



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

COMPARAISON INTER-LABORATOIRES (CIL) 2018 DES ANALYSEURS DE MESURE AUTOMATIQUE DES PARTICULES (PM)

AMODEO Tanguy

INERIS

Septembre 2020

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Tanguy AMODEO	Laurent SPINELLE	Marc DURIF
Qualité	Ingénieur de l'Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l'air et des eaux de surface (ASUR) » Direction des Risques Chroniques	Ingénieur de l'Unité « Accompagnement à la SURveillance de la qualité de l'air et des eaux de surface (ASUR) » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « CARActérisation de l'environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

LE LABORATOIRE CENTRAL DE SURVEILLANCE DE LA QUALITÉ 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. DESCRIPTION DE LA CAMPAGNE D'ESSAI.....	10
2.1 Description du dispositif	10
2.2 Planning des essais.....	11
2.3 Présentation des mesures.....	13
2.3.1 QA/QC et blanc d'instrument (période 1).....	13
2.3.2 Mesure de l'air ambiant à travers le système de dopage (période 2).....	14
2.3.3 Mesures de l'air ambiant dopé avec des sels semi-volatils et non volatils (période 3).....	15
2.3.4 Mesure de l'air ambiant à travers et sans le système de dopage (périodes 4 et 5)	16
2.3.5 Vérification post campagne des instruments	17
2.3.6 Mise en forme des données.....	17
3. METHODE D'EVALUATION DES RESULTATS.....	18
3.1 Détermination de la valeur assignée	18
3.2 Détermination de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude	18
3.3 Détermination de l'incertitude associée à la valeur assignée	18
3.4 Tests statistiques de performance	19
4. COMPARAISON DES BIAIS DE CHAQUE INSTRUMENT PAR RAPPORT A L'INCERTITUDE DE MESURE EXIGEE PAR LA REGLEMENTATION.....	19
5. CONCLUSIONS	22
6. LISTE DES ANNEXES.....	23

L'arrêté du 19 avril 2017 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant (modifié par l'arrêté du 17 juillet 2019) définit les missions que l'état confie aux trois acteurs de ce dispositif (LCSQA, AASQA et consortium PREV'AIR). Ainsi, le LCSQA a pour mission d'organiser des comparaisons inter-laboratoires (CIL) pour les mesures et la modélisation auxquelles les AASQA doivent participer.

Dans ce contexte, le LCSQA organise régulièrement des CIL portant sur la mesure de particules (PM) en continu à l'aide d'analyseurs automatiques de PM (AMS-PM). Cet exercice met en œuvre un système de dopage de particules, développé par l'Ineris lors d'études précédentes, permettant une distribution homogène de particules pour l'ensemble des instruments participants. La génération de particules est assurée par la nébulisation de sels dissous de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium jusqu'à des concentrations de plus de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Lors de l'exercice réalisé en octobre 2018 à la station fixe de mesure de la qualité de l'air de « La Faïencerie Creil » d'Atmo Haut-de-France, une seule AASQA (Atmo Grand-Est) a pu se porter candidate avec la mise à disposition de deux TEOM-FDMS 1405-F, deux MP101M+ et un BAM 1020. Etant donné le faible nombre d'instruments mobilisés, les scores de performances (score Z) n'ont pas pu être calculés en utilisant l'approche consensuelle à savoir : l'utilisation de la moyenne robuste des instruments comme valeur de référence ainsi que la dispersion des mesures comme critère de performance. En effet, l'incertitude de mesure de l'ensemble des instruments participants aurait été trop importante.

Ainsi, un préleveur Leckel été mis en place par l'INERIS dans le but d'obtenir une mesure de référence pour les PM_{10} , laquelle a été utilisée pour évaluer les résultats des participants. Les biais de chaque analyseur à cette mesure de référence ont été comparés aux exigences réglementaires à savoir : 25% d'incertitude élargie à la concentration définie pour la valeur limite (VL) journalière ($50\mu\text{g}/\text{m}^3$). Ce pourcentage a ensuite été pris comme critère de performance pour l'ensemble des niveaux de concentration de la CIL.

L'estimation des scores de performances des analyseurs automatiques de cette étude obtenus ainsi montre que ces derniers respectent, en moyenne pour chaque niveau de concentration étudié entre 15 et $150\mu\text{g}/\text{m}^3$, les exigences de la Directive européenne en termes d'incertitude.

REMERCIEMENTS ET COLLABORATIONS

Le LCSQA-INERIS tient à remercier vivement Atmo Grand-Est pour avoir fourni l'ensemble des analyseurs participants à cette campagne de mesure ainsi qu'Atmo Haut-de-France pour avoir mis à disposition la station de mesure « La Faïencerie -Creil » pendant la durée des essais.

1. INTRODUCTION

Une Comparaison Inter Laboratoires (CIL) est un exercice d'aptitude mettant en comparaison plusieurs laboratoires et s'inscrivant dans leur démarche qualité. Les comparaisons inter laboratoires répondent à des besoins multiples en termes d'évaluation des performances analytiques des participants, d'identification des problèmes au sein d'un laboratoire, de comparaison de méthodes, d'amélioration de la confiance, de détection des différences entre laboratoire et de validation des incertitudes de mesure.

Dans ce contexte, une CIL destinée aux analyseurs automatiques de particules (PM) a été organisée par le LCSQA-INERIS en 2018 dans le cadre de ses actions relatives à l'assurance qualité des mesures au sein du dispositif national. Les essais ont eu lieu dans la station fixe de la « Faïencerie Creil », mise à disposition par Atmo Haut-de-France, pendant une période de deux semaines du 10 au 25 octobre.

Cette CIL avait pour objectif d'évaluer les performances des analyseurs automatiques de particules (certifiés conforme pour la mesure réglementaire) mis en œuvre par les participants pour la mesure de la fraction PM₁₀. Pour cela, les analyseurs devaient être installés et contrôlés par les AASQA participantes puis exposés à de l'air ambiant « dopé » et « non dopé » en particules, à l'aide d'un dispositif de génération et de distribution de particules spécialement développé à cet effet lors d'études précédentes.¹

À la suite de l'appel à candidature ouvert à l'ensemble des AASQAs, une seule d'entre elles (Atmo Grand-Est) a répondu favorablement. La campagne a toutefois été maintenue puisque cette AASQA a proposé de mettre à disposition cinq analyseurs automatiques. Ainsi, un *BAM 1020* de *Met One Instrument Inc.*, deux *MP 101M* de *Envea* et deux *FDMS 1405-F* de *Thermo Scientific* ont été mis à disposition pour la réalisation de cette CIL. La présence d'un seul laboratoire participant a eu pour conséquence que l'objectif de cette campagne ne constituait plus à proprement parler une comparaison inter laboratoires mais plutôt un essai d'aptitude. Néanmoins, les deux exercices rendent des résultats similaires, à savoir : un score de performance (score Z) traduisant la capacité d'un candidat ou d'un instrument, selon le cas, à mesurer une valeur assignée avec une certaine incertitude (écart-type d'évaluation d'aptitude). Dans le cas présent, les conclusions ne portent donc pas sur l'évaluation des performances des laboratoires, mais sur l'évaluation des performances des différents instruments participants et de leur mise en œuvre.

¹ DRC-16-152318-06089A « Développement d'un système de dopage PM pour la réalisation de comparaisons interlaboratoires des analyseurs automatiques des PM »

Etant donné le faible nombre d'instruments, la stratégie de la CIL ne pouvait pas se baser sur l'utilisation des résultats des participants aussi bien pour le calcul de la valeur assignée que pour celui de l'écart-type d'évaluation d'aptitude. Le choix a donc été fait (en accord avec la norme NF ISO 13528 encadrant les méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaison inter laboratoire) de comparer les résultats de chaque instrument à une valeur assignée obtenue à l'aide de la méthode de référence de mesure des particules décrite par la norme NF EN 12341. L'écart-type d'évaluation d'aptitude ou l'erreur maximale tolérée a ensuite été déterminé, en accord avec la NF ISO 13528, à partir d'une valeur fixe égale à 50 % de l'incertitude imposée pour les analyseurs automatiques de particules par la Directive 2008/50/CE, afin de comparer les performances des participants vis-à-vis des exigences réglementaires.

L'ensemble des performances des instruments ont été exprimés sous la forme de scores Z' .

2. DESCRIPTION DE LA CAMPAGNE D'ESSAI

2.1 Description du dispositif

Cinq analyseurs automatiques ont été mis à disposition par Atmo Grand-Est pour la réalisation de cette CIL : un *BAM 1020*, deux *MP 101M* et deux *TEOM FDMS 1405-F*.

Ces analyseurs ont été installés à l'intérieur de la station de la « Faïencerie-CREIL » par Atmo Grand Est (Atmo GE), puis raccordés sur un poste central d'acquisition XR mis à disposition par le LCSQA-INERIS.

Préalablement aux essais, Atmo GE a réalisé les tests métrologiques exigés par les guides méthodologiques respectifs de chaque type d'instrument. Un blanc d'instrument a également été réalisé.

En parallèle de ces cinq analyseurs automatiques, la méthode de référence décrite par la norme NF EN 12341 a été mise en place afin de mesurer des niveaux de concentration PM_{10} pouvant être utilisés en tant que valeurs assignées lors de l'analyse des résultats de la CIL. Il s'agit d'une méthode de mesure par pesées des particules prélevées sur des filtres. Le choix du préleveur (SEQ 47/50, LECKEL) ainsi que les pesées des filtres ont été réalisés en accord avec les préconisations de la norme NF EN 12341.

Pour plus de souplesse dans la réalisation des essais et dans l'analyse des résultats, le pas de temps des prélèvements a été choisi à 12h au lieu des 24h renseignées par la norme. Les incertitudes relatives à chaque mesure ont été déterminées selon les calculs indiqués par la norme et en considérant un volume correspondant à 12h de prélèvement. Conformément aux préconisations de la norme ISO 13528, les résultats de cette méthode de référence ont été comparés à la moyenne robuste des cinq analyseurs participants afin de valider le choix de cette méthode pour l'obtention de la valeur assignée.

En complément, un FIDAS 200 a également été installé dans le dispositif par l'Ineris mais à titre informatif car il n'était disponible que les trois premiers jours de la CIL. Enfin, les mesures PM_{10} réglementaires de la station de Creil (TEOM FDMS 1405-F) ont pu être utilisées pour toute la durée de la campagne.

Une fois l'ensemble des analyseurs installés et vérifiés, les têtes de prélèvement PM₁₀ de chaque instrument ont été insérées dans un système de dopage¹. Il s'agit d'un système permettant de doper l'air ambiant avec des particules générées artificiellement et de distribuer ce flux de particules vers des cloches, dites « de dopage », recouvrant les têtes de prélèvements des cinq analyseurs automatiques et du préleveur LECKEL. Les cinq instruments ainsi connectés ont pu être exposés à des niveaux de concentration élevés et stables pendant plusieurs heures, ce que l'exposition à l'air ambiant n'aurait pas permis d'atteindre pendant la durée de la campagne. Le FIDAS a été installé et connecté selon le même schéma mais uniquement les trois premiers jours de la campagne

La Figure 1 présente le toit de la station de « La Faïencerie-CREIL » sur lequel est disposé le dispositif de dopage connecté aux AMS-PM participants et un préleveur Leckel. L'installation est similaire à celle de la CIL PM 2016 organisée au même endroit.²



Figure 1 : AMS PM connectés au dispositif de dopage sur le toit de la station de « La faïencerie Creil, Atmo Haut-de-France ». Vue du système de distribution des particules.

2.2 Planning des essais

Au cours de cette CIL, les instruments précédemment décrits (i.e. un BAM 1020, deux MP101M+, deux FDMS-1405-F et un préleveur LECKEL) ont fonctionné en parallèle et en continu pendant deux semaines. Ces instruments ont ainsi pu être successivement exposés à de l'air ambiant, dopés (comme expliqué précédemment) ou non, pendant des périodes de plusieurs jours.

Les cinq analyseurs automatiques ont été installés le lundi 10/10/2018. Une période de 48h a été réservée à la mesure des blancs d'instruments, jusqu'au mercredi 12/10/2018, en plaçant des filtres totaux en tête de ligne. Les analyseurs ont ensuite été laissés en fonctionnement jusqu'au mercredi 24/10/2018. Les prélèvements sur filtre ont été réalisés toutes les 12h, à 07h et 19h TU, soit deux filtres par période de 24h, du 12/10 19h au 24/10/2018 07h TU.

² DRC-17-159579-00234A, Comparaison Inter Laboratoires (CIL) d'analyseur de mesure automatique des particules par absorption de rayonnement Bêta.

Les évolutions temporelles des concentrations horaires de PM_{10} obtenues par les analyseurs automatiques ainsi que la mesure réglementaire de la station sont reportées sur la

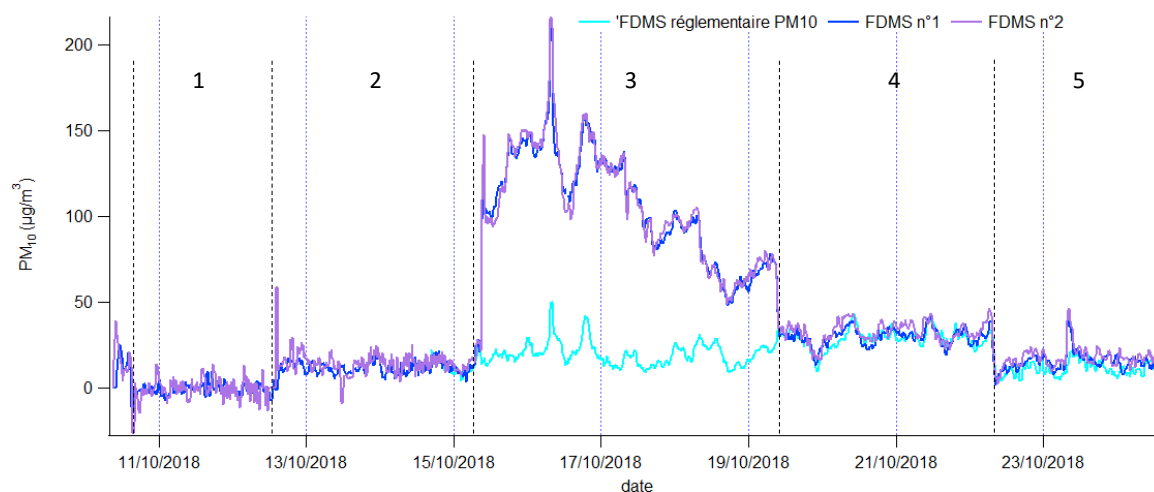


Figure 2.

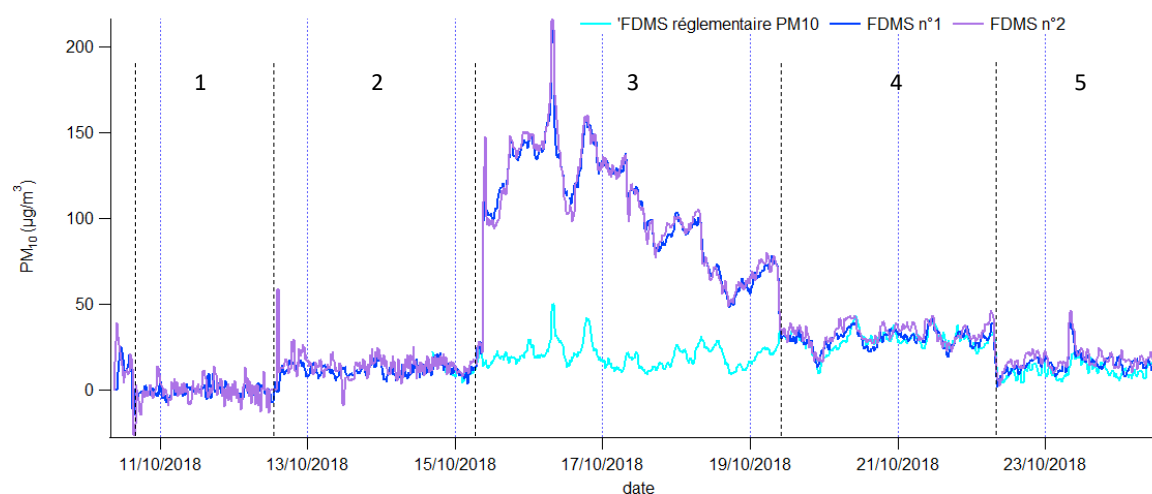


Figure 2 : Concentrations PM_{10} mesurées par les deux FDMS participants à la campagne d'essai et le FDMS réglementaire de la station Atmo HdF. 1 : Blanc d'instrument, 2 : Mesure de l'air ambiant à travers les cloches de dopage, 3 : Dopage de l'air ambiant avec du sulfate et du nitrate d'ammonium 4 : Mesure de l'air ambiant à travers les cloches de dopage, 5 : Mesure de l'air ambiant sans les cloches de dopage.

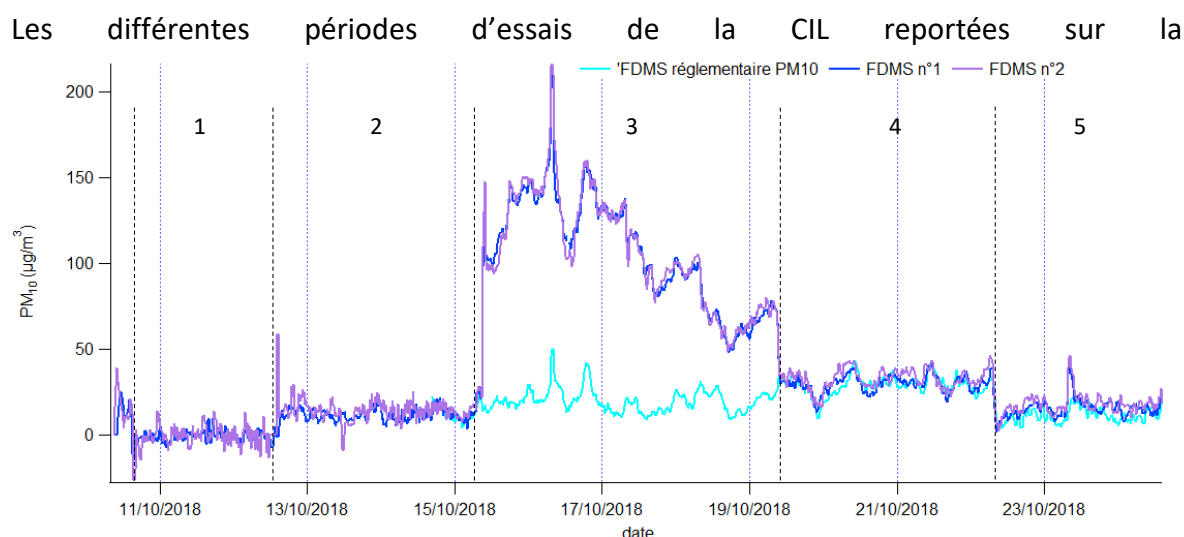


Figure 2 sont détaillées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1 : Description des différentes périodes d'essais reportées sur la figure 2.

PERIODE	DESCRIPTION
1	Blanc d'instrument : un filtre total a été placé à l'entrée de la ligne de prélèvement de chaque instrument, pendant 48h.
2	Mesure de l'air ambiant à travers le système de dopage : l'air ambiant a été injecté à l'intérieur du système de dopage à l'aide d'un ventilateur, puis distribué à chaque instrument à travers les cloches de dopage.
3	Mesure de l'air ambiant dopé avec des sels semi-volatils et non volatils (Nitrate d'ammonium et Sulfate d'ammonium) : des sels ont été générés par nébulisation, puis injectés dans le flux d'air ambiant en amont du ventilateur afin d'être distribué à chaque instrument à l'aide des cloches de dopage.
4	Mesure de l'air ambiant à travers le système de dopage : l'air ambiant a été injecté à l'intérieur du système de dopage à l'aide d'un ventilateur, puis distribué à chaque instrument à travers les cloches de dopage.
5	Mesure de l'air ambiant sans le système de dopage : Les cloches de dopage ont été ôtées des têtes de prélèvements PM ₁₀ . La comparaison avec les résultats de la période 2 permettra d'observer l'impact potentiel du système de distribution sur les résultats.

2.3 Présentation des mesures

2.3.1 QA/QC et blanc d'instrument (période 1)

Les contrôles qualités des instruments ont été réalisés par le participant (Atmo GE) selon les exigences des guides méthodologique du LCSQA. Ceux-ci ont été effectués avec succès pour chaque instrument. Les résultats de l'ensemble des tests sont reportés en Annexe 1. Des filtres à particules ont été installés en tête des lignes de prélèvements entre le 10/10 à 14h et le 12/10 à 12h pour la réalisation des blancs. Les mesures de cette période sont représentées sur la Figure 3.

Les valeurs des blancs ont été calculées à partir des mesures enregistrées entre le 11/10/2018 12h au 12/10/2018 12h, soit presque 24h après la mise en place des filtres, pour laisser le temps aux instruments de se stabiliser, notamment le MP qui connaît une phase de décroissance assez longue, d'au moins 12h sur la figure 3.

Les blancs sont conformes (i.e $< 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) pour les deux FDMS et le MP 101 n°2 :

- Le blanc n'a pas pu être enregistré pour le BAM à cause d'un mauvais paramétrage de la connexion avec la station d'acquisition XR. Cependant, la lecture en direct sur l'appareil n'a pas montré de valeur aberrante ;
- Le MP n°1 a enregistré sur cette période un pic à $800 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ce pic pourrait être lié à un problème de condensation dans la ligne bien que les paramètres techniques de température (techniquement valides) ne permettent pas de l'affirmer. Le signal du MP met un certain temps à revenir au niveau des autres analyseurs (environ 12h dans ce cas, soit 6 points de mesure). Le blanc n'a donc pas été validé pour cet instrument. Il est par ailleurs intéressant d'observer, à partir du 12/10 14h, qu'à la suite d'une telle surestimation, le MP tend à sous-estimer la mesure. Ce comportement avait déjà été observé sur un MP101 lors de la CIL PM 2016². Il conviendra d'invalider ces mesures pour la suite.

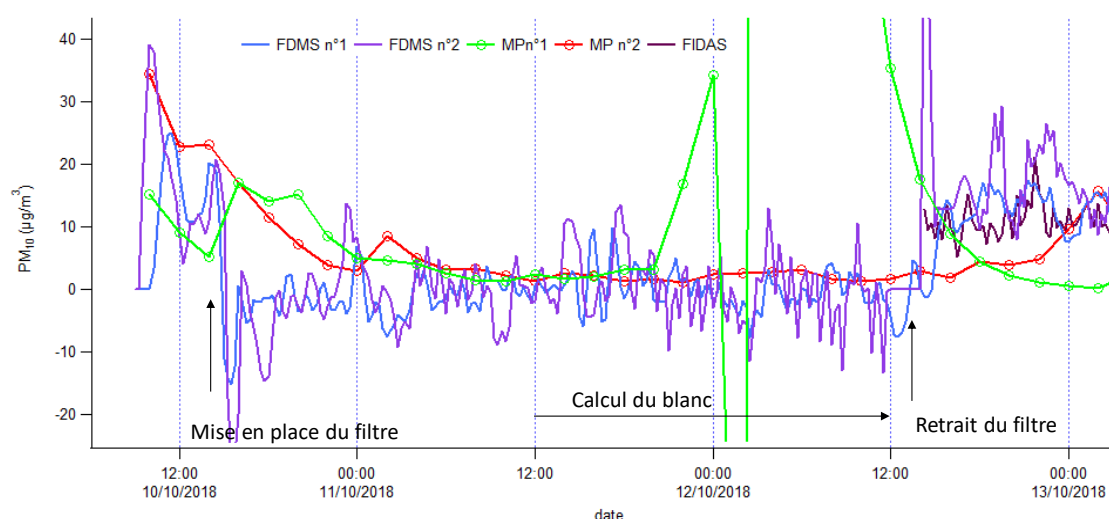


Figure 3 : Représentation graphique des mesures des blancs des MP101 et TEOM FDMS participants à la CIL, entre le 10/10 et le 13/10/2018.

2.3.2 Mesure de l'air ambiant à travers le système de dopage (période 2)

Après la période consacrée à la réalisation des blancs d'instruments, les analyseurs ont été exposés à de l'air ambiant pendant une période de trois jours, du 12/10 19h, au 15/10 07h. Durant cette phase, les instruments étaient connectés au dispositif de dopage mais seul de l'air ambiant était injecté dans le système. Les mesures sont reportées sur la Figure 4.

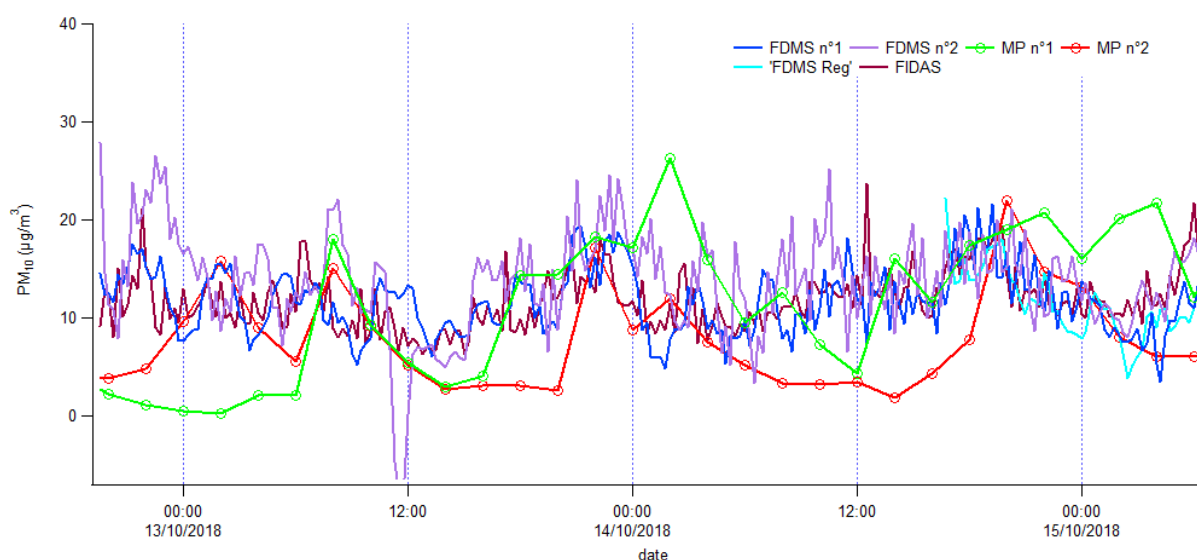


Figure 4 : Mesure des concentrations PM_{10} de l'air ambiant, mesurées à travers le système de dopage. Période d'essais n°2, telle que reportée dans le tableau 1.

Les données du BAM 1020 n'ont pas été enregistrées pendant cette période à cause du mauvais paramétrage avec la station d'acquisition XR. Les mesures FIDAS ont démarré le 12/10 à 12h et les données réglementaires PM_{10} de la station ont été disponibles seulement à partir du 14/10 à 14h (la station était en maintenance au préalable).

Les mesures des MP101 sont assez décorréliées de celles des trois autres instruments. Il faut noter que les mesures des MP sont moins dynamiques que les autres AMS, puisqu'elles procèdent par pas de temps de 2h contre 15 minutes pour les FDMS. De plus, le MP procède par moyenne glissante, il pondère les nouvelles mesures en prenant en compte 50% de la mesure précédente ce qui le rend moins prompt à suivre les variations de concentration en temps réel. Enfin, il est indiqué par le constructeur que les mesures périodiques de deux heures sont moins précises que celles, dite « cycliques », rendues sur une période de 24h et pour laquelle la conformité du MP a été démontrées. Il conviendra donc de juger les performances du MP sur les scores Z' obtenus à partir des données moyennées sur 12h, pas de temps choisi pour l'ensemble de l'étude.

Aucun paramètre technique ne permet d'invalider des données sur cette période.

2.3.3 Mesures de l'air ambiant dopé avec des sels semi-volatils et non volatils (période 3)

A partir du 15/10 à 8h, jusqu'au 19/10 à 9h UT, des particules de nitrates d'ammonium et de sulfate d'ammonium ont été générées à différents niveaux de concentrations à l'aide d'un nébuliseur. Les instruments ont ainsi été exposés à de l'air ambiant enrichis avec des particules semi-volatiles (nitrates d'ammonium) et non volatiles (sulfate d'ammonium) dans des proportions équivalentes pour chaque niveau de concentrations. Environ trois niveaux de concentration ont été générés autour de 120, 80 et 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au-dessus des concentrations ambiantes pendant environ 24h à chaque fois.

Les réglages des niveaux de concentrations ont systématiquement été effectués à 07h du matin TU, juste avant le changement de filtre sur le préleveur. Il est à noter que, pour chaque réglage, deux filtres ont été prélevés, assurant ainsi une stabilité des concentrations pendant le deuxième prélèvement.

Les mesures de cette période sont présentées sur la Figure 5.

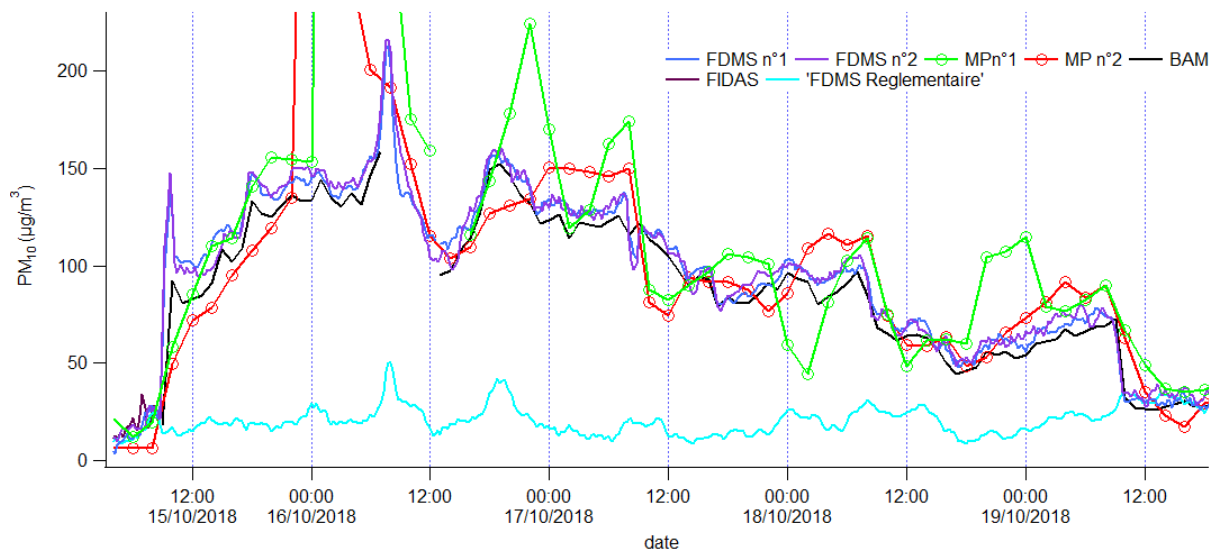


Figure 5 : Concentrations PM_{10} de l'air ambiant dopé en nitrate et sulfate d'ammonium, mesurées à travers le système de dopage. Période d'essais n°3, telle que reportée dans le tableau 1.

Le dopage de l'air ambiant a été mis en route le 15/10 à 8h TU et stoppé le 19/10 à 9h. Lors du démarrage, des réglages de la concentration ont eu lieu jusqu'à 11h.

Les mesures des FDMS et du BAM sont très bien corrélées sur ce graphe bien que les mesures du BAM soient légèrement et systématiquement plus faibles. La forte augmentation de la concentration au début de la phase de dopage, le 15/10 vers 10h, est bien suivie par ces trois instruments. Au même moment, les MP101 ont des temps de réaction beaucoup plus long. De façon similaire à la phase de mesure du blanc (cf section 2.3.1), ceux-ci ne parviennent pas à rendre compte de la variation brutale de la concentration. Ce premier point de mesure de 12h sera invalidé pour le calcul des scores de performance étant donné les opérations de réglages des concentrations de particules et les comportements des MP.

Dans la nuit du 16/10, une surintensité a été mesurée conjointement par les deux MP avec des mesures instantanées allant jusqu'à 533 et 771 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (celles-ci n'ont pas été reportées sur l'ordonnée de la figure 5 par souci de clarté). Ces fortes surintensités coïncident avec des périodes de forte humidité relative et la présence d'un brouillard matinal. Ces artefacts de mesures apparaissent sur les deux MP, laissant penser que le même phénomène est à l'origine de ce défaut, il pourrait s'agir de condensation dans la ligne. Il conviendra donc d'invalidé la nuit du 16/10 pour ces deux instruments. Le MPn°1 a été redémarré dans la matinée à la suite de cet événement après échange avec Atmo GE. La mesure du 16/10 à 07h a donc été invalidée à cause de la perte de données occasionnée.

Sur les données suivantes, le MP n°1 reste assez décorrélié, avec des mesures tantôt surestimées ou sous-estimées. Même si des doutes subsistent quant au bon fonctionnement de cet instrument, les mesures seront conservées pour le calcul des scores de performance, notamment car aucun paramètre technique ne permet d'invalidé la mesure.

2.3.4 Mesure de l'air ambiant à travers et sans le système de dopage (périodes 4 et 5)

Le 19/10 à 09h TU le dopage a été stoppé et les instruments ont été exposés à de l'air ambiant injecté à travers le système de dopage. Le Lundi 22/10 à 9h TU, les instruments ont été retirés du dispositif et ont été exposés à l'air ambiant jusqu'à la fin de la campagne, le 24/10 à 19h TU. Les mesures sont présentées sur la Figure 6.

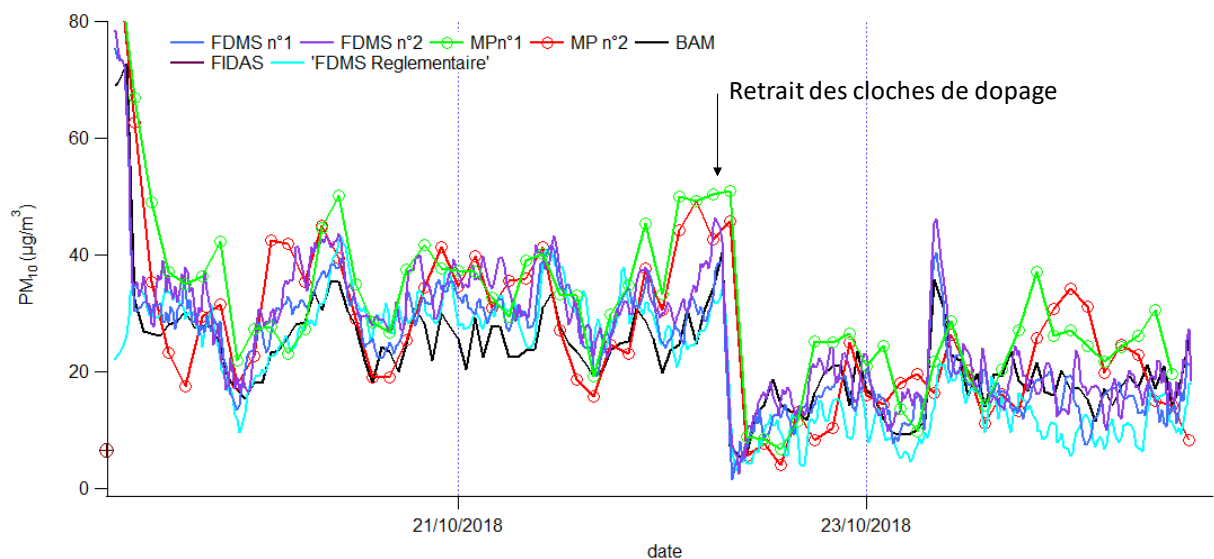


Figure 6 : Concentrations PM_{10} mesurées à travers le dispositif de dopage et sans système de dopage à partir du 22/10 à 07h. Période d'essais n°4 et 5, telles que reportées dans le tableau 1.

Au cours de cette période, les mesures des différents instruments sont assez bien corrélées. Les concentrations mesurées par chaque AMS PM chutent de manière conjointes lors du retrait des cloches. On peut noter enfin une surestimation des deux MP le 23/10. Aucun paramètre technique ne permet d'invalidé de données sur cette période.

2.3.5 Vérification post campagne des instruments

Les contrôles QA/QC des instruments ont été réalisés par Atmo Grand-Est à l'issue de la campagne de mesure. L'ensemble des critères ont été respectés. Les résultats sont détaillés en Annexe 1.

2.3.6 Mise en forme des données

Les mesures de chaque analyseur automatique ont été moyennées sur des périodes de 12h allant de 07h à 19h TU en cohérence avec les heures de prélèvement du LECKEL. L'ensemble des données moyennées sont reportées sur la Figure 7.

L'ensemble des valeurs numériques des mesures et des heures de prélèvement sont disponibles dans le tableau de l'annexe 2. Ces données ont été utilisées pour le calcul du score de performance de chaque AMS participant.

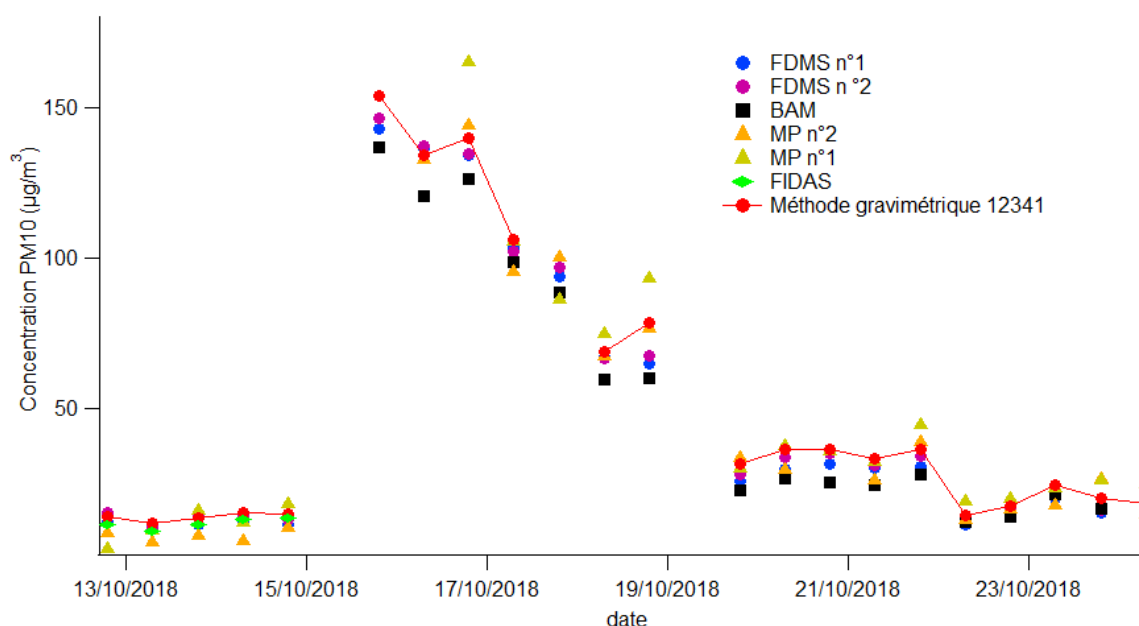


Figure 7 : Concentration PM₁₀ des analyseurs automatiques participants et de la méthode de référence (EN NF 12341). Les mesures des analyseurs automatiques ont été moyennées sur des plages de temps de 12h en cohérence avec la méthode de référence.

Comme discuté ci-dessus, les mesures du 15/10 07h ont été invalidées car elles correspondent à la période de démarrage du dopage et de stabilisation de la concentration ainsi que les données du 19/10 07h TU relatives à la fin du dopage. Les mesures du MP du 15/10 19h n'ont pas été prises en compte étant donné les deux artefacts de mesure survenus dans la nuit du 15 au 16/10. Les mesures du MP n°1 du 16/10 à 07h ont été invalidées à la suite du redémarrage de l'instrument. Enfin, la pesée du 17/10 19h a été invalidée car celle-ci n'était pas conforme aux prescriptions de la norme EN NF 12341. L'ensemble de ces informations sont synthétisées dans le tableau de l'annexe 1.

3. METHODE D'EVALUATION DES RESULTATS

3.1 Détermination de la valeur assignée

La valeur assignée x_{pt} correspond à la valeur de référence à partir de laquelle les biais des instruments participants sont calculés. Dans ce travail, le faible nombre d'instruments mobilisés n'a pas permis l'utilisation de statistiques robustes. Ainsi, la valeur assignée a été déterminée par l'Ineris en utilisant une méthode de référence. Cette méthode de référence est décrite par la norme NF EN 12341 décrivant la méthode normalisée de mesure gravimétrique pour la détermination de la concentration massique PM₁₀ ou PM_{2,5} pour laquelle l'Ineris est accrédité (accréditation n° 1-0157).

3.2 Détermination de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude

L'écart-type pour l'évaluation d'aptitude σ_{pt} est utilisé pour la détermination des seuils auxquels sont comparés les biais des participants. Lorsqu'une méthode de référence est utilisée pour la détermination de la valeur assignée, l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude peut être :

- soit prescrit si une exigence normative ou réglementaire fixe un seuil d'incertitude ;
- soit perçu (respectivement §6.2 et §6.3 NF ISO 13528) : si le coordonnateur souhaite comparer les résultats des participants à un seuil d'incertitude fixé ;
- ou pris égal à l'écart-type robuste s^* déterminé à partir des résultats des participants.

Dans ce travail, l'écart-type d'évaluation d'aptitude σ_{pt} a été fixé selon l'exigence normative relative à la mesure des PM et décrite dans la Directive 2008/50/CE, soit 25% d'incertitude à 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

3.3 Détermination de l'incertitude associée à la valeur assignée

Dans ce travail, l'incertitude associée à la valeur assignée $u(x_{pt})$ est celle de la méthode de référence $u(x_{ref})$ et est calculée à partir de la norme NF EN 12341.

Lors de l'exploitation des données, l'incertitude de la valeur assignée doit être comparée à 0,3 fois l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude σ_{pt} .

Si $u(x_{ref}) < 0,3 \times \sigma_{pt}$ alors, selon la norme NF ISO 13528, l'incertitude de la valeur assignée est négligeable et ne nécessite pas d'être incluse dans l'interprétation des résultats de l'essai d'aptitude, c'est-à-dire dans le test statistique de performance. Dans le cas contraire, elle doit être prise en compte.

3.4 Tests statistiques de performance

- Score Z

Le score Z consiste à comparer le biais d'un laboratoire avec un critère de performance. Il est calculé de la façon suivante :

$$Z_i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sigma_{pt}}$$

Où σ_{pt} est l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude, x_i est la concentration mesurée par le laboratoire i et x_{pt} la valeur assignée.

Un laboratoire dont le score z est supérieur à 3,0 ou inférieur à -3,0 donne lieu à un « signal d'action ». Un score z supérieur à 2,0 ou inférieur à -2,0 donne lieu à un signal d'avertissement (§7.4.2 norme NF ISO 13528).

- Score Z'

Si l'incertitude type associée à la valeur assignée n'est pas négligeable par rapport à l'écart-type d'évaluation d'aptitude, c'est à dire si $u(x_{pt}) > 0,3 \times \sigma_{pt}$, alors l'incertitude type associée à la valeur assignée est prise en compte en élargissant le dénominateur du score de performance. Cette statistique est appelée score Z' et est calculée comme suit :

$$Z'i = \frac{x_i - x_{pt}}{\sqrt{\sigma_{pt}^2 + u^2(x_{pt})}}$$

4. COMPARAISON DES BIAIS DE CHAQUE INSTRUMENT PAR RAPPORT A L'INCERTITUDE DE MESURE EXIGEE PAR LA REGLEMENTATION

Afin de comparer les résultats des instruments participants aux exigences réglementaires, les biais de mesure de chaque analyseur automatique ont été comparés à l'incertitude de mesure reportée dans la Directive 2008/50/CE pour la mesure des PM_{10} . Ainsi, l'erreur maximale tolérée, ou l'écart-type d'évaluation d'aptitude σ_{pt} , a été fixée à 50% de l'incertitude imposée par la directive, soit $\sigma_{pt} = 6,25 \mu g/m^3$, afin qu'un score Z' égal à 2 ou -2 (donnant lieu à un signal d'avertissement) corresponde à l'incertitude réglementaire.

L'incertitude de la valeur assignée, notée ici $u(x_{ref})$, est considérée comme non négligeable par rapport à l'écart-type d'évaluation d'aptitude σ_{pt} , puisque $u(x_{ref}) > 0,3 \times \sigma_{pt}$ (les valeurs numériques sont reportées en Annexe1). Il convient donc, en accord avec l'ISO 13528, de prendre en compte l'incertitude de la valeur assignée en élargissant le dénominateur du score de performance et d'exprimer les résultats sous la forme de score Z' (cf ci-dessus).

Les score Z' obtenus sont reportés sur les figures 8 et 9 pour chacune des périodes reportées dans le tableau 1. En complément, le tableau 2 rend compte des scores Z' moyens par période considérée (telles que définie dans le tableau 1).

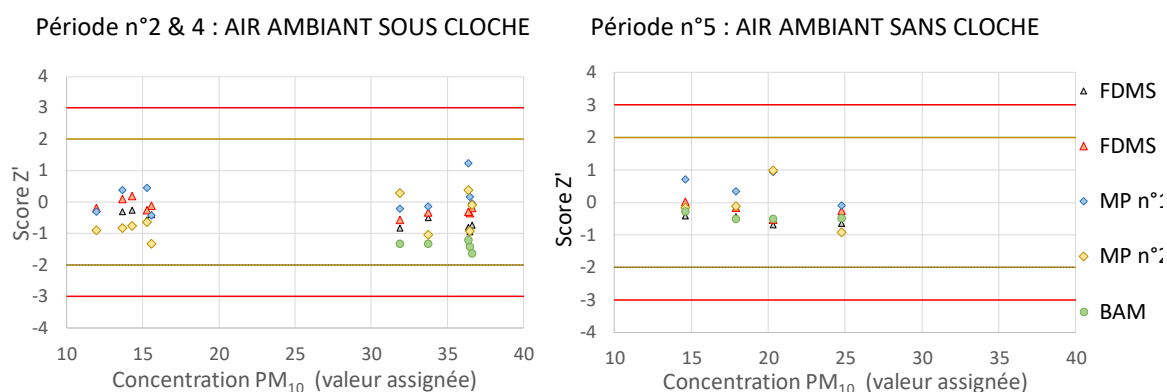


Figure 8 : Score Z' obtenus en mesurant de l'air ambiant à travers et sans cloche de dopage. Le critère de performance est choisi comme égale à 50% de l'incertitude réglementaire pour la mesure de particules élargie de l'incertitude de la valeur assignée. Ligne rouge : signal d'action. Ligne orange : signal d'avertissement.

Période n°3 : AIR AMBIANT DOPE AVEC NITRATE D'AMMONIUM ET SULFATE D'AMMONIUM

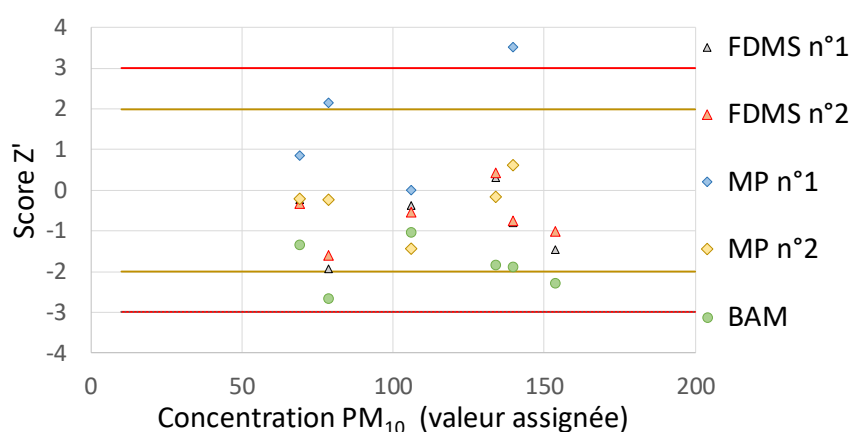


Figure 9 : Score Z' obtenus en mesurant de l'air ambiant dopé avec un mélange de sels semi-volatile et non-volatiles. Le critère de performance est choisi comme égale à 50% de l'incertitude réglementaire pour les AMS. Ligne rouge : signal d'action. Ligne orange : signal d'avertissement.

Tableau 2 : Scores Z' moyens calculés par période.

Période		Gamme de concentration PM ₁₀ (µg/m ³)	Score Z' moyen par période				
			FDMS n°1	FDMS n°2	MP n°1	MP n°2	BAM
2	Air ambiant sous cloche de dopage	12-15	-0,4	-0,4	0	-0,9	Pas de données
3	Dopage de sels de nitrate et sulfate d'ammonium	70-150	-0,8	-0,6	1,6	-0,3	-1,8
4	Air ambiant sous cloche de dopage	31-37	-0,8	-0,3	0,2	-0,3	-1,4
5	Air ambiant sans cloche de dopage	15-25	-0,6	-0,2	0,5	-0,1	-0,4

Les graphes de la figure 8 présentent les scores de performance des instruments participants calculés à partir des mesures réalisées de l'air ambiant « à travers » et « sans le dispositif de dopage ». Ils correspondent aux périodes n°2, 4 et 5 du tableau 1. Les concentrations mesurées pendant ces périodes sont comprises entre 10 et 37 µg/m³.

Pour ces périodes, les scores Z' sont quasiment tous largement compris entre 2 et -2. Ceci indique que les performances des instruments participants sont acceptables pour ces gammes de concentration au regard de l'incertitude de mesure réglementaire imposée par la directive 2008/50/CE.

La comparaison entre les résultats des deux graphes de la figure 8 permet d'apprécier, à niveau de concentration proches, un impact potentiel du dispositif de dopage sur les scores des participants. Il est difficile d'observer une quelconque influence du dispositif sur les scores des deux MP et des deux FDMS. Néanmoins, il est possible d'observer des scores Z' systématiquement un peu plus fort pour le BAM en présence du dispositif dopage que sans, où les scores Z' sont plus proches des autres participants. Ceci est également visible dans le tableau 2, où le BAM obtient un score Z' moyen de -1,4 avec le dispositif de dopage contre -0,4 sans. En revanche, les scores Z' moyens des autres instruments sont similaires. Cette différence pourrait traduire une inhomogénéité dans la ligne du BAM.

Le graphe de la Figure 9 présente les scores de performance des participants calculés à partir des mesures réalisées pendant la période de dopage. Ils correspondent à la période 3 du tableau 1. Les concentrations mesurées pendant ces périodes sont comprises entre 70 et 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Sur cette période, l'ensemble des scores Z' des deux FDMS et du MP n°2 sont compris entre 1 et -2. Ils sont, en moyenne sur la période (tableau 2), compris entre 0 et -1. Il est à noter que les scores Z' moyens sont, pour ces trois instruments, assez similaires aux scores obtenus pour des concentrations plus faibles. Il n'y a donc pas, en moyenne et pour ces trois instruments, d'effet du dopage sur les biais évalués.

Le BAM compte 4 points dont les scores Z' sont compris entre -1 et 1 et deux entre -2 et -3. Son score Z' moyen est de -1,6 ce qui est conforme au critère d'évaluation choisi. Il mesure les concentrations les plus faibles sur cette période mais reste très bien corrélé aux variations des autres AMS (notamment celles des deux FDMS). Il n'est pas à exclure que cette sous-estimation puisse venir d'une inhomogénéité dans le dispositif de dopage, comme expliqué un peu plus haut, étant donné que son score Z' est plus proche de celui mesuré pendant la période 4 « sous cloche » (i.e. -1,4) que celui de la période 5 « sans » (i.e. -0,4).

A l'inverse, le MP n°1 mesure les concentrations les plus élevées ; il compte deux points de score Z' entre 0 et 2, un entre 2 et 3 et un au-dessus de trois. Ces derniers points correspondent aux surestimations identifiées lors de la présentation des mesures de la période de dopage en section 2.3.3 Ces mesures auraient pu être invalidées car survenant après les artefacts invalidés et le redémarrage de l'instrument le 16/10. Nous avons fait le choix de les conserver notamment pour mettre en évidence le type surestimation que peut générer un MP alors même que les paramètres techniques ne permettent pas d'invalidier les mesures. Malgré cela le score Z' moyen pour cette période est égale à 1,6, ce qui est conforme au critère d'évaluation choisi.

En conclusion, ces résultats indiquent que les quatre instruments respectent les incertitudes réglementaires de 25% à la valeur limite ($\text{VL} = 50\mu\text{g}/\text{m}^3$) sur une gamme de concentration allant de 12 à 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ces résultats satisfaisants en moyenne par niveau de concentrations, ne doivent pas masquer les artefacts de mesure survenus conjointement sur les deux MP la nuit du 16/10, et celui survenu pendant le blanc du MP n°1 la nuit du 12/10. Une hypothèse est que ces artefacts pourraient être liés à la présence de condensation dans l'instrument dans un contexte météo très humide (présence de brouillard matinal). Ce genre de comportement a déjà été observé par le passé sur les MP. Si, dans cette étude, l'impact de la présence d'une cloche de dopage sur le fonctionnement de la ligne RST du MP ne peut pas être écartée, elle permet d'identifier le type d'artefact que peut générer le MP dans certain cas particulier. Une autre hypothèse est que ce genre de surestimation peut survenir lors du changement du spot de prélèvement sur la bande du MP (journalier à 00h). C'est notamment le cas de la surestimation du MP n°1 pendant la réalisation du blanc qui survient juste après le changement à 00h.

L'expérience acquise dans le cadre du suivi d'équivalence des analyseurs automatique PM montre, d'une part, que des phénomènes de surestimation du MP peuvent être validés techniquement et, d'autre part, que les règles de configurations techniques de la ligne du MP sont sensibles.

Pour rappel, le guide méthodologique indique qu'en PM₁₀, le seuil d'humidité de déclenchement du chauffage doit être paramétré à 60 % tandis qu'il doit être de 75 % en PM_{2,5}. Il est important également de veiller à ce que le capteur de température de tête de ligne soit installé à l'extérieur de la station et que celui placé sur la face interne en bas de la ligne (environ 50 cm de l'entrée de l'instrument) soit situé dans la station à 1m minimum de la tête de ligne. Il est également important de pouvoir identifier ce genre d'évènement, car ceux-ci peuvent avoir un impact fort sur une moyenne 24h étant donné le pas de temps important de la mesure de cet instrument.

5. CONCLUSIONS

Cette CIL a permis d'évaluer les performances de deux MP 101, deux TEOM FDMS 1405-F et d'un BAM 1020 pour la mesure des particules dans la fraction PM₁₀, après que ceux-ci aient été mises en œuvre par leur utilisateur (Atmo GE). Les biais de mesure des instruments participants ont été calculés par rapport à la méthode de référence pour la mesure des particules, et ont été comparés à une valeur égale à 50 % de l'incertitude imposée à la VL pour les analyseurs automatiques de particules par la directive 2008/50/CE, afin de comparer les performances des instruments participants vis-à-vis des exigences réglementaires.

Ceci a fait l'objet d'un calcul du score de performance sous la forme de score Z'.

L'ensemble des scores Z' moyens obtenus sur les différentes périodes de test, montre que les instruments respectent l'exigence réglementaire de 25% d'incertitude de mesure (à la VL) entre 12 et 150 µg/m³. De plus, les scores Z' moyens obtenus avec l'utilisation du dispositif de dopage avec du nitrate et du sulfate d'ammonium ne varient pas sensiblement avec les niveaux de concentrations jusqu'à 150 µg/m³.

6. LISTE DES ANNEXES

Annexes	Titres
Annexe 1	Résultats des contrôles QA/QC
Annexe 2	Valeurs numériques des mesures

ANNEXES 1 : RESULTAT DES CONTROLES QA/QC

MP101M				
Critères	Début de campagne		Fin de campagne	
	MP n°1	MP n°2	MP n°1	MP n°2
Test de contamination (< 25 cps/s) (500<HT<700 V)	2 597	9 948	x x	x x
Ecart de masse (30 µg/cm ²)	15,9	14,4	x	x
Ecart du débit de prélèvement (< 1 L/min)	0,08	0,6	0,1	0,2
Test de fuite (< 5 L/min)	2,66	3,66	x	x
Ecart Pression (< 10 hPa)	3,6	9,6	4,1	9,1
Ecart Température (< 2 °C)	1,4	1,7	0,6	0,6
Ecart Humidité (<5%)	4,4	4,9	4,1	3,5
Blanc d'instrument moyenné sur 24h (< 3 µg/m ³)	85,06	2,01	x	x

BAM 1020		
Critères	Début de campagne	Fin de campagne
Test de contamination (<100 imps)	6	x
Ecart du débit de prélèvement (< 0,8 L/min)	0,6	0,02
Test de fuite (< 1L/min)	0,9	x
Ecart Pression (< 10 hPa)	7,8	3,2
Ecart température (< 2°C)	0,9	0,9
Ecart Humidité (<5% Hr)	3	x
Température filtre (< 2°C)	2	x
Blanc d'instrument moyenné sur 24h (< 3 µg/m ³)	x	x

FDMS 1405-F				
Critères	Début de campagne		Fin de campagne	
	FDMS n°1	FDMS n°2	FDMS n°1	FDMS n°2
Ecart du débit de prélèvement principal (< 0,8 L/min)	0,00	0,01	0,01	0,02
Ecart du débit de prélèvement auxiliaire (< 0,8 L/min)	0,1	0,14	0,06	0,13
Test de fuite				
Base (<0,15 L/min)	-0,02	-0,01	x	x
Ref (<0,15 L/min)	-0,02	-0,01	x	x
Bypass base (<0,6 L/min)	0,17	0,01	x	x
Bypass ref (< 0,6 L/min)	0,23	0,01	x	x
Dépression pompe (< 0,34 atm)	0,27	0,25	x	x
Ecart pression < 10 hPa	0,3	4,4	7,7	7,9
Ecart température < 2°C	0,0	0,0	0,2	0,1
Blanc d'instrument moyenné sur 24h (< 3 µg/m³)	0,09	0,13	x	x

ANNEXES 2 : VALEURS NUMERIQUES DES MESURES

PERIODES	Date début de prélèvement	Volume Leckel (m³)	Incertitude Leckel : $u(x_{ref})$ (µg/m³)	Leckel : x_{ref} (µg/m³)	FDMS n°1 (µg/m³)	FDMS n°2 (µg/m³)	MP101+ n°1 (µg/m³)	MP101+ n°2 (µg/m³)	BAM (µg/m³)	FIDAS
1 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	12/10/2018 19:00	27,57	2,68	14,3	12,6	15,7	9,1	Invalidée	x	11,83
1 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	13/10/2018 07:00	27,53	2,67	12,0	10,3	10,6	5,9	9,8	X	9,34
1 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	13/10/2018 19:00	27,52	2,68	13,7	11,6	14,4	8,1	16,3	X	11,62
1 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	14/10/2018 07:00	27,53	2,68	15,5	12,8	14,7	6,6	12,6	X	13,45
1 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	14/10/2018 19:00	27,53	2,68	15,3	11,5	13,6	11,0	18,5	x	13,67
2 : DEMARRAGE DOPAGE/STABILISATION	15/10/2018 07:00	27,52	x	Période de réglage invalidée						
2 : DOPAGE	15/10/2018 19:00	27,54	3,81	153,7	143,0	146,3	Invalidées		136,9	
2 : DOPAGE	16/10/2018 07:00	24,21	3,80	134,0	136,3	137,1	132,8	Invalidées	120,6	
2 : DOPAGE	16/10/2018 09:00	27,53	3,64	139,8	134,1	134,4	144,3	165,2	126,1	
2 : DOPAGE	17/10/2018 07:00	27,53	3,26	106,0	103,3	102,2	95,8	105,9	98,6	
2 : DOPAGE	17/10/2018 19:00	27,52	3,25	Invalidée	93,8	96,7	100,2	86,6	88,7	
2 : DOPAGE	18/10/2018 07:00	27,53	2,93	69,1	67,3	66,8	67,5	75,0	59,8	
2 : DOPAGE	18/10/2018 19:00	27,52	3,01	78,60	65,1	67,5	77,0	93,5	60,1	

2 : ARRET DOPAGE/STABILISATION	19/10/2018 07:00	27,53	x	Période de transition invalidée						
3 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	19/10/2018 19:00	27,52	2,73	31,9	26,2	28,1	33,8	30,5	22,9	
3 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	20/10/2018 07:00	27,54	2,74	36,5	30,1	34,1	30,2	37,7	26,9	
3 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	20/10/2018 19:00	27,54	2,74	36,6	31,7	35,4	36,0	36,3	25,4	
3 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	21/10/2018 07:00	27,53	2,73	33,7	30,4	31,5	26,6	32,7	24,7	
3 : AIR AMBIENT SOUS CLOCHE	21/10/2018 19:00	27,53	2,74	36,4	30,9	34,3	39,0	44,8	28,2	
4 : AIR AMBIENT SANS CLOCHE	22/10/2018 07:00	27,53	2,68	14,6	11,8	14,8	13,5	19,5	12,7	
4 : AIR AMBIENT SANS CLOCHE	22/10/2018 19:00	27,54	2,68	17,9	14,8	16,8	17,0	20,2	14,4	
4 : AIR AMBIENT SANS CLOCHE	23/10/2018 07:00	27,53	2,70	24,8	20,3	23,1	18,4	24,0	21,5	
4 : AIR AMBIENT SANS CLOCHE	23/10/2018 19:00	27,53	2,69	20,3	15,5	16,6	27,0	26,6	16,9	
4 : AIR AMBIENT SANS CLOCHE	24/10/2018 07:00	27,52	2,69	18,8			15,0	25,4	19,1	

- La connexion entre le BAM et la station d'acquisition a été mal paramétrée. Les données n'ont pas pu être sauvegardées jusqu'au 15/10
- Le FIDAS INERIS a dû être désinstallé le 15/10.



direction et secrétariat du LCSQA

INERIS - parc technologique Alata - BP 2 - F60550 Verneuil-en-Halatte
tél. 03 44 55 69 16 - www.lcsqa.org