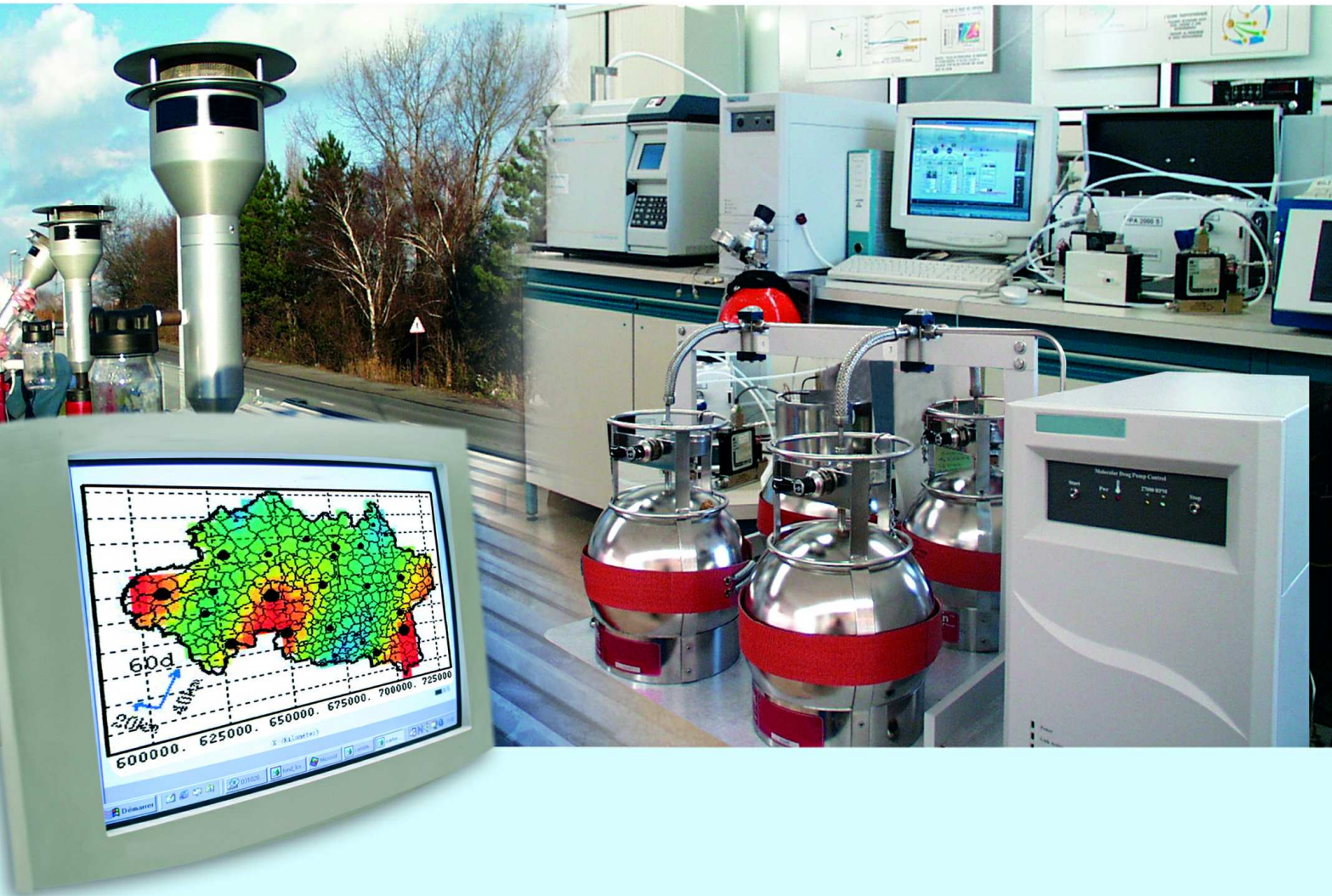




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Version finale 2005

Estimation de l'intervalle de confiance de la mesure des particules au moyen d'un TEOM : exploitation de mesures de reproductibilité sur site réalisées par AIRPARIF

Novembre 2005
Convention: 05000051

C. RAVENTOS





Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

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

**Estimation de l'intervalle de confiance de la mesure des particules
au moyen d'un TEOM : exploitation de mesures de reproductibilité sur
site réalisées par AIRPARIF**

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 05000051

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

Novembre 2005

C. RAVENTOS, C. DEBERT (AIRPARIF), H. MARFAING (AIRPARIF)

Ce document comporte 17 pages (hors couverture).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	C. RAVENTOS	J. POULLEAU	M.RAMEL
Qualité	Ingénieur à l'Unité Qualité de l'air Direction des Risques Chroniques	Responsable adjoint de l'Unité Qualité de l'air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ.....	2
2. OBJET DE L'ÉTUDE.....	3
3. FICHIERS DISPONIBLES	3
4. EXPLOITATION DES COMPARAISONS DE 2 TEOM	3
4.1 Résultats sans classement des données par tranches de concentration	4
4.2 Résultats avec classement des données par tranches de concentration	5
5. COMPARAISON DE 1 TEOM À 2 PARTISOLS	8
5.1 Application du guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods »	8
5.1.1 Comparaison des deux PARTISOLS.....	9
5.1.2 Ecart entre les valeurs mesurées par le TEOM et les moyennes des 2 valeurs mesurées par les PARTISOLS.....	9
5.1.3 Incertitude de la méthode candidate comparée à la méthode de référence	10
5.1.3.1 Valeurs des coefficients des régressions linéaires	12
5.1.3.2 Incertitude de la méthode candidate	13
5.2 Estimation de l'incertitude de la méthode candidate selon la norme NF ISO 13752	16

1. RESUME

L'objectif de l'étude était, à la demande d'AIRPARIF, d'estimer l'intervalle de confiance de la mesure des particules PM10 réalisées au moyen d'un TEOM, sur la base de résultats de campagnes de mesures au cours desquelles ont été mis en œuvre soit deux TEOM en parallèle, soit un TEOM et deux PARTISOLS (méthode gravimétrique de référence de mesure des particules).

Pour chaque type de campagne de mesure, les résultats ont été exploités avec différents outils statistiques :

- Campagnes de mesure avec deux TEOM : application des normes NF ISO 5725-2 « Exactitude des résultats et méthodes de mesure – Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » et XP X 43-331 « Emissions de sources fixes - Détermination de l'intervalle de confiance d'une méthode de mesure en l'absence d'échantillon de référence par mesures parallèles simultanées ».

Il a été calculé les intervalles de confiance internes assimilables à une incertitude élargie. L'exploitation statistique des données a nécessité un classement des données par niveaux concentrations. En effet sans classement, les intervalles de confiance sont très dispersés, de 7% à 30% pour les PM10, et donc non exploitables en l'état. Cette dispersion est liée au fait que les niveaux de concentration et la distribution des concentrations sont très différents d'une campagne de mesure à l'autre.

Il a également été constaté que pour que les résultats soient comparables d'une campagne à l'autre, il fallait que les résultats de mesure correspondent à des moyennes sur des périodes de temps identiques (moyennes horaires, demi-horaires...), les moyennes étant d'autant plus lissées que la période d'intégration est forte et les données d'autant moins dispersées.

- Campagne de mesure TEOM/PARTISOL : application du guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods », permettant de calculer une incertitude due à « l'écart de comparabilité entre les méthodes » (traduction mot à mot), qui traduit l'écart de la méthode candidate par rapport à la méthode de référence, en prenant en compte les erreurs aléatoires de la méthode de référence. Puis application pour comparaison, de la norme NF ISO 13752 « Qualité de l'air – Evaluation de l'incertitude d'une méthode de mesurage sur site en utilisant une seconde méthode comme référence », qui décrit comment estimer l'incertitude de mesurage sur la base d'une régression linéaire du maximum de vraisemblance.

Il est à noter que pour appliquer les deux techniques statistiques conformément en tout point aux prescriptions des documents les décrivant, il aurait fallu disposer de deux jeux de données de TEOM.

Sur la base des données disponibles, l'exploitation des données a montré que l'application de la régression orthogonale prévue dans le guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods », conduisait à des coefficients aberrants au regard de la répartition des couples de points sur un graphe représentant les valeurs du TEOM en fonction des valeurs du PARTISOL.

D'autres types de régression donnant des résultats plus cohérents ont été testées.

Les deux méthodes ont conduit à des résultats comparables.

2. OBJET DE L'ETUDE

L'objectif de l'étude était, à la demande d'AIRPARIF, d'estimer l'intervalle de confiance de la mesure des particules réalisées au moyen d'un TEOM.

Pour ce faire, de types de fichiers de données ont été fournis par AIRPARIF :

- Des fichiers correspondant à des mesures en parallèle avec deux TEOM : à partir de ces fichiers il a été calculé des intervalles de confiance internes ;
- Un fichier correspondant aux mesures réalisées lors de la campagne à Bobigny en 2005, au cours de laquelle il a été effectué des mesures en parallèle avec un TEOM d'AIRPARIF, deux TEOM associés à des FDMS et deux dispositifs de mesure gravimétriques PARTISOLS. A partir de ce fichier, il a été calculé, selon le guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods », une incertitude des résultats donnés par le TEOM considérée comme méthode candidate, par rapport à la méthode gravimétrique correspondant à la méthode de référence.

3. FICHIERS DISPONIBLES

Comparaison de deux TEOM :

- Fichier 1 : Auteuil : données du 21/12/99 au 04/01/00 ; 668 moyenne demi-horaires PM10 ; 651 moyenne demi-horaires PM2,5
- Fichier 2 : (Site ?) : données du 31/01/01 au 07/02/01 ; 127 moyennes horaires PM10 ;
- Fichier 3 : Auteuil : données du 13/06/05 au 06/07/05 ; 1802 valeurs QH PM10
- Fichier 4 : Issy : données du 28/06/05 au 18/07/05 ; 1822 valeurs QH PM10

Comparaison de 1 TEOM à 2 PARTISOL :

- Bobigny : données du 25/01/05 au 06/04/04 ; 59 moyennes journalières valides.

4. EXPLOITATION DES COMPARAISONS DE 2 TEOM

Objectif : calculer les écarts algébriques entre les deux appareils prélevant dans des conditions identiques en deux points équivalents, et déterminer la « répétabilité » de la méthode de mesure.

Selon les normes considérées, la statistique calculée à partir des écarts entre les couples de valeurs porte un nom différent :

- variance de répétabilité s_r^2 dans le cas de la norme ISO 5725-2¹

¹ NF ISO 5725-2 : Exactitude des résultats et méthodes de mesure – Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée

- variance de reproductibilité interne $\overline{S_r^2}$ dans le cas de la norme XP X 43-331²,
- variance de reproductibilité $S_{r,f}^2$ dans le cas des normes du WG12 (calculée lors de l'essai sur site),
- incertitude u_{bs}^2 entre échantillonneurs dans le guide « guidance for the démonstration of Equivalence of ambient air monitoring method »

Cette valeur sera notée S_r^2 ; elle est calculée comme suit :

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_{i,1} - Y_{i,2})^2}{2n}}$$

où :

$Y_{i,1}$ et $Y_{i,2}$ résultats de la $i^{\text{ème}}$ mesure pour chaque appareil
 n nombre de couples de mesure

Dans la norme XP X 43-331 il est calculé à partir de S_r , un intervalle de confiance interne, que l'on peut assimiler à une incertitude élargie ; ce terme ne tient compte que des écarts intra-laboratoires ; il ne tient pas compte d'écarts systématiques qu'il pourrait y avoir par rapport à la valeur « vraie ».

$$I_{c,\text{interne}} = t_{1-\alpha} \times S_r$$

où : $t_{1-\alpha}$ fractile d'ordre $(1-\alpha)$ de la loi de Student à $(n-1)$ degrés de liberté et à un niveau de signification $\alpha=0,05$.

4.1 RESULTATS SANS CLASSEMENT DES DONNEES PAR TRANCHES DE CONCENTRATION

	Fichier 1		Fichier 2	Fichier 3	Fichier 4
	PM10	PM25	PM10	PM10	PM10
Nombre de données	668	651	127	1799	1829
Cmoy ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	35,0	25,2	24,1	47,3	22,3
Cmax ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	100,7	77,2	64,1	337,2	78,6
Cmin ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	6,0	2,53	9,3	0,8	0,4
Ecart moyen					
- en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5,41	4,29	0,89	4,7	2,6
- en % de Cmesurée	17,1	20,3	4,2	10,3	12,7
Ecart max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
- en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	43,40	24,90	4,2	118,3	22,6
- en % de Cmesurée	109,7	134,8	18,7	108,3	168,2
Ecart min ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					
- en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0
- en % de Cmesurée	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
S_r					
- en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5,4	4,1	0,88	5,2	2,8
- en % de Cmoy	15,5	16,2	3,6	11,0	12,6
$I_{c,\text{interne}}$					
- en $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10,6	31,9	1,8	10,2	5,5
- en % de Cmoy	30,4	8,0	7,3	21,5	24,7

² XP X 43-331 : Emissions de sources fixes - Détermination de l'intervalle de confiance d'une méthode de mesure en l'absence d'échantillon de référence par mesures parallèles simultanées

Où :

- C_{moy} : concentration moyenne des données valides égale à la moyenne algébrique des concentrations mesurées par les deux appareils
- Ecart moyen : moyenne algébrique des valeurs absolues des écarts exprimés en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et des écarts exprimés en % de la concentration moyenne du couple de mesure ;
- Ecart max et écart min : la valeur en % ne correspond pas forcément à la valeur en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, c'est à dire que l'écart max exprimé en % peut correspondre à un couple de valeurs différent de l'écart max en $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- Sr : écart-type de reproductibilité
- I_{c,interne} : intervalle de confiance interne.

Commentaire : les intervalles de confiance sont très dispersés, de 7,2% à 30,4% pour les PM₁₀, et donc non exploitables en l'état. Cette dispersion est liée au fait que les niveaux de concentration et la distribution des concentrations sont très différents d'une série de mesure à l'autre.

4.2 RESULTATS AVEC CLASSEMENT DES DONNEES PAR TRANCHES DE CONCENTRATION

Les données ont été exploitées par tranches de concentrations (par exemple des tranches de concentrations de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) afin de voir si les intervalles de confiance par tranches de concentration étaient du même ordre de grandeur d'un site à l'autre.

- Fichier 1 (AUTEUIL)

PM₁₀

Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	n	Moyenne $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr %	Ic $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ic %
0-10	26	8,10	1,91	23,56	3,93	48,43
10-20	121	15,56	3,00	19,30	5,95	38,21
20-30	160	25,29	4,18	16,53	8,19	32,40
30-40	128	34,50	5,09	14,76	9,98	28,93
40-50	97	44,30	6,15	13,89	12,21	27,56
50-60	56	54,09	6,46	11,95	12,93	23,90
60-70	44	64,32	9,54	14,83	19,16	29,79
>70	32	80,46	6,77	8,42	13,83	17,19

PM2,5

Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	n	Moyenne $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr %	lc $\mu\text{g}/\text{m}^3$	lc %
0-10	75	7,20	2,85	39,55	5,67	78,69
10-20	191	15,52	3,22	20,77	6,32	40,71
20-30	173	24,55	3,98	16,21	7,80	31,77
30-40	97	34,34	4,45	12,94	8,82	25,68
40-50	64	44,73	5,74	12,82	11,47	25,65
>50	42	56,61	6,05	10,69	12,23	21,60

- Fichier 2

Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	n	Moyenne $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr %	lc $\mu\text{g}/\text{m}^3$	lc %
10-20	71	13,55	0,56	4,16	1,12	8,28
20-30	18	25,07	1,11	4,44	2,34	9,33
30-40	16	35,81	0,63	1,76	1,33	3,72
>40	22	49,13	1,47	2,99	3,04	6,19

- Fichier 3 (AUTEUIL)

Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	n	Moyenne $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr %	lc $\mu\text{g}/\text{m}^3$	lc %
10-20	85	15,50	2,04	13,19	4,07	26,24
20-30	274	25,50	2,70	10,60	5,30	20,78
30-40	426	34,95	3,20	9,15	6,27	17,94
40-50	303	44,82	4,36	9,74	8,56	19,09
50-60	280	55,13	4,86	8,81	9,52	17,27
60-70	190	64,58	5,26	8,15	10,31	15,97
70-80	120	75,14	6,73	8,96	13,33	17,74
80-90	66	84,41	8,39	9,93	16,69	19,77
90<C<150	52	101,30	10,50	10,37	21,10	20,83

Fichier 4 (ISSY)

Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	n	Moyenne $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Sr %	Ic $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ic %
0-10	117	7,50	1,37	18,33	2,72	36,29
10-20	682	15,73	1,76	11,20	3,45	21,95
20-30	663	24,19	2,58	10,66	5,05	20,90
30-40	242	34,14	3,56	10,43	6,98	20,45
40-50	78	43,81	4,54	10,37	9,04	20,64
>50	19	56,94	7,49	13,15	15,73	27,62

Tableau de comparaison des valeurs des 4 fichiers PM10

Ic absolu ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fichier 1	Fichier 2	Fichier 3	Fichier 4
0-10	4,0			2,8
10-20	6,0	1,2	4,1	3,5
20-30	8,2	2,4	5,3	5,1
30-40	10,0	1,4	6,3	7,0
40-50	12,2	3,1	8,6	9,1
50-60	13,0		9,6	15,8
60-70	19,2		10,3	
70-80	13,9		13,4	
80-90			16,7	
90<C<150			21,1	

Ic relatif (% de la concentration moyenne de la classe)

Concentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fichier 1	Fichier 2	Fichier 3	Fichier 4
0-10	48,5			36,3
10-20	38,2	8,3	26,3	22,0
20-30	32,4	9,4	20,8	20,9
30-40	29,0	3,8	18,0	20,5
40-50	27,6	6,2	19,1	20,7
50-60	23,9		17,3	27,7
60-70	29,8		16,0	
70-80	17,2		17,8	
80-90			19,8	
90<C<150			20,9	

Commentaires

- Les résultats obtenus par classes de concentration sont plus « cohérents » entre eux du point de vue des valeurs d'intervalles de confiances (excepté le fichier 2 qui donne des valeurs beaucoup plus basses), et du point de vue de la décroissance de la valeur de l'intervalle de confiance relatif quand le niveau de concentration augmente.
- Les fichiers 1, 2 et 3 donnent des résultats comparables d'intervalles de confiance internes, alors que le fichier 2 donne des valeurs bien plus basses.

Mais il est à noter que pour ce dernier, la période de mesure a été plus limitée (7 jours), que le nombre de moyennes exploitées est plus faible (127 ; pour les autres fichiers 870 à 1820) et qu'il s'agit de moyennes horaires alors que pour les autres fichiers il s'agit de moyennes semi-horaires (fichier 1) ou quart-horaire (fichiers 3 et 4) ; en général les moyennes horaires lissent les écarts qu'il peut y avoir avec des moyennes quarts-horaires.

- Plusieurs valeurs d'intervalles de confiance interne sont supérieures au seuil de 25% imposé par la Directive (en particulier pour les fichiers 1 et 4), mais il est à noter que le seuil de la Directive est « applicable dans la région de la valeur limite », c'est à dire autour de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$; autour de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ce seuil est respecté (pour le fichier 1 : valeur proche du seuil toutefois).
- A titre indicatif, dans le guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods », un seuil est fixé sur la valeur de S_r à $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$; si S_r est supérieur au seuil, alors il est estimé que les performances d'un ou des deux appareils ne sont pas conformes. (dans le cas de la méthode de référence, le seuil est de $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Excepté pour le fichier 2, les valeurs de S_r dépassent le seuil de $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ lorsque l'on traite les données dans leur globalité (sans classement des données par niveau de concentration) et pour plusieurs niveaux de concentrations lorsqu'on classe les données.

Toutefois, le guide s'applique à des données journalières, ce qui « lisse » probablement les écarts et doit conduire à des valeurs de S_r plus faibles.

5. COMPARAISON DE 1 TEOM A 2 PARTISOLS

5.1 APPLICATION DU GUIDE « DEMONSTRATION OF EQUIVALENCE OF AMBIENT AIR MONITORING METHODS »

Une première comparaison a été établie en se basant sur le guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods ». L'objectif du guide est de démontrer l'équivalence d'une méthode candidate (ici la mesure par TEOM) par rapport à la méthode de référence (ici la mesure par PARTISOL).

Le guide prévoit la détermination des paramètres suivants :

- L'incertitude entre échantillonneurs : il s'agit d'une incertitude type calculée de la même façon que la valeur S_r du chapitre 2 ; cette valeur doit être inférieure à $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

- L'incertitude des résultats de la méthode candidate par rapport à la méthode de référence : dans le calcul de cette incertitude intervient l'incertitude de la méthode de référence ; si elle n'est pas connue, il est possible de prendre en compte la valeur S_r de la méthode de référence (c'est ce qui a été appliqué ici). Dans le calcul interviennent également les coefficients de la droite de régression entre la méthode candidate et la méthode de référence.

Cependant, la procédure décrite dans le guide n'a pas pu être suivie point par point car les mesures par TEOM ont été effectuées avec un seul appareil.

Les valeurs données par le TEOM ont donc été prises en compte comme si elles correspondaient à la moyenne de couples de mesures de 2 TEOM.

5.1.1 COMPARAISON DES DEUX PARTISOLS

- Nombre de données valides : 59

Ecart-type de reproductibilité interne S_r	
- $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,32
- % de la concentration moyenne pendant la campagne ($36,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$)	3,6
Intervalle de confiance interne (valeur absolue)	
- $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2,64
- % de la concentration moyenne pendant la campagne	7,21
- % de la VL 24h	5,28

5.1.2 ÉCARTS ENTRE LES VALEURS MESUREES PAR LE TEOM ET LES MOYENNES DES 2 VALEURS MESUREES PAR LES PARTISOLS

	Valeur absolue des écarts ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valeur absolue des écarts relatifs (% de la concentration moyenne mesurée les PARTISOLS)
Moyenne	14,2	37,2
Max	38,1	61,0
Min	2,0	8,1

Il est à noter que tous les écarts (moy des 2 PARTISOLS - TEOM) sont positifs, et donc que le TEOM sous-estime les concentrations par rapport au PARTISOL.

A titre indicatif les mêmes écarts ont été calculés entre les 2 TEOM-FDMS et les 2 PARTISOLS

	Valeur absolue des écarts ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valeur absolue des écarts relatifs (% de la concentration moyenne mesurée les PARTISOLS)
Moyenne	3,7	13,2
Max	9,4	48,3
Min	0,1	0,2

5.1.3 INCERTITUDE DE LA METHODE CANDIDATE COMPAREE A LA METHODE DE REFERENCE

Dans le guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods », il est calculé une incertitude due à « l'écart de comparabilité entre les méthodes » (traduction mot à mot). On peut considérer que cette incertitude traduit l'écart de la méthode candidate par rapport à la méthode de référence, en prenant en compte les erreurs aléatoires de la méthode de référence.

La procédure du guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods » suppose qu'il existe une relation linéaire entre les résultats de mesure des deux méthodes. La relation entre la moyenne des résultats de la méthode candidate et la moyenne des résultats de la méthode de référence doit être établie au moyen d'une régression traitant de façon symétrique les données des deux méthodes. Le guide indique que la technique communément appliquée est la régression orthogonale.

L'incertitude de la méthode candidate comparée à la méthode de référence est calculée comme suit :

$$u_{c-s}^2(y_i) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [a + (b-1)x_i]^2$$

Où

$u_{c-s}(y_i)$ incertitude de la méthode candidate comparée à la méthode de référence

RSS somme des résidus relatifs ; $RSS = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2$

$u(x_i)$ incertitude aléatoire de la méthode de référence ; il peut être utilisé par défaut l'écart-type de reproductibilité interne

x_i moyenne des valeurs mesurées par les deux systèmes de mesure de référence lors du ième mesurage

a et b respectivement, ordonnée à l'origine et pente de la régression

n nombre de couples de mesure

Il a donc été calculé les coefficients (pente, ordonnée à l'origine de la régression orthogonale à partir des couples de valeurs, conformément à l'annexe B du guide. La pente et l'ordonnée à l'origine obtenues, dans le cas d'une régression orthogonale, semblent aberrantes au regard de la répartition des couples de points sur un graphe où en ordonnée sont données les valeurs du TEOM et en abscisse les valeurs du PARTISOL.

Le calcul de l'incertitude a toutefois été effectué.

Compte tenu des valeurs aberrantes des paramètres de la régression orthogonale, les mêmes calculs ont été effectués en appliquant une régression simple des moindres carrés.

Et enfin ce calcul a été réitéré avec une régression linéaire pondérée ou régression « du maximum de vraisemblance » telle que décrite dans la norme NF ISO 13752 « évaluation d'une méthode de mesurage sur site en utilisant une seconde méthode comme référence ». On constate que les coefficients de la régression sont très proches de ceux obtenus avec la régression simple des moindres carrés.

Si l'incertitude élargie relative est supérieure au seuil fixé dans la Directive, ou si on souhaite réduire l'incertitude, le guide propose d'appliquer des facteurs de correction. La correction peut être effectuée sur :

- l'ordonnée à l'origine seule si la pente n'est pas significativement différente de 1, c'est à dire $|b-1| \leq 2 \times u(b)$, où $u(b)$ est l'incertitude-type associée à la pente,
- la pente seule si celle-ci est significativement différente de 1 et l'ordonnée à l'origine non significativement différente de 0
- la pente et l'ordonnée à l'origine si elles sont respectivement significativement différentes de 1 et 0.

Les incertitudes élargies relatives obtenues en moyenne pour l'ensemble des couples de valeurs et calculées au niveau de la VL 24h étant supérieure au seuil de 25% fixé dans la Directive, il a été effectué ces corrections dans le cas de la régression simple des moindres carrés et dans le cas de la régression du maximum de vraisemblance afin de voir si cela permettait d'abaisser l'incertitude. Il a été appliqué une correction sur la pente seule, puis sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine.

L'incertitude de la méthode candidate comparée à la méthode de référence est alors calculée comme suit :

- dans le cas d'une correction de la pente :

$$u_{c-s}^2(y_i) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [c + (d-1)x_i]^2 + x_i^2 \times u^2(b)$$

Où :

c et d sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la régression obtenue en corrigeant les valeurs de la méthode candidate comme

$$\text{suit : } y_{i,corr} = \frac{y_i}{b}$$

$u(b)$ est l'incertitude de la pente de la régression d'origine

- dans le cas d'une correction de la pente et de l'ordonnée à l'origine :

$$u_{c-s}^2(y_i) = \frac{RSS}{(n-2)} - u^2(x_i) + [c + (d-1)x_i]^2 + x_i^2 \times u^2(b) + u^2(a)$$

Où :

c et d sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la régression obtenue en corrigeant les valeurs de la méthode candidate comme

$$\text{suit : } y_{i,corr} = \frac{y_i - a}{b}$$

$u(b)$ est l'incertitude de la pente de la régression d'origine

$u(a)$ est l'incertitude de l'ordonnée à l'origine de la régression d'origine

Enfin, les calculs ont été effectués en séparant les données en deux populations : concentrations de la méthode de référence inférieures ou supérieures à 50 mg/m³ ; il a été déterminé pour chaque population une régression linéaire et à partir de cette régression linéaire, les valeurs d'incertitude de la méthode candidate comparée à la méthode de référence.

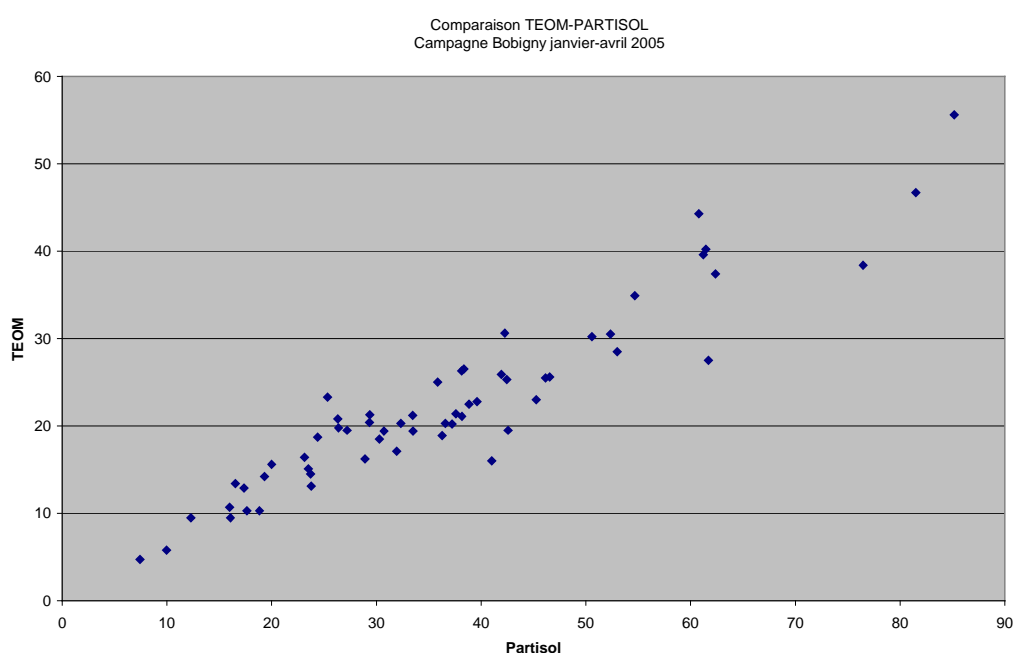
La synthèse des résultats est donnée dans les tableaux qui suivent.

5.1.3.1 VALEURS DES COEFFICIENTS DES REGRESSIONS LINEAIRES

En considérant toutes les données

	Pente	Ordonnée à l'origine
Régression orthogonale	$8,9 \cdot 10^{-5}$	22,41
Régression simple des moindres carrés	0,55	2,23
Régression du maximum de vraisemblance	0,55	2,22
Régression simple des moindres carrés avec correction sur la pente	1,00	4,06
Régression simple des moindres carrés avec correction sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine	1,00	0
Régression du maximum de vraisemblance avec correction sur la pente	1,00	4,02
Régression du maximum de vraisemblance avec correction sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine	1,00	$4,7 \cdot 10^{-6}$

Sur le graphe qui suit sont reportés les couples de valeurs TEOM/PARTISOL, chaque valeur « PARTISOL » correspondant à la moyenne des deux concentrations mesurées par les deux appareils de référence placés en parallèle.



5.1.3.2 INCERTITUDE DE LA METHODE CANDIDATE

Le tableau page suivante donne la synthèse des résultats.

Pour chacun des trois modèles de régression, l'incertitude associée à chaque résultat de mesurage de la méthode candidate a été calculée :

- dans le cas où toutes les données sont prises en compte,
- dans le cas où les données sont classées en 2 populations, < ou > à 50 µg/m³ ; dans ce cas il a été déterminé 1 équation de régression linéaire pour chacune des deux populations de données..

Il est donné 3 valeurs d'incertitude :

- l'incertitude-type absolue $u_{c,TEOM} = u_{c-s}(y_i)$
- l'incertitude-type relative $(w_{c,TEOM})_{rel}$
- et l'incertitude relative élargie $(W_{c,TEOM})_{rel}$

Pour chacune de ces incertitudes le tableau donne :

- la moyenne des valeurs d'incertitude obtenues pour la population considérée
- les valeurs max et min d'incertitude obtenues pour la population considérée
- la valeur au niveau de la valeur limite journalière calculée en appliquant dans l'équation de calcul de l'incertitude la concentration 50 µg/m³.

Tableau récapitulatif des calculs d'incertitude de la méthode candidate conformément au protocole défini dans le guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods »

	Données non classées			Données classées					
	$U_{c,TEOM}$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$(w_{c,TEOM})_{rel}$ %	$(W_{c,TEOM})_{rel}\%$	C<50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$			C>50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
				uc,TEOM $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(wc,TEOM)rel l%	(Wc,TEOM)r el%	uc,TEOM $\mu\text{g}/\text{m}^3$	(wc,TEOM)rel %	(Wc,TEOM)rel %
Régression orthogonale									
Moyenne	24,4	59,2	118,5	16,6	49,7	99,5	29,5	41,5	83,0
Max	63,6	241,9	483,8	32,4	170,5	341,0	47,4	55,7	111,3
Min	10,1	40,9	81,8	5,9	30,0	60,0	16,3	31,2	62,4
Au niveau de la VL 24h	29,4	58,7	117,4	31,8	63,6	127,3	14,4	28,8	57,5
Régression des moindres carrés									
Moyenne	16,5	39,5	79,0	12,9	38,1	76,2	27,0	41,2	82,4
Max	36,2	44,6	89,1	22,0	43,4	86,8	35,1	41,3	82,5
Min	3,3	36,6	73,2	2,5	28,5	57,0	21,6	41,2	82,4
Au niveau de la VL 24h	22,6	45,2	90,3	21,7	43,3	86,6	20,6	41,2	82,4
Régression des moindres carrés corrigée sur la pente									
Moyenne	7,3	25,6	51,2	9,6	37,7	75,3	13,7	21,4	42,8
Max	7,6	97,5	195,1	9,7	127,4	254,8	16,0	23,6	47,2
Min	6,0	8,9	17,8	9,5	19,1	38,3	12,4	18,8	37,6
Au niveau de la VL 24h	7,4	14,8	29,5	9,7	19,4	38,7	12,1	24,2	48,5
Régression des moindres carrés corrigée sur la pente et l'ordonnée à l'origine									
Moyenne	6,2	21,6	43,2	5,8	22,9	45,9	16,9	26,5	53,0
Max	6,5	82,1	164,2	6,0	76,8	153,7	18,8	30,1	60,2
Min	6,1	7,6	15,3	5,7	11,9	23,9	15,8	22,0	44,1
Au niveau de la VL 24h	6,2	12,5	25,0	6,0	12,1	24,1	15,6	31,2	62,3
Régression pondérée du maximum de vraisemblance (NF ISO 13752)									
Moyenne	16,4	39,4	78,7	12,7	38,2	76,5	27,0	41,2	82,4
Max	36,0	44,6	89,1	21,0	41,5	83,1	35,3	41,5	83,0
Min	3,3	36,5	73,1	2,7	32,8	65,5	21,5	41,0	82,0
Au niveau de la VL 24h	20,4	40,8	81,6	20,7	41,5	83,0	20,5	41,0	81,9
Régression du max de vraisemblance corrigée sur la pente									
Moyenne	7,3	25,5	51,0	5,6	22,1	44,3	14,1	21,9	43,9
Max	7,6	97,1	194,1	5,8	74,3	148,7	16,4	24,2	48,3
Min	7,2	8,9	17,8	5,5	11,5	23,0	12,7	19,3	38,5
Au niveau de la VL 24h	7,3	14,7	29,4	5,8	11,6	23,2	12,4	24,8	49,7
Régression du max de vraisemblance corrigée sur la pente et l'ordonnée à l'origine									
Moyenne	6,1	5,8	11,6	5,5	6,1	12,2	16,7	67,5	135,0
Max	6,5	7,4	14,9	5,6	9,0	18,0	18,7	98,9	197,7
Min	6,1	1,3	2,5	5,4	1,6	3,1	15,6	46,7	93,4
Au niveau de la VL 24h	6,2	12,4	24,8	5,6	11,3	22,5	15,4	30,8	61,7

Commentaires :

Cas où les données ne sont pas classées

- La régression orthogonale donne les valeurs d'incertitude les plus élevées, mais compte tenu des valeurs des coefficients de régression obtenus qui paraissent aberrants au regard de la distribution des couples de valeurs, ce type de régression ne semble pas adapté ;
- La régression simple des moindres carrés et la régression du maximum de vraisemblance donnent des résultats du même ordre de grandeur. L'incertitude élargie relative calculée au niveau de la VL 24h est bien supérieure au seuil réglementaire de 25% : environ 90%.
- La correction des concentrations mesurées avec le TEOM améliore nettement l'incertitude et permettrait même de respecter le seuil dans le cas d'une correction sur la pente et sur l'ordonnée à l'origine.

La limite de cette correction est que les écarts entre TEOM et PARTISOL dépendent des conditions environnementales et notamment de la fraction volatile des particules. Cette correction ne peut donc pas, à priori, être appliquée à tous les sites et quelle que soient les conditions environnementales.

Cas où les données sont classées en 2 populations :

- Le fait de classer les données n'améliore pas de façon significative les résultats, et dans le cas de corrections sur la pente ou sur la pente et l'ordonnée à l'origine, conduit même à des moyennes de valeurs d'incertitudes plus élevées, en particulier pour la population $>50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- La VL 24h a été calculée pour les deux populations. Dans le cas de la régression simple des moindres carrés et dans le cas de la régression du maximum de vraisemblance la valeur d'incertitude élargie relative est sensiblement égale pour les deux populations si on ne corrige pas les concentrations mesurées par le TEOM. Mais lorsqu'on corrige les concentrations, elle devient en revanche nettement plus faible lorsqu'elle est calculée avec l'équation obtenue pour la classe $<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$; ce qui paraît logique avec l'observation courante d'une incertitude élargie relative qui croît quand la concentration diminue ; dans le cas de la classe $<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la VL 24h se situe dans les concentrations les plus élevées, et dans le cas de la classe $>50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dans les concentrations basses.

Toutefois, l'incertitude élargie relative obtenue pour la VL 24h avec la classe $<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ est proche de celle obtenue en considérant l'ensemble des données. Dans le cas des données traitées ici, l'intérêt de classer les données est donc très limité.

5.2 ESTIMATION DE L'INCERTITUDE DE LA METHODE CANDIDATE SELON LA NORME NF ISO 13752

Pour comparaison aux résultats présentés ci-dessus, il a été appliqué la méthode d'estimation de l'incertitude présentée dans la norme NF ISO 13752 « Qualité de l'air – Evaluation de l'incertitude d'une méthode de mesurage sur site en utilisant une seconde méthode comme référence ».

Comme présenté en 3.1.3, la norme NF ISO 13752 s'appuie sur une régression linéaire pondérée, du maximum de vraisemblance.

Sur la base des coefficients de la régression, la norme décrit comment estimer l'incertitude de mesurage.

L'erreur systématique peut être calculée comme suit :

$$\Delta y = a + (b - 1) \times x$$

Si le biais est corrigé, l'incertitude de correction est la suivante :

$$u^2(\Delta y) = u^2(a) + u^2(b) \times (x^2 - 2x \times \overline{x_w})$$

où :

$\overline{x_w}$ est la moyenne pondérée des valeurs de la méthode de référence.

L'incertitude de mesurage est donnée par :

$$U_{C,TEOM} = 2 \times \sqrt{s^2 + u^2(\Delta y)}$$

où

s est l'écart-type des mesurages sur site calculé à partir de la fonction de variance

$$s^2 = a_0^2 + a_1^2 \times x + a_2^2 \times x^2$$

a_0, a_1, a_2 sont les coefficients de la fonction de variance.

Si les erreurs systématiques ne sont pas corrigées, ces erreurs doivent être incluses dans l'incertitude de mesurage qui est alors estimée comme suit :

$$U_{C,TEOM} = 2 \times \sqrt{s^2 + \Delta y^2}$$

En général, on ne dispose pas des informations nécessaires pour corriger les erreurs systématiques.

C'est donc selon cette dernière équation qu'a été estimée l'incertitude. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous, dans le cas où il n'est pas effectué de classement des données et dans le cas où les données sont classées en 2 populations : < ou > 50 µg/m³.

	Incertitude-type absolue $u_{c,TEOM}(\mu\text{g}/\text{m}^3)$	Incertitude élargie relative $(W_{c,TEOM})_{rel}(\%)$
Données non classées		
moyenne	14,6	76,7
max	36,6	85,8
min	1,9	50,4
au niveau de la VL 24h	20,6	82,3
Données classées		
- Concentration < 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
moyenne	11,8	75,4
max	21,3	84,0
min	1,9	49,3
au niveau de la VL 24h	21,0	83,4
- Concentration > 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
moyenne	51,2	82,1
max	71,1	83,5
min	21,3	81,1
au niveau de la VL 24h	20,2	80,8

On constate que les résultats obtenus sont tout à fait comparables à l'incertitude estimée selon le guide « Demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods », et que là aussi, le classement des données en 2 populations « n'améliore » pas l'incertitude.