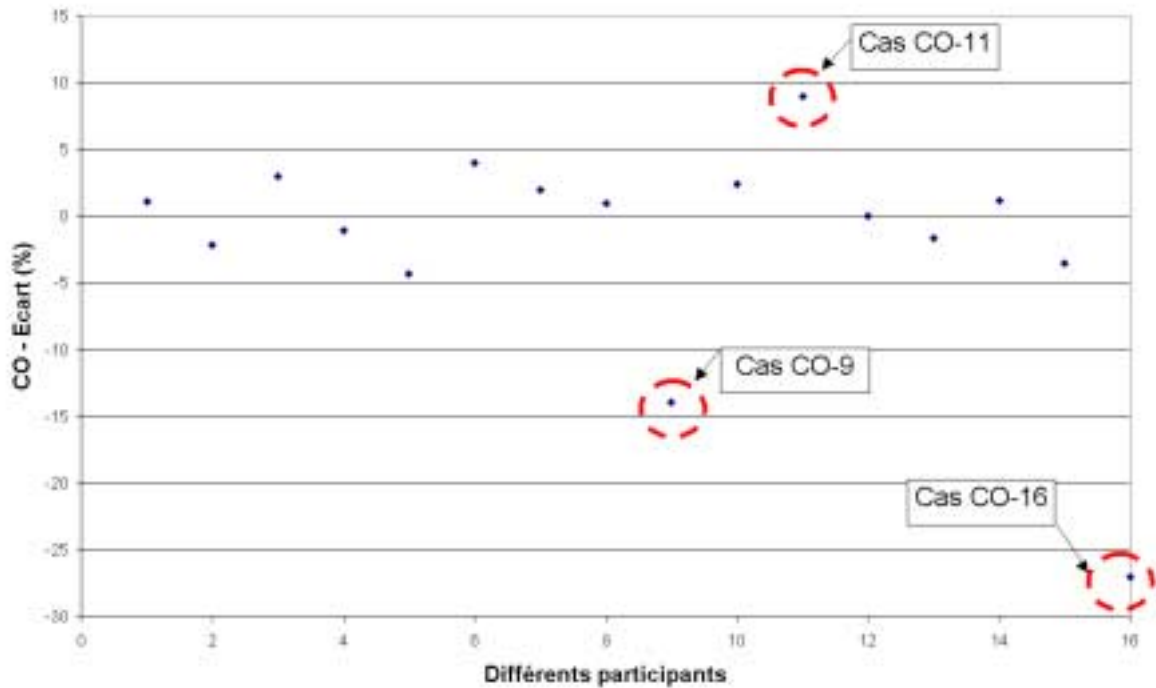


Figure CO-c : écart vis-à-vis de la référence commune pleine échelle, pour chaque participant.

### 3.2 TESTS

Nous n’appliquerons pas les tests pour le monoxyde de carbone. En effet, l’ensemble des données sont au niveau de la limite de détection, ce qui limite l’intérêt de la démarche.

### 3.3 CAS PARTICULIERS

- Lors du passage des étalons, un analyseur a été remarqué en raison d’une certaine instabilité de sa réponse (CO-3). Toutefois, son comportement au cours de l’exercice a été tout à fait comparable à celui des autres appareils.
- Un second instrument a présenté un écart important lors de la comparaison vis-à-vis du gaz de calibration commun « pleine échelle » (participant CO-9), son opérateur émettant par ailleurs une réserve quand à son bon fonctionnement. Ceci s’est confirmé au cours de l’exercice d’intercomparaison avec un comportement anormal [ref. 2, schéma « suivi temporel du CO »]. Par la suite, un défaut d’étanchéité au niveau de la fourniture en air zéro a été diagnostiqué par son opérateur, entraînant une contamination par de l’air ambiant, et par conséquent un mauvais réglage du zéro. En conséquence, les données de cet analyseur ont été invalidées, ce qui confirme la nécessité de son retrait de l’exercice d’intercomparaison.

### 3.4 CO : CONCLUSION

Les résultats sont résumés dans le tableau CO-b, ci-dessous.

L'écart au niveau du zéro est de très bonne qualité, avec dans la majorité des cas un écart nul, aux incertitudes près.

La situation est également satisfaisante en ce qui concerne les écarts vis-à-vis des bouteilles de calibrage « pleine échelle » en circulation : dans la majorité des cas, l'écart est inférieur à 5 %, ce qui démontre la très bonne homogénéité des systèmes de calibrage des différents participants. Cependant, trois cas présentant une différence notable ont été identifiés.

Dans l'un des cas, un défaut d'étanchéité a été identifié, ce qui entraîne l'invalidation de ses données, et son retrait de l'exercice d'intercomparaison [2].

Nombre de participants	16
------------------------	----

	Nombre de cas		Nombre de cas	
<b>Comparaison Air zéro</b>	Ecart < limite de quantification		Ecart compris entre une fois et trois fois la limite de quantification	
	13	81%	3	19%
<b>Comparaison Point échelle</b>	écart ≤ 5%		Ecart > 5 %	
	13	81%	3	19%
<b>Problème technique</b>	3	19%	- n°11 et 16 - n°9 : fuite air zéro → retrait.	

Tableau CO-b : synthèse des résultats pour le CO.

## 4. SO<sub>2</sub>

---

### 4.1 ETALONNAGE

La circulation de gaz de calibrage communs met en évidence un certain nombre d'écart (Tableau SO<sub>2</sub>-a, Figures SO<sub>2</sub>-a et SO<sub>2</sub>-b, Annexe 2). Nous ne retiendrons que les plus importants, à savoir ceux des participants 1 et 9 (respectivement -3 et +4 ppb sur l'air zéro, -8 et +6 ppb en pleine échelle).

Si le participant a effectué le calibrage de son matériel avant le transport de celui-ci, il n'a pu, une fois à l'ASPA, procéder à un contrôle sur ses propres références. Les écarts observés peuvent être expliqués par l'absence de cette vérification « post-transport ».

Par ailleurs, en ce qui concerne la référence commune pleine échelle, nous notons un nombre important d'écart négatifs (Figure SO<sub>2</sub>-b, Annexe 2), ce qui suggère donc une légère différence entre la valeur moyenne issue des différents participants, et la référence commune en circulation.

### 4.2 TESTS

En préalable à ce paragraphe, il est important de noter que la base de données contient majoritairement des valeurs proches de zéro (cf. figure SO<sub>2</sub>-c, Annexe 2). Il faut donc examiner le résultat de ces tests avec prudence.

C'est notamment le cas pour la détermination de la pente (régression linéaire). En effet, seuls trois valeurs de mesurage sur soixante se détachent du bruit de fond : le calcul de pente est fortement influencé par ceux-ci. On relève ainsi une différence importante au niveau de la pente pour 4 appareils (instruments n°7, 13, 14, 16), sans qu'il y ait par ailleurs de problème notable (Annexe 2, tableau SO-b) ; il est alors délicat de porter un jugement sur ces appareils. Par contre, les instruments n°1 et 9 révèlent un comportement spécifique par ailleurs.

Le paramètre E de manière très claire l'appareil n°5, et à moindre échelle l'appareil n°9. Ces comportements spécifiques apparaissent très nettement au niveau du suivi temporel (Figure SO<sub>2</sub>-c, Annexe 2).

La comparaison avec la moyenne, par régression linéaire, met également le doigt sur ces deux appareils.

### 4.3 CAS PARTICULIERS

#### 4.3.1 Participant n°1

La sous-estimation constatée lors de la circulation de bouteilles communes s'explique par le fait qu'un contrôle n'a pu être réalisé par l'opérateur après son arrivée sur le site d'intercomparaison.

Ce participant présente également une différence vis-à-vis de la moyenne (sous-estimation) ; ceci pourrait être lié au nombre réduit de points à partir desquels la pente est calculée.

Par ailleurs l'observation du suivi temporel ne fait pas état de comportement particulier.

De ce fait, si cet appareil présente effectivement des différences par rapport au comportement moyen, il ne semble pas qu'il y ait lieu de remettre en question ses observations.

#### 4.3.2 Participant n°5

Cet appareil a présenté un très bon accord avec la bouteille commune en circulation.

Par contre, le critère d'évaluation E remet en cause la majorité de ses données. La Figure SO2-c confirme cet état de fait, avec un positionnement atypique, en terme de niveau de concentration (sur-estimation moyenne de 13%), mais aussi et surtout en terme de corrélation vis-à-vis de la communauté (cf. tableau SO2-b).

**Bilan :** si le participant n°5 a passé avec succès la phase de comparaison avec les étalons communs, il révèle un comportement atypique, et pour le moins suspect, nous amenant à émettre une réserve quant à son bon fonctionnement.

#### 4.3.3 Participant n°9

Comme nous avons pu le voir, ce participant présente un écart au niveau du calibrage.

L'observation du suivi temporel met également en évidence un comportement particulier, à savoir une variabilité que ne présentent pas les autres appareils. Ce camion laboratoire se situait côté parking, ce qui pose la question de l'influence éventuelle de véhicules en déplacement. Toutefois une partie des points atypiques apparaissent de nuit ; par ailleurs on ne retrouve pas ce problème au niveau des observations réalisées par les participants situés à proximité.

Il semble donc que cette spécificité soit associée à l'appareil lui-même, et non pas à une possible hétérogénéité au sein de l'espace de prélèvement.

Enfin, si cet appareil présente un bon suivi du pic de fin de campagne, il le fait toutefois avec un certain retard qui entraîne une pente faible pour la droite de régression.



#### 4.4 CONCLUSION

Une synthèse des résultats est présentée ci-dessous dans le tableau SO2-c.

Une base de données restreinte pour l'essentiel à l'origine, limite la portée de l'analyse des cas particuliers.

Toutefois, un certain nombre d'éléments apparaissent clairement :

- l'appareil n°5, malgré une bonne comparaison avec les références communes, présente un comportement atypique, qui nécessite la remise en question de son bon fonctionnement ;
- l'appareil n°9, qui présente une variabilité qui lui est propre.

Nombre de participants	16
------------------------	----

<b>Nombre de cas</b>	<b>Nombre de cas</b>
----------------------	----------------------

<b>Comparaison Air zéro</b>	Ecart $\leq$ incertitude de l'étalon commun		Ecart compris entre une fois et trois fois l'incertitude de l'étalon	
	12	75 %	4	25 %

<b>Comparaison Point échelle</b>	écart $\leq$ 5%		écart $>$ 5%	
	14	87,5 %	2	12,5%

<b>Problème majeur</b>	1	6 %	Appareil n°5
------------------------	---	-----	--------------

Tableau SO2-c

## 5. NO, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>

---

L'ensemble des figures et tableaux de ce chapitre est présenté au sein de l'annexe 3.

Par ailleurs, nous signalons qu'un instrument n'a pas participé à la circulation des bouteilles de calibrage communes ; un deuxième instrument est uniquement dédié à la mesure du NO.

### 5.1 ETALONNAGE NO ET NO<sub>x</sub>

#### 5.1.1 Air zéro

La comparaison « air zéro » a mis en évidence une dispersion très réduite pour le monoxyde d'azote, puisque les écarts sont de l'ordre de l'incertitude associée aux étalons (Tableau NO-a).

En ce qui concerne la mesure des NO<sub>x</sub> (Tableau NO<sub>x</sub>-a), la situation est comparable, à deux exceptions près. Il s'agit des numéros 3 et 8 qui présentent un écart de 6 et 4 ppb respectivement, pour une incertitude de 1,4 ppb pour l'étalon ; l'écart observé est de l'ordre de la limite de quantification du NO (5 ppb).

#### 5.1.2 Pleine échelle

Sur 17 appareils participant à cette circulation de bouteilles de calibrage, la majorité présente un écart inférieur à une fois voire deux fois l'incertitude associée à l'étalon NO. Dans deux cas (n°8 et 10), nous relevons un écart de 13 et 10 ppb, pour une incertitude de  $\pm 4$  ppb.

En ce qui concerne le canal NO<sub>x</sub>, nous relevons une situation comparable, avec 3 cas supérieurs à deux fois l'incertitude sur la mesure : les numéros 2, 4 et 8, avec des écarts respectifs de -13, -12 et +10 ppb, pour une incertitude de  $\pm 4$  ppb.

#### 5.1.3 Etalonnage : bilan

Si l'on pose comme hypothèse qu'un écart inférieur à trois fois l'incertitude de l'étalon est acceptable, ce critère n'est pas respecté pour 4 cas sur 17 (n°2, 3, 4, 8). Il le devient si l'incertitude est multipliée par 4.

Autre critère, si nous considérons la limite de quantification du NO (5 ppb), l'ensemble de ces écarts reste au dessous du triple de cette limite.

Si des écarts significatifs ont donc été mis en évidence, nous pouvons toutefois considérer la situation générale comme convenable.

## 5.2 TESTS

### 5.2.1 NO

Comme nous l'avons fait dans le cas du dioxyde de soufre, il est nécessaire de préciser ici que le nombre de valeurs bien distinctes du bruit de fond, reste assez réduit en ce qui concerne le NO. Ceci nous amène donc à prendre avec prudence les résultats des tests, tout particulièrement les calculs de pente (régression linéaire).

En ce qui concerne l'indicateur E (Tableau NO-b, Annexe 3), 4 participants sur 18 ont des valeurs jugées « discutables » (n° 4, 6, 8, 11), un cinquième n'étant que légèrement concerné (n° 13 : 2% de valeurs « discutables »).

Par ailleurs, deux participants présentent des valeurs jugées « non-satisfaisantes » (n° 9 et 11).

En ce qui concerne l'offset, la totalité des participants se trouve en classe 1 (cf. Tableau 2.1), avec des valeurs particulièrement satisfaisantes.

Au niveau de la pente, 4 participants figurent toutefois dans la classe 2 (11 %, 12 %, 13 % et 18 %).

A une exception près (n°11), les valeurs du coefficient de corrélation sont très satisfaisantes.

#### **Bilan**

Nos deux tests ont permis de mettre en évidence des différences à prendre en considération pour un total de 7 participants sur 18.

Trois cas seront discutés dans le volet « cas particuliers » (n° 6, 9 et 11).

### 5.2.2 NO<sub>2</sub>

Les résultats sont présentés dans le tableau NO2-b (Annexe 3).

Le calcul de E met en évidence des difficultés réduites pour 3 participants (n°6, 14 et 18 : nombre limité de valeurs « discutables »), et nettement plus importantes pour 4 participants, avec de 16 à 30 % de valeurs discutables (n°8, 11, 15), et 50 % de valeurs non satisfaisantes pour un participant (n°9).

Le test de la régression linéaire met essentiellement en exergue ces 4 participants.

#### **Bilan**

Les tests attirent notre attention sur 4 participants sur 18, dont deux tout particulièrement (n°9 et 11).

### 5.3 CAS PARTICULIERS

Nous nous proposons de discuter ici le cas des instruments présentant les écarts les plus significatifs.

#### 5.3.1 Différences lors de la circulation d'étalons communs

Participant n°8

Ce participant présente 3 écarts significatifs au niveau des circulations « air zéro » et « pleine échelle ». Dans tous les cas, il s'agit d'une surestimation.

La consultation du rapport d'essai rempli par ce participant indique que le calibrage des instruments a été mené antérieurement au déplacement sur site.

Les suivis temporels du NO et du NO<sub>2</sub> montrent des valeurs légèrement supérieures à la moyenne, ce qui est tout à fait cohérent avec le constat fait ci-dessus.

En conclusion, il apparaît donc que ce participant présente un écart vis-à-vis des bouteilles de calibrage, ceci pouvant être théoriquement attribuable à sa propre procédure d'étalonnage (incluant ses étalons), mais aussi, plus vraisemblablement, au fait qu'un transport assez conséquent soit intervenu entre le calibrage et l'exercice d'intercomparaison.

Quoi qu'il en soit, si un certain nombre de données ont été classées comme « discutables », aucune ne figure dans la catégorie « non-satisfaisante », ce qui relativise quelque peu l'importance du problème rencontré.

Participants n°2, 3, 4 et 10

Nous avons relevé pour ces participants des écarts au niveau de la circulation des étalons, écarts à prendre en considération (cf 5.1.3).

SI nous considérons les tests effectués sur les résultats de ces participants (cf. 5.2), nous relevons des indices de qualité satisfaisants. Seul le participant n°4 présente des valeurs de E « discutables » (19%).

En conclusion, il semble donc que, si les différences relevées aux niveaux des gaz communs sont à prendre en considération, leur impact reste limité.

#### 5.3.2 Participant n°11 : hétérogénéité de la matrice ?

##### Observations

Ce participant a un statut particulier au sens où il n'a pas participé à la circulation des bouteilles, et où il était quelque peu délocalisé dans l'espace (cf. discussion).

Qu'il s'agisse du monoxyde ou du dioxyde d'azote, la comparaison avec la moyenne montre un facteur d'équivalence très bas, de l'ordre de 0,4-0,46, et par ailleurs un décalage à l'origine non-négligeable sur le NO<sub>2</sub>.

On trouve également l'expression de cette différence au niveau de la corrélation, notamment pour le NO<sub>2</sub>.

## Discussion

Le positionnement géographique de ce participant a sans doute joué un rôle important. En effet, ce décalage dans l'espace se fait à la fois en terme de distance (avec masquage d'un bâtiment), et en terme de hauteur.

L'intercomparaison s'est déroulée sur une zone de parking. Le stationnement a été interdit à proximité des camions, afin de limiter les risques d'émissions localisées pouvant affecter un nombre réduit de participants.

Toutefois, le stationnement de véhicules a continué par ailleurs. Au vu du positionnement très particulier du participant qui nous occupe ici, il est tout à fait envisageable que ces résultats soient le reflet d'une certaine hétérogénéité des concentrations dans l'espace d'intercomparaison.

En conséquence, il est préférable d'émettre une réserve quant à la prise en compte de cet acteur par l'intercomparaison sur les oxydes d'azote.

### 5.3.3 Participant n°6

#### Observations

Le participant considéré ici a fourni des résultats très convergents avec les bouteilles de calibrage communes. Nous relevons par contre quelques différences très ponctuelles : la base de données NO de cet appareil contient deux pics, et l'on relève à chaque fois une sous-estimation, ce qui explique une pente de 1.18 uniquement (soit +18 % par rapport à la moyenne).

Par ailleurs, on observe une légère dispersion.

#### Discussion

L'écart de 18 % sur la pente du NO est en contradiction avec la convergence avec les étalons communs.

Il n'est pas aisé, à ce jour, de proposer des explications.

Quoi qu'il en soit, rien ne s'oppose à l'implication de ce participant aux calculs d'intercomparaison.

### 5.3.4 Participant n°14

Ce participant ne présente qu'une particularité assez réduite, à savoir une sous-estimation de la mesure du NO lors des deux premiers pics ; le comportement est tout à fait dans la moyenne pour le troisième pic.

Cette singularité nous renvoie éventuellement vers un problème d'hétérogénéité de la matrice ; toutefois on ne retrouve pas cette sous-estimation au niveau des laboratoires mobiles proches de ce participant.

### 5.3.5 Participant n°15 : légère surestimation

L'instrument n°15 se situe systématiquement dans les valeurs supérieures pour la mesure du dioxyde d'azote.

La régression linéaire suggère un écart systématique, les paramètres étant par ailleurs très bons (pente, dispersion). La comparaison avec les étalons communs n'a cependant pas mis en évidence d'écart significatif.

### 5.3.6 Participant n°9 : erreur dans le traitement des données ?

#### Observations

Le suivi temporel du dioxyde d'azote (Figure NO2-a, Annexe 3) met en évidence, pour ce participant, une sur-estimation très importante.

Par contre, son comportement semble en accord avec celui des autres participants, à l'exception du second pic qui semble correct mais en avance sur le groupe (deux valeurs marginales).

Le forçage de la régression linéaire par l'origine permet de neutraliser ces deux derniers points expérimentaux, et de mettre en évidence une sur-estimation d'environ 43 % (rq : ce résultat ne figure pas dans le tableau).

#### Bilan

Cette contribution est manifestement due à une erreur de mise en forme des données par le participant.

En l'état, il semble justifié de ne pas associer ces données au calcul d'intervalle de confiance.

### 5.4 NOX : CONCLUSION

Le nombre de divergences majeures est très réduit pour la mesure des oxydes d'azote.

Un retrait semble légitime, du fait d'une erreur probable dans le traitement des données [participant n°9].

Un second retrait semble nécessaire, non pas pour des raisons de qualité de la mesure par le participant –même si des vérifications sont nécessaires de son côté-, mais a priori pour un problème de positionnement géographique (participant n° 11). Cette problématique de l'inhomogénéité pourrait être à l'origine de différences observées pour d'autres participants (ex. n°14).

Dans certains cas, nous avons relevé de légères différences au niveau du calibrage, sans conséquence importante [n° 2, 3, 4, 8, 10].

L'origine de certains écarts du même ordre restent toutefois difficile à expliquer (n°6, 14, 15).

## 6. OZONE

---

L'ensemble des figures et tableaux cités dans ce chapitre peuvent être consultés dans l'Annexe 4.

### 6.1 ETALONNAGE

La détermination de l'écart pleine échelle entre chaque analyseur participant et deux étalons en circulation, a permis de montrer une différence comprise entre +/- 4 % pour l'ensemble des participants, à deux exceptions près (appareils 8 et 10), qui seront détaillées plus loin. [Tableau O3-a]

L'appareil n°8 présente également un écart significatif au niveau de l'étalon zéro.

### 6.2 TESTS

Le calcul de  $E_{\text{moyen}}$  met en évidence des valeurs très faibles, ce qui indique une dispersion très réduite pour la mesure de l'ozone, au cours de l'intercomparaison [Tableau O3-b].

Sur 18 cas, nous relevons toutefois 3 cas particuliers, caractérisés par proportion très important de valeurs « discutables » : 17 %, 48 % et 77 %. Cependant, nous ne relevons dans aucun de ces cas, de valeur « non satisfaisante ». Nous retrouvons ici les appareils 8 et 10, auxquels s'ajoute l'appareil 13.

Le calcul de régression classe ces participants dans la catégorie 2, au niveau de l'offset (n° 8, 13) ou au niveau de la pente (n°8, 10).

#### Bilan

Nos indicateurs mettent en évidence un écart important pour trois participants (n°8, 10, 13).

### 6.3 CAS PARTICULIERS

Lorsque l'on considère le suivi temporel de la concentration de l'ozone (figures O3-a et O3-b), trois analyseurs présentent une sous-estimation systématique vis-à-vis de la majorité des participants. Nous retrouvons exactement les trois analyseurs qui ont été détectés dans les paragraphes précédents.

#### 6.3.1 Appareil n°10

##### Etalonnage pleine échelle

Cet appareil présente une très bonne corrélation avec la moyenne, avec cependant un problème de sous-estimation systématique, à hauteur de 20 %.

Une différence non-négligeable a effectivement été observée lors du passage de la bouteille de calibrage pleine échelle commune : toutefois ce décalage était de -7 ppb sur une bouteille de 103 ppb, soit -7 % environ, ce qui ne correspond qu'à un tiers de la sous-estimation observée.

##### Autres explications

L'examen de la fiche technique fait apparaître l'utilisation d'une ligne chauffée. Nous discuterons plus loin l'hypothèse selon laquelle cette technique pourrait avoir une influence sur la mesure.

## Conclusion

Nous relevons pour l'appareil n°10 une sous-estimation de 20 %, pouvant être expliquée partiellement par un décalage au niveau du calibrage pleine échelle.

Des explications complémentaires restent à trouver.

### 6.3.2 Appareil n°13

#### Mise en évidence d'une sous-estimation

La courbe de comparaison linéaire établit de très bonnes qualités métrologiques en terme de corrélation, et de facteur d'équivalence [Tableau O3-b]. Toutefois, on note un décalage à l'origine très important ( $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$  environ), non confirmé lors des opérations de comparaison à un générateur commun.

#### Discussion

La réflexion sur ce problème, lors de l'exercice, nous avait orientés dans un premier temps vers la possibilité d'une perte d'ozone, due à la ligne de prélèvement, cette dernière étant chauffée.

Un travail spécifique a été réalisé (cf. 6.4). Comme nous le verrons, si un effet a effectivement été constaté, il porte avant tout sur la pente de la régression linéaire ; ceci ne répond pas au problème posé par l'appareil n°13, celui-ci présentant une différence systématique ( $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

#### Conclusion

L'appareil n°13 présente pour l'ensemble de ses observations, une sous-estimation systématique de  $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , dont l'origine reste à déterminer.

### 6.3.3 Appareil n°8

#### Passage des étalons : conditions particulières

La comparaison sur les références communes a montré pour ce système un décalage de +8 ppb à l'origine, et de +10 ppb en pleine échelle.

Pour des raisons pratiques, cet appareil n'a pas été contrôlé après son transport, et son représentant n'a pu assister au passage des références communes.

#### Régression linéaire

La modélisation linéaire de la comparaison entre les résultats de cet analyseur et la moyenne montre une sous-estimation de 16% ainsi qu'une sous-estimation systématique de  $9,8 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ , soit 5 ppb.

#### Action

La sous-estimation systématique de cet appareil par rapport au groupe a été constatée lors de l'exercice d'intercomparaison. A l'issue de celui-ci, un contrôle approfondi de l'analyseur a été réalisé. Un problème de fuite dans la chambre de mesure a été constaté par l'opérateur.

En conséquence, les mesures effectuées lors de l'exercice d'intercomparaison ne peuvent être validées, et ne peuvent être prises en compte pour le calcul de l'intervalle de confiance.



## 6.4 INFLUENCE DU CHAUFFAGE DE LA LIGNE DE PRELEVEMENT : DISCUSSION

### Impact du chauffage de la ligne

Afin d'étudier l'hypothèse de l'influence du chauffage de la ligne, un essai spécifique a été mis en place, sur trois jours : un second système de mesure a été mis en parallèle à l'appareil n°13. Le système de chauffage a été inactivé puis activé [figure O3-c].

On passe alors, pour des valeurs quart horaire, d'une légère surestimation moyenne de 4% à une sous-estimation moyenne de 29 % et un décalage de 9 ppb à l'origine. Autrement dit, cet essai montre clairement que le chauffage de la ligne de mesure entraîne une sous-estimation de la concentration en ozone.

Par contre, cet effet est beaucoup plus marqué que celui observé lors de l'exercice d'intercomparaison pour l'appareil n°13 ; par ailleurs, il s'exprime avant tout à travers la modification de la pente, ce qui n'était pas du tout le cas pour cet appareil.

### Utilisateurs

L'appareil n°13 n'est pas le seul à utiliser une ligne chauffée : c'est également le cas de l'appareil n°10. Pour celui-ci, nous avons effectivement relevé une sous-estimation importante au niveau de la pente.

Par contre, deux autres participants procèdent également au chauffage de leur ligne de prélèvement ozone. Si l'un d'entre eux se situe dans la moyenne basse, le second se situe dans la moyenne haute, avec par ailleurs un analyseur du même fabricant que les cas 10 et 13, mais peut être d'une autre génération.

### Discussion

L'exercice de comparaison « ligne chauffée-ligne non-chauffée » a clairement montré une sous-estimation dans le premier cas.

Les caractéristiques de cette sous-estimation en font une explication possible des écarts observés pour l'appareil n°10. Ceci est nettement moins évident pour l'appareil n°13.

Par ailleurs, des participants équipés de manière assez comparable, ne présentent pas de comportement particulier.

Tout ceci incite à penser que si le chauffage de la ligne de prélèvement est susceptible d'induire une perte en ozone, l'importance de celle-ci dépend de paramètres restant à déterminer. Par ailleurs, il serait nécessaire d'apporter des explications concernant le processus mis en jeu.

## 6.5 O<sub>3</sub> : CONCLUSION

L'exercice d'intercomparaison sur la mesure de l'ozone a permis le positionnement de chaque participant vis-à-vis de différents indices de qualité.

Sur les 18 participants, seuls 3 présentent des écarts significatifs.

Celles-ci s'expriment à travers des différences au niveau de la circulation d'étalon (écart supérieur à 4 % pour le calibrage à pleine échelle), au niveau d'écarts « discutables », mais néanmoins jamais « non-satisfaisants ».

En ce qui concerne l'origine de ces différences, un participant semble avoir été victime d'une panne technique (fuite au niveau de la chambre optique). Par ailleurs, deux appareils présentent une sous-estimation chronique de la concentration en ozone ; un problème d'offset pourrait expliquer en partie l'un des cas. Nous avons relevé par ailleurs le rôle potentiel du chauffage des lignes, point qui mériterait d'être approfondi.

## 7. PM10

---

A l'exception des figures PM-c et PM-d, les Figures et Tableaux associés à ce chapitre sont consultable en Annexe 5.

### 7.1 ETALONNAGE

Une procédure commune de vérification du fonctionnement des TEOM a été appliquée à l'ensemble des appareils participants, par des intervenants de l'ASPA.

Comme cela a été signalé dans le rapport initial [réf. 2], un appareil a été retiré de l'exercice d'intercomparaison pour cause de fuite.

### 7.2 TESTS

Le nombre de mesurages pris en compte varie de 22 à 64 selon les participants.

Le calcul de E (Tableau PM-a) relève des valeurs « discutables » pour 5 participants sur 12, les n° 3, 5, 7 et 11, et dans une moindre mesure le n°6.

Au vu des recommandations du constructeur (ne pas considérer les valeurs inférieures à  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), les offset sont satisfaisants.

Les valeurs trouvées pour la pente sont beaucoup moins bonnes que pour les gaz ; 5 participants appartiennent à la classe 2 (pente supérieure à 25 %).

Il en est de même pour le coefficient de corrélation, avec une valeur de  $r^2$  inférieure ou égale à 90 % pour 5 participants.

#### Bilan

Les différents tests mettent systématiquement en exergue les TEOM de 5 participants sur 12.

Plus globalement, nous relevons un écart assez important au niveau des pentes.

### 7.3 CAS PARTICULIERS

Comme nous le savons, l'exercice d'intercomparaison a été marqué par un nombre très limité de concentrations significatives (la valeur  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a rarement été dépassée).

Nous avons constaté une dispersion importante des observations pour les concentrations inférieures à  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Il est difficile de caractériser de manière précise le comportement de chaque participant. Toutefois, certains appareils semblent présenter une variation importante, et d'autres à l'inverse, une variation très limitée.

### 7.3.1 Valeurs extrêmes

Trois participants (n° 3, 7 et 11) présentent des variations très importantes, tout particulièrement les cas 3 (Figure PM-a) et 11 (Figure PM-b). La climatisation des laboratoires mobiles est suspectée. Cet état de fait nous a semblé justifier le retrait de ces trois participants de l'intercomparaison.

L'appartenance du quatrième cas (n° 4) à cette catégorie, tient pour l'essentiel à un événement unique, ce qui nous oriente non-pas vers un problème permanent sur appareil, mais plutôt vers une valeur aberrante (qui reste à expliquer). Il est d'ailleurs à noter que cet appareil bénéficiait d'une protection thermique de son tube de prélèvement intérieur. En conséquence, sa participation à l'intercomparaison est tout à fait légitime.

### 7.3.2 Influence de la climatisation

Deux figures sont présentées dans ce paragraphe. Sur la première (Figure PM-c), nous observons, d'une part, une réelle corrélation entre des chutes de température non-négligeables -dues à la mise en fonctionnement de la climatisation du local de mesure-, et d'autre part, la mesure PM10 par TEOM, qui réagit systématiquement par un pic de concentration.

Suite à ce constat, réalisé lors de l'intercomparaison, les tubes de prélèvement assurant la jonction entre le toit des camions laboratoires et la balance du TEOM ont été vérifiés et lorsque cela était nécessaire, équipés d'une protection thermique.

Le second schéma (Figure PM-d) permet de constater que, suite à cette intervention, la relation observée est a priori jugulée.

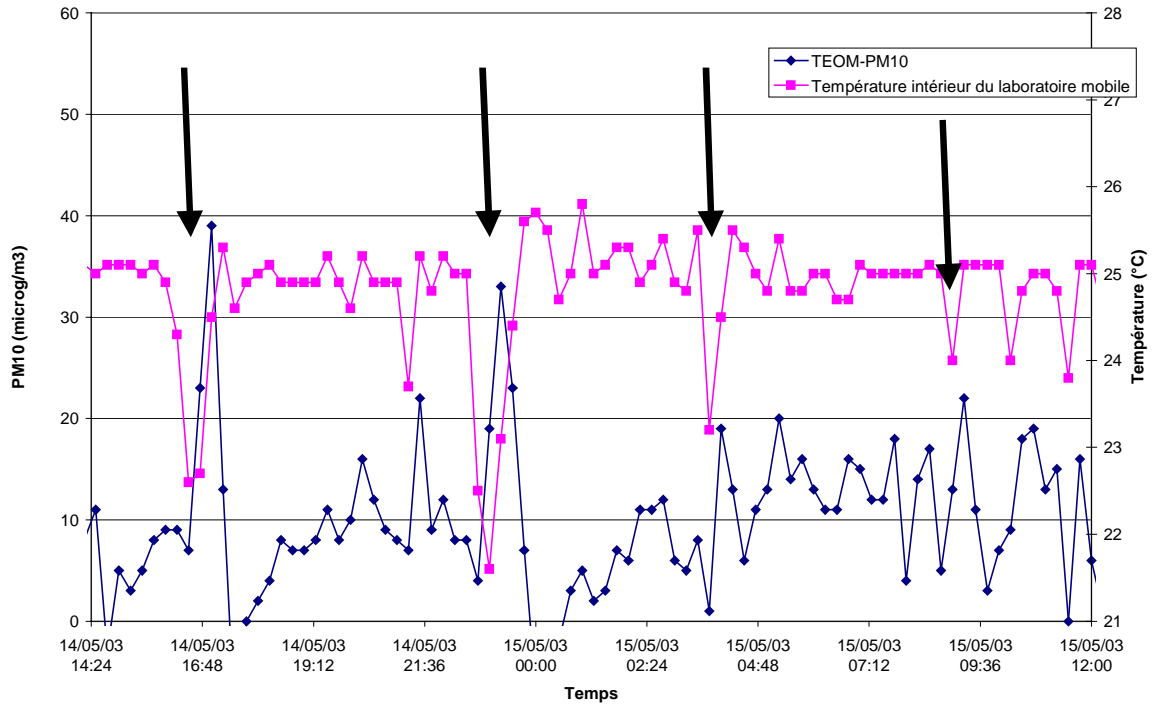


Figure PM-c : influence de la température sur un TEOM non protégé thermiquement.

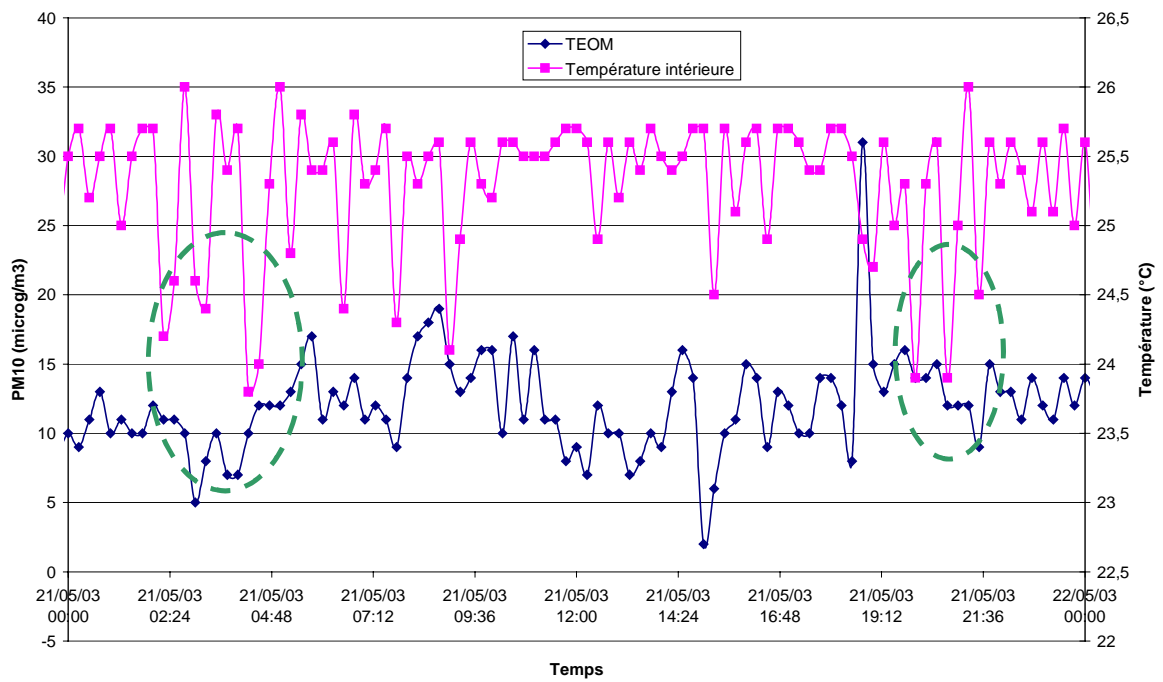


Figure PM-d : influence d'une protection thermique.

### **7.3.3 Faible variabilité**

Nous relevons dans deux cas (n°5 et 6), et particulièrement pour le premier, une dynamique faible, et une sous-estimation importante du pic de fin de campagne. Il serait nécessaire de procéder à la vérification de ces appareils en les comparant avec des instruments similaires, et ce dans des conditions significatives de concentration.

### **7.4 PM10 - CONCLUSION**

La mesure de la fraction PM10 des particules par technique TEOM présente une dispersion plus importante que celle rencontrée pour la mesure des gaz. Ceci est particulièrement net pour la gamme de concentration inférieure à  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dans laquelle se situe la majorité de la base de données.

Par ailleurs, certaines précautions sont tout à fait indispensables ; nous avons pu constater ici l'importance de la protection thermique du système intérieur de prélèvement.

## 8. CONCLUSION GENERALE

Un premier traitement des données, basé sur la norme ISO 5725, a permis la détermination de l'intervalle de confiance pour chaque polluant, travail présenté et explicité dans un premier rapport [2].

### OUTILS

L'objectif de ce second document est de proposer des indicateurs d'évaluation des performances individuelles. Nous avons ainsi identifié trois approches complémentaires :

- exercice de comparaison vis-à-vis de bouteilles de calibrage communes ;
- identification d'écarts significatifs par rapport à la moyenne, grâce à l'utilisation d'un paramètre « E », inspiré de la méthode des Z-score ;
- comparaison vis-à-vis de la moyenne, à travers un calcul de régression linéaire, fournissant des indicateurs (écart à l'origine, pente, corrélation) associés à des classes de qualité.

Ce travail a permis l'identification de nombreux cas particuliers, les plus significatifs faisant l'objet d'une discussion.

### SYNTHESE DES RESULTATS

Le tableau 8-1, ci-dessous, présente les statistiques des différentes étapes de notre étude. Pour chaque polluant, est indiqué le nombre de participants ayant soulevé des questions au niveau du 'calibrage', des 'tests', et/ou ayant fait l'objet d'un travail spécifique ('cas particuliers'). Le nombre total de participants apparaissant dans l'une de ces rubriques est indiqué ('étude') ; la rubrique 'retrait' indique le nombre d'appareils dont les observations ne peuvent être retenues pour mener le calcul de l'intervalle de confiance.

	CO	SO2	NOx	O3	PM10	<i>Total</i>	
Nombre de participants	16	16	18	18	12+1	<b>80</b> +1	<b>100 %</b> (+1)
Calibrage	3	2	0	2	1**	<b>8</b>	<b>10 %</b>
Tests	-	7	8	3	5	<b>23</b>	<b>36 %</b> (sur 64)
Cas particuliers	2	3	9	3	6	<b>23</b>	<b>29 %</b>
<b>Etude</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>3</b>	<b>6+1</b>	<b>32</b> +1	<b>40 %</b> (+1)
<b>Retrait</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>2*</b>	<b>0</b>	<b>3+1</b>	<b>7</b> +1	<b>9 %</b>

Tableau 8-1 : statistiques.

\*: un retrait est attribué à un problème d'hétérogénéité de la matrice, et non pas à un problème métrologique.

\*\* : le 13<sup>ème</sup> participant (+1) a été retiré, sur panne, avant le début de la campagne proprement-dite.

## RESULTATS GENERAUX

Un des intérêts majeurs de cet exercice d'intercomparaison a été de détecter un nombre non-négligeable de dysfonctionnements sur des appareils ayant passé avec succès les procédures de vérification, et notamment de calibrage. Pour un certain nombre d'instruments, un problème majeur a en effet été mis en évidence. Ainsi :

- La circulation de systèmes de calibrage (tableau 8-1 : 'calibrage') a permis de détecter 8 cas d'intérêt sur 80 analyseurs, soit 10 % du parc. Une analyse de ces cas a été réalisée : elle n'a mené à aucun retrait d'appareil, et a permis d'établir que la dispersion en terme de calibrage des « gaz » est plutôt satisfaisante.
- Cette comparaison a confirmé l'importance de réaliser un calibrage du matériel après son transport
- L'application de tests mathématiques ('tests') nous a amené à approfondir le cas de 23 appareils sur 64, soit **36 % du parc** (le CO n'est pas concerné par ce point).
- 23 appareils ont dû faire l'objet d'une analyse détaillée ('cas particuliers'), soit 29 % du parc
- Au final, nous avons été amenés à approfondir le cas de 32 appareils sur 80 ('étude'), soit **40 % du parc**. Pour diverses raisons, 7 appareils sur 80 soit **9 % du parc ont été retirés** de la base de données «calcul de l'intervalle de confiance» ('retrait'). 1 appareil a été retiré du fait des procédures initiales de vérification.

## SITUATION POLLUANT PAR POLLUANT

Comme nous l'avons dit précédemment, la portée de l'exercice reste limitée en ce qui concerne le CO et le SO<sub>2</sub>, du fait de niveaux de concentration modestes. Un nombre négligeable d'appareils a été signalé lors de la comparaison ou des tests, pour mener au retrait, dans les deux cas, d'un appareil.

En ce qui concerne la mesure des NO<sub>x</sub>, le retrait n'a porté que sur 2 appareils sur 18 (**11 % du parc**), l'un en raison d'un problème de positionnement dans l'espace, l'autre du fait d'un problème de traitement des données. Du point de vue de la qualité de la mesure proprement-dite, la situation semble donc très satisfaisante. Toutefois, il est important de modérer ce résultat puisque 12 appareils sur 18, soit **60 % du parc**, ont dû faire l'objet d'une attention particulière, en raison d'écarts significatifs.

Pour la mesure de l'ozone, malgré trois cas qui restent à préciser, la situation semble très satisfaisante.

Ce n'est pas tout à fait le cas de la mesure du PM<sub>10</sub> par TEOM :

- cette catégorie a fait l'objet de la plus grande proportion de retraits (**retrait de 3 appareils sur 12 soit 25 % du parc**),
- La majorité des appareils était dépourvue de protection thermique, entraînant une interaction potentielle avec le système de climatisation ; ceci est à l'origine des 3 retraits.
- Nous relevons par ailleurs une faible variabilité pour 2 participants,
- et plus généralement un problème de dispersion notable des observations au dessous de 20 µg/m<sup>3</sup> (l'aspect « protection thermique » ayant une part potentiellement importante).



## 9. REFERENCES

---

1. Compte rendu de la réunion du groupe certification / qualité de l'air du 4 avril 2001, à l'AFNOR (CR 2).
2. « Intercomparaison sur site INTERREG-ASPA, mai 2003 », Olivier Le Bihan, Rapport LCSQA, convention 03000115, Décembre 2003.
3. « Métrologie des milieux aquatiques : exploitation des résultats des essais d'aptitude pour dresser un inventaire de la dispersion des résultats d'analyses », B. Lepot, rapport INERIS, DRC-25415-CHEN-Ble/Ble/03.0089, 11 février 2003.
4. « Comparaison station fixe – station mobile / campagne de Nogent-sur-Oise », O. Le Bihan, rapport LCSQA, convention 03000115, décembre 2003.
5. « Développement d'un outil d'intercomparaison », O. Le Bihan, rapport LCSQA, convention 41/2000, juin 2002.

## 10. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	Nb/N°pages
1	CO	4 pages
2	SO <sub>2</sub>	6 pages
3	NO, NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub>	8 pages
4	O <sub>3</sub>	6 pages
5	PM <sub>10</sub>	4 pages

