

Intercomparaison en stations :

bilan des différents exercices in situ.

Olivier Le Bihan, Guy Clauss,
Benoit Rocq, Yves Godet.

INERIS

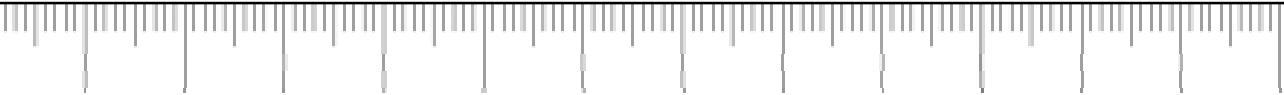
aspa

Atmo
PICARDIE
Qualité de l'air

LCSQA

Plan

- Introduction
- Comparaison 2 à 2
 - en voisinage
 - avec dopage
- Exercice inter-laboratoire
 - multi-polluant
 - mono-polluant
- Conclusion et perspectives



1. Introduction

Besoin général :

- ➡ QA/QC : intérêt de participer à des intercomparaisons
- ➡ directive européenne : valeur limite de l'incertitude sur la mesure

Détermination de l'incertitude :

➡ calcul d'un budget d'incertitude

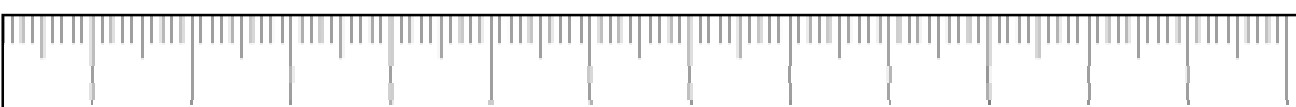
GUM (EN 13005) ou ISO 14956

➡ détermination de l'intervalle de confiance
par un exercice inter-laboratoires

ISO 5725

La première doit être validée par la seconde.





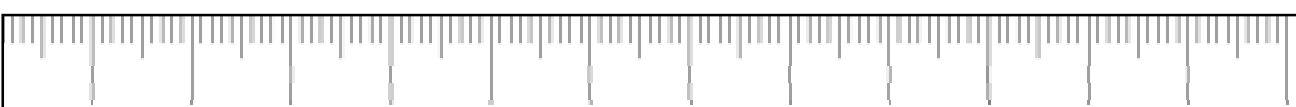
Objectifs

➡ exercice inter-laboratoire : concept ?

INTERCOMPARAISON mono- ou multi-polluants

➡ toute station fixe française : intégration ?

COMPARAISON 2 à 2



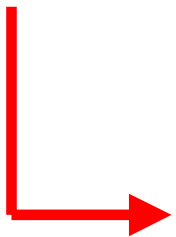
Déroulement

➡ recherche bibliographique

rapport Juin 2002

➡ recherche expérimentale

automne 2002 - été 2004



Mise au point d 'outils opérationnels

2. Comparaison 2 à 2

Techniques identifiées :

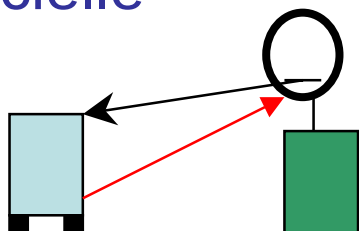
Voisinage



ERLAP-région Lombardie

- + : simplicité
- + : matrice réelle
- : dépendance / matrice

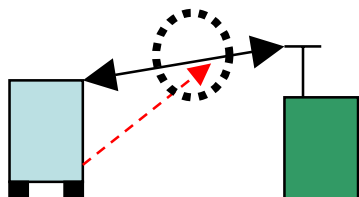
Matrice artificielle



CARB, ERLAP

- + : maîtrise de la matrice
- : « artificiel » (interférents ?)
- : difficultés techniques (ozone, H₂O)

Dopage



LCSQA

- + : simplicité
- + : matrice réelle
- + : maîtrise concentration

LCSQA

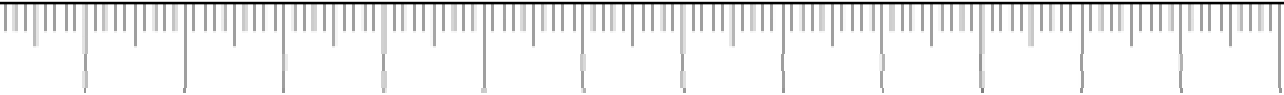
Comparaison 2 à 2

Objectifs

- Raccorder chaque station fixe à la communauté, par le biais d'un repère commun
- *Favoriser la présence d'interférents*

Programme expérimental

- Test et adaptation de la méthode de voisinage
- Mise au point d'une méthode de dopage



Comparaison 2 à 2 en voisinage

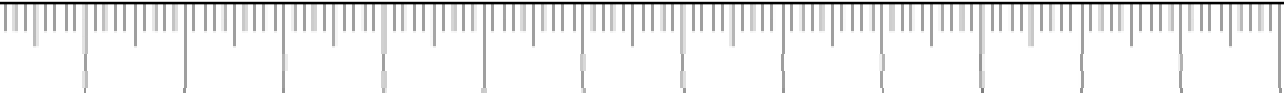
Station Atmo Picardie de Nogent sur Oise,
novembre 2002.

Olivier Le Bihan.

INERIS

Atmo
PICARDIE
Qualité de l'air

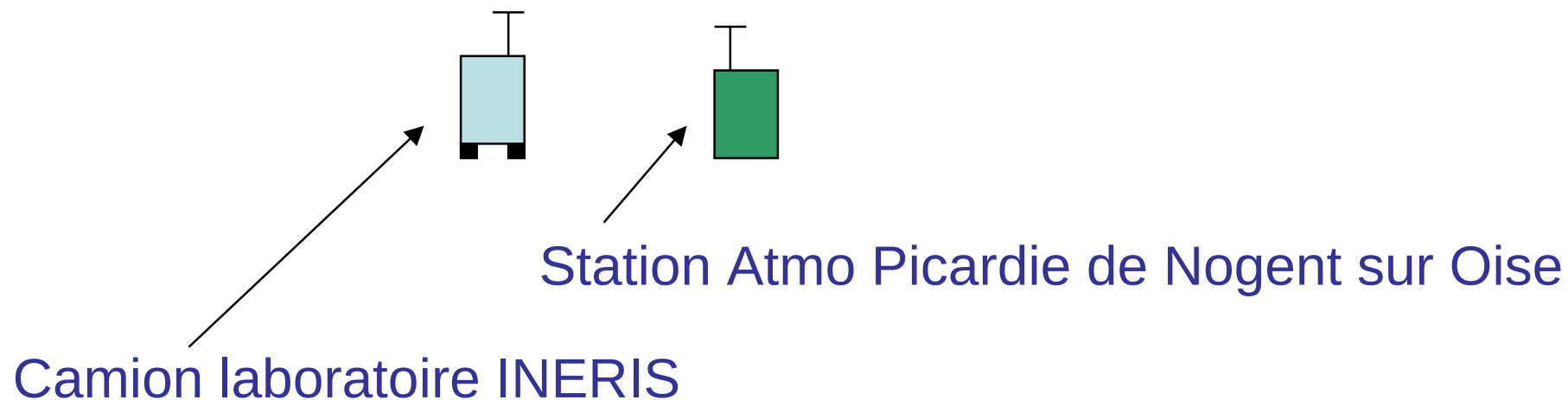
LCSQA



Objectif

- ➡ Tester le concept de « voisinage »

Présentation de la campagne

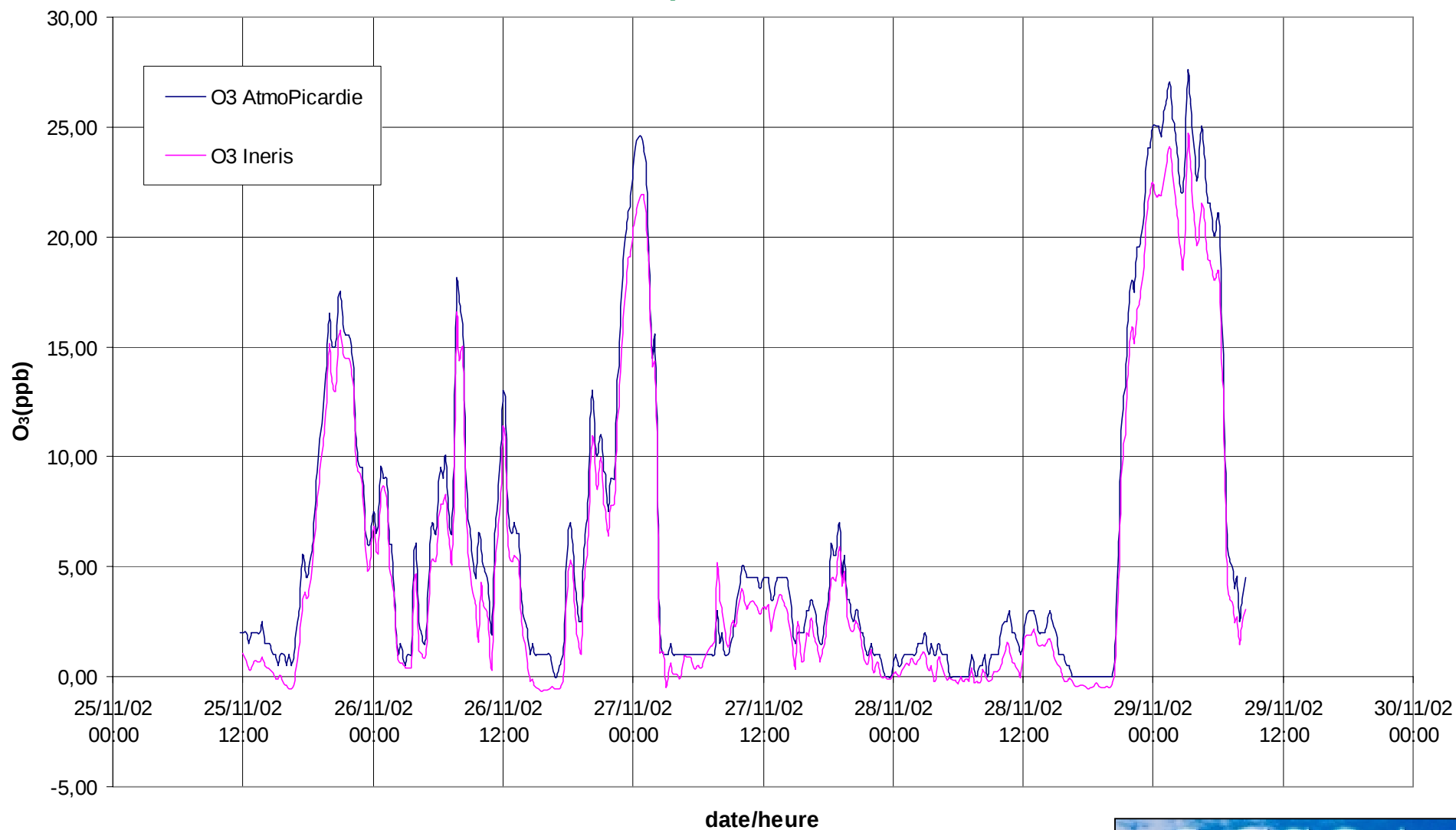


15 jours, 1/4 horaire - NO_x, O₃, SO₂, PM₁₀

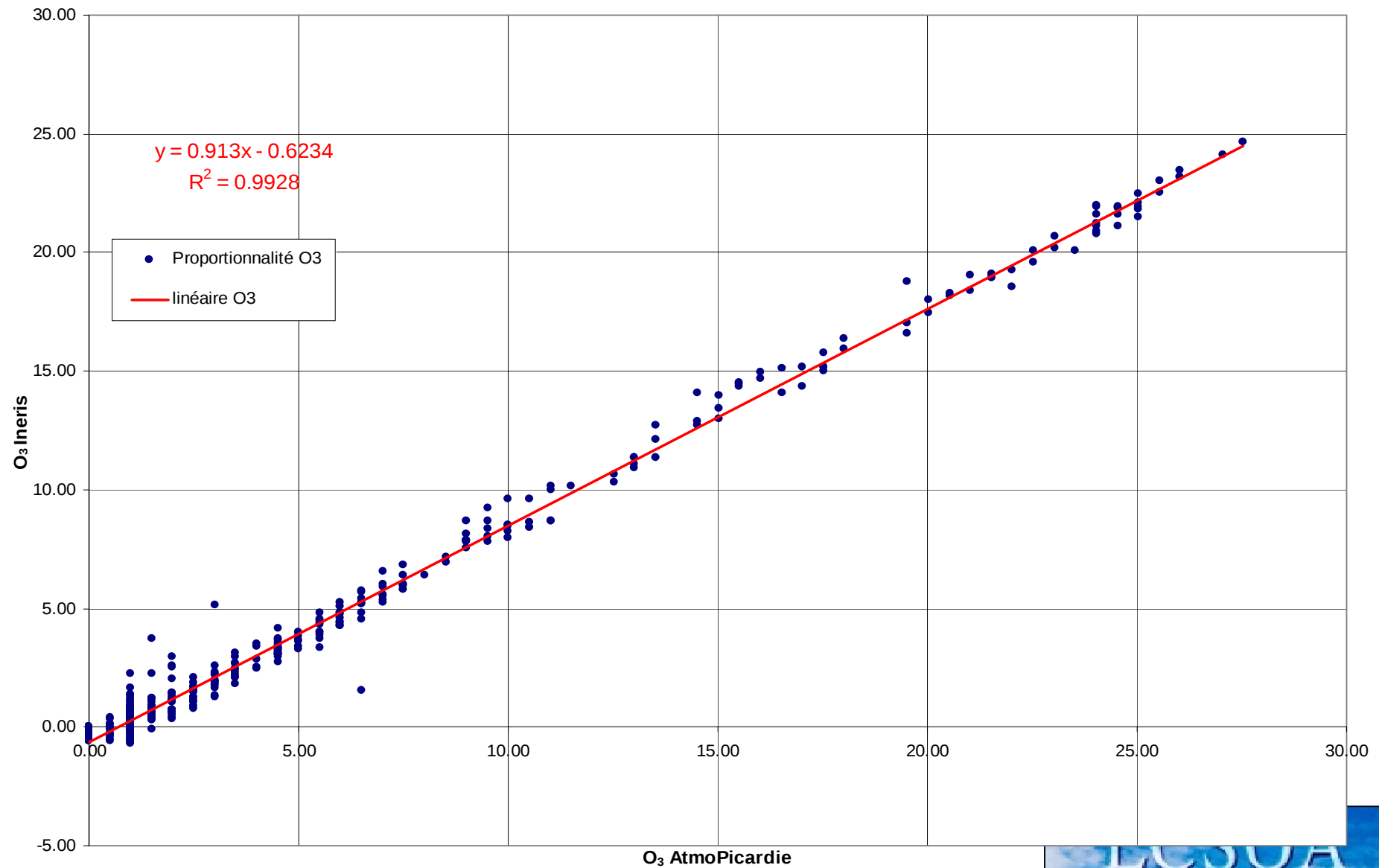
croisement d'étalons



Comparaison O₃



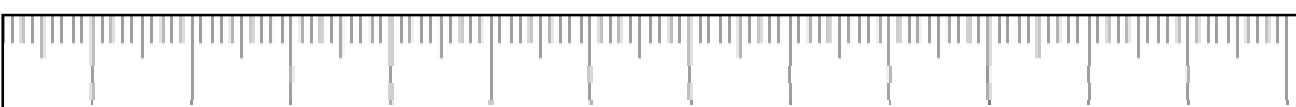
Courbe de tendance O₃
25/11/02 11:45 au 29/11/02 08:30



Polluant		Offset			Pente	
		Classe	Spécification		Classe	Spécification
NO		1	≤ 5 ppb		1	$\leq 10\%$
		2	$5 \leq x \leq 10$ ppb		2	$10 \leq x \leq 25\%$
		3	$10 \leq x \leq 20$ ppb		3	$25 \leq x \leq 50\%$
		4	≥ 20 ppb		4	$50 \leq x \leq 100\%$
NO ₂		1	≤ 5 ppb		1	$\leq 10\%$
		2	$5 \leq x \leq 10$ ppb		2	$10 \leq x \leq 25\%$
		3	$10 \leq x \leq 20$ ppb		3	$25 \leq x \leq 50\%$
		4	≥ 20 ppb		4	$50 \leq x \leq 100\%$
		5			5	$\geq 100 \%$
O ₃		1	≤ 5 ppb		1	$\leq 10\%$
		2	$5 \leq x \leq 10$ ppb		2	$10 \leq x \leq 25\%$
		3	$10 \leq x \leq 20$ ppb		3	$25 \leq x \leq 50\%$
		4	≥ 20 ppb		4	$50 \leq x \leq 100\%$
SO ₂		1	≤ 5 ppb		1	$\leq 10\%$
		2	$5 \leq x \leq 10$ ppb		2	$10 \leq x \leq 25\%$
		3	$10 \leq x \leq 20$ ppb		3	$25 \leq x \leq 50\%$
		4	≥ 20 ppb		4	$50 \leq x \leq 100\%$
		5	/		5	$\geq 100 \%$
PM ₁₀		1	/		1	$\leq 25\%$
		2	/		2	$\geq 25\%$ ppb

Tableau 2.3 : différences observées sur l'« offset » et la « pente » - classes de qualité

LCSQA



Polluant	Pente (classe)	Offset (classe)	Corrélation (R)	Observations	Valeurs limites
NO	1	1	0.99	0-70 ppb	-
NO ₂	1	1	0.94	0-45 ppb	104 ppb
O ₃	1	1	0.99	0-25 ppb	90 ppb
SO ₂	/	/	/	0-12 ppb	118 ppb
PM ₁₀	1	/	0.94	5-30 / 50 µg.m ⁻³	50 µg.m ⁻³

totalité des résultats en classe 1
 mais observations << valeurs limites

Comparaison 2 à 2 en voisinage : conclusion.

voisinage

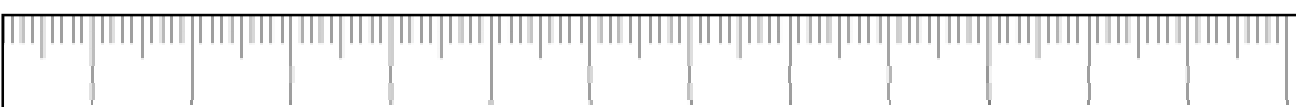


Atmo Picardie - Automne 2002

réalisation d'une campagne test

- intérêt
 - du concept (opérationnel)
 - du référentiel qualité d'ERLAP
 - besoins :
 - écourter
 - garantir le domaine de concentration étudié
- ➡ bon concept, à améliorer





Comparaison 2 à 2 **avec dopage**

Stations Atmo Picardie de Creil et Nogent sur Oise,
mai 2004.

Yves.godet@ineris.fr

Olivier.lebihan@ineris.fr

INERIS

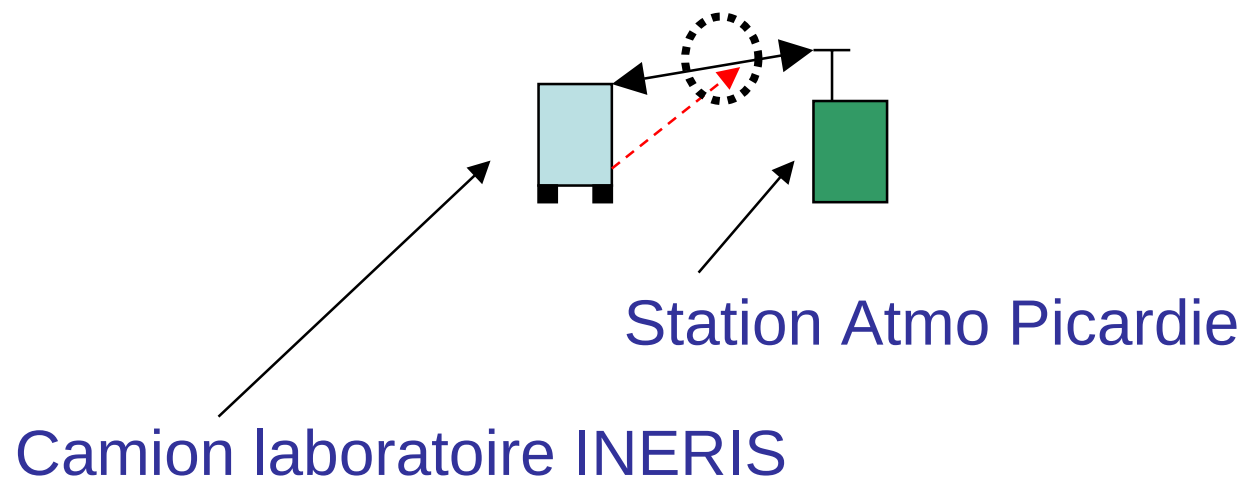
Atmo
PICARDIE
Qualité de l'air

LCSQA

Objectif

➡ Enrichir la matrice

Présentation de la campagne

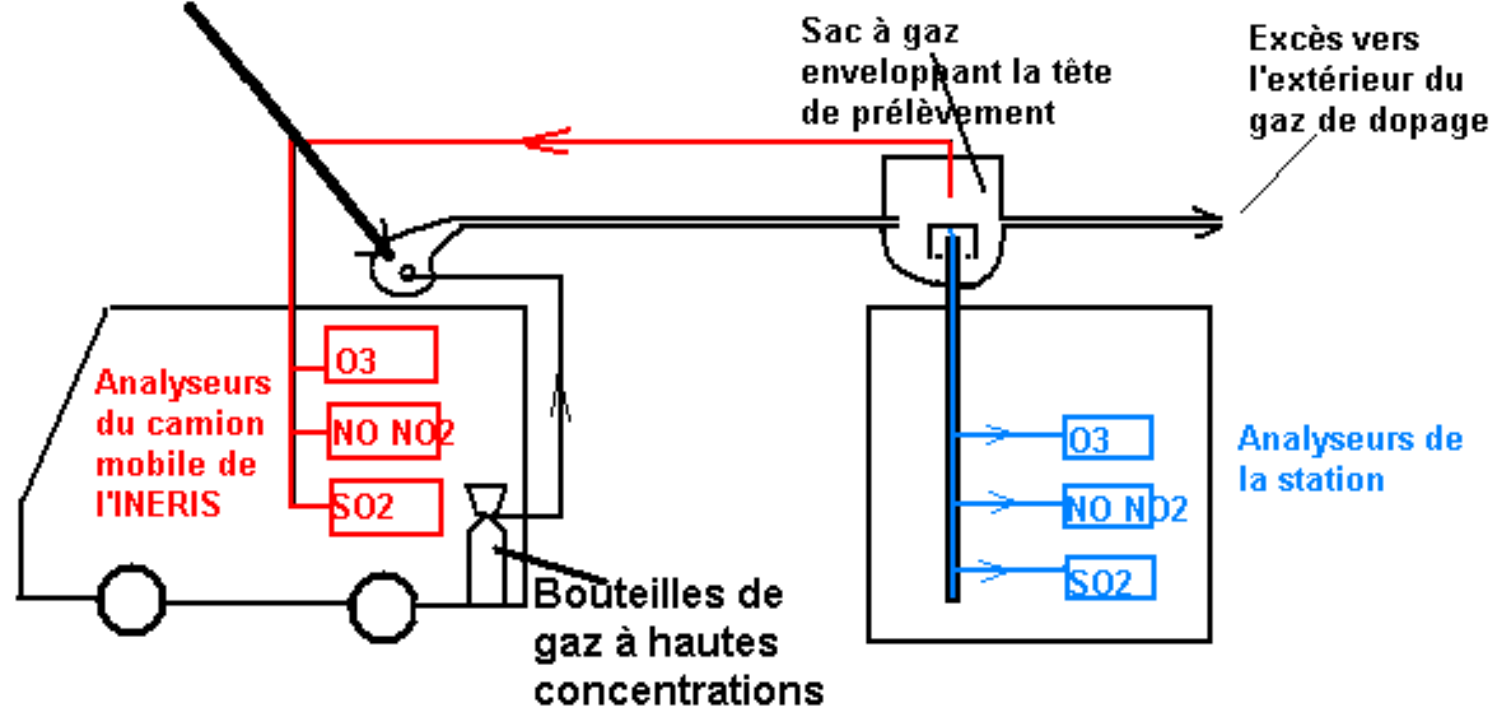


~~15~~ **3** jours, 1/4 horaire - NO_x, O₃, SO₂, ~~PM10~~
croisement d'étalons, **dispersion intra labo INERIS**

LCSQA

Principe

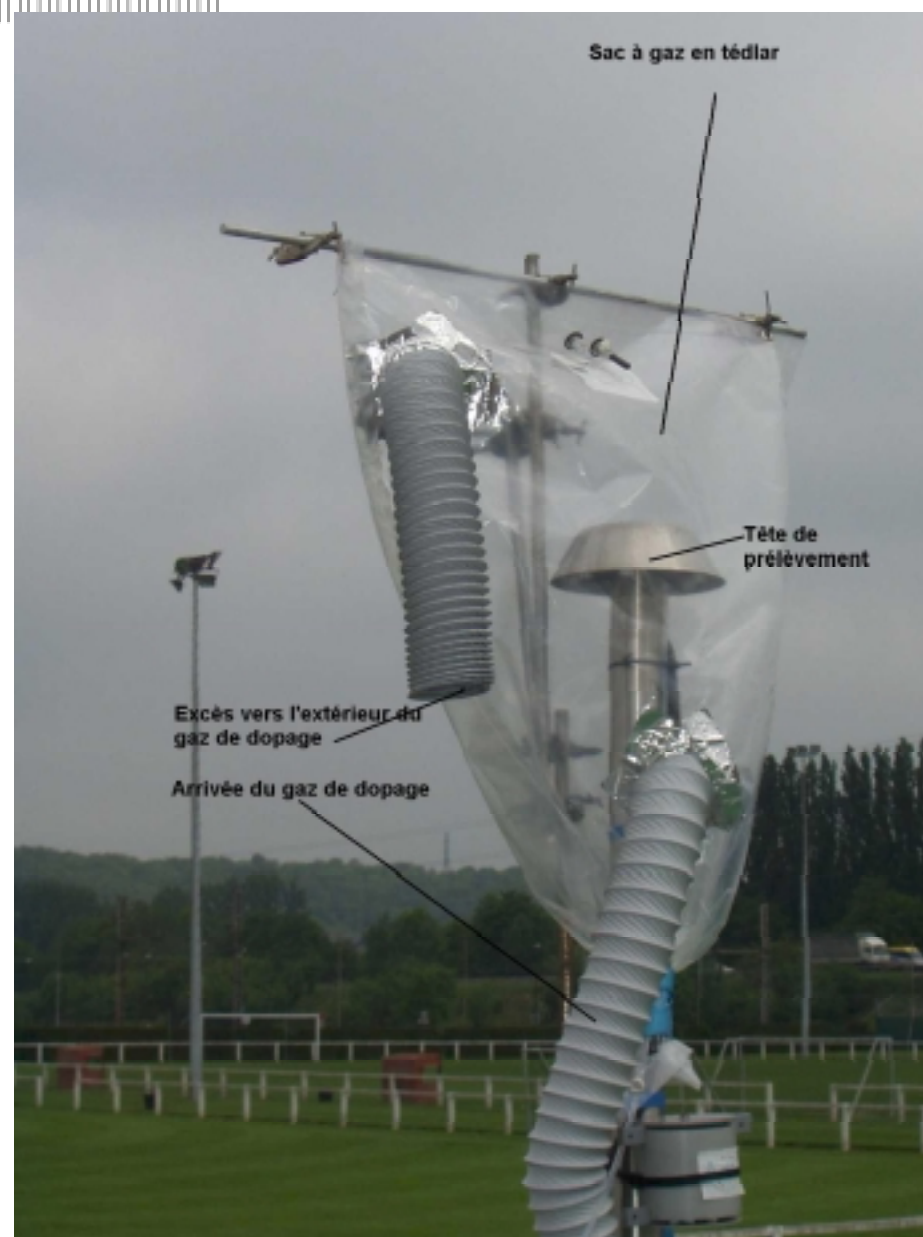
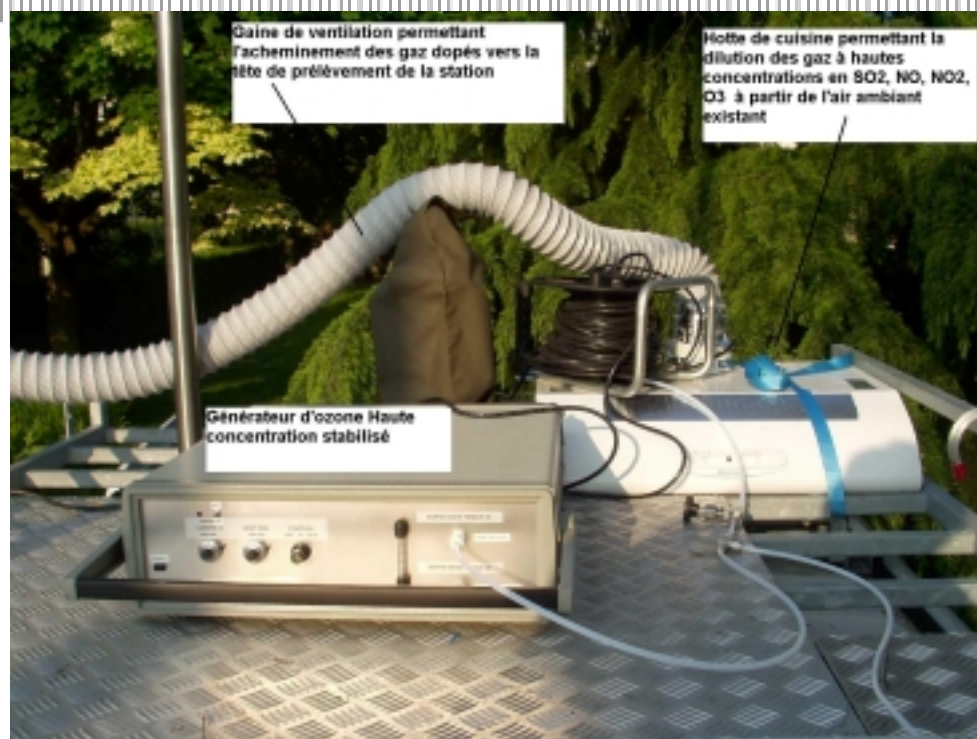
Entrée air
ambient



Station Atmo Picardie de Nogent et Creil



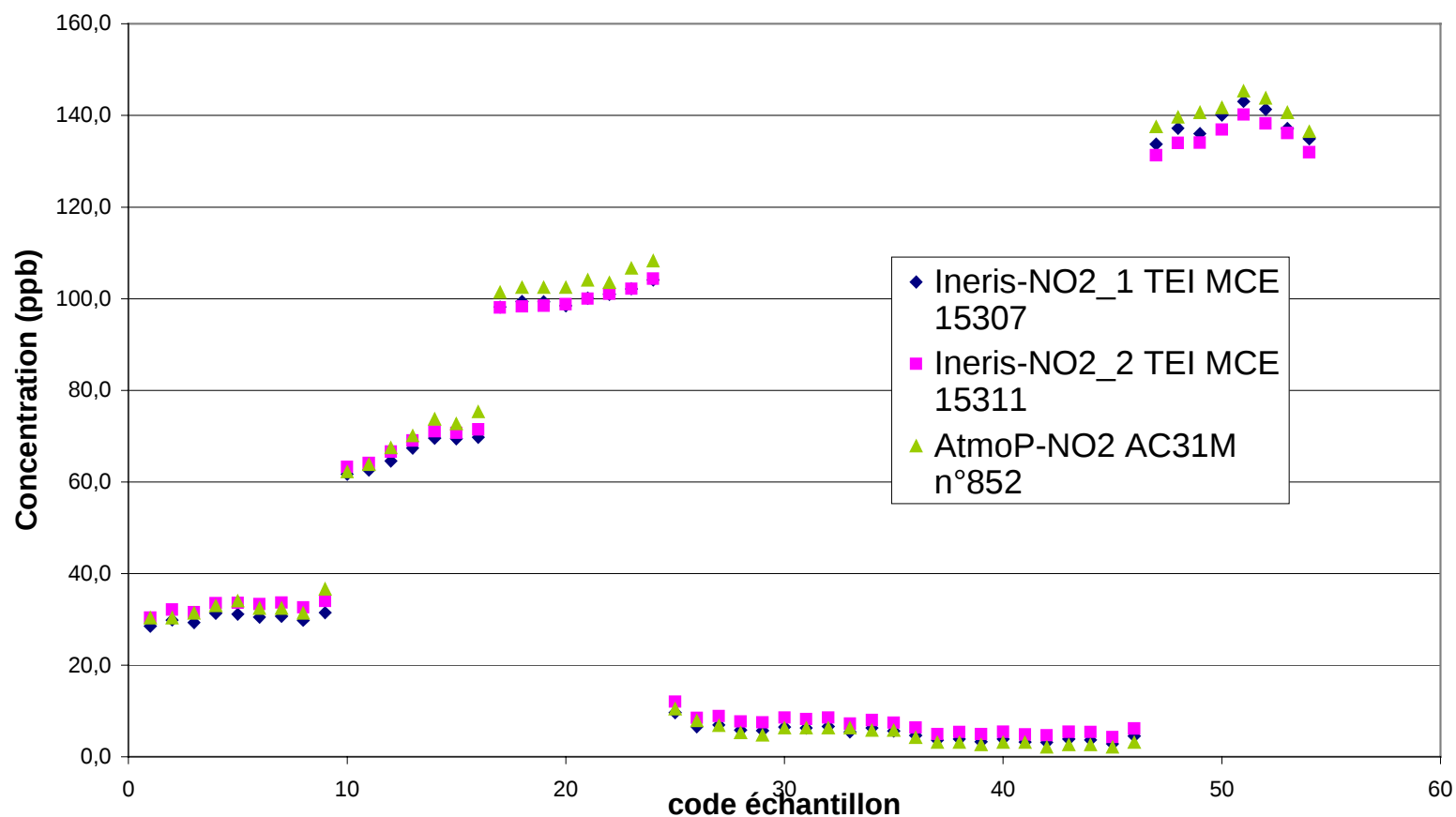
LCSQA



LCSQA

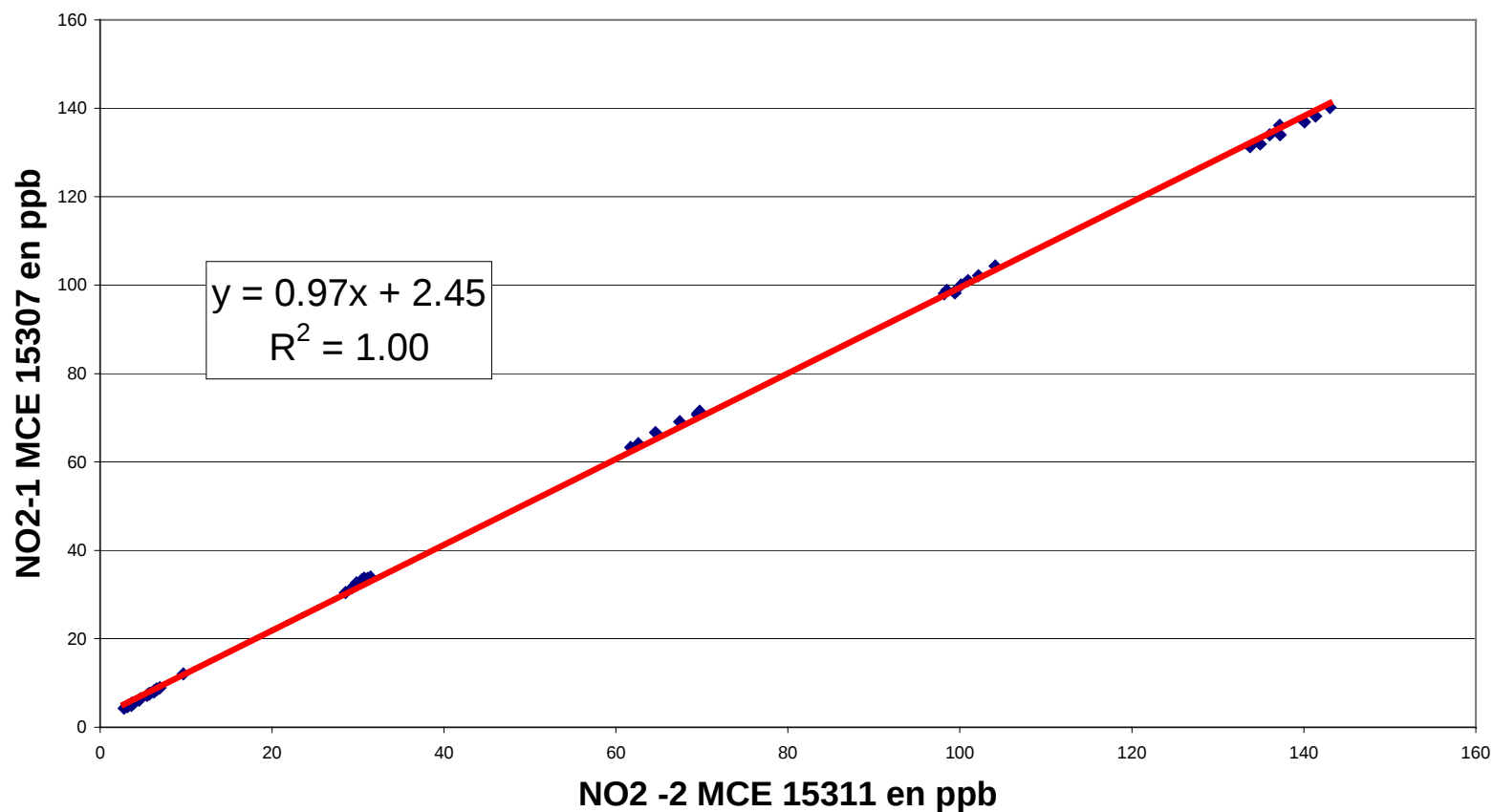
Suivi temporel - NO₂ - Nogent sur Oise

NO₂ - Suivi temporel à Nogent



Comparaison intra-laboratoire - NO₂ - Nogent sur Oise

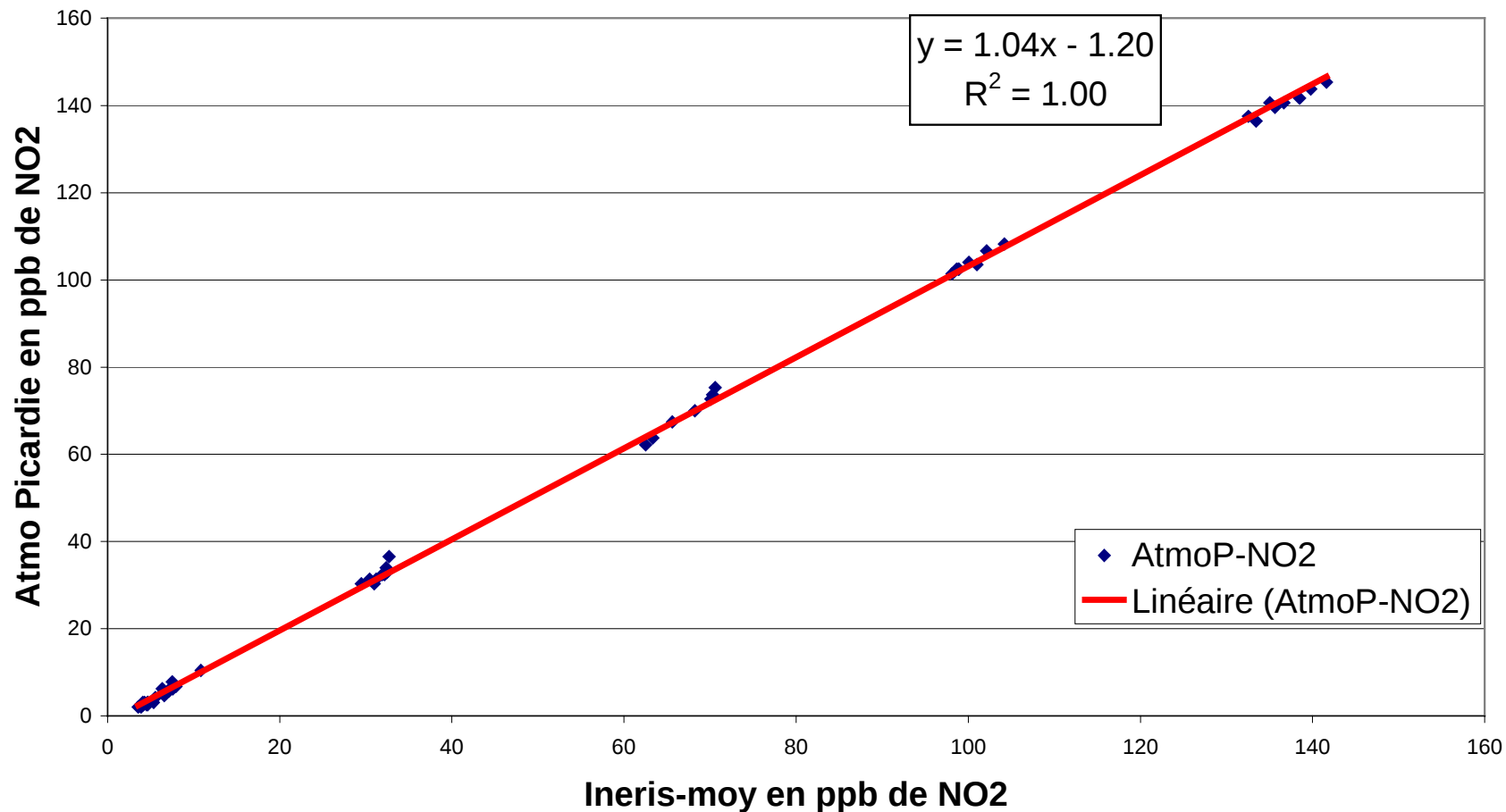
Comparaison intra laboratoire Ineris-NO2



LCSQA

Comparaison inter-laboratoire - NO₂ - Nogent sur Oise

Comparaison inter laboratoire NO2 à Nogent



Faible dispersion des mesures à Nogent sur Oise



Résultats de la comparaison à Nogent sur Oise

Polluant	offset		Pente		Observations (ppb)	Valeurs limites (ppb)
	Résultat (ppb)	Classe $< \text{à } 5 \text{ ppb} = 1$ $= 5 < 10 \text{ ppb} = 2$ etc...	résultat	classe $< \text{à } 10 \% = 1$ $= 10 < 15 \% = 2$ etc...		
O3 intra. O3 inter.	-1.3 -0.80	1 1	1.08* 1.14	1 2	10 – 50 80 125-200	90
NO₂ intra. NO₂ inter.	2.45 -1.2	1 1	0.97 1.04	1 1	5 – 30 – 70 105 140	104
NO intra. NO inter.	1.71 0.74	1 1	1.01 1.05	1 1	5-50 110-170-250	pas de v. limite

* Entrée d'air dans la ligne d'échantillonnage

"Intra" : dispersion « intra laboratoires » (plusieurs mesures Ineris)

"Inter": dispersion « inter laboratoires » (Atmo Picardie et Ineris)



Comparaison 2 à 2 avec dopage : conclusion

Objectif initial :

« voisinage » + garantie des concentrations

Bilan :

Objectif atteint (Développement de la technique de « dopage »)

- Valeurs limites
- Facile à mettre en œuvre
- Intérêt dispersion intra-laboratoire

Comparaison 2 à 2 : Conclusion générale

Objectif initial :

positionnement station fixe / communauté
par comparaison vis-à-vis d 'un élément commun

Bilan :

Objectif atteint « voisinage » + « dopage » (gaz)
Outil opérationnel, qualités techniques et économiques

3. Exercices inter laboratoires

Olivier Le Bihan, Guy Clauss,
Benoit Rocq, Yves Godet.

INERIS

aspa

Atmo
PICARDIE
Qualité de l'air

LCSQA

Exercice « inter-laboratoires »

Technique identifiée :

norme ISO 5725

Air ambient ?

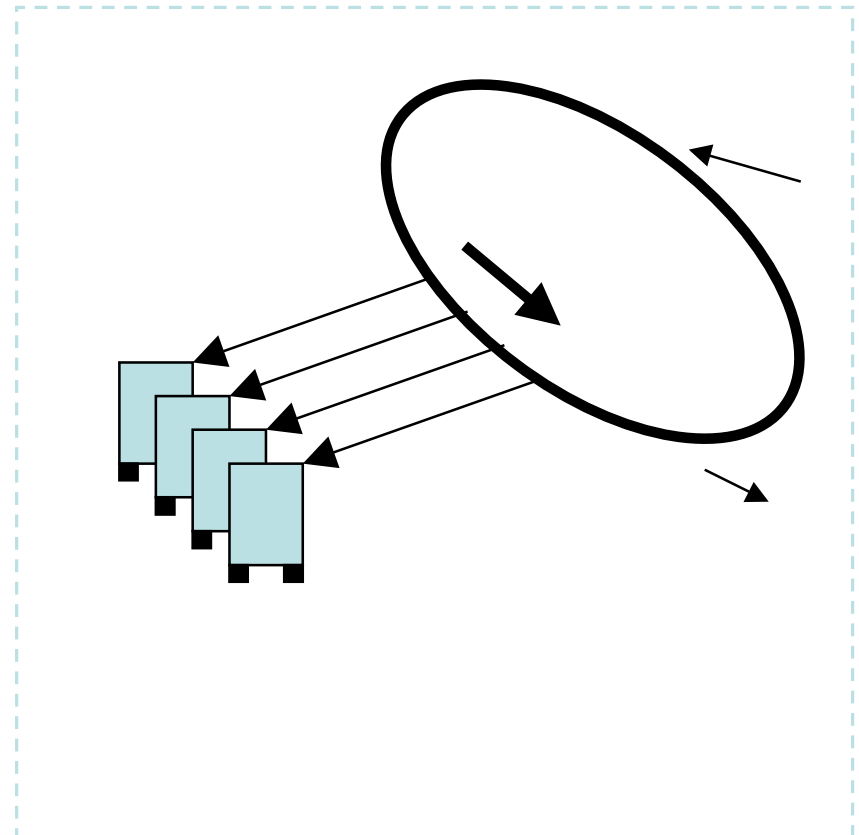
Mesures à l'émission : boucle INERIS

- ➡ intervalle de confiance de reproductibilité
- ➡ intervalle de confiance de répétabilité

➡ pas de référence Air Ambient

➡ savoir faire ISO 5725

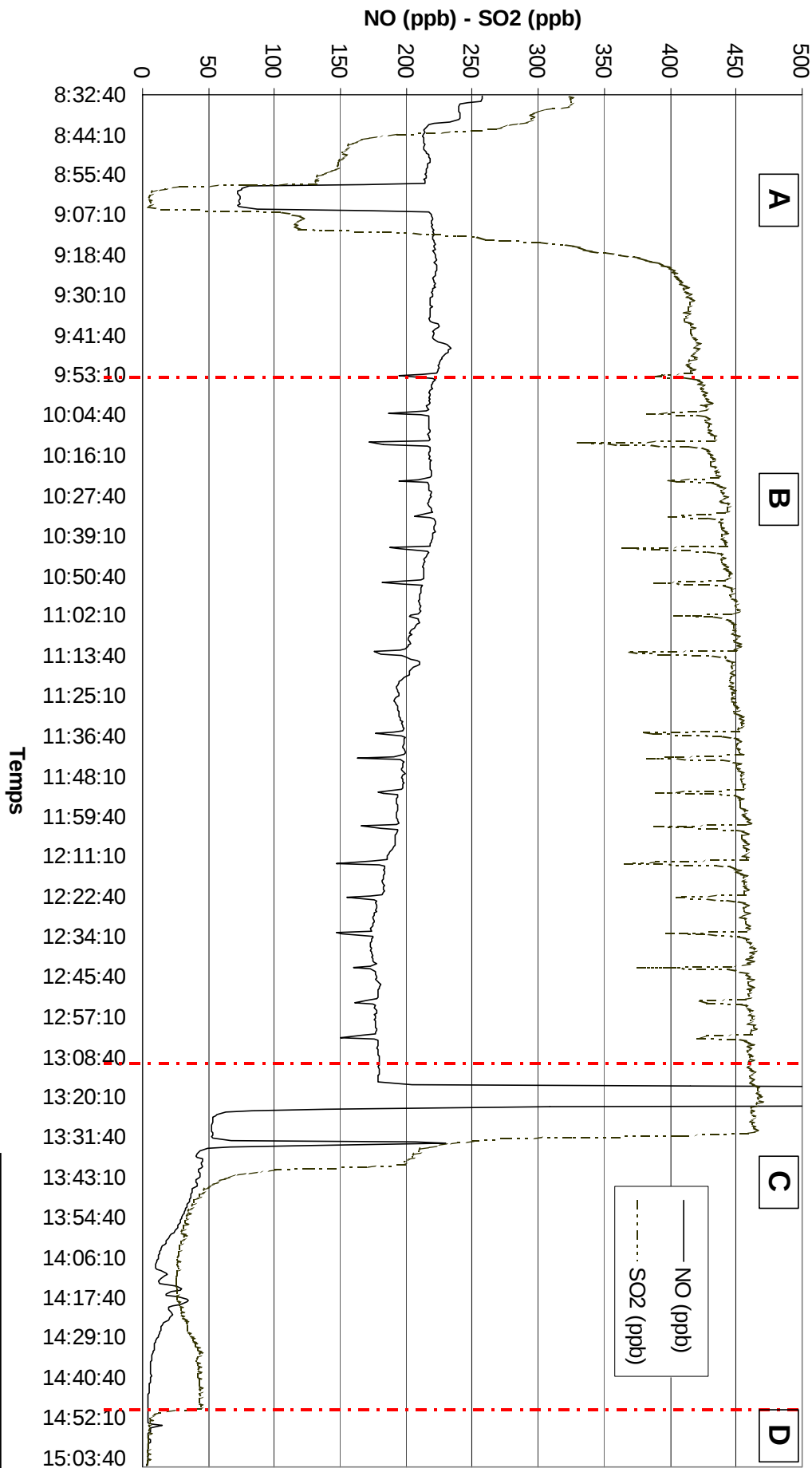
➡ boucle : potentiel Air Ambient ? (Nov. 2002)



LCSQA



Graphe a - essai NO à 20% et essai SO2 à 90%



Boucle INERIS

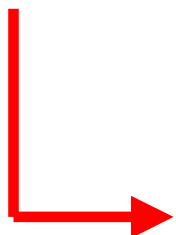
➡ générateur Air ambient (dopage)

» NO 0-1000 ppb

» SO₂ 0-500 ppb

» CO 0-50 pm

➡ dispersion entre piquages $\leq$ limite de quantification

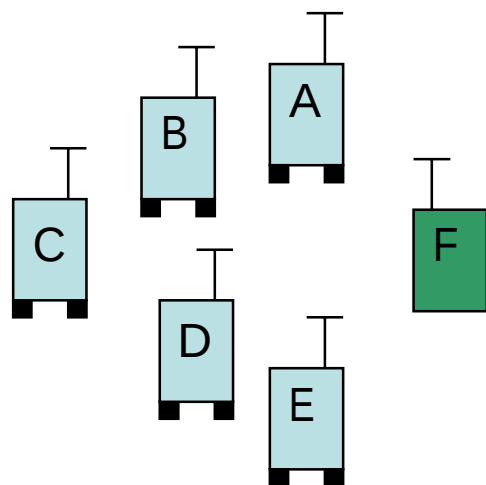


Générateur potentiel



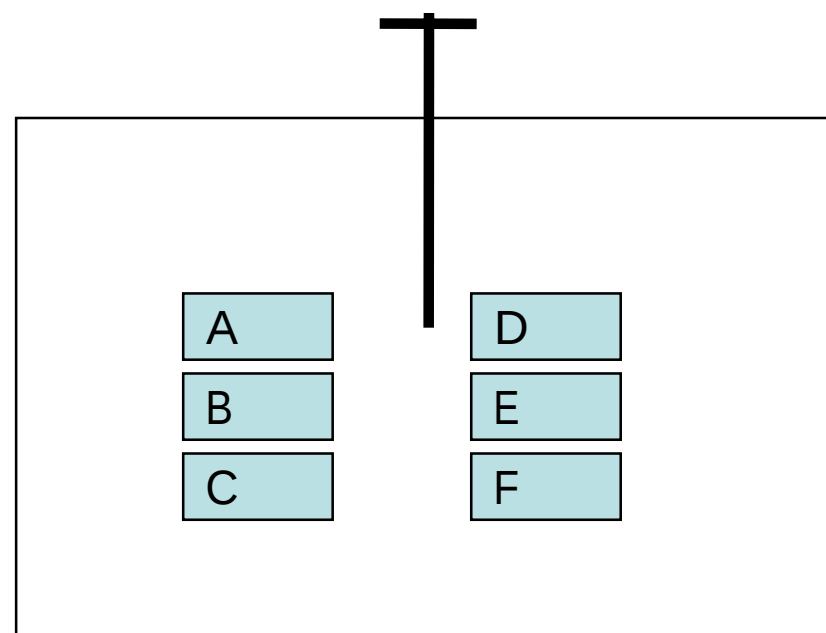
Exercice « inter-laboratoires » : Nouvelles approches :

voisinage, multi-polluants



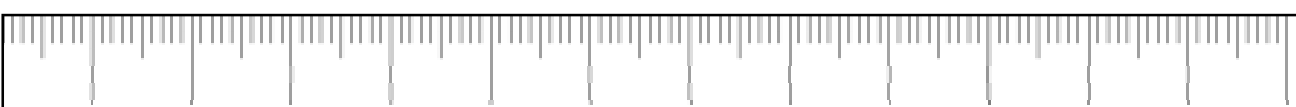
ASPA /INTERREG - Mai 2003

voisinage, mono-polluant



ATMO Picardie - Août 2004

LCSQA



3.1 Exercice inter-laboratoires multi-polluants, ASPA-INTERREG, mai 2003.

Guy Clauss, Olivier Le Bihan.

INERIS

aspa

LCSQA

3.2 Exercice inter-laboratoires mono-polluants, Atmo Picardie, août 2004.

Benoît Rocq, Yves Godet, Olivier Le Bihan.

INERIS

Atmo
PICARDIE
Qualité de l'air

LCSQA

3. Exercices inter laboratoires :

conclusion

INERIS

aspa

Atmo
PICARDIE
Qualité de l'air

LCSQA

Exercice inter-laboratoire : méthode.

Croisement d'étalons

Passage d'étalons communs

Recherche d'une bonne étendue de concentration ➡ dopage

Echanges entre participants

Résultats individuels : tests

Si possible, dispersion intra-laboratoire

Détermination de l'intervalle de confiance

Compréhension des écarts et phénomènes observés.



Conclusion générale

Objectif n°1

exercice inter-laboratoire : concept ?

- ➡ ISO 5725
- ➡ mono- ou multi-polluants
- ➡ estimation de l'incertitude - plage prescrite (gaz)
- ➡ mono : opérationnel (propo Atmo Picardie, 2005)
- ➡ multi : introduire le dopage
boucle INERIS, ou système itinérant (propo ASPA 2005)



Objectif n°2

➡ toute station fixe française : intégration ?

➡ comparaison 2 à 2

➡ gaz : dopage

➡ opérationnel

➡ camion INERIS itinérant, propo 2005 / transfert compétence



Conclusion

Outils opérationnels

- ➡ Evaluation de l'incertitude par une méthode reconnue
 - ➡ respect directive
- ➡ Permet conforter calcul GUM
- ➡ Plateforme d'échange et d'amélioration

Modalités de mise en œuvre (fréq., etc.) ?

- ➡ Définition par la communauté



REMERCIEMENTS

- Co-intervenants
- Atmo Picardie
- ASPA, notamment Gilbert Fiegel et Agnès Bertrand
- Les participants aux exercices mono- et multi-polluants
- Hervé Pernin
- Cécile Raventos, Jean Poulleau, Bruno Triard.



Moyens humains

AASQA :	Mono-polluant	Multi-polluant
organisatrice	5j	28j
participante	3j	4j

Caractérisation de la ligne d'échantillonnage: type ligne simple

	Nogent sur Oise-Stade	Creil-Faillencerie
Nature de la ligne d'échantillonnage	Teflon PFA 3.2mm*6.35mm longueur : 4.6m + 0.5 m	Teflon PFA 3.2mm*6.35mm longueur : 7.8m + 0.5 m

Mode de branchement fluidique	2 analyseurs avec le même mesurande sur la même ligne à Nogent sur Oise	2 analyseurs avec le même mesurande sur la même ligne à Creil
Débits d'échantillonnage par analyseur	O3-TEI 49C : 0.6 l/minute NO /NO _x /NO ₂ -TEI 42C : 0.8 l/min	O3-TEI 49C : 0.6 l/minute NO /NO _x /NO ₂ -TEI 42C : 0.7 l/min SO ₂ -AF 21M : 0.5 l/min SO ₂ -TEI 43C : 0.53 l/min
Temps de résidence dans la ligne par mesurande en secondes :	Ozone : V/Q = 41.0 cm ³ /20.0 cm ³ /min = 2.05 sec. NO; NO ₂ : V/Q = 41.0 cm ³ /26.7 cm ³ /min = 1.53 sec	Ozone : 66.75 cm ³ /20.0 cm ³ /min = 3.34 sec. NO; NO ₂ : 66.75 cm ³ /26.7 cm ³ /min = 2.50 sec. SO ₂ : 66.75 cm ³ /17.2 cm ³ /min = 3.9 sec

