

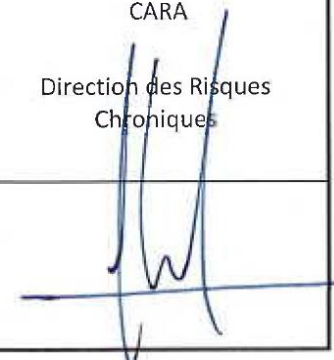


Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

INTERCOMPARAISON D'ANALYSEURS D'OXYDES D'AZOTE

Nathalie BOCQUET (LCSQA - INERIS)

Décembre 2017

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Nathalie BOCQUET	Caroline MARCHAND	Marc DURIF
Qualité	Technicien de l'Unité ASUR Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité ASUR Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			



LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué des laboratoires de l'IMT Lille Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Énergie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère chargé de l'Environnement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au ministère et aux AASQA.

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

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS	8
1. INTRODUCTION	9
2. PRINCIPE DE L'EXERCICE.....	11
3. PRESENTATION DU DISPOSITIF D'ESSAI	12
3.1 Description du dispositif de dopage	12
3.2 Mesure du débit et calcul du temps de résidence.....	12
4. DEROULEMENT DE L'EXERCICE	13
4.1 Participants.....	13
4.2 Liste des analyseurs.....	13
4.3 Chronologie de l'exercice	14
4.4 Alimentation des lignes d'échantillonnage et temps de résidence	15
4.5 Système d'acquisition numérique.....	16
4.6 Système d'étalonnage et de dopage.....	16
4.6.1 Gaz pour étalonnage	16
4.6.2 Gaz de dopage haute concentration	16
4.7 Programme de dopage.....	16
5. TRAITEMENT STATISTIQUE.....	17
5.1 Traitement des données brutes	17
5.2 Traitement statistique des données	17
6. RESULTATS	18
6.1 Vérification des performances des analyseurs	18
6.1.1 Mesure du NO ₂ seul	18
6.1.2 Influence de la concentration en NO sur la mesure du NO ₂	21
6.2 Comparaison de méthode.....	25
6.3 Cycles courts.....	27
6.3.1 NO ₂ : 34 ppb	27
6.3.2 NO ₂ : 85 ppb	29
6.3.3 NO ₂ : 169 ppb	31
6.3.4 Evolution de l'écart relatif de la mesure du NO ₂ en fonction de la variation d'une concentration en NO	34
7. CONCLUSIONS	35
8. LISTE DES ANNEXES.....	36

RESUME

La directive européenne 2008/50/CE du 21 mai 2008 dédiée à la qualité de l'air appelle au respect de valeurs limites ou valeurs cibles, en leur associant une exigence en termes d'incertitude maximale sur la mesure.

La présente étude rapporte le déroulement de l'exercice d'intercomparaison d'analyseurs d'oxydes d'azote réalisé en novembre 2015 en collaboration avec ATMO Picardie. Il a réuni 6 participants (3 AASQA : Atmo Picardie, Lig'air, Air pays de la Loire, 3 fournisseurs/constructeurs d'appareils : Environnement SA, Envicontrol et LGR et le LCSQA/INERIS), constituant un parc de 13 analyseurs et a porté sur les polluants NO et NO₂. Cette étude a permis de comparer les performances de nouveaux analyseurs mettant en œuvre différents principes de mesure (la conversion photolytique ainsi que la technique CAPS (Cavity Attenuated Phase Shift, CAPS) avec les performances d'analyseurs homologues mettant en œuvre le principe de chimiluminescence.

Lors de cette intercomparaison, on a pu vérifier que les mesures réalisées avec les différents analyseurs respectent les recommandations de la Directive européenne en termes de qualité des données puisqu'elles présentent des intervalles de confiance inférieurs à 15 % aux valeurs réglementaires respectives.

D'une manière générale, les résultats du traitement statistique suivant la norme NF ISO 13 528 conduisent à des z-scores globalement satisfaisants pour tous les analyseurs. Une très large majorité des z-scores est comprise entre -1 et +1 pour l'ensemble des analyseurs quel que soit le principe de mesure utilisé.

La mesure du NO₂ à 105 ppb est influencé par la variation de la concentration en NO pour tous les analyseurs testés. Il apparaît que cette influence est plus marquée pour les analyseurs « nouvelles technologies » pour des concentrations en NO supérieures de 500 ppb : elle est progressive de 11% à 15%. Pour les analyseurs à chimiluminescence, cette influence n'est pas aussi marquée : elle varie de 0,9% à 3,6%.

L'étude de la corrélation entre la moyenne des analyseurs chimiluminescence et les analyseurs « nouvelles technologies » indiquent que les analyseurs sont bien corrélés. L'analyseur LGR présente un écart inférieur de 10% alors que tous les autres analyseurs présentent un écart positif : les CAP's, dans l'ensemble ont un écart de 10%, le T200UP a un écart de 2%.

Il ressort de cette étude que les analyseurs TEI 42i ne peuvent pas mesurer le dioxyde d'azote situation trafic, que les analyseurs APNA 370 d'Horiba et l'AC32M d'Environnement SA majore la mesure en NO₂ lors de brusques variations de NO tout comme le T200 d'API mais dans une moindre mesure alors que le 200E la minore.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Trois organismes ont répondu favorablement comme participants à cet exercice d'intercomparaison mono polluant en 2015 :

- Atmo Picardie,
- Air Pays de la Loire,
- Lig'Air.

Des constructeurs ont également participé à cet exercice en mettant à disposition des analyseurs utilisant d'autres principes de mesure que la chimiluminescence :

- Environnement SA,
- API,
- Los Gatos Research.

Le LCSQA – INERIS remercie ces organismes pour leur participation sans laquelle cet exercice n'aurait pu avoir lieu.

1. INTRODUCTION

La directive européenne 2008/50/CE du 21 mai 2008 dédiée à la qualité de l'air appelle au respect de valeurs limites ou valeurs cibles, en leur associant une exigence en termes d'incertitude maximale sur la mesure.

A ce titre, en France, les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA), sont tenues de participer aux essais d'intercomparaison mis en place par le ministère chargé de l'environnement, dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air ou par les autres organismes désignés par lui à cet effet (Article 9 de l'arrêté du 17 mars 2003).

Dans ce contexte, un travail spécifique a été dédié en 2004 à la recherche d'un mode d'intégration de toute station de surveillance fixe et/ou mobile française à cette démarche globale selon un principe de comparaison expérimentale. Il a été finalisé en 2005 par la mise au point par le LCSQA puis la validation d'un système d'enrichissement de la matrice air ambiant permettant la comparaison à des niveaux variés pouvant atteindre les valeurs limites réglementaires.

Ainsi, trois types d'exercices complémentaires faisant systématiquement appel au dispositif de dopage de l'air ambiant ont été développés et optimisés au cours des dernières années (cf. rapport de novembre 2010 Réf. DRC-10-111565-11330A - Surveillance de la qualité de l'air : Description du système français d'assurance qualité) :

- **Exercice interlaboratoire multipolluants** : Il s'agit d'une intercomparaison de groupe des moyens mobiles qui permet de vérifier le respect des exigences réglementaires de la Directive Européenne pour chacun des polluants étudiés, par la détermination de l'intervalle de confiance relatif (reproductibilité selon la norme ISO 5725-2) assimilable à l'incertitude de mesure collective, par polluant et par niveau de concentration. Le calcul de la répétabilité interne est intégré pour les participants équipés de doublon d'analyseurs. Cet exercice, réalisé sur des stations mobiles de surveillance à part entière, présente l'intérêt pour les participants d'intercomparer leurs résultats sur l'ensemble de la chaîne de mesure (de la ligne de prélèvement à l'acquisition), y compris les procédures de contrôle. Il a permis, en particulier, de mettre en évidence un certain nombre de dysfonctionnements non décelés lors des maintenances préventives.
- **Exercice interlaboratoire monopolluant** : Cet exercice, dont les objectifs sont identiques, est réalisé, jusque maintenant, en collaboration avec Atmo Picardie sur une station fixe dédiée (Atmo-Picardie/Creil). Chaque intercomparaison se concentre sur un polluant et ne concerne que les appareils de mesure, déplacés et mis en œuvre sur une station pour l'exercice, mais présente l'intérêt d'être plus léger de mise en œuvre pour les AASQA concernées, et peut donc se dérouler sur une plus longue période. Le doublement des appareils pour chaque participant, quand cela est possible, permet, également, de déterminer la répétabilité intralaboratoire. Les incertitudes mesurées ici sont représentatives des conditions de fonctionnement en station fixe.

- **Intercomparaison 2 à 2 moyen mobile/station fixe** : Cet exercice permet d'assurer, en un temps très court, la comparaison entre un « moyen mobile de référence » et une station fixe, et ce pour des valeurs de concentration étendues, en incluant les valeurs limites réglementaires. Il s'agit d'intégrer les stations fixes et de les relier aux stations mobiles intercomparées et ainsi de vérifier le respect des exigences de la Directive et des normes européennes. L'intervalle de confiance externe déterminé pour chaque station de mesure peut être considéré comme une estimation de l'incertitude de mesurage et donc être comparée à la valeur limite d'incertitude fixée par la Directive. Il ne s'agit que d'une estimation car on suppose que le moyen mobile réalise des mesurages exempts de biais systématique ce qui n'est rigoureusement pas exact. Cet exercice permet aussi de répondre à des demandes spécifiques d'AASQA au niveau d'une station donnée, et de réaliser des synthèses/bilan sur la base d'un échantillon représentatif de stations fixes étudiées.

La présente étude rapporte le déroulement de l'exercice d'intercomparaison monopolluant réalisé en 2015 avec la collaboration de Atmo Picardie, Lig'air, Air pays de la Loire, Environnement SA, Envicontrol et LGR et qui a porté sur les polluants NO et NO₂.

Cette étude a permis de comparer les performances de nouveaux analyseurs mettant en œuvre différents principes de mesure (la conversion photolytique ainsi que la technique CAPS (Cavity Attenuated Phase Shift, CAPS) avec les performances d'analyseurs homologués mettant en œuvre le principe de chimiluminescence.

Atmo-Picardie a mis à la disposition du LCSQA-INERIS les locaux de la station de surveillance de la qualité de l'air de Creil, l'acquisition des données des analyseurs à chimiluminescence et 2 analyseurs à chimiluminescence. Lig'air, Air Pays de la Loire et Environnement SA ont envoyé leurs appareils chez Atmo-Picardie qui s'est chargé de leur installation. Envicontrol a installé lui-même les appareils mis à disposition (T500U d'API et NO2 Analyzer de LGR).

2. PRINCIPE DE L'EXERCICE

L'exercice consiste à réunir un ensemble d'analyseurs d'oxydes d'azote et de dioxyde d'azote sur un même site pour permettre l'organisation d'un essai de comparaison interlaboratoire en accord avec la norme NF EN ISO/CEI 17043 et le recueil des données représentatives au niveau national.

Avant de procéder à l'intercomparaison, l'étalonnage de chaque analyseur (excepté l'analyseur LGR pour lequel l'étalonnage n'a pas été possible) a été vérifié par l'INERIS avec des gaz raccordés au niveau 1 de la chaîne nationale d'étalonnage (LNE).

L'intérêt de l'exercice pouvant se trouver limité si les concentrations rencontrées dans l'air ambiant lors des périodes de mesure sont trop faibles et peu variables, un dispositif d'alimentation des analyseurs conçu de façon à garantir une alimentation en gaz de caractéristiques identiques (même temps de séjour des gaz) à partir d'une matrice air ambiant enrichie par dopage a été mis au point par le LCSQA. Il permet, tout en conservant sa représentativité car le travail est réalisé en matrice réelle (interférents, humidité, etc.), d'assurer l'exploration d'un domaine étendu de concentrations et de pouvoir déterminer une incertitude de mesure sur toute la plage de mesurage.

Ainsi, lors de l'exercice, l'ensemble des analyseurs présents caractérise le même échantillon d'air via des lignes fluidiques individuelles connectées aux 2 têtes de prélèvement de la station. L'enrichissement des concentrations ambiantes est effectué à l'aide d'un système de dopage afin de balayer une large gamme de concentrations allant au-delà des seuils souhaités. Les essais consistent à générer de l'air ambiant dopé par palier, à raison de plusieurs paliers de 2 h30 pour chaque polluant seul ou en mélange, afin de disposer d'au moins six valeurs quart-horaires par niveau de dopage.

L'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein des normes NF ISO 5725-2 et NF ISO 13 528. Elles permettent de déterminer respectivement l'intervalle de confiance de reproductibilité (ou incertitude de mesure) associé aux mesures fournies par l'ensemble des participants, et un z-score par polluant et niveau de concentration pour chaque participant (voir Annexe 4).

3. PRESENTATION DU DISPOSITIF D'ESSAI

3.1 Description du dispositif de dopage

L'exercice interlaboratoire monopolluant implique une distribution de gaz dopé homogène et stable pour l'ensemble des analyseurs.

Un système de coiffage des têtes de prélèvement (Figure 1) utilisées dans la station a été mis en place. Ce système, composé de sacs Tedlar (1 par tête) mis en série, est alimenté par un ventilateur à l'entrée duquel sont introduits les polluants. Les sacs Tedlar sont par la suite recouverts de film opaque afin d'éviter toute influence photochimique.

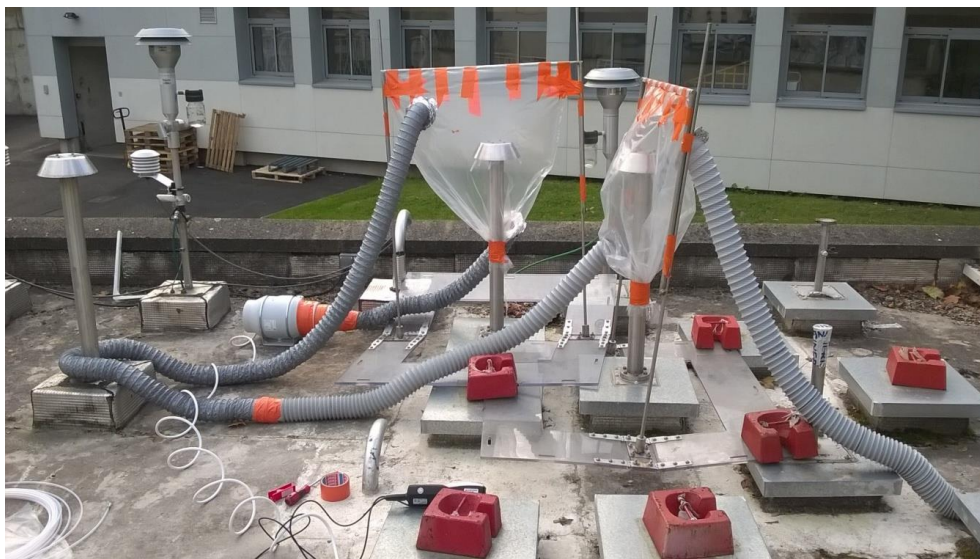


Figure 1 : Dispositif d'alimentation des analyseurs

3.2 Mesure du débit et calcul du temps de résidence

Préalablement aux essais, les temps de résidence des gaz dans les lignes fluidiques (PFA 3,2/6,35 mm) reliant les différents boîtiers de distribution et les analyseurs sont déterminés. Pour ce faire, les longueurs des lignes en téflon et les débits de prélèvement des analyseurs sont mesurées.

Le temps de résidence est calculé suivant :

$$t = \frac{V}{Q} = \frac{\pi \times D^2 \times L}{4 \times Q}$$

où t, le temps de résidence en s,

Q, le débit en m³/s

L, la longueur de la ligne en m,

V, le volume du tube en m³,

D, le diamètre du tube en m.

Le débit de balayage des systèmes coiffant les têtes est également contrôlé afin de vérifier que le temps de résidence est de l'ordre de 3s.

4. DEROULEMENT DE L'EXERCICE

L'exercice d'intercomparaison monopolluant a fait l'objet d'une planification sur l'échelle d'une année ce qui permet à chaque AASQA de programmer sa participation. Il est réalisé sur le site de la station de mesure d'Atmo Picardie « La faiencerie » à Creil.

4.1 Participants

Trois organismes ont répondu favorablement comme participants à cet exercice d'intercomparaison mono polluant en 2015 :

- Atmo Picardie
- Air Pays de la Loire
- Lig'Air

Des constructeurs ont également participé à cet exercice en mettant à disposition des analyseurs utilisant d'autres principes de mesure que la chimiluminescence : Environnement SA, API et Los Gatos Research.

4.2 Liste des analyseurs

Le Tableau 1 regroupe les différents analyseurs mis à disposition pour l'exercice d'intercomparaison. Les analyseurs mettant en œuvre la chimiluminescence sont les analyseurs se trouvant dans la liste des analyseurs conformes pour la mesure de la qualité de l'air (liste disponible sur le site du LCSQA : http://www.lcsqa.org/system/files/liste_appareils_conforme_mesure_qualite_air_mai_21-12-17.pdf). Les autres analyseurs ne figuraient pas sur cette liste en 2015. Ils représentaient les méthodes automatiques alternatives pour la mesure du NO₂. Depuis, l'analyseur AS32M a obtenu par le LCSQA l'équivalence pour la mesure du NO₂ mais sous certaines conditions : version de logiciel intégré à l'appareil, utilisation en station fixe urbaine ou périurbaine.

Tableau 1 : Liste des analyseurs participants à l'exercice

Participant	Analyseur	Fabricant	Principe de fonctionnement
Atmo Picardie	AC 32M	Environnement SA	Chimiluminescence
	APNA 370	Horiba	Chimiluminescence
Air Pays de la Loire	T 200	API	Chimiluminescence
Lig'Air	42i	TEI	Chimiluminescence
Environnement SA	AS32 n°22	Environnement SA	CAP's
	AS32 n°23		
API	T500U	API	LED CAPS ⁽¹⁾
LGR	NO2 Analyzer	LGR	Laser-OA-ICOS ⁽²⁾
INERIS	42i	TEI	Chimiluminescence
	APNA 370	Horiba	Chimiluminescence
	T200UP	API	Conversion photolytique
	200E	API	Chimiluminescence
	T500U	API	LED CAPS

⁽¹⁾ LED-CAPS : Light-Emitting Diode-Cavity Attenuated Phase Shift

⁽²⁾ OA-ICOS : Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy

4.3 Chronologie de l'exercice

L'exercice a été précédé de 4 étapes :

1. Livraison et installation des différents analyseurs par Atmo Picardie (analyseurs Atmo Picardie, Environnement SA, Lig'Air et Air Pays de la Loire), Envicontrol (analyseur API et LGR) et l'INERIS : installation, branchements électriques, mise sous tension et mise en chauffe des analyseurs.
2. Installation du système de dopage. Branchement fluide de l'ensemble des analyseurs.
3. Vérification des analyseurs en début de campagne par passage des étalons raccordés de l'INERIS.
4. Vérification des temps de résidence de chaque ligne fluide.

4.4 Alimentation des lignes d'échantillonnage et temps de résidence

La norme européenne NF EN 14211 pour le NO/NO₂ a fixé des exigences sur le temps de résidence dans les lignes d'échantillonnage entre le point de prélèvement à l'extérieur et la cellule de mesure de l'analyseur. Ce temps doit être inférieur à 6 secondes. Par principe, le temps de résidence entre le point de prélèvement et l'entrée de l'analyseur doit être inférieur à 3 secondes.

Chaque analyseur a été alimenté en gaz à l'aide de lignes d'échantillonnage individuelles mises en place par l'INERIS et reliées à l'une des têtes de prélèvement situées sur le toit de la station. Les lignes d'échantillonnage installées avaient un diamètre intérieur de 3,2mm. Les analyseurs dont le principe est la chimiluminescence étaient tous reliés à la même tête alors que sur l'autre tête étaient raccordés les analyseurs fonctionnant selon les autres principes.

Le Tableau 2 présente les temps de résidence dans les lignes de prélèvement de chaque analyseur. Les temps de résidence sont compris entre 0,87 secondes et 2 secondes. Compte tenu des dispositions décrites plus haut, le temps de réponse de 3 secondes maximum est respecté pour la totalité des analyseurs.

Tableau 2 : Temps de résidence de chaque analyseur mis en oeuvre

Participant	Analyseur	Temps de séjour en seconde
Atmo Picardie	AC 32M	0,87
	APNA 370	1,87
Air Pays de la Loire	T 200	2,00
Lig'Air	42i	1,07
Environnement SA	AS32 n°22	1,38
	AS32 n°23	1,40
API	T500U	1,53
LGR	NO2 Analyzer	1,70
INERIS	42i	1,46
	APNA 370	1,80
	200E	1,81
	T200UP	1,34
	T500U	1,48

4.5 Système d'acquisition numérique

Pour les analyseurs à chimiluminescence, l'acquisition des données, gérée par Atmo Picardie s'est faite par liaison numérique sur une station reliée au poste central de l'AASQA. Les analyseurs de NO₂ (Environnement SA, API et LGR) n'ont pu être reliés à la station d'acquisition, les protocoles de communication n'étant pas encore disponibles. Les données ont donc été récupérées dans la mémoire interne de chaque appareil. Le pas de temps de l'acquisition des analyseurs était le quart horaire. L'analyseur LGR a un cycle de mesure se décomposant en : 30 minutes de prélèvement, 1 minute 30 secondes de stabilisation, 1 minute 30 secondes de zéro et 1 minute 30 secondes de stabilisation. L'analyseur réalise une mesure par seconde.

Le suivi des données de mesure a porté sur les valeurs quart-horaires. Il a été effectué des extraits sur le pas de temps 10 secondes quand nécessaire à l'exploitation des résultats.

4.6 Système d'étalonnage et de dopage

4.6.1 Gaz pour étalonnage

Les mélanges de gaz utilisés pour les étalonnages ont été raccordés au LNE. Les concentrations étaient de l'ordre de 800 ppb de NO/NO_x et 100 et 200 ppb de NO₂.

4.6.2 Gaz de dopage haute concentration

Les cylindres de gaz à haute concentration utilisés pour les dopages de l'air ambiant sont fournis par Air Liquide. Les concentrations sont de l'ordre de 1000 ppm pour le NO et 200 ppm pour le NO₂. Ces gaz devant être dilués d'un facteur de 1000 à 2000, la concentration de chaque bouteille demandée à Air Liquide est à 5-10 % près, ce qui est une incertitude suffisante par rapport à l'objectif visé. Le titre précis des bouteilles est déterminé a posteriori à partir des données de dilution et de la mesure d'analyseurs métrologiquement conformes.

4.7 Programme de dopage

Le programme de dopage s'est déroulé en 3 phases :

1. Génération aléatoire de concentrations de NO₂ comprises entre 25 ppb et 169 ppb permettant la détermination de l'intervalle de confiance relatif (reproductibilité selon la norme ISO 5725-2) assimilable à l'incertitude de mesure collective par niveau de concentration.
2. Génération de 4 paliers de NO (90 ppb ; 317 ppb ; 503 ppb et 728 ppb) durant lesquels 5 concentrations de NO₂ ont été générées (85 ppb ; 34 ppb ; 60 ppb ; 144 ppb ; 169 ppb) permettant d'observer l'influence d'une concentration de NO sur la mesure du NO₂.
3. Pour 3 concentrations en NO₂ (34 ppb, 85 ppb et 169 ppb) une concentration de NO variant de 100 à 800 ppb toutes les minutes a été appliquée afin d'évaluer l'influence d'un brusque et court saut de concentration en NO sur la mesure de NO₂.

5. TRAITEMENT STATISTIQUE

5.1 Traitement des données brutes

Il consiste, dans un premier temps, à faire le tri des données et à ne conserver que les mesures quart-horaires validées, c'est à dire celles correspondant à des paliers de dopage, en ôtant les quart-horaires de transitions entre les paliers, ainsi que les valeurs quarts horaires aberrantes liées à des dysfonctionnements observés lors de la campagne d'essai. A noter que ce cas de figure s'est produit lors de cette campagne avec l'analyseur APNA 370 d'Atmo Picardie.

Ce traitement conduit à la constitution d'un fichier de données par polluant qui est ensuite soumis aux outils statistiques d'élimination de données.

5.2 Traitement statistique des données

L'approche mise en œuvre pour le traitement des données est définie au sein de la norme NF ISO 5725-2 qui permet de déterminer l'intervalle de confiance de reproductibilité (ou incertitude de mesure) associé aux mesures fournies par l'ensemble des participants (norme NF ISO 5725-2). Dans le cadre de cette étude, chaque analyseur a été pris indépendamment des autres, même en cas de doublon d'appareil. Il n'y a donc pas de calcul de répétabilité et l'intervalle de reproductibilité S^2_{Rj} est donc égal à la variance interlaboratoire S^2_{Lj} .

Le traitement des données est ensuite poursuivi par la détermination de z-scores selon la norme NF ISO 13 528. Un z-score par polluant est calculé pour chaque participant.

Cette démarche est présentée en annexe 1.

6. RESULTATS

6.1 Vérification des performances des analyseurs

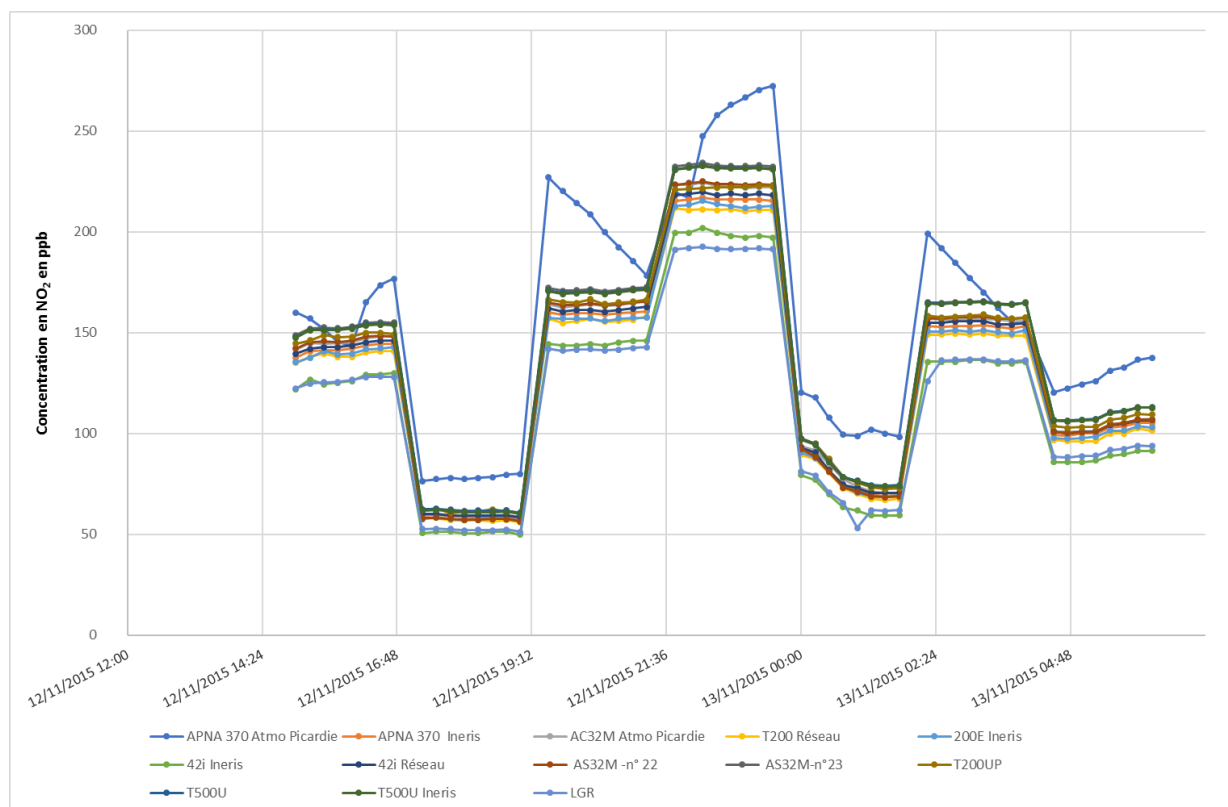
6.1.1 Mesure du NO₂ seul

Les analyseurs ont été soumis à une variation de concentrations en NO₂ émises dans un ordre aléatoire (Tableau 3).

Tableau 3 : Concentrations émises lors de la vérification de performances des analyseurs

[NO ₂] ppb	Durée du palier
102.3	2h30
25.7	2h30
119.2	2h30
169.1	2h30
59.64	2h30
135.4	2h30
85.43	2h30

La représentation graphique de cet essai est observée sur la Figure 2.



Il apparait clairement sur cette figure que l'analyseur APNA 370 d'Atmo Picardie présente un comportement non cohérent avec les autres analyseurs.

A l'issu du traitement statistique réalisé avec tous les analyseurs, seul l'APNA 370 d'Atmo Picardie présentait des valeurs exclues (28,6%) et isolées (26,8%). Les mesures induites par ce dysfonctionnement ont été éliminées de la grille de résultats avec l'accord d'Atmo Picardie. L'étude des Z-score, dont la représentation graphique est la Figure 3, met également en évidence un score supérieur à 3 pour 3 concentrations de NO₂, nécessitant une action corrective sur l'analyseur. Il a donc été décidé de retirer cet analyseur de la suite de l'exploitation des données.

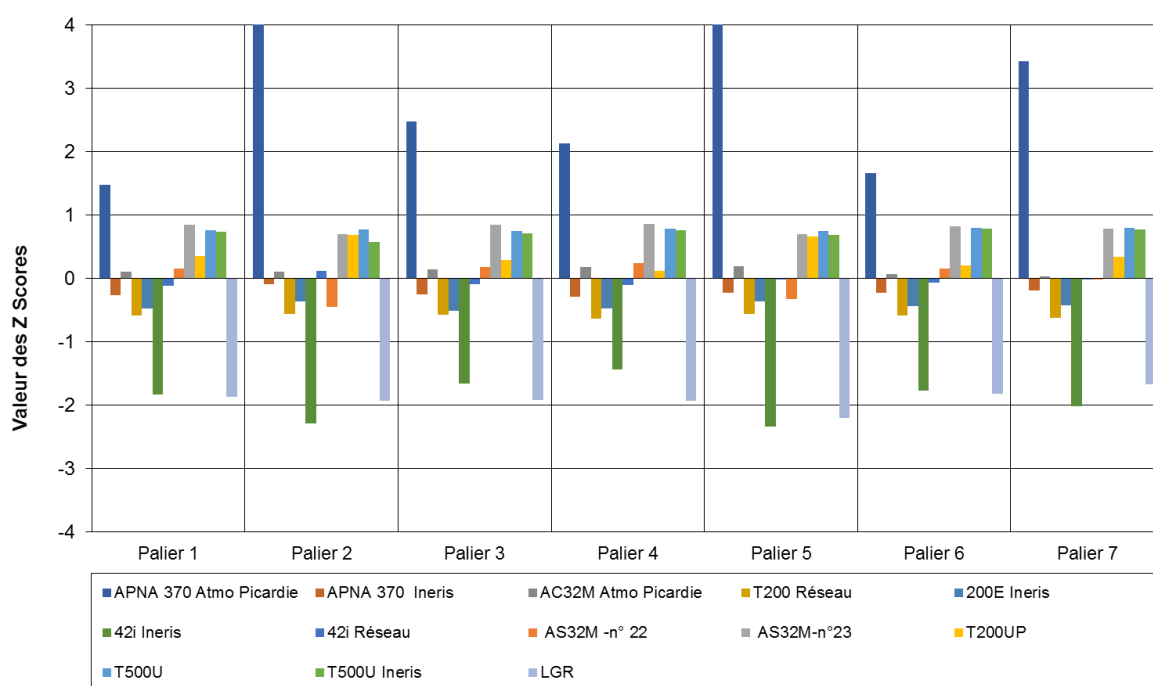


Figure 3 : Z scores des participants par palier de concentration

L'exploitation statistique des données de mesures pour chaque palier de dopage conduit à l'estimation de l'intervalle de confiance et de ses composantes (écart type de répétabilité S_{Rj} et interlaboratoire S_{Lj}). L'écart type de répétabilité n'est pas calculé parce que les analyseurs ont été pris comme unité indépendante (pas de doublon). L'écart-type interlaboratoire est donc égale à l'écart-type de reproductibilité. Les figures qui suivent présentent le tracé de l'écart type de reproductibilité S_{Rj} en fonction de la concentration du polluant considéré après élimination des valeurs aberrantes par les tests statistiques. Le tracé de l'intervalle de confiance de reproductibilité globale est également représenté en fonction de la concentration. La comparaison de cet intervalle à la valeur d'incertitude élargie prescrite au niveau de la valeur réglementaire permet de juger de la qualité des pratiques des participants, du matériel mis en œuvre ainsi que des étalons de transfert. La valeur réglementaire du polluant NO₂ est reportée sur ces graphiques afin de visualiser le niveau des écarts correspondants. Ces graphiques sont construits après élimination des valeurs aberrantes par les tests statistiques, à partir de la moyenne générale des résultats de mesures des participants pour chaque palier de dopage.

Le traitement statistique a été fait sans l'analyseur APNA 370 Horiba d'Atmo Picardie (Figure 4 et Figure 5).

Intercomparaison NO₂ Creil de novembre 2015 - Polluant NO₂ après tests de Grubbs

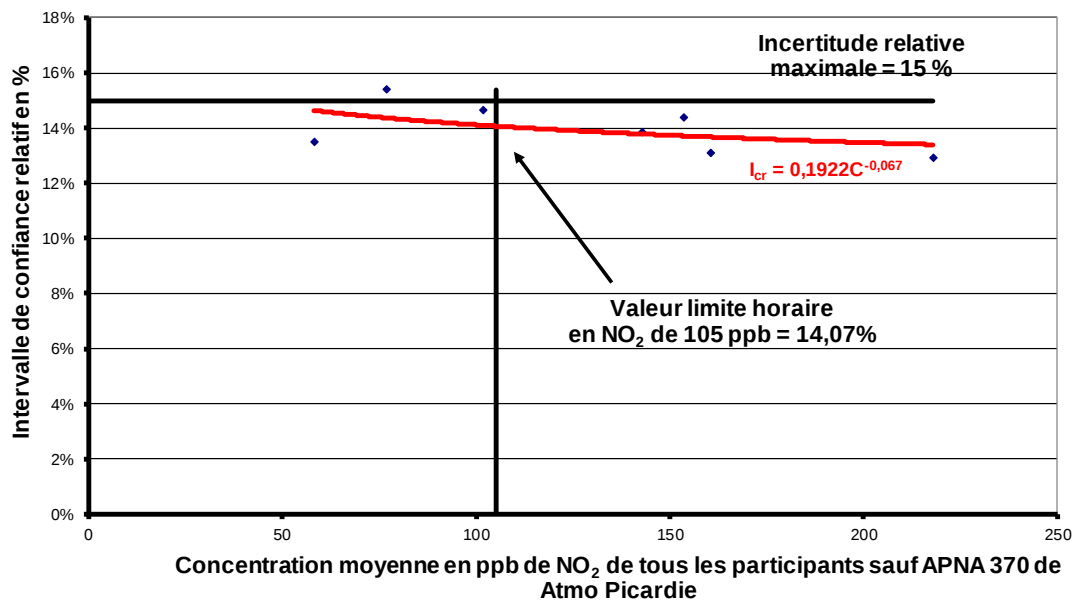


Figure 4 : Evolution l'intervalle de confiance de reproductibilité en fonction de la concentration en NO₂ après le test de Grubbs

Ecart-type de reproductibilité en NO₂ après tests de Cochran & Grubbs

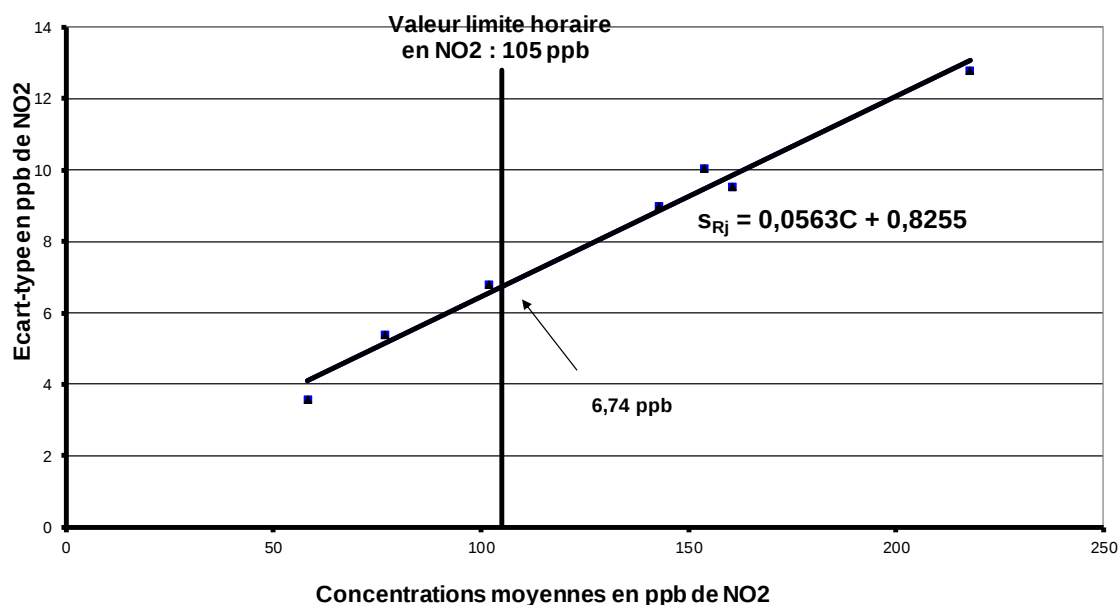


Figure 5 : Evolution l'écart-type de reproductibilité en fonction de la concentration en NO₂

L'incertitude relative à la valeur limite horaire est alors à 14,07% et l'écart-type de reproductibilité varie de 3,6 ppb à 12,8 ppb (avec une valeur à 6,7 ppb pour la valeur limite de 105 ppb de NO₂). Seul l'analyseur LGR a une valeur isolée (soit 1,8% de ses valeurs) suite au test de Grubbs.

Même si les courbes des valeurs brutes (Figure 2) montrent que l'analyseur LGR et l'analyseur 42i de l'INERIS sont systématiquement écartés des autres analyseurs, il n'en demeure pas moins que l'incertitude calculée avec tous les analyseurs (à l'exclusion de l'APNA 370 Horiba d'Atmo Picardie) est inférieure à 15%. Les analyseurs mettant en œuvre de nouvelles technologies respectent l'exigence d'une incertitude inférieure à 15% pour 105 ppb de NO₂.

6.1.2 Influence de la concentration en NO sur la mesure du NO₂

Les analyseurs ont été soumis à une variation de concentration en NO₂ en présence de NO et ce, pour 4 concentrations de NO (Tableau 4).

Tableau 4 : Concentrations en NO et NO₂ appliquées lors du test d'influence de la concentration en NO sur la mesure du NO₂

[NO] ppb	[NO ₂] ppb	Durée du palier
90	85	2h30
90	34	2h30
90	60	2h30
90	144	2h30
90	169	2h30
317	85	2h30
317	34	2h30
317	60	2h30
317	144	2h30
317	169	2h30
503	85	2h30
503	34	2h30
503	60	2h30
503	144	2h30
503	169	2h30
728	85	2h30
728	34	2h30
728	60	2h30
728	144	2h30
728	169	2h30

La représentation graphique de la réponse des analyseurs à une variation de NO₂ en présence de 90 ppb de NO (Figure 6) nous montre que les analyseurs font apparaître des écarts entre eux qui augmentent en fonction de la concentration de NO₂ : plus la concentration en NO₂ est élevée, plus les écarts entre les appareils augmentent. Ce phénomène est constaté sur les tests mettant en œuvre les autres concentrations de NO (cf. Annexe 2).

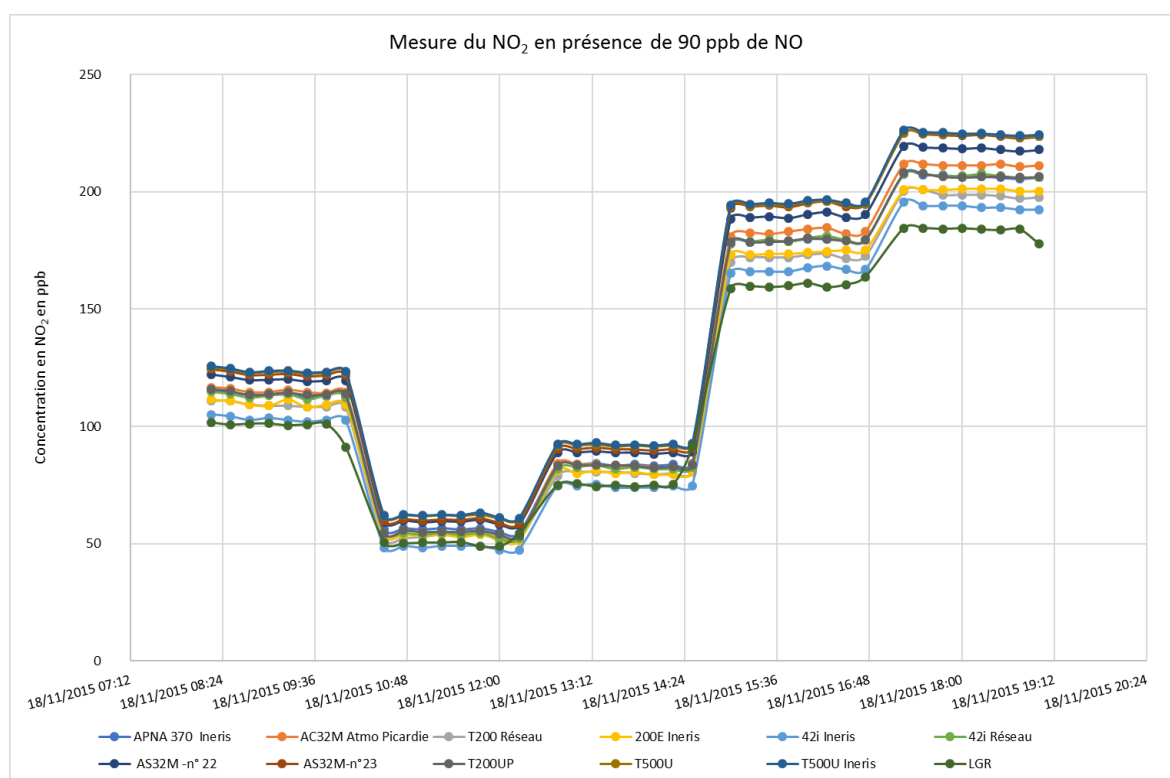


Figure 6 : Représentation graphique de la réponse des analyseurs à une variation de NO₂ en présence de 90 ppb de NO

La Figure 7 représente la moyenne des réponses des analyseurs (les analyseurs à chimiluminescence ayant été moyennés entre eux) lors d'une mesure de 34 ppb de NO₂ généré et ce, pour tous les paliers de NO étudiés. Les représentations graphiques des réponses des analyseurs pour les concentrations de 60, 85, 144 et 169 ppb de NO₂ sont regroupées en Annexe 3. Le phénomène de l'influence de la concentration de NO est alors clairement identifiable.

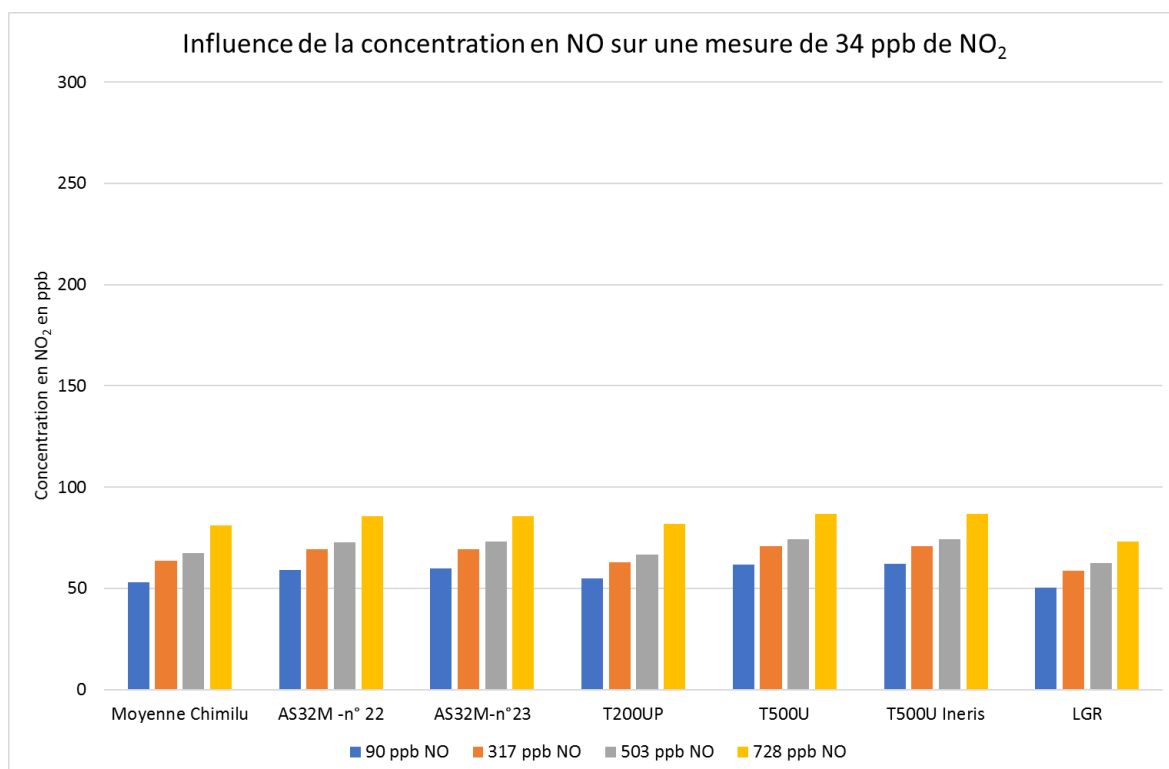


Figure 7 : Influence d'une variation de NO sur la mesure de NO₂

A l'issue du traitement statistique, il apparaît que l'intervalle de confiance de reproductibilité est de 15,2% à 105 ppb de NO₂ donc supérieur au maximum toléré dans la directive (15%) alors qu'aucune valeur des analyseurs n'a été isolée ou exclue.

L'étude des Z scores (Figure 8) ne fait pas apparaître de comportement nécessitant une surveillance, une action préventive voire une action corrective sur les analyseurs.

La Figure 6 nous indique que l'analyseur LGR est celui qui semble s'écarter le plus des autres analyseurs. Le traitement statistique a donc été refait sans l'analyseur LGR et l'intervalle de confiance de reproductibilité calculé est alors de 13,8%.

L'étude statistique réalisée sur les données NO₂ en présence des différentes concentrations de NO donne des intervalles de confiance de reproductibilité inférieurs à la valeur réglementaire mais l'analyseur LGR présente des Z scores légèrement supérieurs à 2 (Figure 9) ce qui peut être expliqué par les écarts systématiques observés avec les autres analyseurs.

Tableau 5 : Intervalle de confiance de reproductibilité calculé pour tous les analyseurs lors de la mesure du NO₂ en présence de NO

Concentration en NO en ppb	90		317	503	728
Analyseurs	Tous	Sans LGR	Tous	Tous	Tous
Intervalle de confiance de reproductibilité %	15,2	13,8	13,2	12,9	12,9

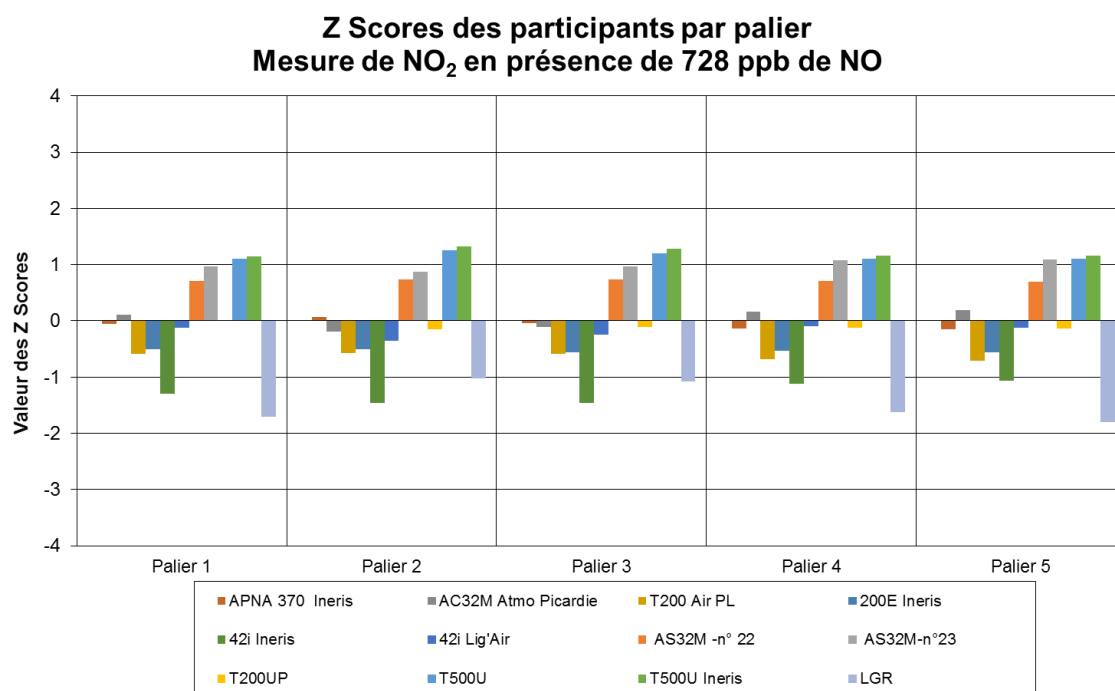
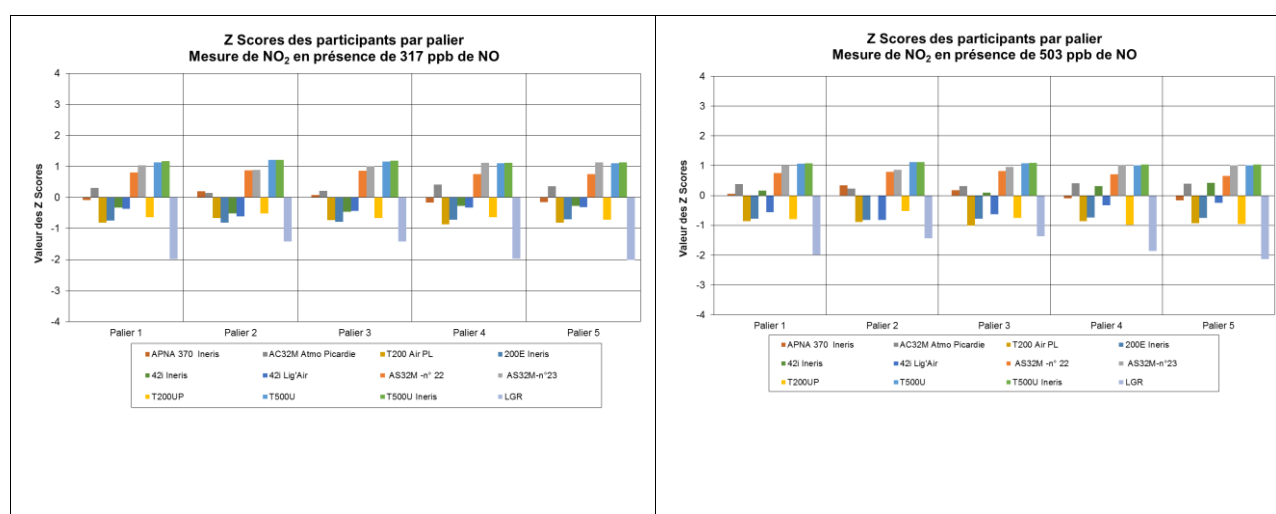


Figure 8 : Z scores des participants lors de la mesure de NO₂ en présence de 90 ppb de NO



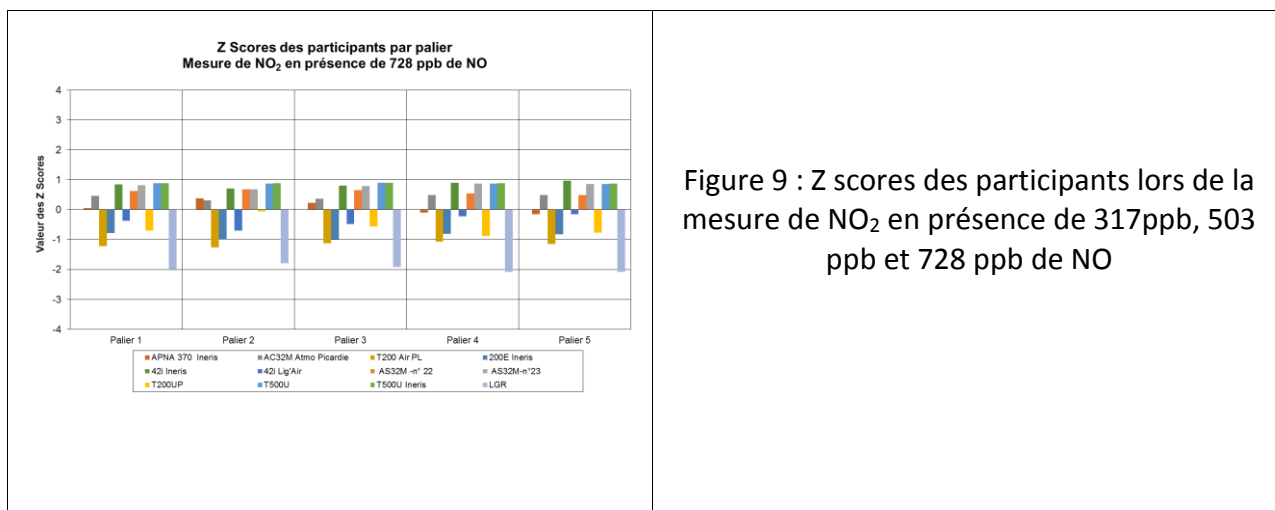


Figure 9 : Z scores des participants lors de la mesure de NO₂ en présence de 317ppb, 503 ppb et 728 ppb de NO

D'une manière générale, les résultats du traitement statistique suivant la norme NF ISO 13 528 conduisent à des z-scores globalement satisfaisants pour tous les analyseurs. Une très large majorité des z-scores est comprise entre -1 et +1 pour l'ensemble des analyseurs quel que soit le principe de mesure utilisé. On relève des z-scores plutôt constants et homogènes (soit positif soit négatif) pour chacun des participants.

6.2 Comparaison de méthode

La méthode de référence pour la mesure de l'oxyde d'azote et du dioxyde d'azote est la chimiluminescence.

Dans ce chapitre, l'exploitation des données a été réalisée par comparaison des résultats de chaque analyseur à la moyenne des résultats des analyseurs chimiluminescence.

Les représentations graphiques de cette exploitation se trouve en Annexe 4.

Les représentations graphiques de la corrélation entre la moyenne des analyseurs chimiluminescence et tous les analyseurs « nouvelles technologies » indiquent que les analyseurs sont bien corrélés à la moyenne des analyseurs chimiluminescence.

Le Tableau 6 regroupe les équations des régressions linéaires des réponses des analyseurs par rapport à la moyenne des réponses des analyseurs à chimiluminescence. On peut noter que pour chaque analyseur, les équations sont quasiment identiques quelle que soit la concentration en NO appliquée.

On note un décalage de -5 ppb environ sur l'analyseur AS32M n°22.

L'analyseur LGR présente un écart inférieur de 10% alors que tous les autres analyseurs présentent un écart positif : les CAP's, dans l'ensemble ont un écart de 10%, le T200UP a un écart de 2%.

Tableau 6 : Equation des régressions linéaires des réponses des analyseurs par rapport à la moyenne des réponses des analyseurs à chimiluminescence

Concentration en NO	0		90		317		503		728	
Analyseur	Equation de la régression linéaire	R ²	Equation de la régression linéaire	R ²	Equation de la régression linéaire	R ²	Equation de la régression linéaire	R ²	Equation de la régression linéaire	R ²
AS32M n°22	$Y = 1,07x - 3,20$	0,99	$y = 1,06x + 2,84$	1,00	$y = 1,06x + 2,15$	1,00	$y = 1,04x + 2,71$	1,00	$y = 1,03x + 2,83$	1,00
AS32M n°23	$Y = 1,10x + 0,53$	0,99	$y = 1,10x + 1,58$	1,00	$y = 1,09x - 0,07$	1,00	$y = 1,07x + 0,96$	1,00	$y = 1,06x - 0,06$	1,00
T500U Ineris	$Y = 1,09x - 0,11$	0,99	$y = 1,09x + 4,30$	0,99	$y = 1,08x + 2,06$	1,00	$y = 1,06x + 2,40$	1,00	$y = 1,06x + 1,29$	1,00
T500U	$Y = 1,09x + 0,42$	0,99	$y = 1,08x + 4,00$	0,99	$y = 1,08x + 2,10$	1,00	$y = 1,05x + 1,45$	1,00	$y = 1,05x + 1,45$	1,00
T200UP	$Y = 1,02x + 3,82$	0,99	$y = 1,01x + 1,58$	0,99	$y = 0,97x + 1,03$	1,00	$y = 0,94x + 3,23$	1,00	$y = 0,93x + 5,51$	1,00
LGR	$Y = 0,90x + 0,60$	0,99	$y = 0,89x + 3,76$	0,99	$y = 0,88x + 3,42$	0,99	$y = 0,87x + 4,60$	0,99	$y = 0,87x + 2,84$	1,00

6.3 Cycles courts

Afin d'évaluer l'influence d'un brusque et court saut de concentration en NO, les analyseurs ont été alimentés à une concentration donnée en NO₂ pendant 20 minutes, puis une concentration de NO variant de 100 à 800 ppb toutes les minutes a été appliquée. Ces essais se sont déroulés pour 3 concentrations en NO₂ (34 ppb, 85 ppb et 169 ppb). Ces essais ont été faits sur tous les analyseurs mais l'exploitation n'a pu être possible que pour les analyseurs à chimiluminescence, les autres ne permettant pas de faire une acquisition toutes les 10 secondes. Les représentations graphiques des réponses des analyseurs sont regroupées en Annexe 5.

6.3.1 NO₂ : 34 ppb

Le Tableau 7 et le Tableau 8 regroupent les résultats obtenus pour une concentration en NO₂ de 34ppb.

Concernant l'analyseur 42i de TEI, il ressort que l'analyseur n'est pas capable de réaliser une mesure du NO₂ lors de fortes variations de NO. On note un écart relatif de 1047% entre la mesure du NO₂ seul et la mesure du NO₂ en présence de fluctuation de NO. L'analyseur n'étant pas équipé d'une boucle de retard, ce comportement n'est pas surprenant.

Les analyseurs APNA 370 d'Horiba et AC32M d'Environnement SA ont un comportement quasi similaire en présence de variations de NO : ils surestiment la concentration en NO₂ de 60% environ, les écart-types sur les moyennes sont identiques et l'amplitude des valeurs mesurées est de 58 ppb pour l'APNA 370 et 87 ppb pour l'AC32M.

Les analyseurs API, T200 et 200E, présentent quelques différences en présence de variations de NO : le T200 surestime de 11,7% la concentration en NO₂ alors que le 200E la sous-estime de 3,4%. L'écart-type du T200 sur la concentration moyenne en NO₂ est plus élevé que celui du 200E et il y a 20 ppb de plus sur l'amplitude de la mesure faite par le T200.

Tableau 7: Moyennes des mesures en NO₂ et NO des analyseurs pour 34 ppb de NO₂

		NO ₂ ppb Horiba INERIS	NO ppb Horiba INERIS	NO ₂ ppb AC32M Picardie	NO ppb AC32M Picardie	NO ₂ ppb T200 Air PL	NO ppb T200 Air PL	NO ₂ ppb 200E INERIS	NO ppb 200E INERIS	NO ₂ ppb 42i Ligair	NO ppb 42i Ligair
Application du NO ₂ seul	Moyenne	43,75	0,31	43,93	1,00	41,88	1,63	43,50	1,56	46,54	1,25
	Ecart-type	0,64	0,46	0,26	0,00	0,90	0,49	0,50	0,50	0,92	0,44
Application du NO ₂ en présence d'une variation de NO	Moyenne	71,24	419,41	69,65	426,02	46,78	432,02	42,02	420,15	533,85	416,48
	Ecart-type	18,23	98,09	18,68	336,52	32,00	304,49	25,13	108,34	212,20	203,21
	Valeur mini	39	245	29	39	0	46	0	269	157	72
	Valeur Maxi	97	546	116	890	108	855	88	570	844	714

Tableau 8 : Ecart relatif des réponses moyennées en NO₂ des analyseurs en fonction de la présence ou pas de NO (pour 34 ppb de NO₂)

	Mesure de NO ₂ moyennée lors de l'application de 34 ppb NO ₂ seul (ppb)	Mesure de NO ₂ moyennée lors de l'application de 34 ppb de NO ₂ en présence d'une variation de NO en ppb	Ecart relatif en %
APNA 370 Horiba INERIS	43,75	71,24	62,8
AC32M Environnement SA Atmo Picardie	43,93	69,65	58,5
T200 API Air PL	41,88	46,78	11,7
200E API INERIS	43,5	42,02	-3,4
42i TEI Lig'Air	46,54	533,85	1047,1

6.3.2 NO₂ : 85 ppb

Le Tableau 9 et Tableau 10 regroupent les résultats obtenus pour une concentration en NO₂ de 85 ppb. On constate que l'analyseur 42i de TEI majore la concentration en NO₂ de 355%. Cela confirme le fait que cet analyseur ne peut mesurer correctement une concentration en NO₂ en présence de brusques variations de NO.

L'analyseurs APNA 370 d'Horiba a un comportement sensiblement identique à celui observé pour 34 ppb de NO₂ mais la surestimation des concentrations en NO₂ mesurées n'est que de 13,5%. L'écart-type sur la moyenne en NO₂ est de 17,4 ppb et l'amplitude des valeurs minimum et maximum est de 61 ppb.

L'analyseur AC32M d'Environnement SA a un comportement sensiblement identique à celui observé pour 34 ppb de NO₂ mais la surestimation des concentrations en NO₂ mesurées n'est que de 13%. L'écart-types sur la moyenne en NO₂ est de 23 ppb et l'amplitude des valeurs minimum et maximum est de 165 ppb.

Les analyseurs API, T200 et 200E ont un comportement sensiblement identique pour une mesure à 85 ppb de NO₂ en présence de variations de NO : le T200 surestime de 7,3% la concentration en NO₂ alors que le 200E la sous-estime de 8,3%. L'écart-type du T200 sur la concentration moyenne en NO₂ est plus élevé que celui du 200E (55,5 ppb contre 27,6 ppb) et l'amplitude de la mesure du 200E est de 210 ppb contre 114 ppb pour le T200.

Tableau 9 : Moyennes des mesures en NO₂ et NO des analyseurs pour 85 ppb de NO₂

		NO ₂ ppb Horiba INERIS	NO ppb Horiba INERIS	NO ₂ ppb AC32M Picardie	NO ppb AC32M Picardie	NO ₂ ppb T200 Air PL	NO ppb T200 Air PL	NO ₂ ppb 200E INERIS	NO ppb 200E INERIS	NO ₂ ppb 42i Ligair	NO ppb 42i Ligair
Application du NO ₂ seul	Moyenne	114,1	7,5	114,9	7,8	108,2	9,0	110,1	8,2	125,0	8,8
	Ecart-type	1,5	1,4	1,2	1,2	1,8	1,0	1,6	1,4	2,7	1,6
Application du NO ₂ en présence d'une variation de NO	Moyenne	129,5	461,8	129,8	475,5	116,1	447,8	101,0	476,1	568,4	498,3
	Ecart-type	17,4	100,3	22,9	324,2	55,5	281,4	27,6	103,4	194,5	213,5
	Valeur mini	97,0	309,0	22,0	63,0	0,0	80,0	50,0	284,0	264,0	164,0
	Valeur Maxi	158,0	604,0	187,0	937,0	210,0	860,0	164,0	672,0	870,0	829,0

Tableau 10 : Ecart relatif des réponses moyennées en NO₂ des analyseurs en fonction de la présence ou pas de NO (pour 85 ppb de NO₂)

	Moyenne lors de l'application du NO ₂ seul en ppb	Application du NO ₂ en présence d'une variation de NO en ppb	Ecart relatif en %
APNA 370 Horiba INERIS	114,1	129,54	13,5
AC32M Environnement SA Atmo Picardie	114,9	129,80	13,0
T200 API Air PL	108,2	116,06	7,3
200E API INERIS	110,1	100,97	-8,3
42i TEI Ligair	125,0	568,42	354,8

6.3.3 NO₂ : 169 ppb

Le Tableau 11 et le Tableau 12 regroupent les résultats obtenus pour une concentration en NO₂ de 169 ppb.

On constate que l'analyseur 42i de TEI majore la concentration en NO₂ de plus de 200%. Cela confirme le fait que cet analyseur ne peut mesurer correctement une concentration en NO₂ en présence de brusque variation de NO.

L'analyseurs APNA 370 d'Horiba a un comportement sensiblement identique à celui observé pour 94 ppb de NO₂, la surestimation des concentrations en NO₂ mesurées est de 13%. L'écart-types sur la moyenne en NO₂ est de 17 ppb et l'amplitude des valeurs minimum et maximum est de 64 ppb.

L'analyseur AC32M d'Environnement SA a un comportement sensiblement identique à celui observé pour 94 ppb de NO₂, la surestimation des concentrations en NO₂ mesurées est de 12%. L'écart-type sur la moyenne en NO₂ est de 30 ppb et l'amplitude des valeurs minimum et maximum est de 151 ppb.

Les analyseurs API, T200 et 200E ont un comportement sensiblement identique pour une mesure à 169 ppb de NO₂ en présence de variations de NO : le T200 sous-estime de 0,47% la concentration en NO₂ alors que le 200E la sous-estime de 0,9%. L'écart-type du T200 sur la concentration moyenne en NO₂ est plus élevé que celui du 200E (52 ppb contre 21 ppb) et l'amplitude de la mesure du 200E est de 212 ppb contre 93 ppb pour le T200.

Tableau 11 : Ecart relatif des réponses moyennées en NO₂ des analyseurs en fonction de la présence ou pas de NO (pour 169 ppb de NO₂)

	Moyenne lors de l'application du NO ₂ seul en ppb	Application du NO ₂ en présence d'une variation de NO en ppb	Ecart relatif en %
APNA 370 Horiba Ineris	194,6	220,0	13,0
AC32M Environnement SA Atmo Picardie	201,2	225,8	12,2
T200 API Air PL	190,5	189,7	-0,4
200E API Ineris	192,1	190,3	-0,9
42i TEI Ligair	201,7	651,0	222,7

Tableau 12: Moyennes des mesures en NO₂ et NO des analyseurs pour 169 ppb de NO₂

		NO ₂ ppb Horiba INERIS	NO ppb Horiba INERIS	NO ₂ ppb AC32M Picardie	NO ppb AC32M Picardie	NO ₂ ppb T200 Air PL	NO ppb T200 Air PL	NO ₂ ppb 200E INERIS	NO ppb 200E INERIS	NO ₂ ppb 42i Ligair	NO ppb 42i Ligair
Application du NO ₂ seul	Moyenne	194,6	1,5	201,2	2,8	190,5	4,8	192,1	3,9	201,7	2,6
	Ecart-type	0,9	0,5	0,5	0,5	2,2	0,4	1,0	0,3	1,5	0,6
Application du NO ₂ en présence d'une variation de NO	Moyenne	220,0	413,4	225,8	433,4	189,7	413,5	190,3	424,8	651,0	397,9
	Ecart-type	17,4	113,1	29,9	322,8	52,2	283,1	21,1	126,1	220,9	195,5
	Valeur mini	188,0	22	164,0	40	90,0	51	150,0	27	239,0	30
	Valeur Maxi	252,0	556	315,0	889	302,0	856	243,0	704	993,0	688

6.3.4 Evolution de l'écart relatif de la mesure du NO₂ en fonction de la variation d'une concentration en NO

La synthèse des écarts relatifs de la réponse en NO₂ avec et sans variation brusque de NO est représentée sur la Figure 10.

Il apparaît clairement que les analyseurs APNA 370 d'Horiba et l'AC32M d'Environnement SA ont un comportement similaire : ils sont très sensibles aux brusques variations de NO à 34 ppb de NO₂ alors qu'à partir de 94 ppb de NO₂, l'influence du NO est stable et n'est plus que de 10% environ.

Pour les 2 analyseurs API, il apparaît que l'influence de la variation de la concentration en NO est nettement moins importante que pour les autres analyseurs testés. Pour 34 ppb et 94 ppb de NO₂, l'analyseur 200E minore la concentration alors que le T200 la majore. Pour 169 ppb de NO₂, il n'y a quasiment plus d'influence.

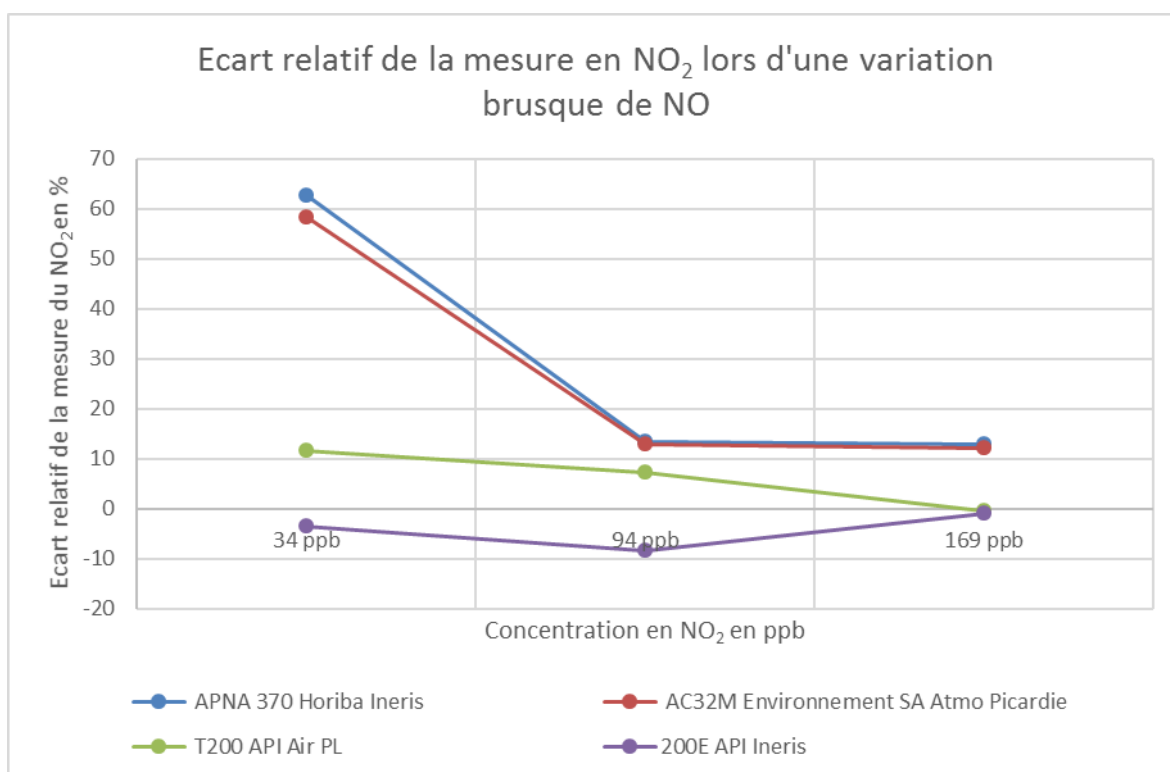


Figure 10 : Evolution de l'écart relatif de la mesure en NO₂ en fonction d'une variation en NO

7. CONCLUSIONS

Un exercice d'intercomparaison d'analyseurs d'oxydes d'azote a été réalisé en novembre 2015 en collaboration avec ATMO Picardie. Il a réuni 7 participants (3 AASQA, 3 fournisseurs/constructeurs d'appareils et le LCSQA/INERIS), constituant un parc de 13 analyseurs. L'APNA 370 d'Atmo Picardie a été retiré des essais très rapidement, ses résultats mettant en évidence un dysfonctionnement de l'analyseur.

Durant cette intercomparaison, le système de dopage du LCSQA/INERIS permettant une distribution homogène des gaz a été mis en œuvre. Le respect du temps de résidence inférieur à 3 secondes dans les lignes d'échantillonnage a imposé la mise en place de lignes fluidiques courtes.

Lors de cette intercomparaison, on a pu vérifier que les mesures réalisées avec les différents analyseurs respectent les recommandations de la Directive européenne en termes de qualité des données puisqu'elles présentent des intervalles de confiance inférieurs à 15 % aux valeurs réglementaires respectives sauf pour l'analyseur LGR.

D'une manière générale, les résultats du traitement statistique suivant la norme NF ISO 13 528 conduisent à des z-scores globalement satisfaisants pour tous les analyseurs. Une très large majorité des z-scores est comprise entre -1 et +1 pour l'ensemble des analyseurs quel que soit le principe de mesure utilisé.

On relève des z-scores plutôt constants et homogènes (soit positif soit négatif) pour chacun des participants.

En conclusion, la mesure du NO₂ à 105 ppb est influencé par la variation de la concentration en NO pour tous les analyseurs testés. Il apparaît que cette influence est plus marquée pour les analyseurs mettant en œuvre un autre principe que la chimiluminescence pour des concentrations en NO supérieures de 500 ppb : elle est progressive de 11% à 15%. Pour les analyseurs à chimiluminescence, cette influence n'est pas aussi marquée : elle varie de 0,9% à 3,6%.

Toutefois, il faut noter que les intervalles de confiance obtenus avec les analyseurs à chimiluminescence augmentent en fonction de la concentration en NO présente, alors que le phénomène inverse est observé pour les analyseurs utilisant la technologie CAP'S (les intervalles de confiance diminuent quand la concentration de NO augmente).

L'étude de la corrélation entre la moyenne des analyseurs chimiluminescence et les analyseurs « nouvelles technologies » indiquent que les analyseurs sont bien corrélés. L'analyseur LGR présente un écart inférieur de 10% alors que tous les autres analyseurs présentent un écart positif : les CAP's, dans l'ensemble ont un écart de 10%, le T200UP a un écart de 2%.

Lors de variations rapides de concentrations en NO, la mesure de NO₂ est fortement impactée sur l'analyseur TEI 42i. Cela confirme le fait que cet analyseur ne peut mesurer correctement une concentration en NO₂ en présence de brusque variation de NO. Il apparaît que les 2 analyseurs API testés sont ceux qui présentent une influence la plus faible pour la mesure du NO₂ vis-à-vis d'une brusque variation de concentration en NO, que pour 34 ppb et 94 ppb de NO₂, l'analyseur 200E minore la concentration alors que le T200 la majore et pour 169 ppb de NO₂, il n'y a quasiment plus d'influence.

Il ressort de cette étude que les analyseurs TEI 42i ne peuvent pas mesurer le dioxyde d'azote situation trafic, que les analyseurs APNA 370 d'Horiba et l'AC32M d'Environnement SA majorent la mesure en NO₂ lors de brusques variations de NO tout comme le T200 d'API mais dans une moindre mesure alors que le 200E la minore.

8. LISTE DES ANNEXES

Annexes	Titres
Annexe 1	Traitement statistique
Annexe 2	Influence de la concentration en NO sur la mesure du NO ₂
Annexe 3	Comparaison des écarts entre la moyenne des analyseurs chimiluminescence et les autres analyseurs
Annexe 4	Comparaison de méthodes
Annexe 5	Cycles courts

ANNEXE 1

TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES

Elimination des valeurs aberrantes

Deux tests statistiques ont été mis en œuvre : les tests de Cochran et de Grubbs, le premier testant la dispersion, le second la justesse des résultats d'un participant (ou laboratoire). Ils consistent en la recherche de valeurs aberrantes conformément à la norme NF ISO 5725-2.

Test de Cochran

Il permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de dispersion (écart-type). A partir des écart-types S_i (classés par ordre croissant) des résultats de l'ensemble des laboratoires pour un même polluant, la statistique C du test est calculée pour le candidat présentant l'écart-type le plus élevé :

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}$$

La valeur de C est ensuite comparée aux valeurs du test de Cochran tabulées dans la norme NF ISO 5725-2 :

Si $C \leq$ valeur théorique à 5%, le « candidat » est considéré à la vue de ses résultats comme correct pour le paramètre étudié.

Si $C >$ valeur théorique à 5% et si $C \leq$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme douteux et est isolé.

Si $C >$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme aberrant et est exclu.

Ce test est réalisé de manière itérative jusqu'à ce qu'aucun résultat aberrant ou douteux ne soit plus détecté. Ainsi, à chaque nouvelle itération, la population est réduite d'un participant. L'écart-type S de la population est ensuite construit après élimination des douteux et aberrants, et traduit la variabilité intra-laboratoire.

Test de Grubbs

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

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

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

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

Si $G \leq$ valeur théorique à 5%, le « candidat » est considéré comme correct pour le paramètre étudié.

Si $G >$ valeur théorique à 5% et si $C \leq$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme douteux et est isolé.

Si $G >$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme aberrant et est exclu.

Les valeurs dont on teste le caractère aberrant par le test de Cochran ne sont pas incluses dans ce test. Il est réalisé de façon itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucun aberrant ou douteux ne soit détecté. La moyenne M de la population est construite après élimination des résultats d'analyse douteux et aberrants.

Intervalle de confiance

Les intervalles de confiance interne (répétabilité), interlaboratoire et externe (reproductibilité) ont été déterminés suivant la norme ISO 5725-2 « Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée » sur l'ensemble des valeurs quart-horaires hors données aberrantes. Ils sont présentés pour chaque polluant sur les graphiques ci-dessous. On rappellera que l'intervalle de répétabilité ne repose que sur les participants équipés d'analyseurs en double.

L'intervalle de confiance externe (ou de reproductibilité) est obtenu en sommant les

variances de répétabilité et interlaboratoire : $S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2$

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

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

S_{Rj}^2 , la variance de reproductibilité

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

S_{rj}^2 , la variance de répétabilité

$$\text{où } S_{ij} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}},$$

S_{Lj}^2 , la variance interlaboratoire

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

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

$\bar{y}_j$ la moyenne générale

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

p le nombre de participants

$$\text{et } \bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]$$

Les intervalles de confiance ont été déterminés avant et après élimination des résultats douteux et aberrants.

Z-scores

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

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

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

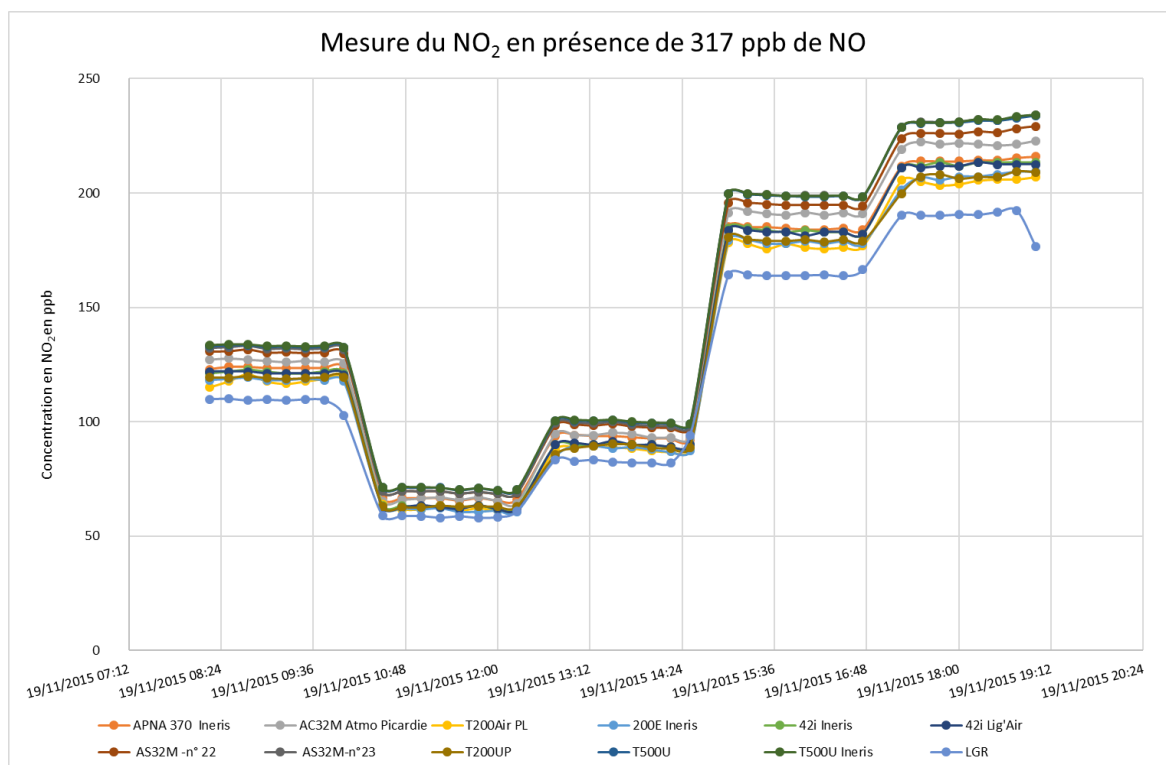
et $\bar{X}_i$ = moyenne obtenue par le laboratoire i.

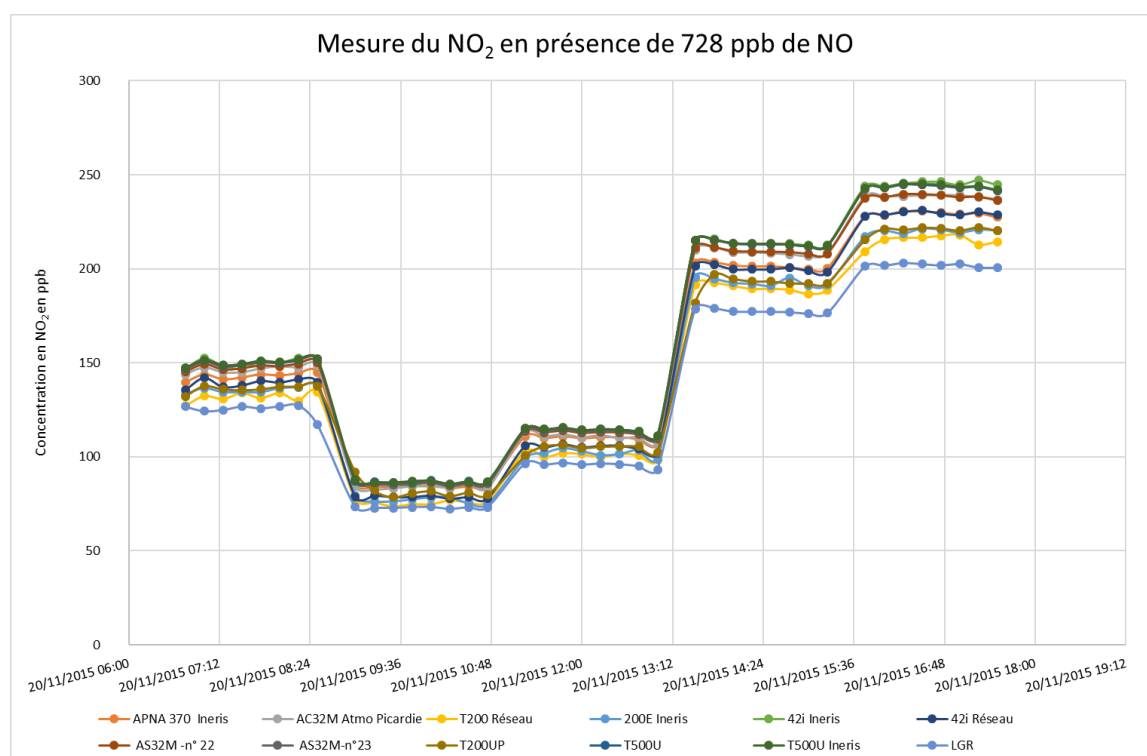
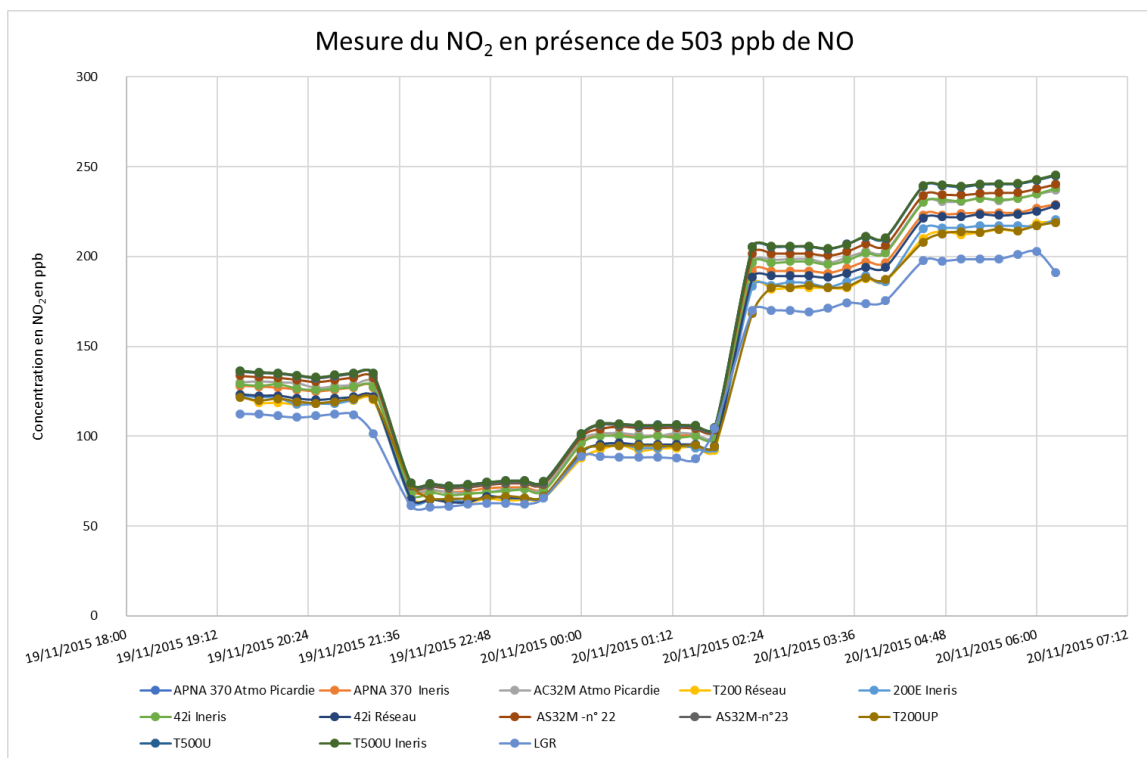
Il est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais de laboratoire. Son interprétation est simple :

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

ANNEXE 2

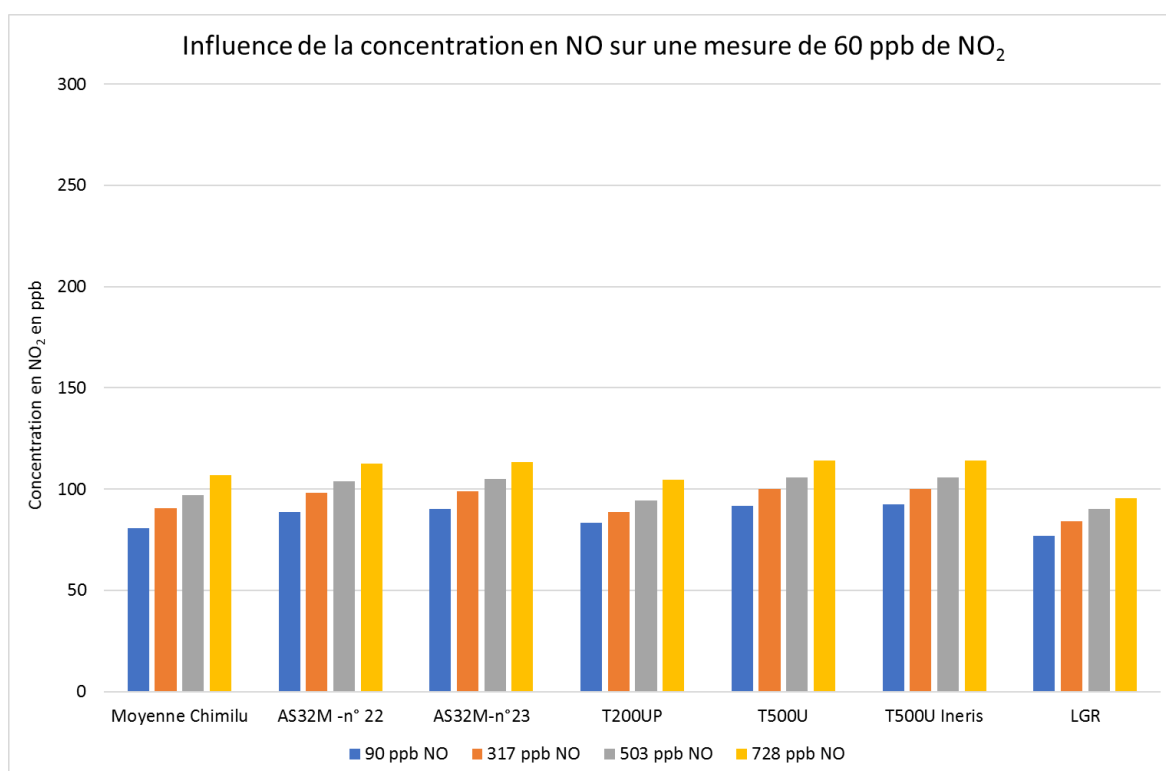
Influence de la concentration en NO sur la mesure du NO₂

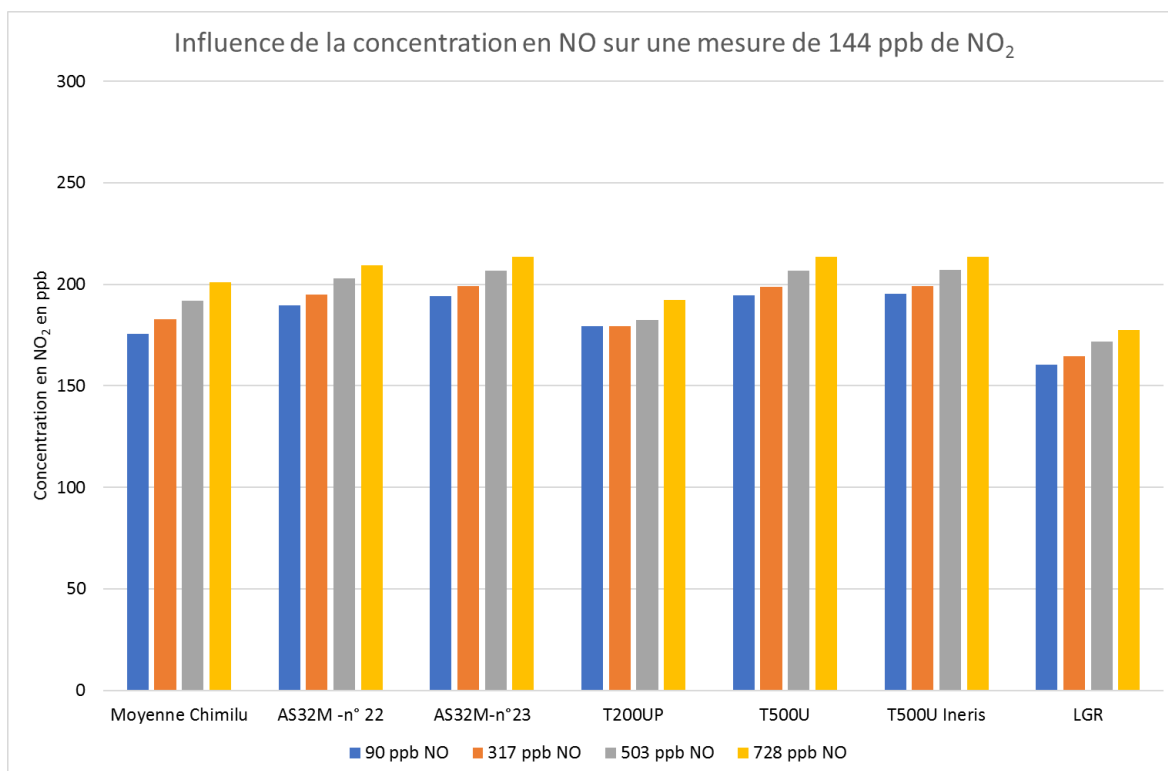
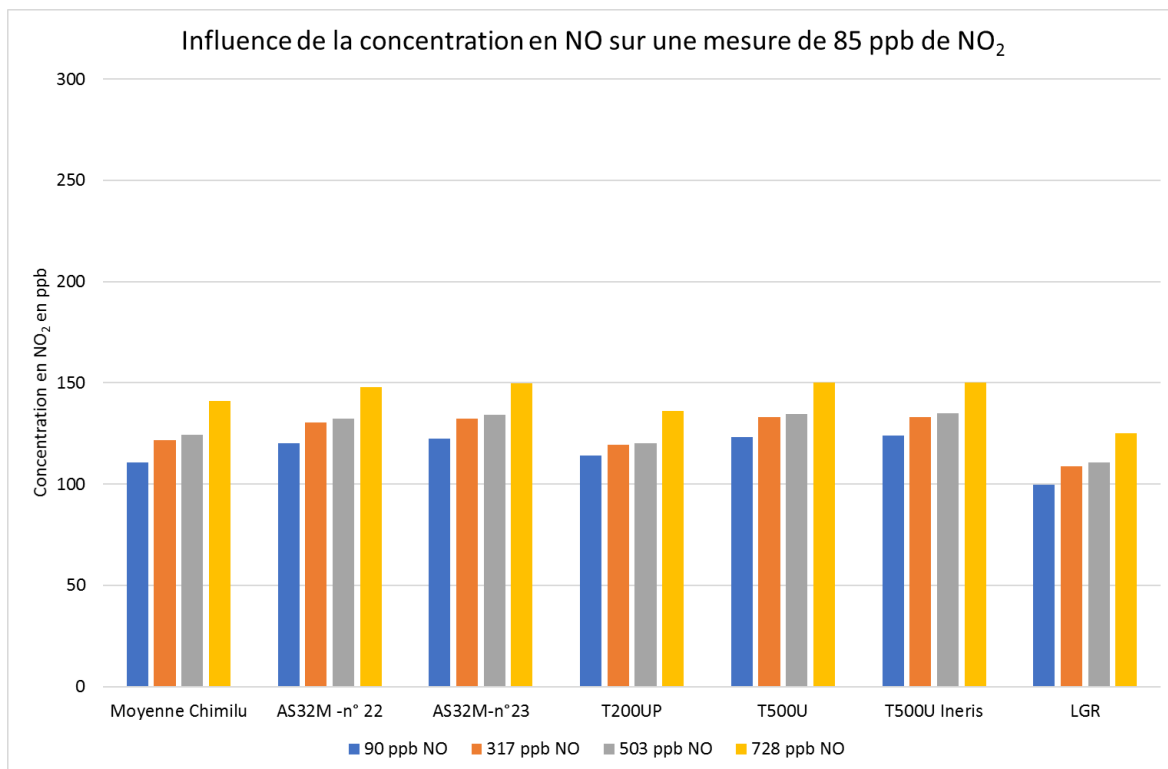


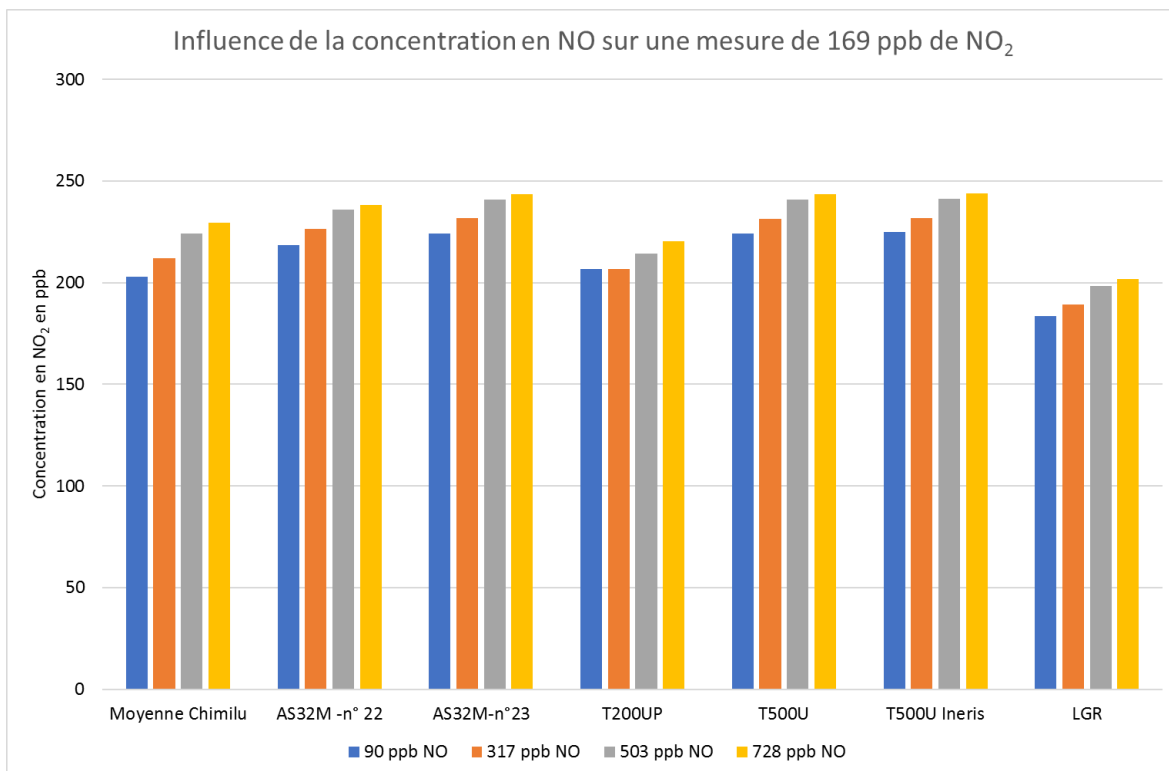


ANNEXE 3

Comparaison des écarts entre la moyenne des analyseurs chimiluminescence et les autres analyseurs

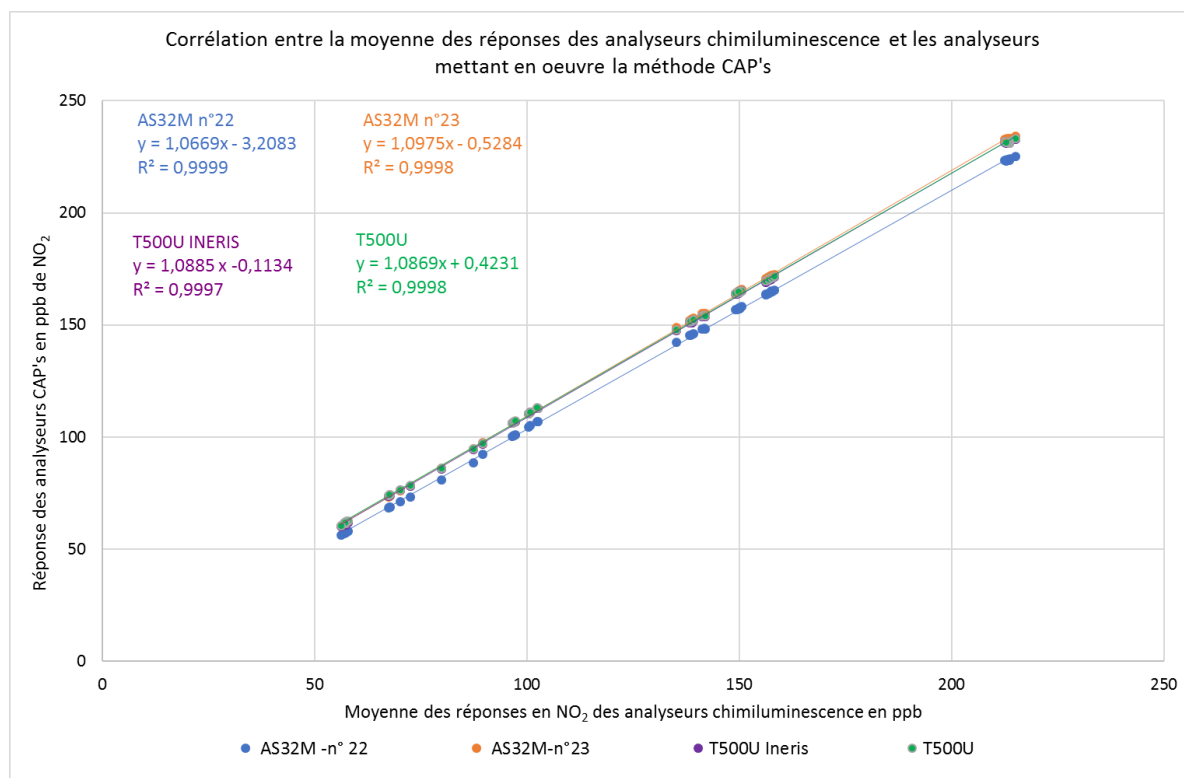


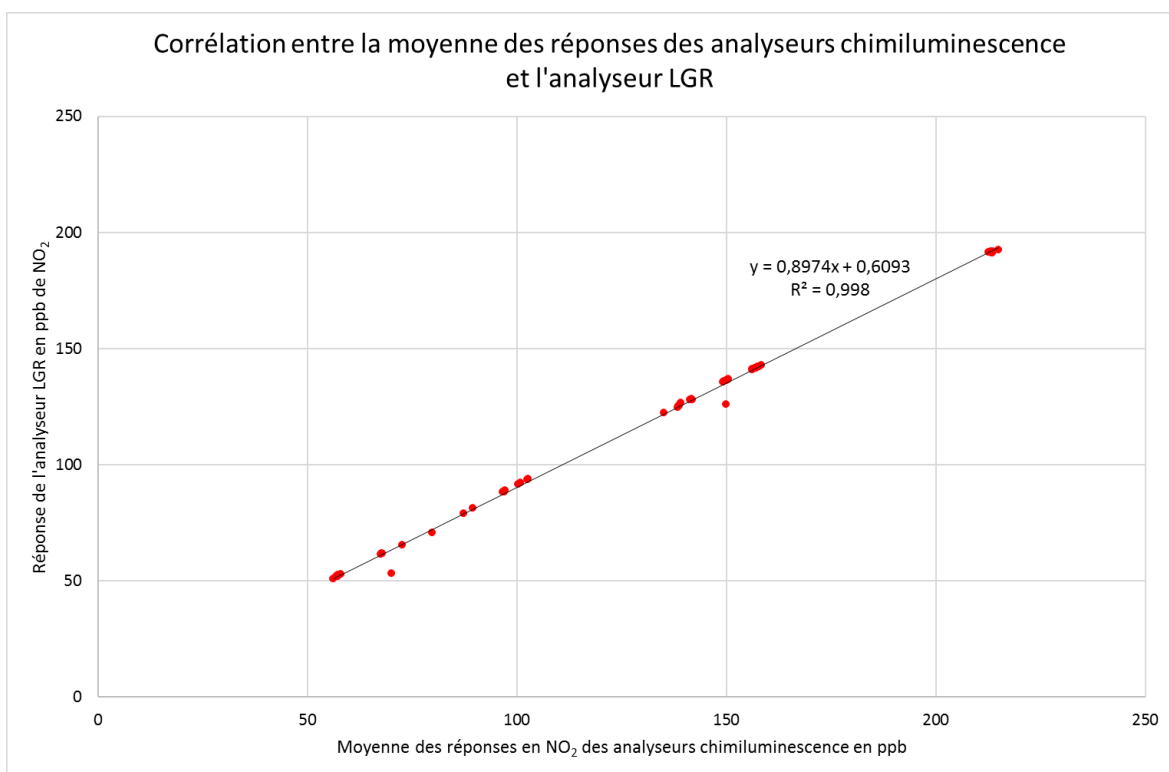
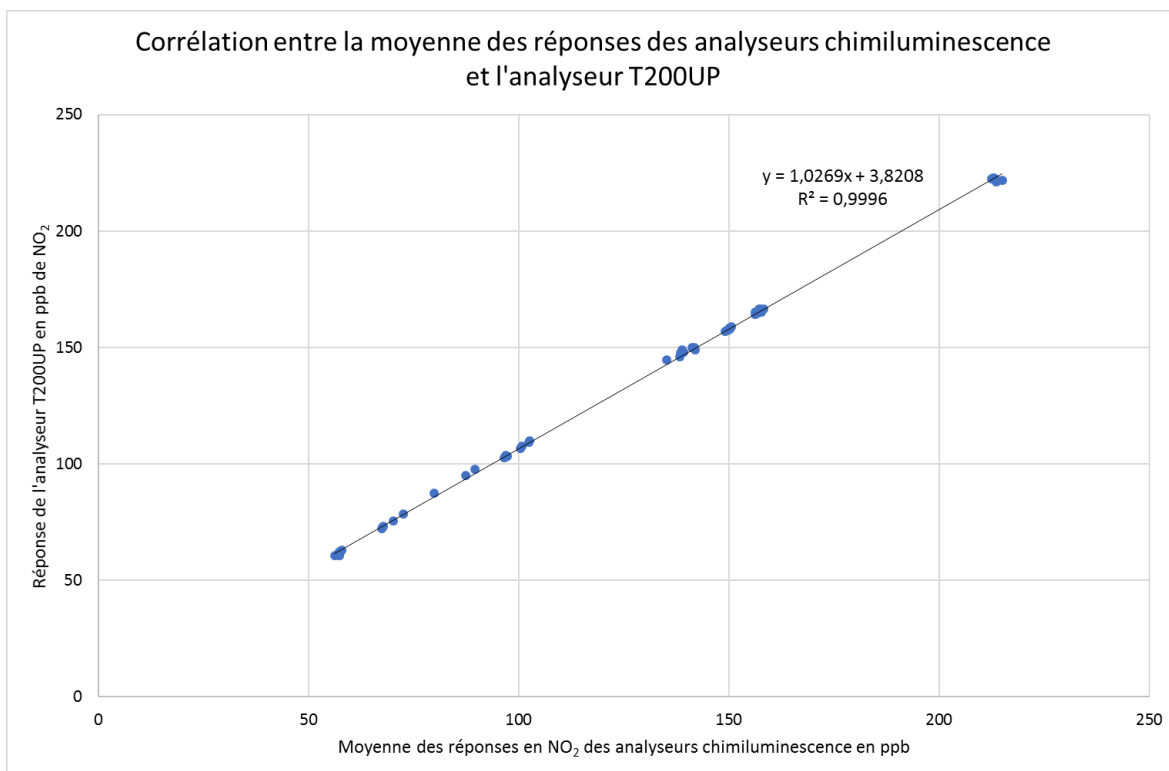




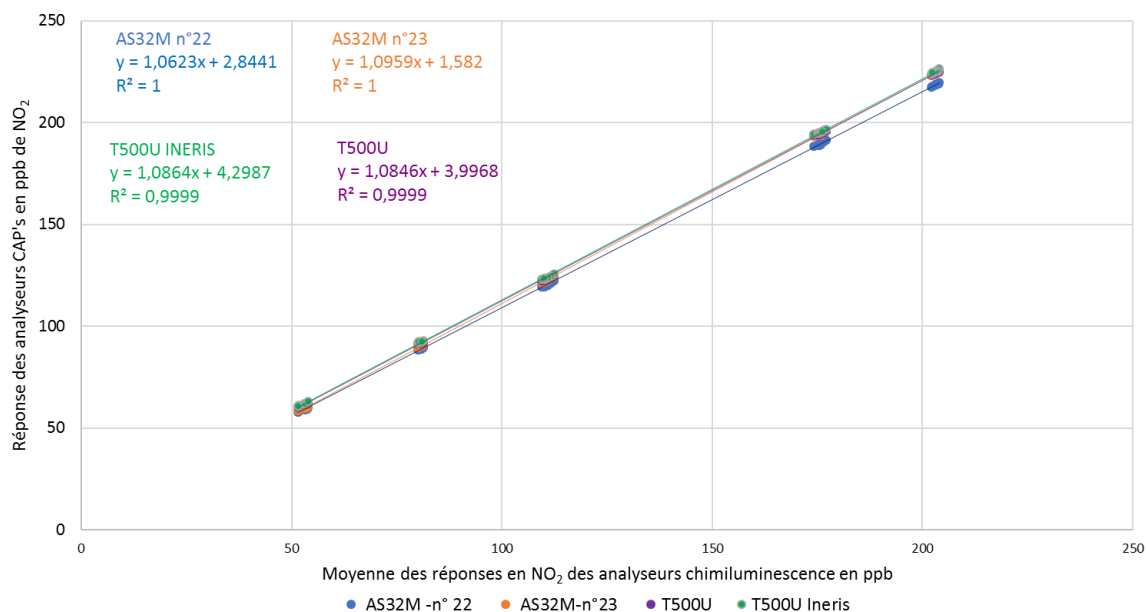
ANNEXE 4

Comparaison de méthode

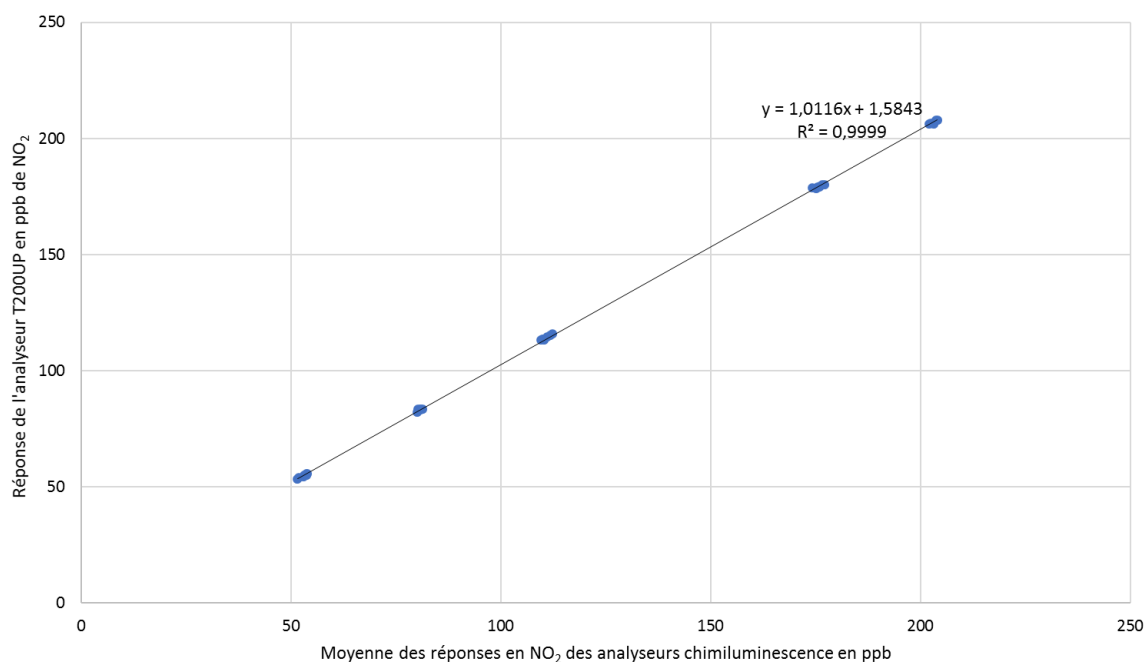


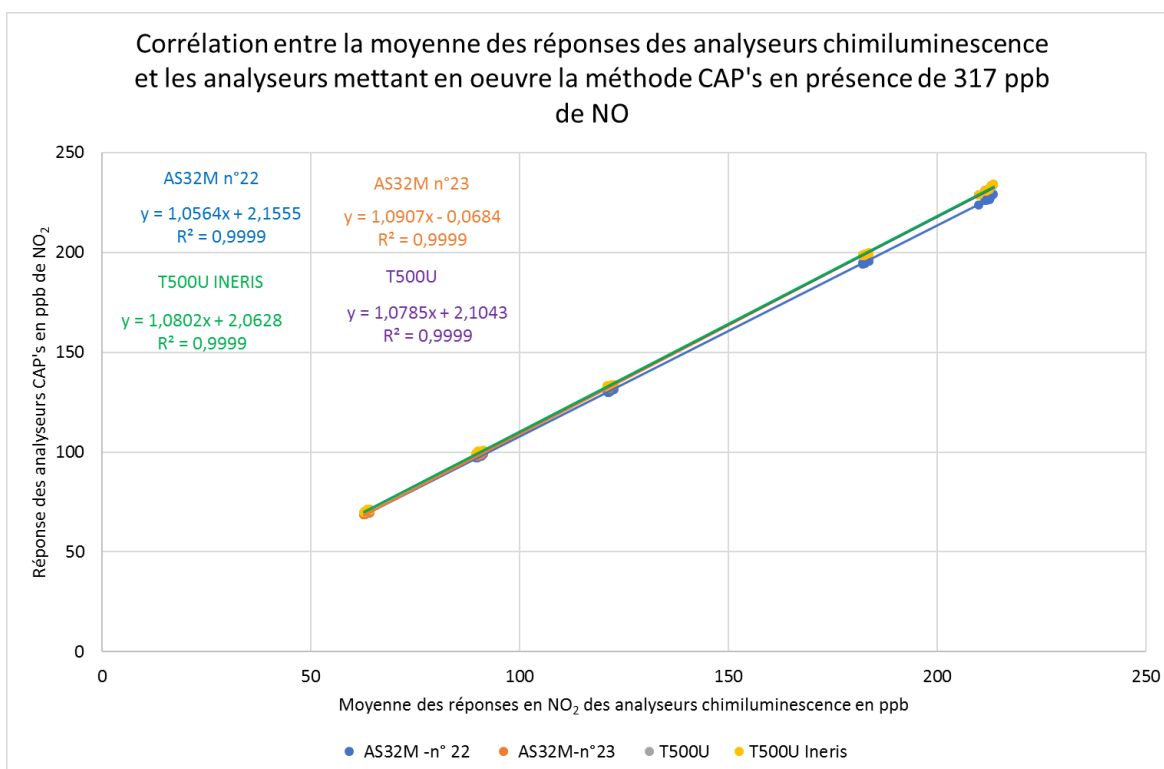
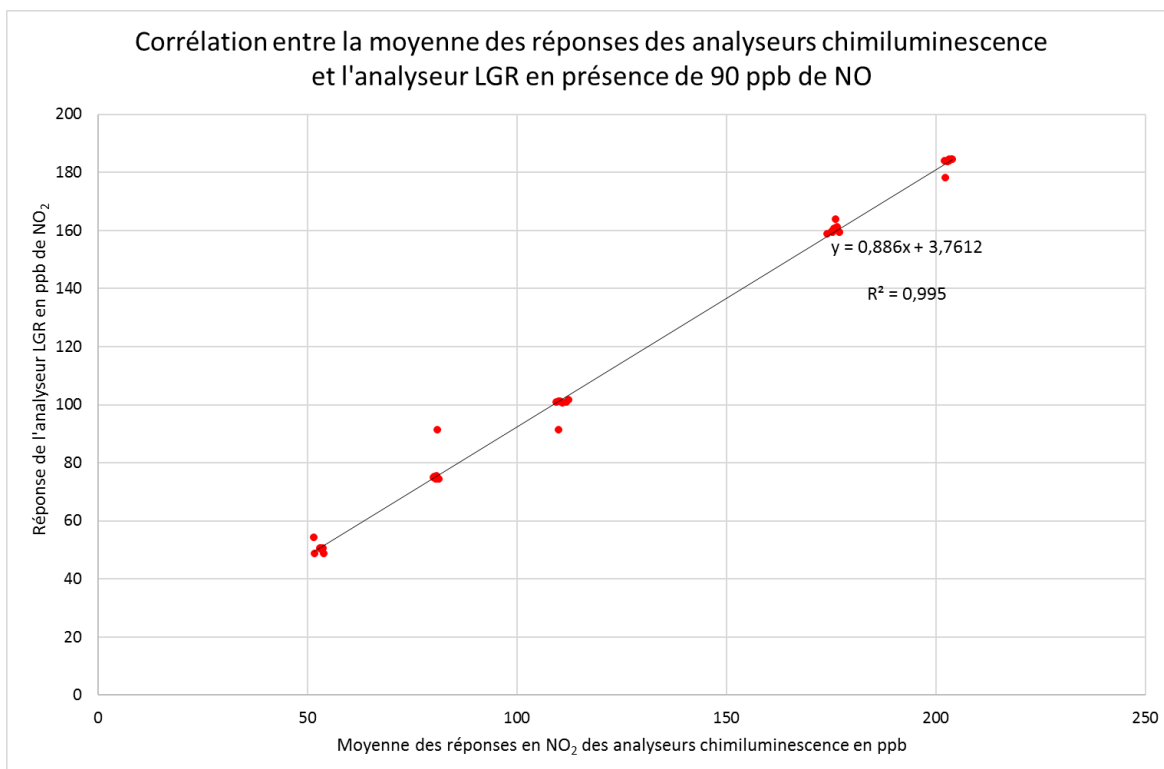


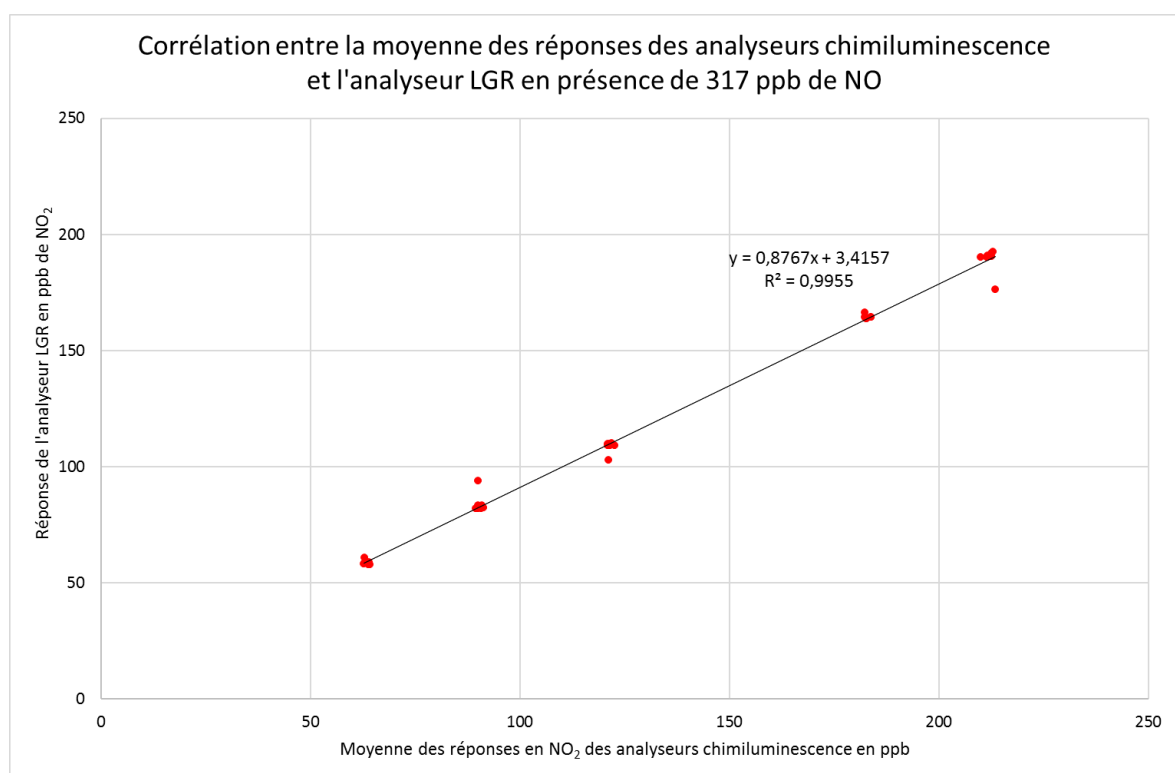
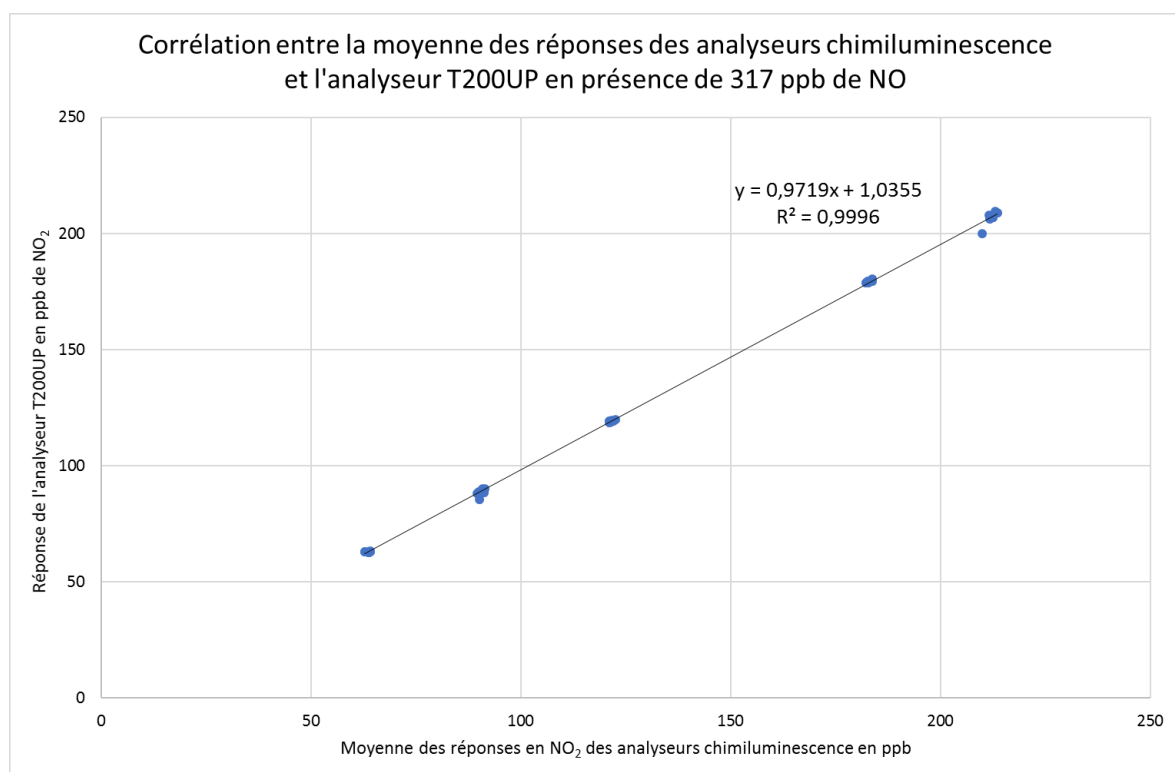
Corrélation entre la moyenne des réponses des analyseurs chimiluminescence et les analyseurs mettant en oeuvre la méthode CAP's en présence de 90 ppb de NO



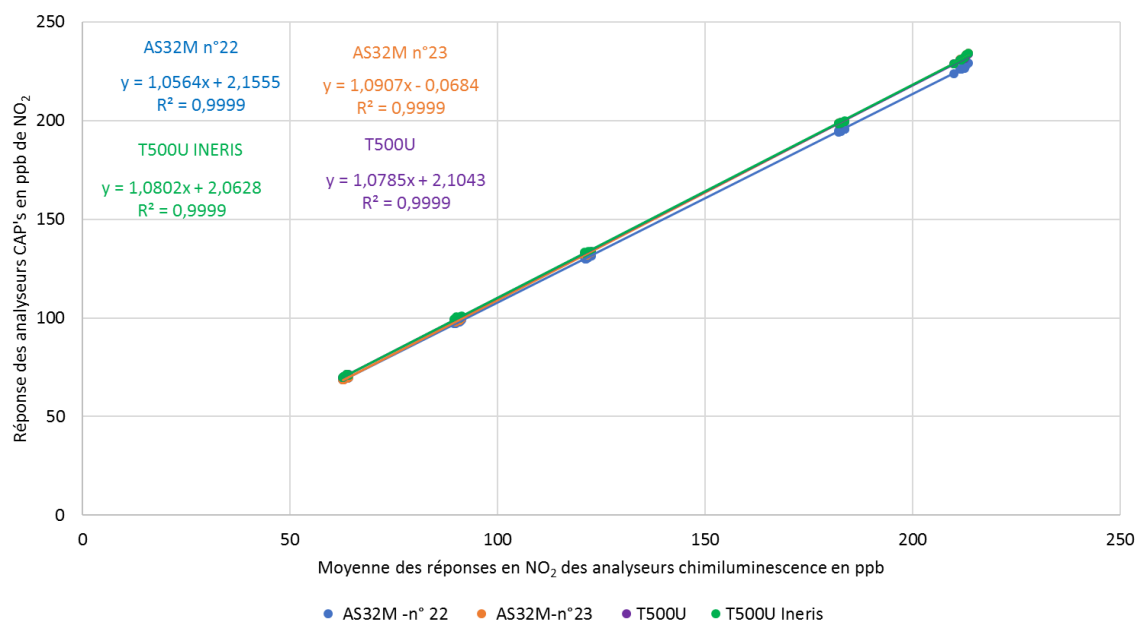
Corrélation entre la moyenne des réponses des analyseurs chimiluminescence et l'analyseur T200UP en présence de 90 ppb de NO



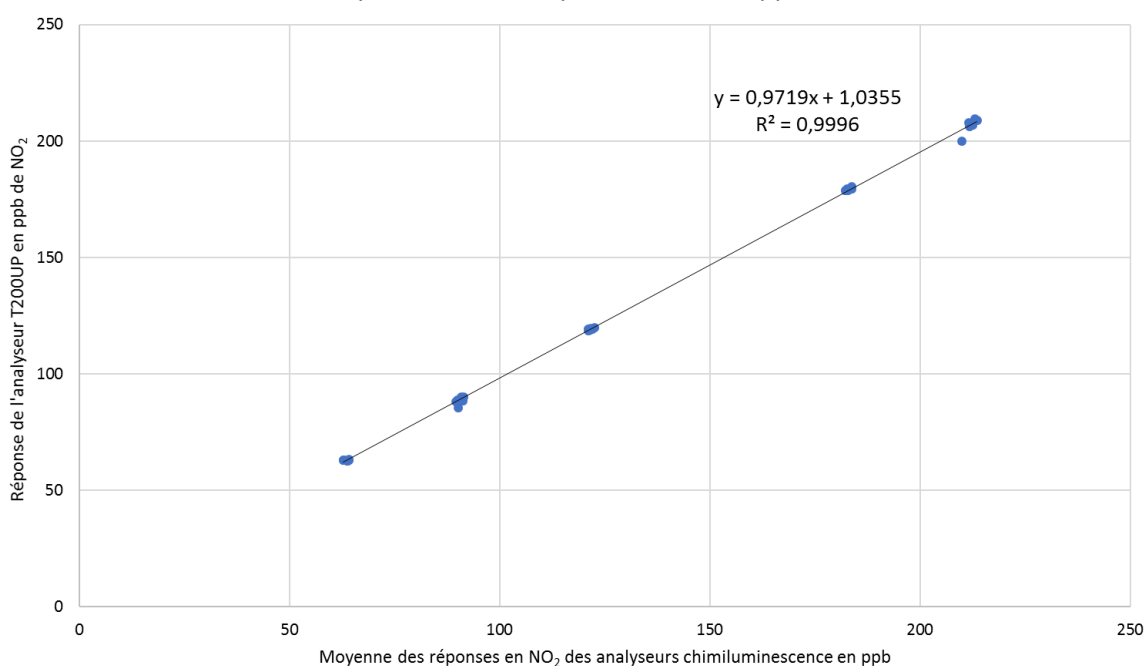


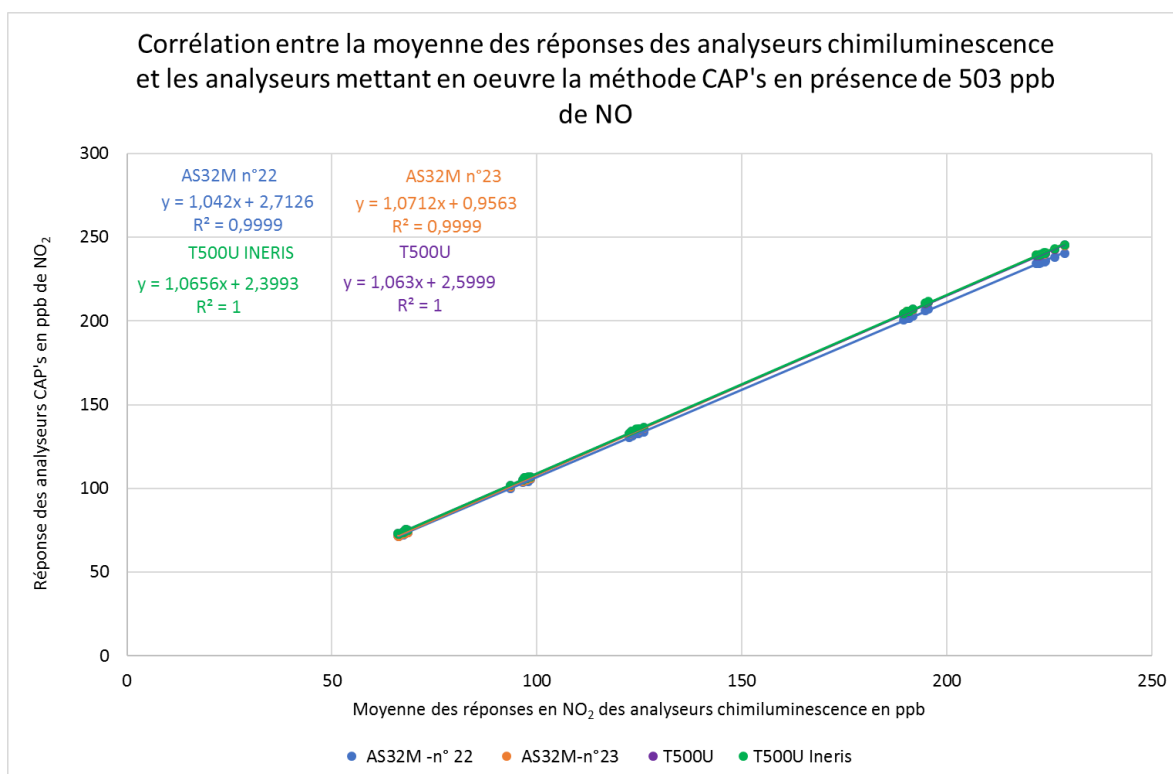
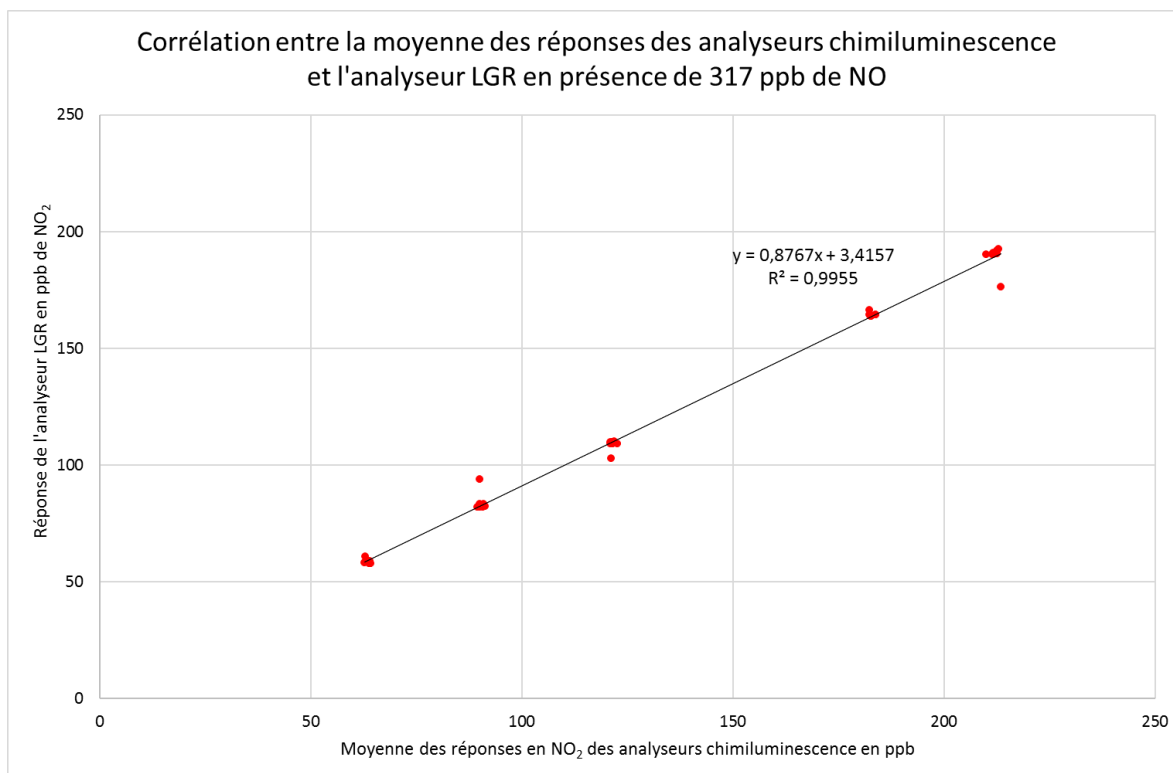


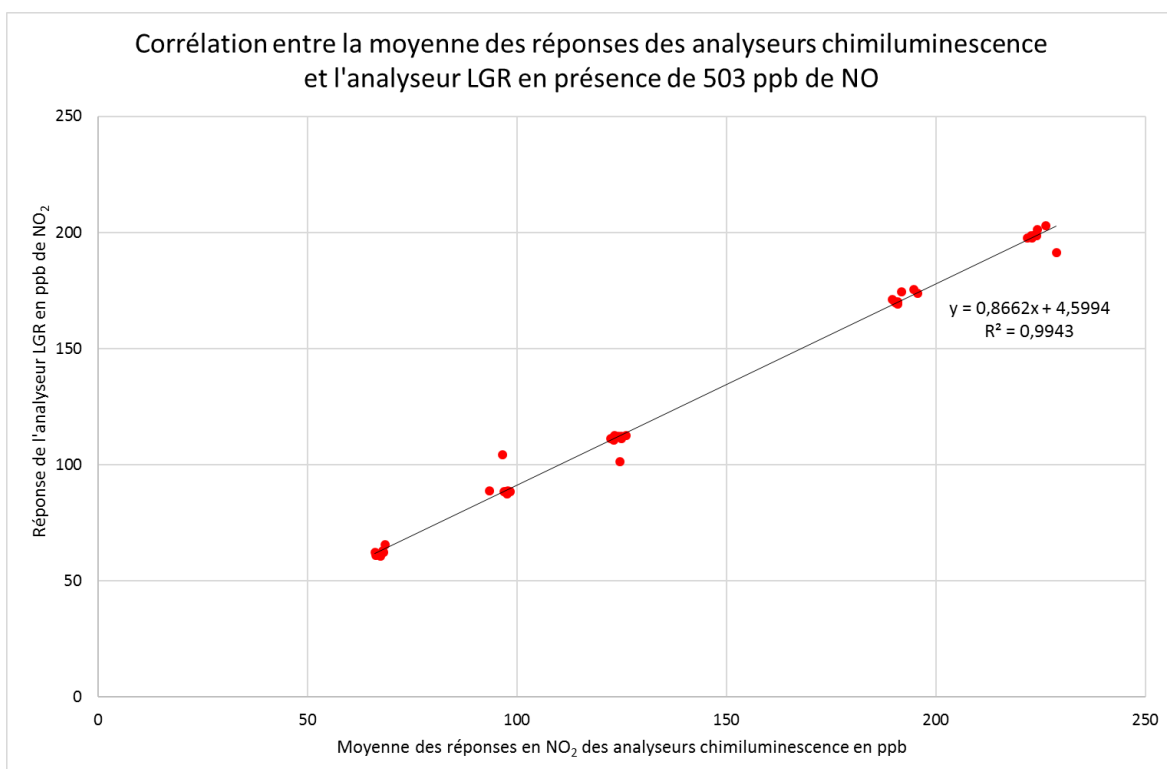
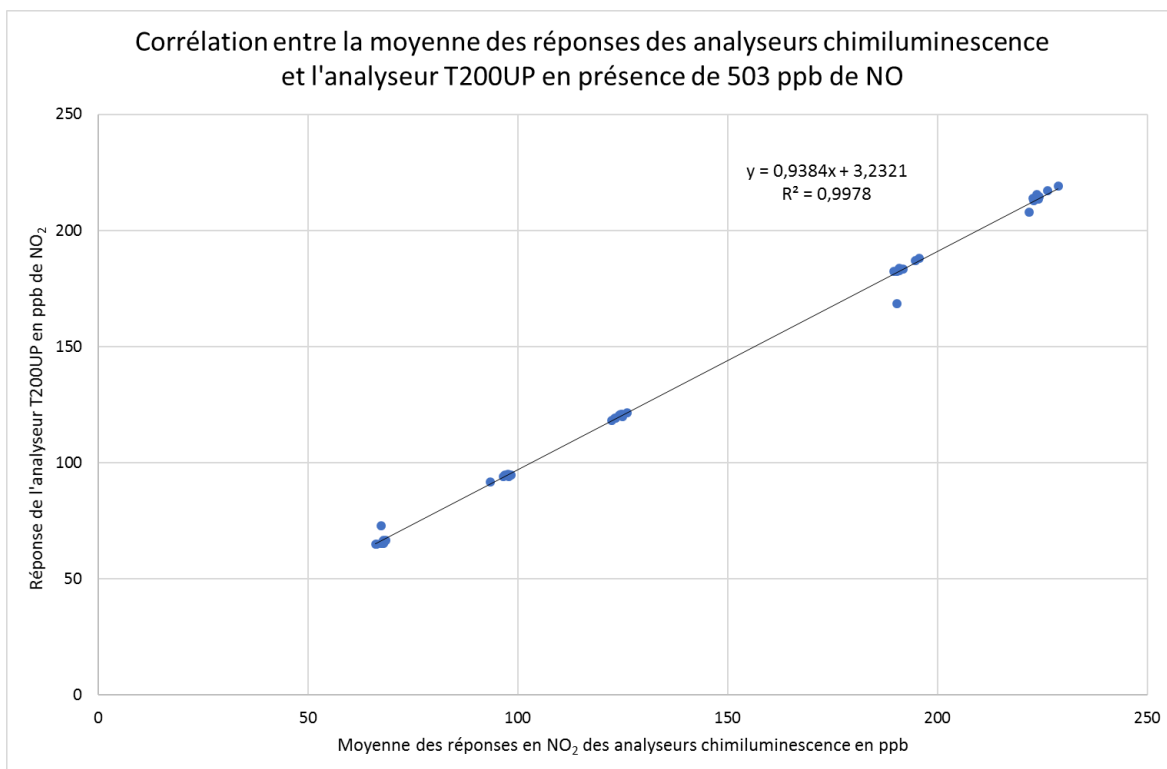
Corrélation entre la moyenne des réponses des analyseurs chimiluminescence et les analyseurs mettant en oeuvre la méthode CAP's en présence de 317 ppb de NO



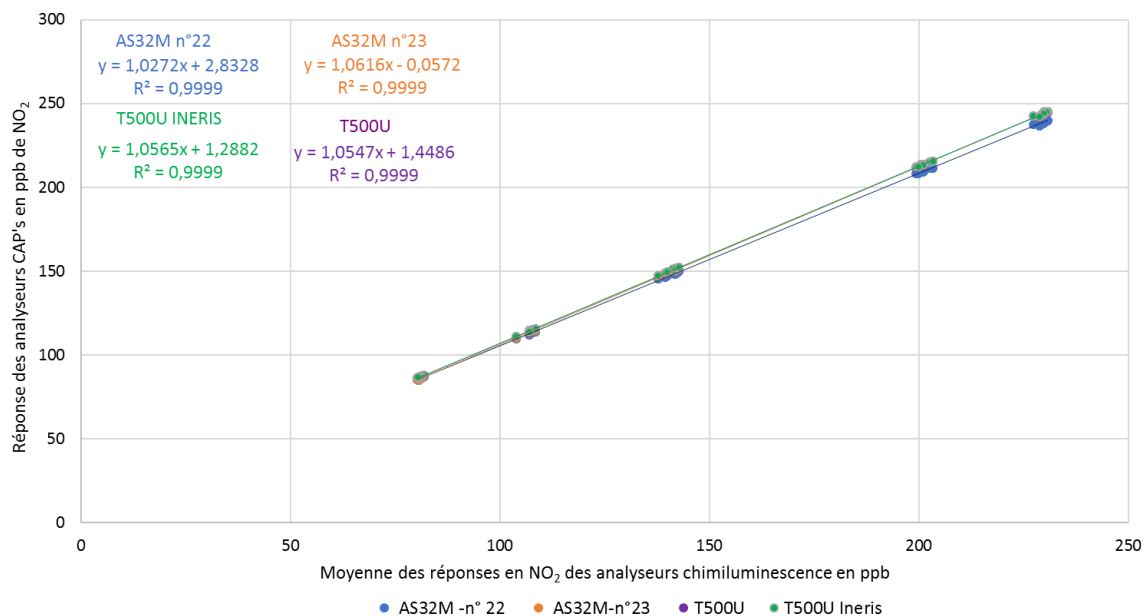
Corrélation entre la moyenne des réponses des analyseurs chimiluminescence et l'analyseur T200UP en présence de 317 ppb de NO



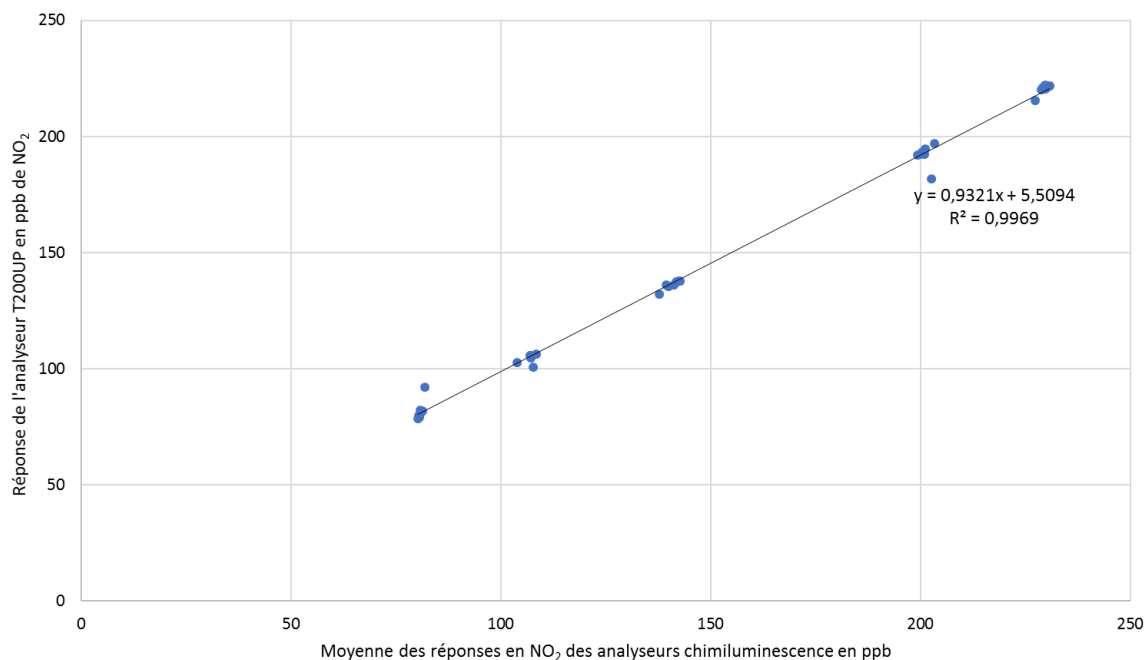


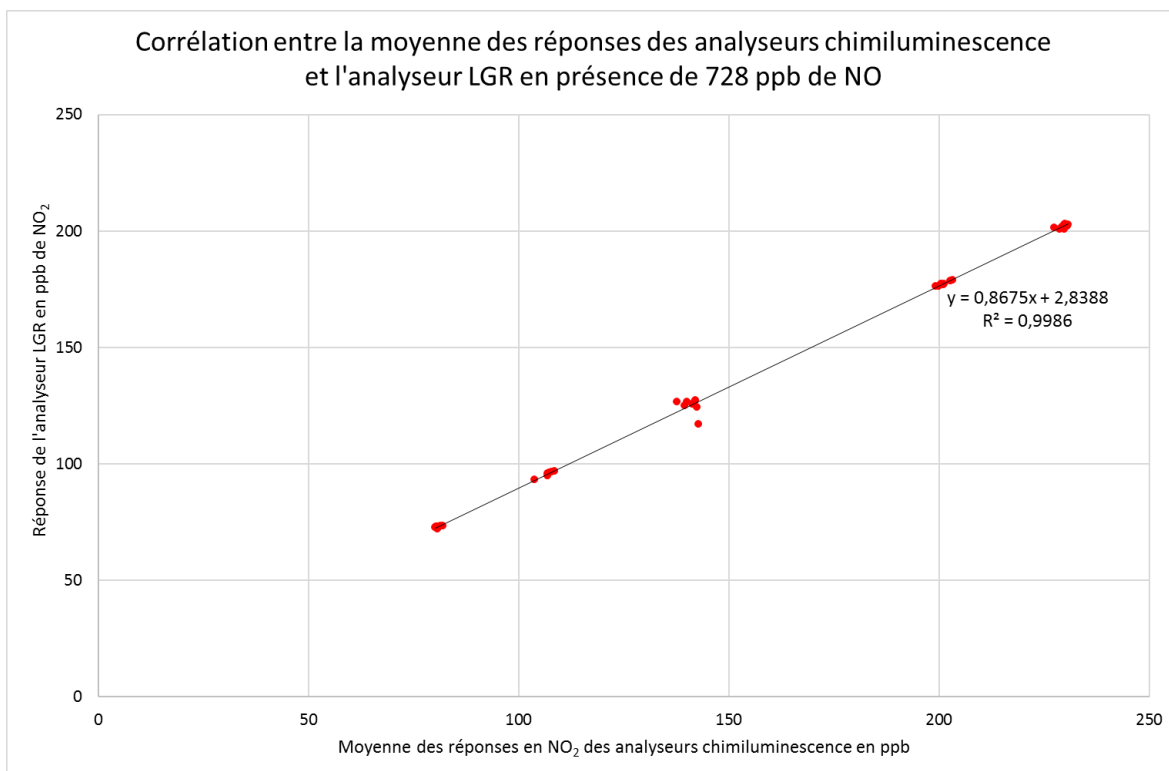


Corrélation entre la moyenne des réponses des analyseurs chimiluminescence et les analyseurs mettant en oeuvre la méthode CAP's en présence de 728 ppb de NO



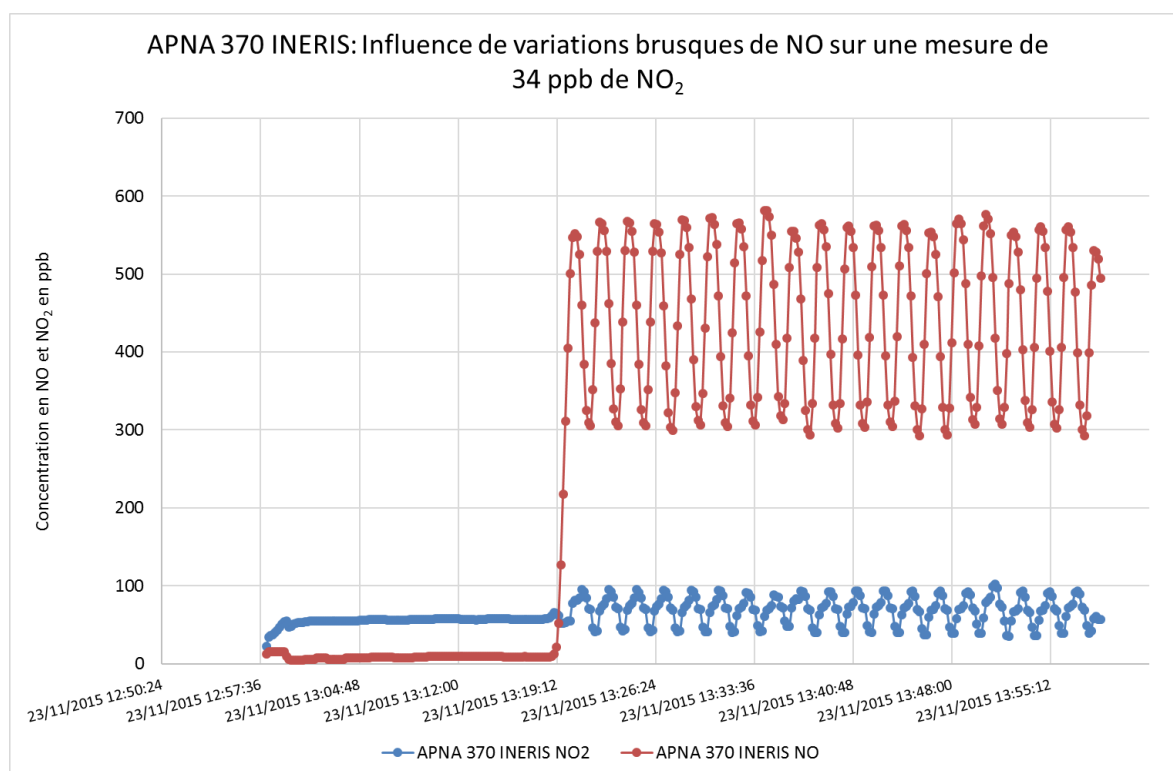
Corrélation entre la moyenne des réponses des analyseurs chimiluminescence et l'analyseur T200UP en présence de 728 ppb de NO

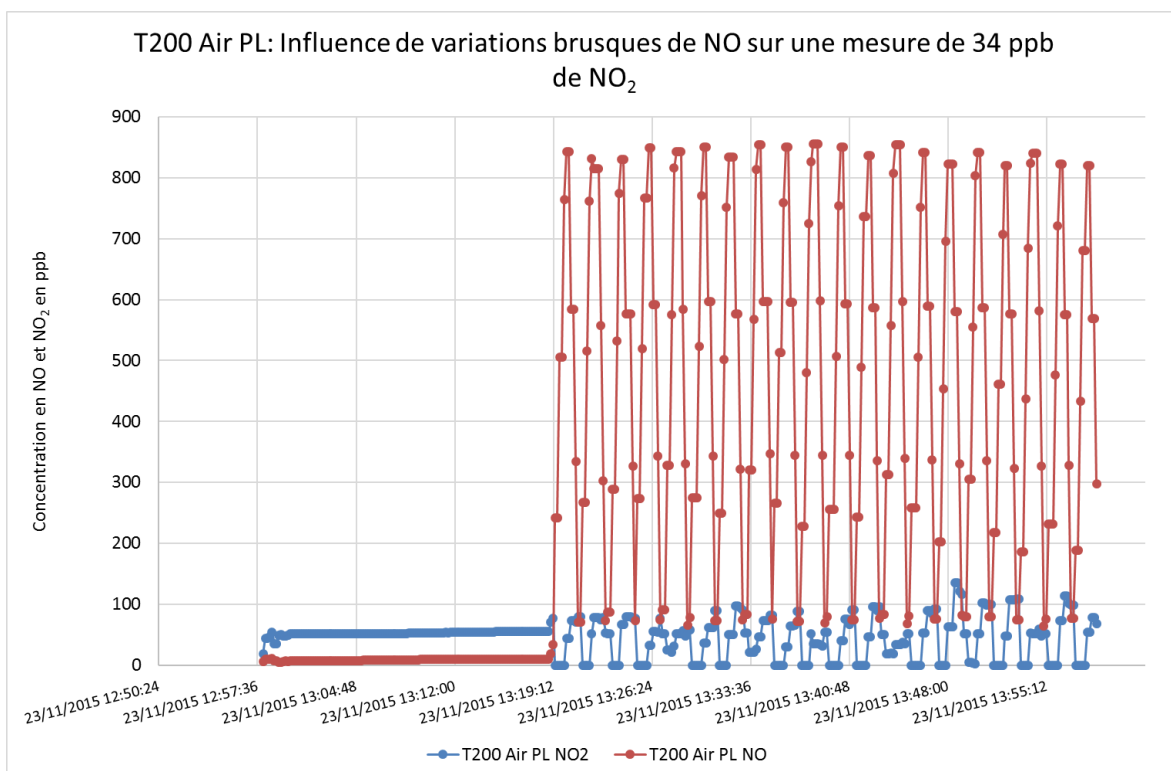
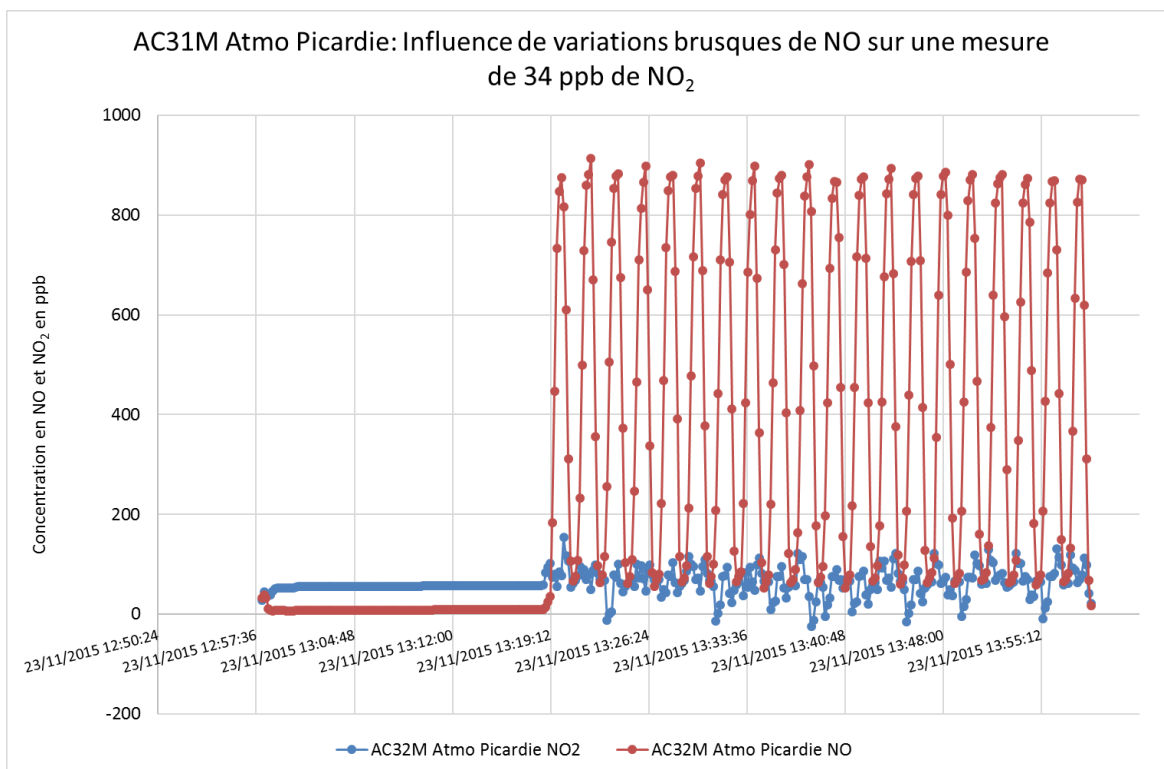


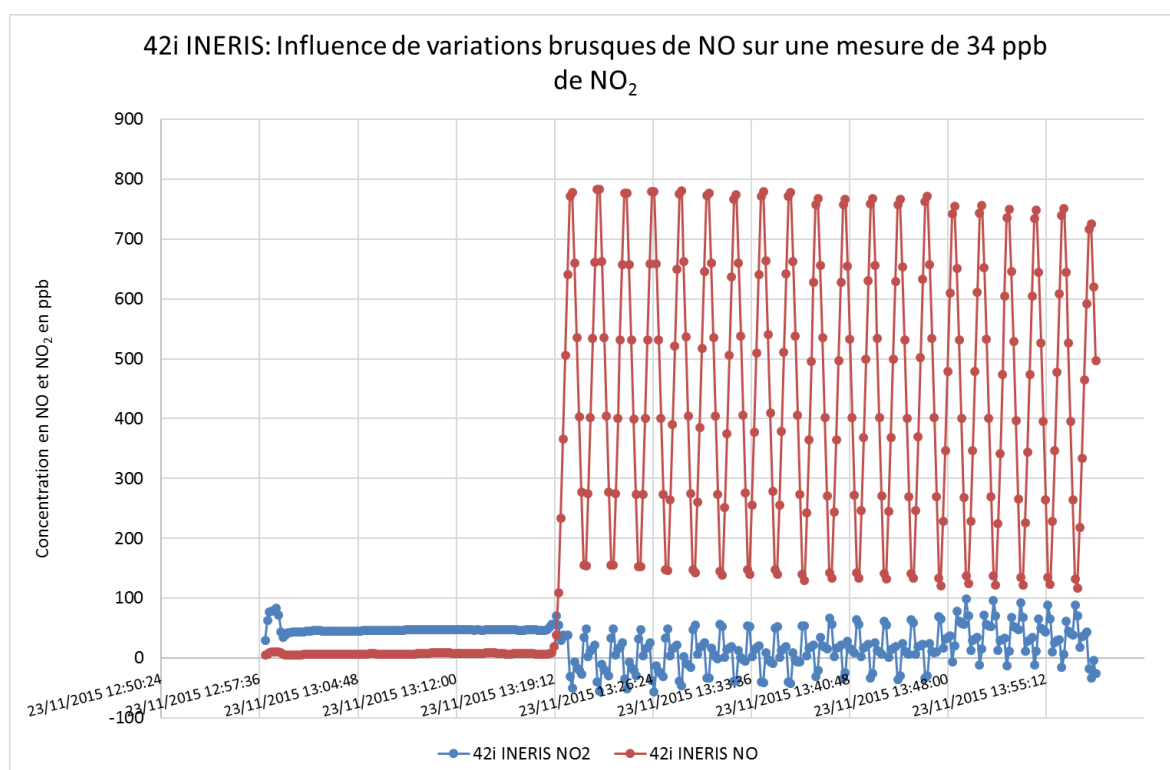
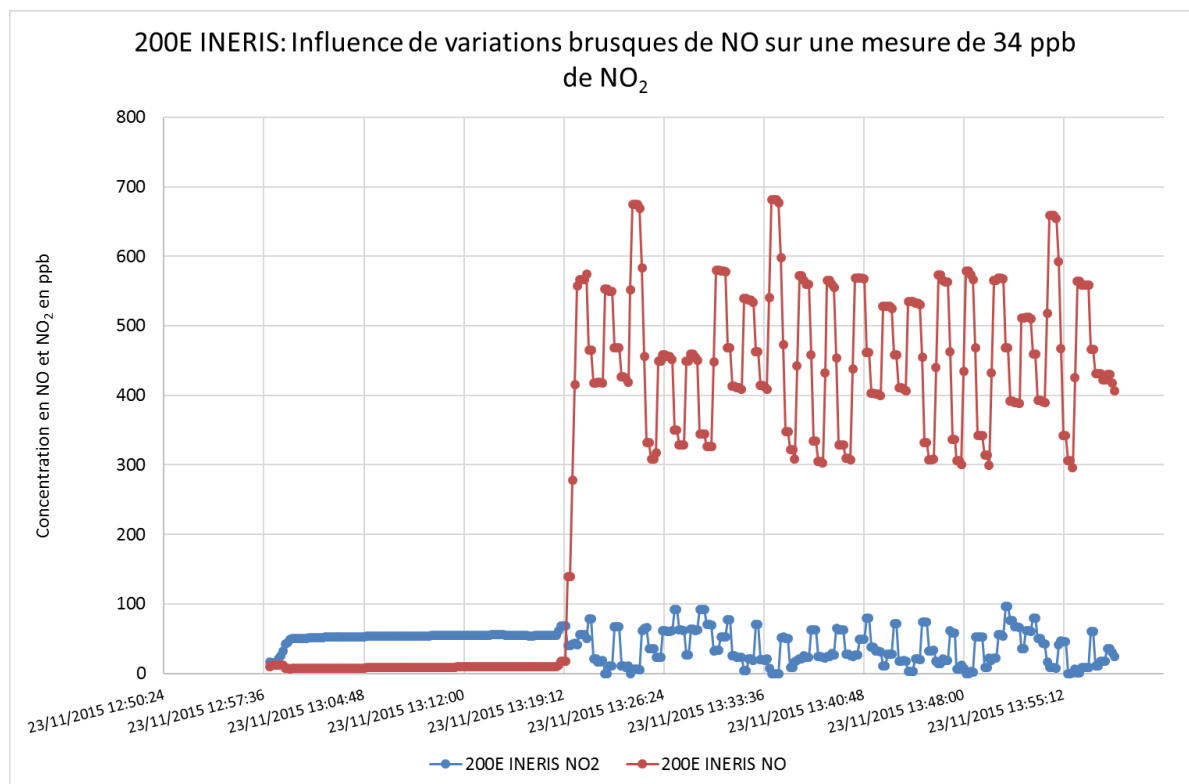


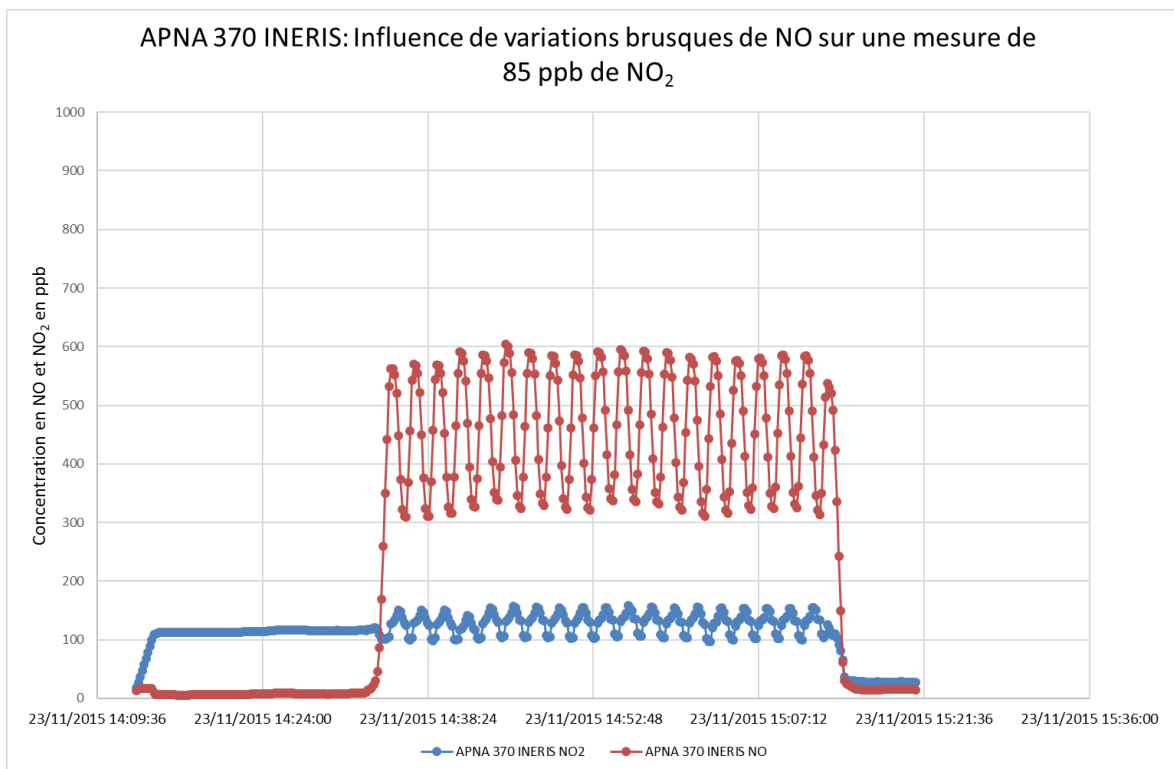
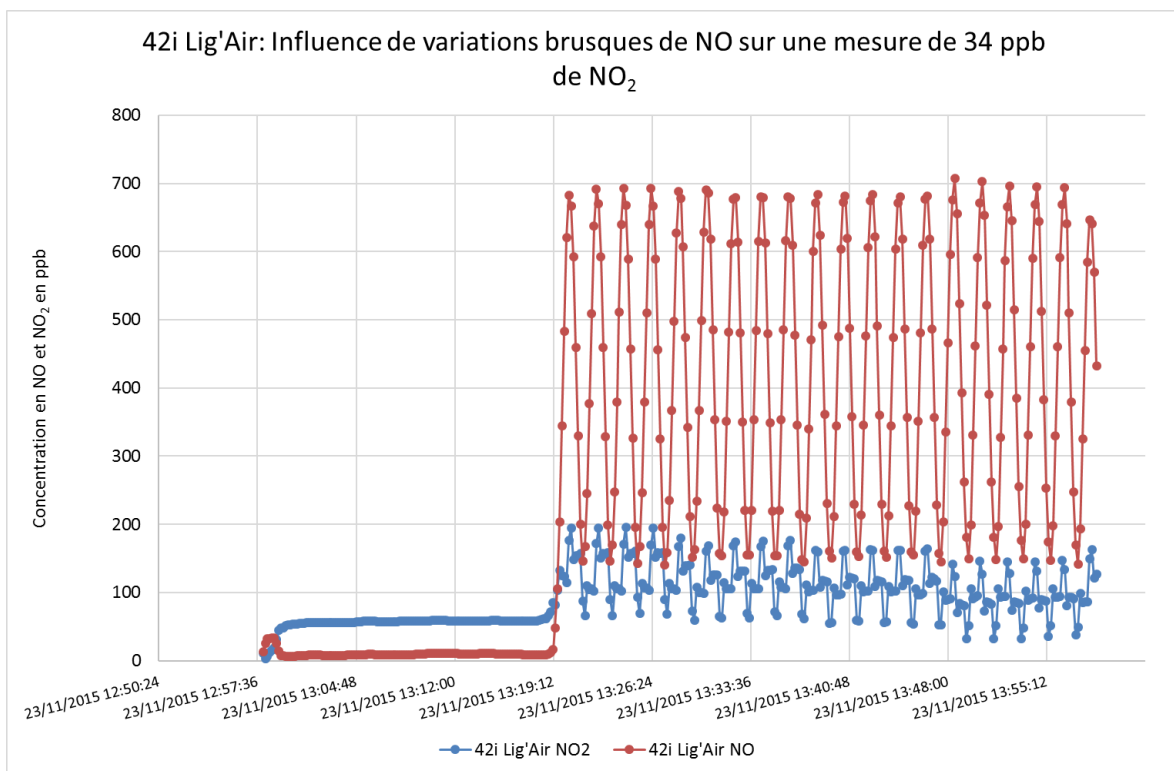
ANNEXE 5

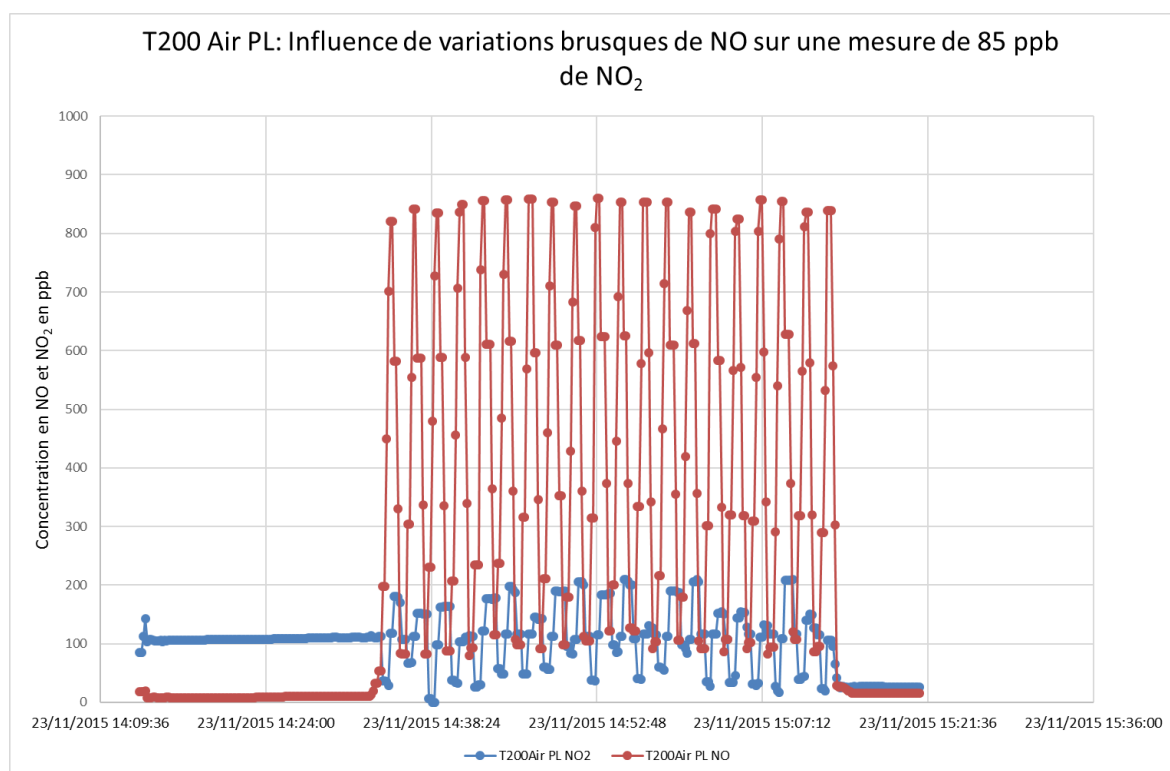
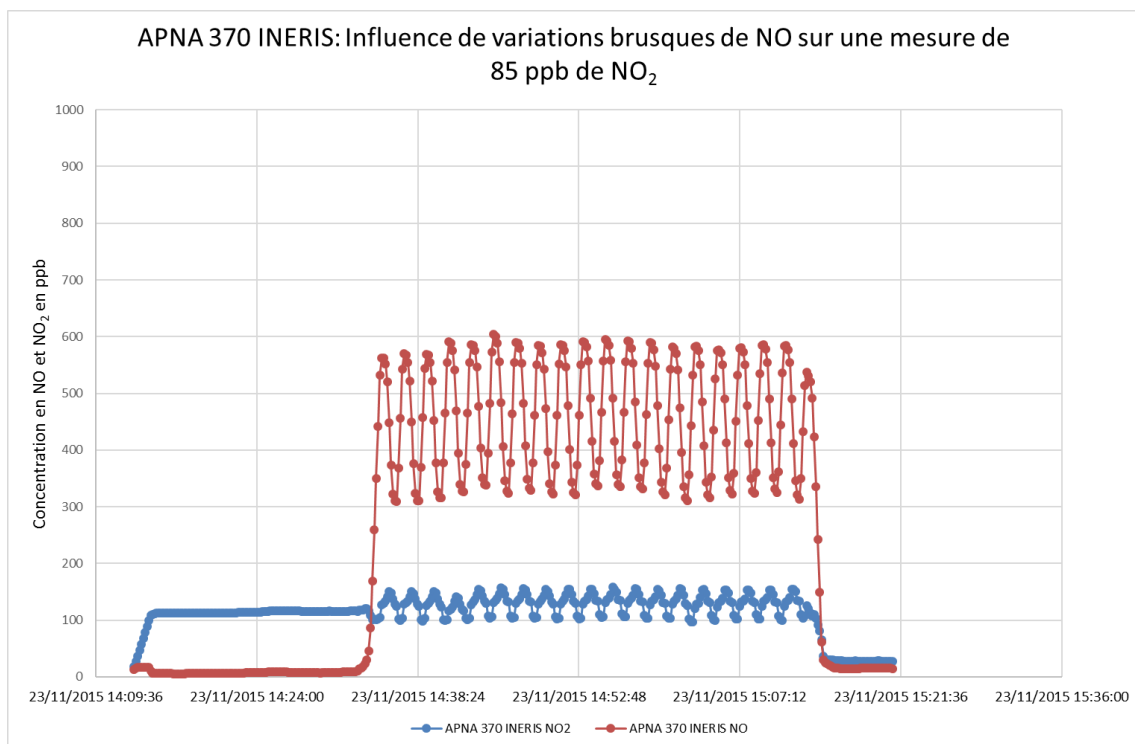
Cycles courts

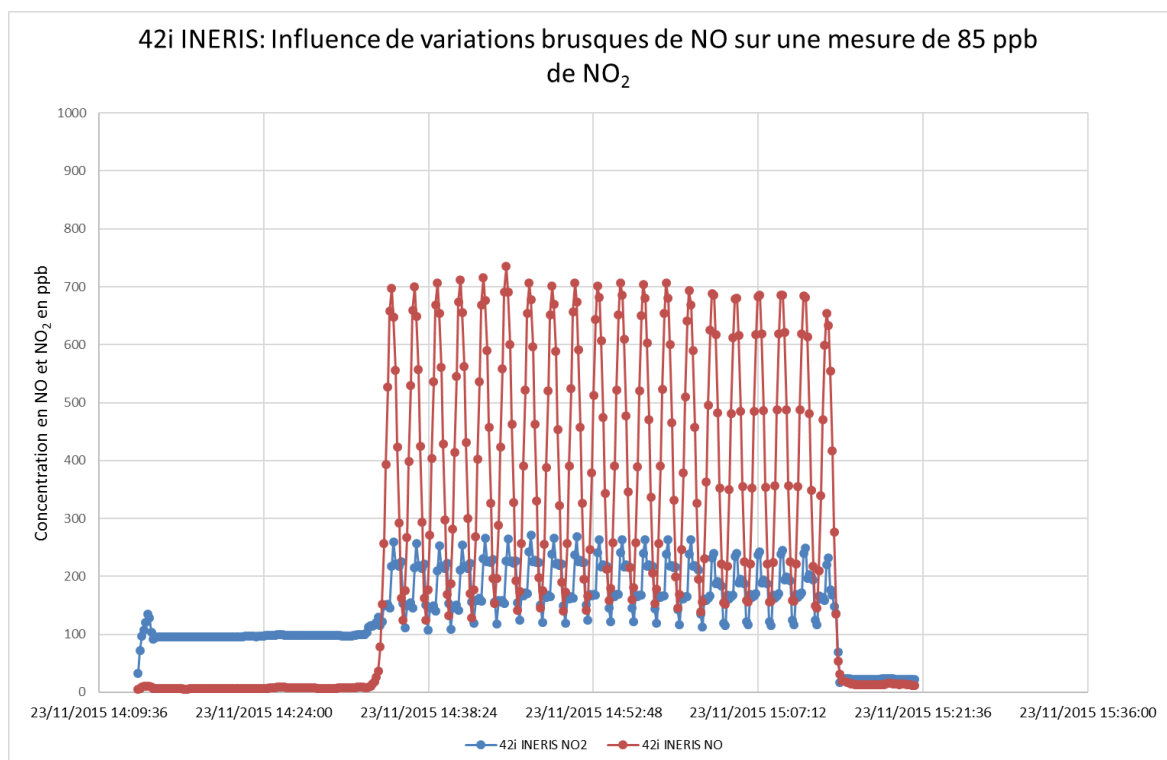
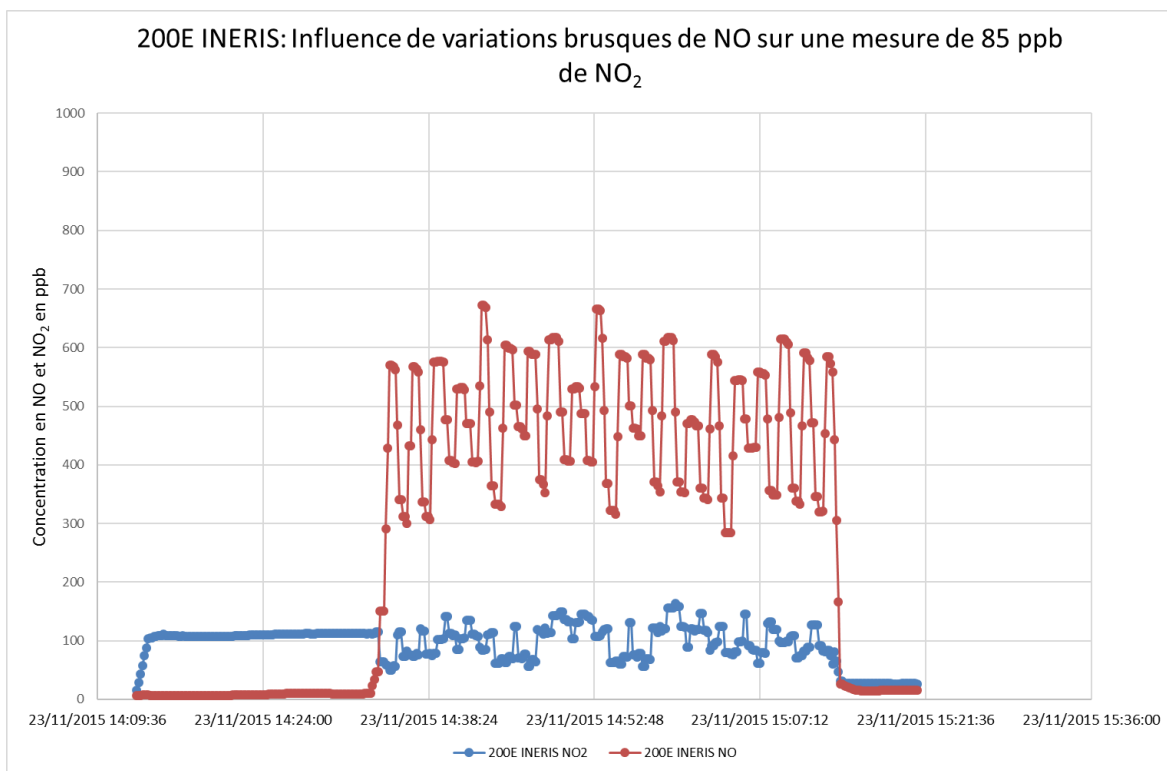


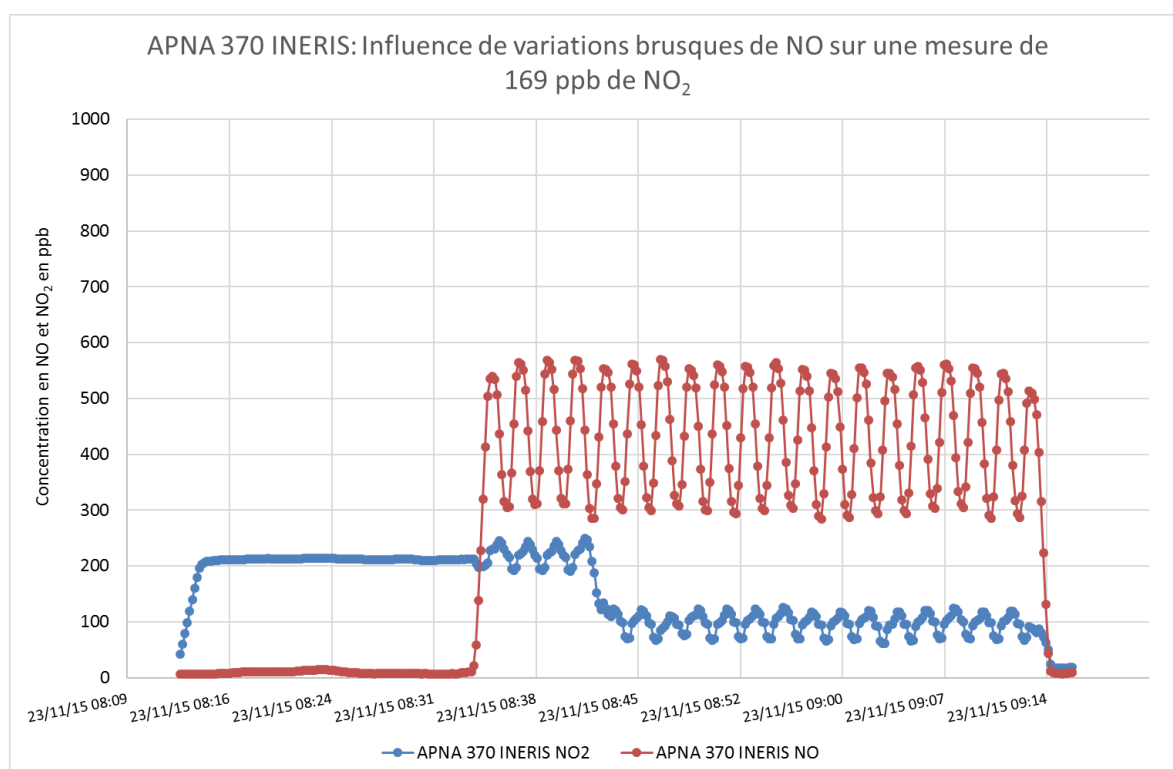
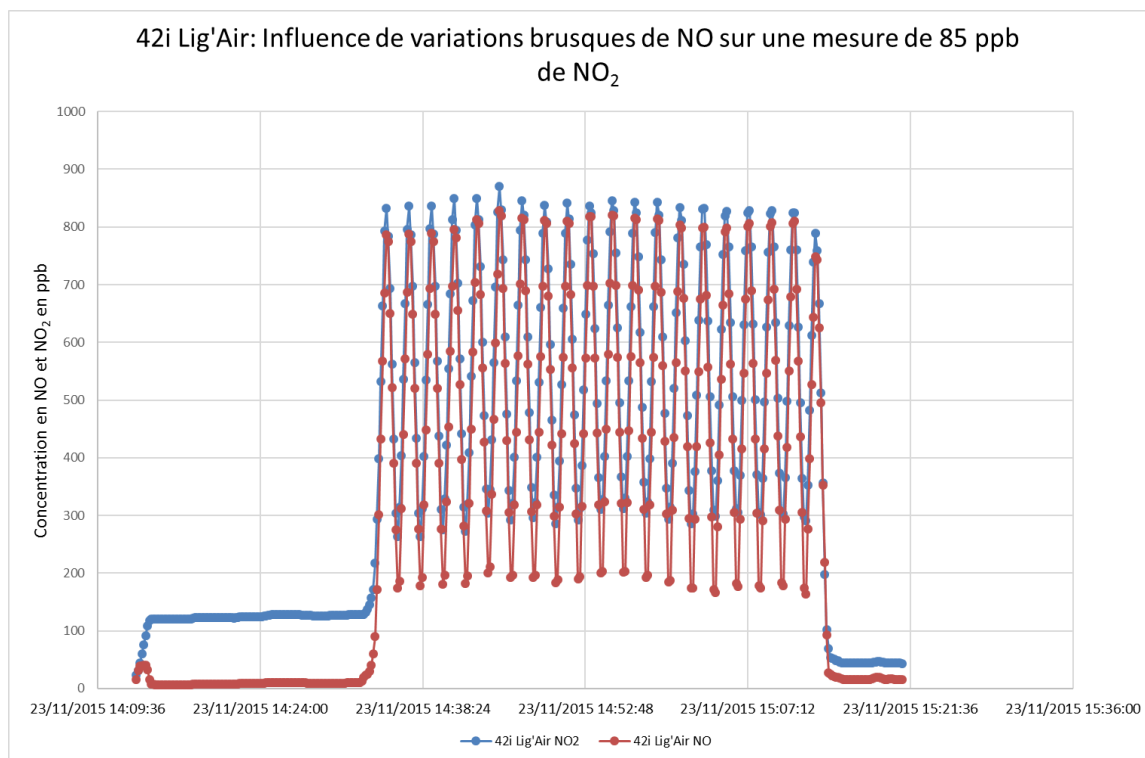


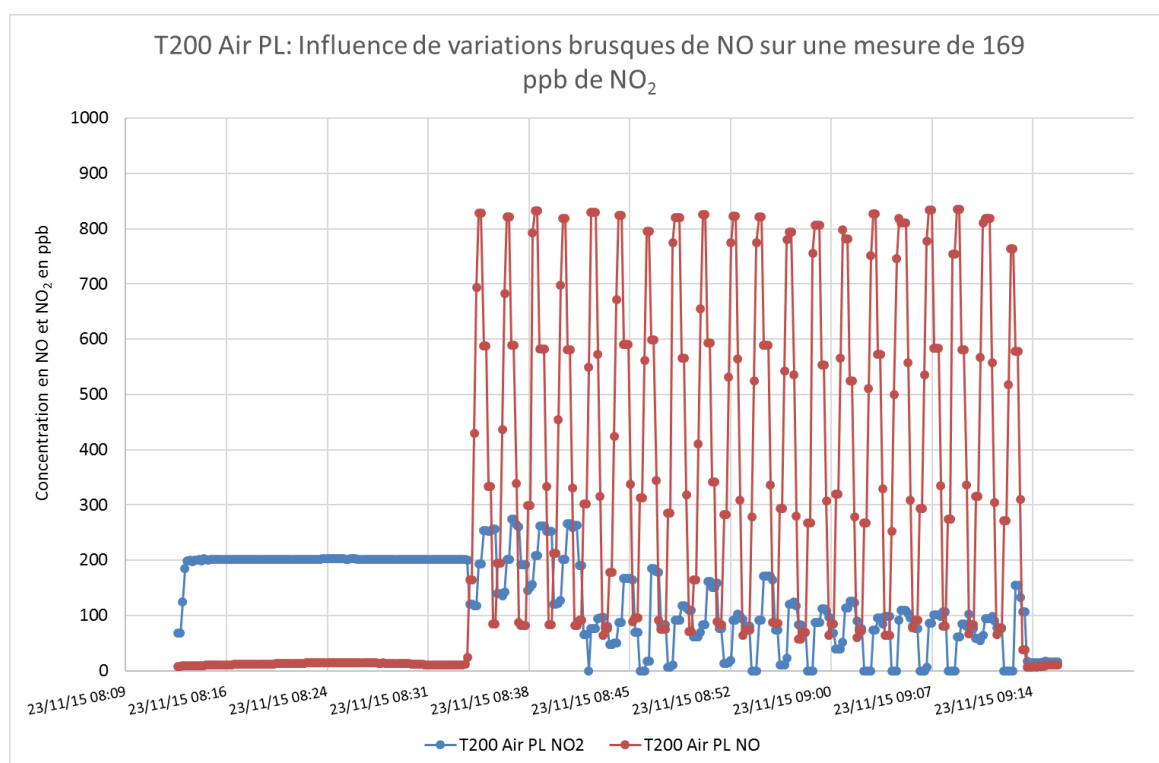
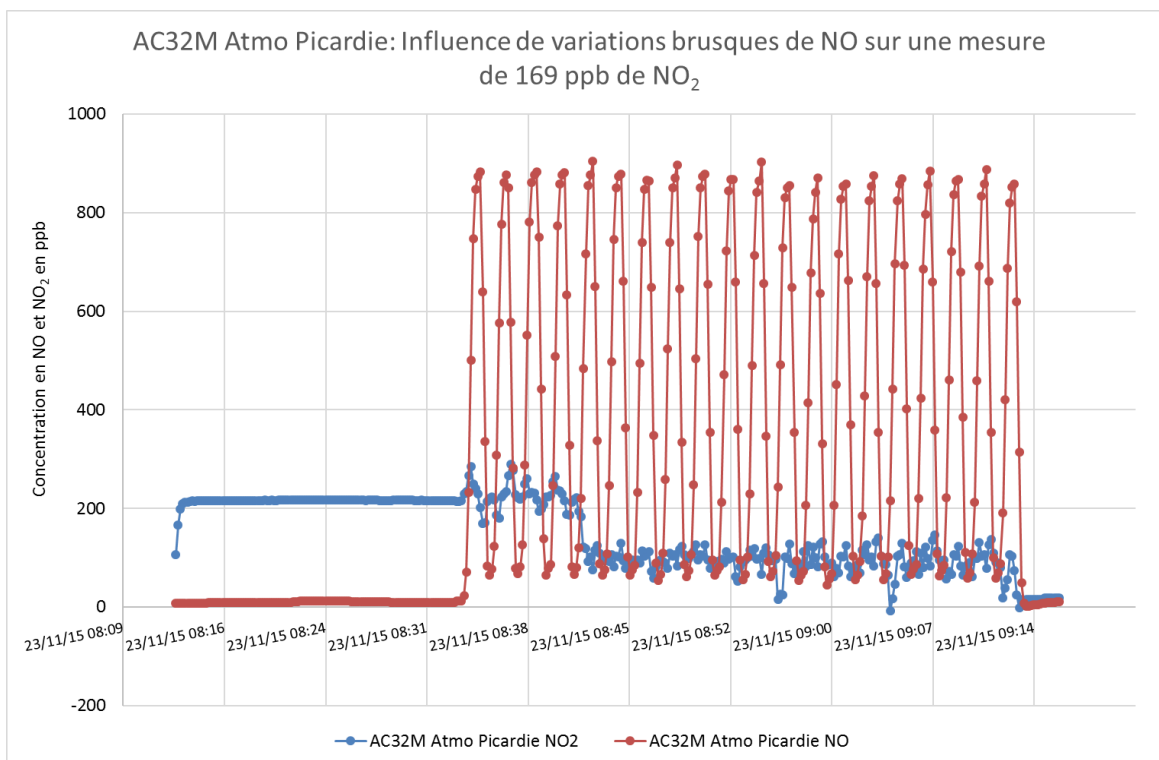


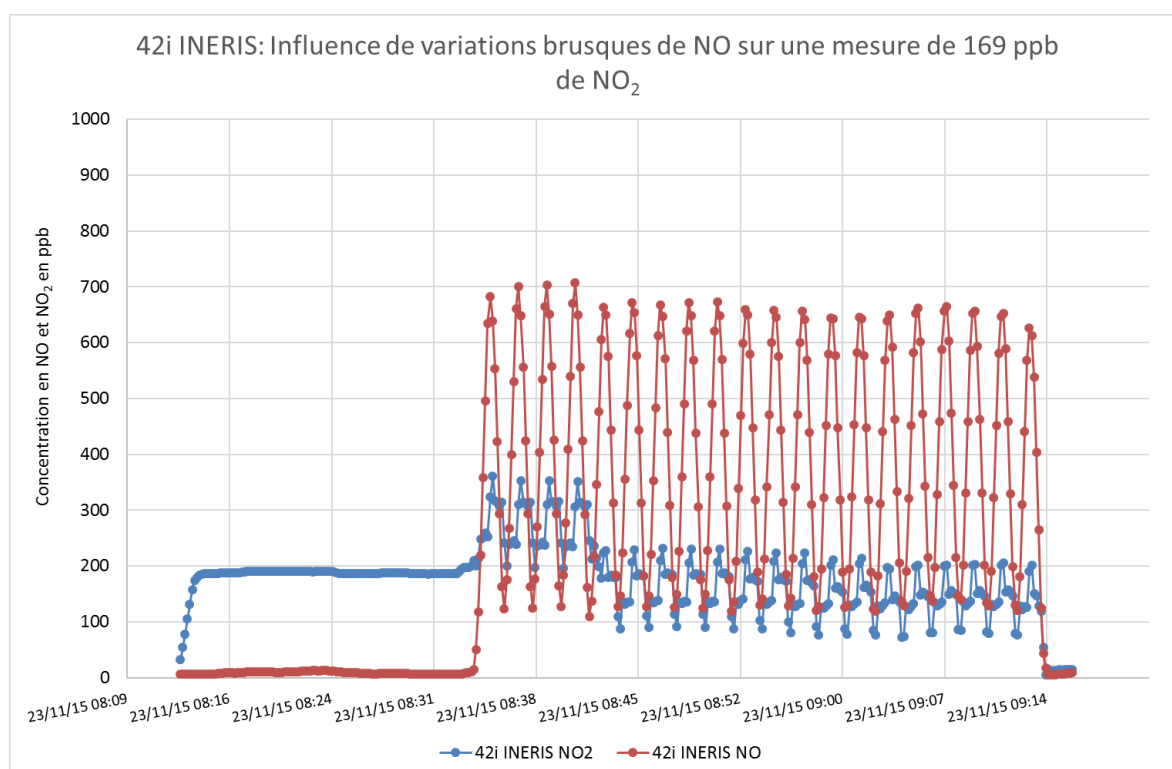
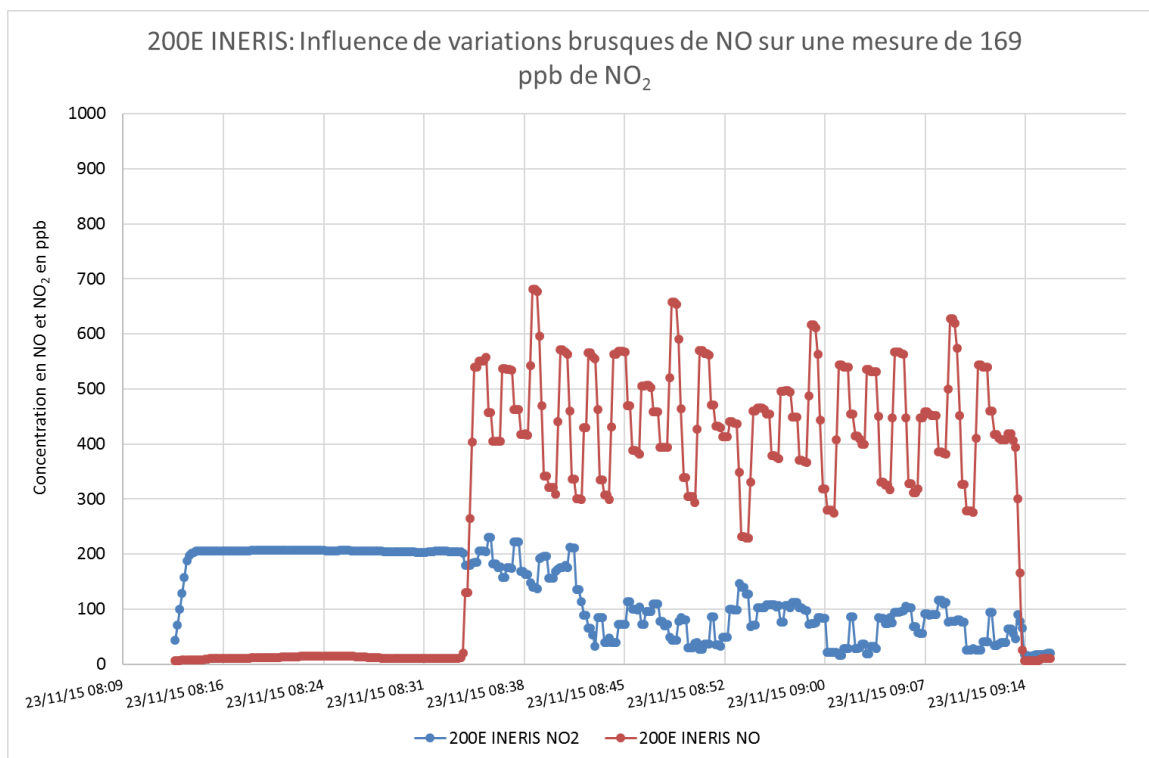


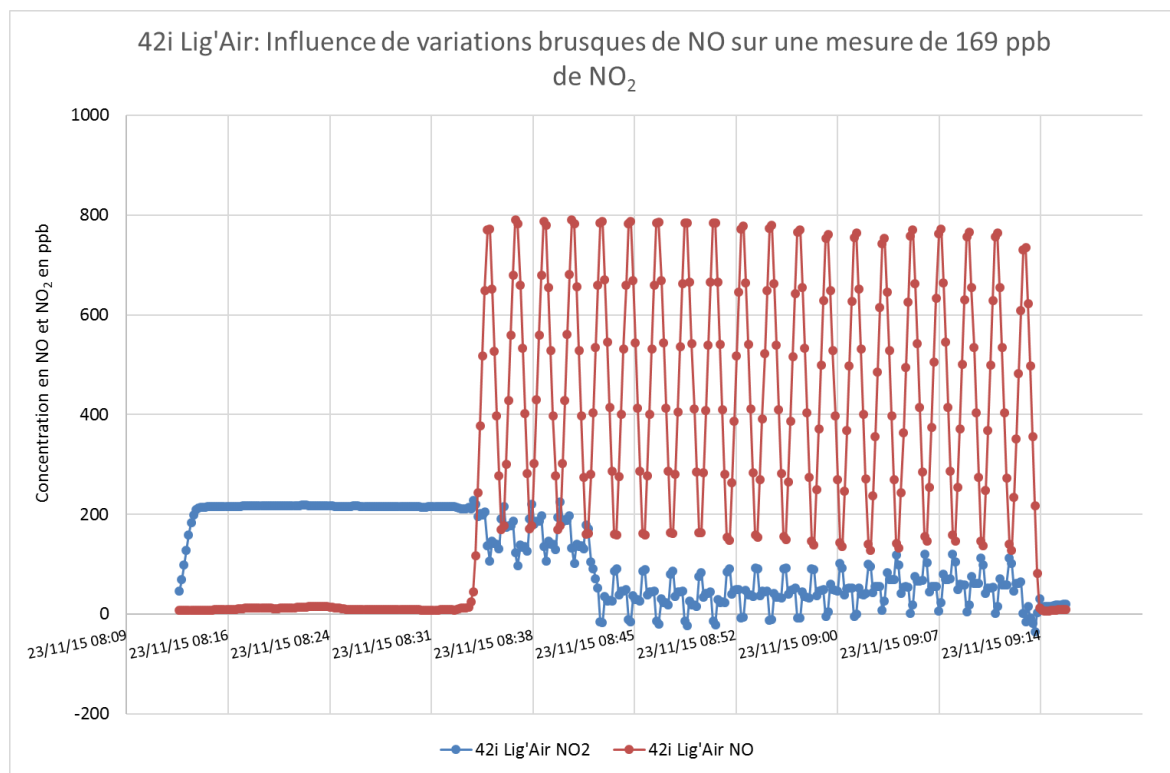














direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 64 04 - www.lcsqa.org