

## Sommaire

- Edito page 1
- Les apports scientifiques et techniques des CIL page 2
  - Pourquoi participer à une CIL page 2
  - Les apports des CIL en exemples page 5
  - Le banc d'essais INERIS et le contexte réglementaire page 8
  - Une particularité des CIL INERIS : un travail sur matrice réelle page 11
  - L'analyse des résultats des CIL Ineris page 13
  - Quelques résultats sur la fidélité des méthodes de mesure et les progrès réalisés depuis l'an 2000 page 14
  - Les CIL analytiques pour l'air à l'émission page 19
  - Que retrouve-t-on dans un rapport de CIL ? page 22
  - Vos interlocuteurs pour participer aux CIL de l'INERIS page 27

## Edito

Depuis quelques années, des comparaisons interlaboratoires sont proposées par l'INERIS à l'ensemble des organismes français et européens\* ayant une tâche de caractérisation de polluants dans l'atmosphère (air à l'émission, air ambiant ou air intérieur) ou dans l'eau. Après quelques années d'expérience dans la gestion des CIL portant sur les émissions à l'atmosphère, organisées sur son banc d'essais ou des CIL analytiques, il apparaît que les apports techniques et scientifiques pour les participants sont très étendus et appréciés de toute la communauté scientifique.

Que la participation soit imposée ou non par la réglementation, les CIL sont un outil performant de gestion des risques et d'amélioration de la qualité des pratiques. Ils ont grandement participé à rehausser le niveau des équipes dans le domaine des mesures de l'air à l'émission et par voie de conséquence ont permis d'installer la confiance au sein des pouvoirs publics et des donneurs d'ordres sur la qualité des prestations réalisées sur le territoire national. La participation de quelques équipes étrangères chaque année et la visite d'autres organisateurs de CIL montre tout l'intérêt que suscite le dispositif français.

L'INERIS propose, à travers ce bulletin EMIS n°3 un retour d'expérience concret sur les CIL portant sur les émissions atmosphériques canalisées. Il entend tirer les enseignements des apports techniques et scientifiques de cet outil et de la place qu'il occupe dans le dispositif mis en place par le Ministère en charge de l'Environnement pour garantir une bonne qualité des prestations de mesure sur le territoire national.

Bonne lecture à tous et n'hésitez pas à contacter nos équipes pour toute information sur les prestations que nous fournissons.

**Jean Pouleau**  
Responsable de l'unité  
«Sources et Emissions»  
INERIS



\* 31 participants dont 11 étrangers ont participé aux derniers CIL analytiques à l'émission en 2014

## LES APPORTS SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES DES CIL

L'INERIS organise chaque année dans le domaine des mesures à l'émission deux types de CIL :

- des CIL analytiques, pour lesquelles des échantillons représentatifs (support + matrice + polluant) sont envoyés à chaque laboratoire participant.
- des CIL sur banc, pour lesquelles les participants préleveurs sont accueillis sur le site de Verneuil en Halatte (Oise 60)

L'INERIS, de par son statut de laboratoire de référence et d'organisateur de CIL reconnu par le COFRAC\* a désormais acquis une expérience suffisamment solide pour identifier et mesurer les progrès scientifiques et techniques que cet outil pouvait apporter à l'ensemble des acteurs de la mesure tant au niveau du territoire national qu'au niveau européen.

*\*portée disponible sur [www.cofrac.fr](http://www.cofrac.fr)*

## POURQUOI PARTICIPER À UNE CIL ?

Les résultats d'une CIL conduisent à montrer le caractère satisfaisant des pratiques ou au contraire à mettre en évidence des problèmes potentiels requérant une réflexion sur la pratique du laboratoire, la conformité de son matériel et de sa mise en œuvre vis-à-vis des exigences du référentiel. Cette analyse peut conduire à l'amélioration des pratiques ou du matériel dont la pertinence sera attestée par les résultats d'une nouvelle participation l'année suivante, tant sur le banc à l'émission que pour les CIL analytiques. La conservation d'échantillons de tests par l'organisateur des CIL analytique permet également aux laboratoires de se tester en dehors du planning annuel habituel.



**D'identifier des problèmes de mesure, comparer et améliorer ses pratiques,**

Sans participation à un programme d'essai d'aptitude, les sources d'erreur pourraient demeurer non détectées et le laboratoire ne pourrait pas modifier ses pratiques pour les rendre appropriées ou corriger d'éventuelles dérives.

***Il est à noter que pour les CIL réalisées sur le site de l'INERIS et portant sur l'ensemble de la méthode, un audit de connaissance et de suivi des pratiques permet de vérifier la bonne compréhension des référentiels et la mise en œuvre du matériel sur le terrain.***



**De comparer les procédures ou techniques proposées à la méthode normalisée de référence,**

### **Montrer l'équivalence d'une méthode de mesure**

*La Spécification Technique européenne TS 14793, qui décrit les modalités de démonstration de l'équivalence de diverses méthodes de mesure fait nécessité de faire varier sensiblement le type des effluents et de ses caractéristiques pour montrer l'équivalence. De ce fait ce banc est un outil particulièrement adapté pour générer des effluents de caractéristiques très variées et réaliser ce type de comparaison sur de courtes durées.*



Confirmer son niveau de compétence

Les comparaisons interlaboratoires sont souvent nommées **essais d'aptitude** car en effet leur principal objectif est d'évaluer la qualité des laboratoires et de leur personnel dans la conduite de leurs essais, mesures ou calibrages spécifiques. En l'absence de CIL, beaucoup de laboratoires fonctionnent de façon isolée et n'ont pas l'opportunité de comparer leurs données à celles des autres laboratoires. Il y a donc des risques que leurs données présentent des erreurs qu'ils n'auraient pu détecter sans, conduisant à des écarts significatifs comparés à ceux des autres laboratoires.

L'essai d'aptitude fournit une occasion d'entreprendre de telles comparaisons et d'avoir une évaluation indépendante des données du laboratoire comparées aux valeurs de référence ou valeurs assignées.

Les référentiels utilisés pour organiser et traiter les résultats des CIL :

- *NF EN ISO/CEI 17043 Exigences générales concernant les essais d'aptitude*
- *NF ISO 13528 Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires*



De sensibiliser les équipes participantes aux points clefs des procédures et tout particulièrement aux bonnes pratiques des contrôles qualité et tests de conformité permettant de valider les mesures,

#### **Exemples les plus fréquents de points non maîtrisés par les laboratoires préleveurs utilisant des méthodes automatiques**

- *Confusion parfois entre calcul des dérives au zéro et au point d'échelle pour comparaison aux critères de 2 et 5 %, et le calcul de la correction de dérive à appliquer. La valeur de dérive au zéro n'est pas toujours prise en compte pour définir si les données doivent être ou non corrigées, voir invalidées.*
- *Le temps de stabilisation des mesures avant prise en compte des valeurs de concentration n'est pas évalué ; certains opérateurs connaissent le critère d'attente de 4 fois le temps de réponse sans connaître pour autant le temps de réponse des analyseurs*
- *Lors de l'ajustage des analyseurs, le contrôle du zéro après réglage du point d'échelle n'est pas toujours effectué et donc non comparé au critère de 2 % de la pleine échelle (PE) ou 0,4 % PE dans le cas de l'O<sub>2</sub>*
- *Observations de points froids au niveau des sorties ou des raccords, notamment entre la ligne chauffée et l'analyseur*
- *Le contrôle d'étanchéité est effectué dans quelques cas par injection de N<sub>2</sub> et contrôle sur l'analyseur d'O<sub>2</sub> mais en légère surpression (par exemple en raison d'un rotamètre), ce qui peut masquer une fuite*



Donner un outil de suivi aux instances d'accréditation et réglementaires sur l'évolution du niveau de performance des laboratoires, tant au niveau individuel que collectif.

Une estimation de l'incertitude de mesure selon l'ISO 5725 à partir de la répétabilité et reproductibilité des méthodes peut ainsi être déterminée et venir utilement corroborer des exercices plus académiques d'établissement de budgets d'incertitude selon le GUM (Guide for uncertainty of measurement), à partir des caractéristiques des méthodes utilisées.

Les référentiels statistiques appliqués pour les CIL :

- NF ISO 5725-2 Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats de mesure – Partie 2 : méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée
- NF ISO 5725-5 Application de la statistique - Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure - Partie 5 : méthodes alternatives pour la détermination de la fidélité
- XP X 43-331 Qualité de l'air – Émissions de sources fixes – Détermination de l'intervalle de confiance d'une méthode de mesure en l'absence d'échantillon de référence par mesures parallèles simultanées



De comparer les procédures ou techniques proposées à la méthode normalisée référence,

#### **Améliorer les protocoles ou la conception des lignes de prélèvement**

Pour les organismes de contrôle ou laboratoires, les CIL sont une très bonne opportunité pour mettre en œuvre et valider des variantes dans leurs protocoles ou de nouveaux matériels de prélèvement et d'analyse. Les CIL ont permis à certains participants de :

- Valider le rendement de nouveaux barboteurs
- Valider des lignes de prélèvement intégrant par exemple un système à perméation ou un convertisseur chauffé, spécifiquement conçues pour des effluents riches en  $\text{NO}_2$

Les CIL sont un outil performant de gestion des risques et d'amélioration de la qualité des pratiques. Ils ont grandement participé à rehausser le niveau des équipes dans le domaine des mesures de l'air à l'émission et par voie de conséquence ont permis d'installer la confiance au sein des pouvoirs publics et des donneurs d'ordres sur la qualité des prestations réalisées sur le territoire national.



## LES APPORTS DES CIL A TRAVERS QUELQUES EXEMPLES

**D'identifier des problèmes de mesure non encore identifiés à l'étape de la normalisation et d'améliorer le référentiel,**

### Amélioration de la technique d'analyse du fluor particulaire

En 2005 est réalisée une première comparaison interlaboratoire analytique portant sur une matrice particulaire du fluor (Poussières de verrerie et UIOM). La norme (NF X 43-304) définit 3 méthodes d'extraction : extraction basique, pyrohydrolyse, fusion – distillation, mais dans la pratique les laboratoires n'utilisent que l'extraction basique à la soude, méthode la plus simple à mettre en œuvre et la moins coûteuse.

Or, les résultats de cette CIL montrent que cette méthode n'est pas appropriée car :

- Le taux de récupération n'est pas satisfaisant (50,3% pour les poussières de verrerie et 64,6% pour les poussières d'incinération),
- La dispersion interlaboratoires est importante.

A la vue de ces résultats, l'INERIS a testé la méthode d'extraction par fusion alcaline et a demandé aux participants de la CIL 2010 d'ajouter à leur protocole habituel une étape d'extraction complémentaire. Par rapport à la CIL réalisée en 2005, il est constaté :

- Une amélioration nette du rendement d'extraction qui atteint 98,4 % et 95,3 % respectivement pour les poussières de verrerie et d'incinération.
- Une nette diminution de la dispersion des résultats qui passe de 52 % à 29,4 %.



Ces éléments de validation seront mis à profit lors de la révision de la norme NF X 43-304.

En 2013, on peut noter une évolution très positive dans la maîtrise de la méthode de la fusion alcaline et une nette amélioration de la dispersion interlaboratoire.

	<b>CIL 2005 05/66808</b>	<b>CIL 2011 11/119507</b>	<b>CIL 2012 12/128452</b>	<b>CIL 2013 13/135750</b>
<b>Valeur ciblée par dopage (mg/g)</b>	34	15,7	20,85	6,1
<b>Valeur consensuelle (mg/g)</b>	18,5	9,91	19,62	5,07
<b>Taux de récupération moyen</b>	50%	63%	94%	83%
<b>S<sub>r</sub> relatif</b>	52%	51%	30,5%	21,4%



**D'identifier des problèmes de mesure non encore détectés à l'étape de la normalisation et d'améliorer le référentiel,**

### Amélioration de l'analyse des métaux lourds

Les résultats obtenus lors de la CIL 2003 sur les métaux sont insatisfaisants pour As, Cr, et Tl.

En 2005 il est organisé une CIL spécifique à ces trois éléments, où il apparaît que le filtre n'a pas d'influence sur la minéralisation et les résultats restent toujours insatisfaisants tant en justesse qu'en reproductibilité. Il est donc décidé d'envoyer un questionnaire précis aux laboratoires afin d'isoler les facteurs d'influence et de réaliser une étude paramétrique qui aura lieu en 2008. L'influence du type de filtre, de la prise d'essais, du volume d'acide utilisé lors de la minéralisation, du temps de chauffe, du protocole (EN 13656, EN 13567 et EN 14385) a été étudiée.

Il apparaît que les techniques de minéralisation mises en œuvre par les participants sont relativement disparates. En effet, les volumes d'acide varient d'un facteur 1 à 3, les températures de chauffe s'étalent entre 20°C et 220°C, et les temps de chauffe entre 15 et 80 min, avec ou sans filtration de la solution finale.

Il a été proposé aux participants de la CIL 2010 de comparer le résultat fourni par leur protocole habituel et celui proposé par l'organisateur, imposant une étape de fusion au tétraborate plus adaptée pour certains oxydes.

Paramètres	Valeurs ciblées par dopage µg/g	Concentration moyenne $\bar{X}$ de l'ensemble de la population hors aberrants µg/g	Taux de récupération moyen %	Rappel du Taux de récupération moyen en protocole libre %
Arsenic	1121	1030	92%	90%
Chrome	1811	1475	81%	52%
Thallium	202	182	90%	83%

Comparaison des taux de récupération de deux protocoles pour l'analyse des métaux lourds

Les résultats montrent une amélioration très significative du rendement moyen de récupération du chrome qui passe de 52% (sans fusion) à 81% (avec fusion). Pour les autres composés, la fusion a un effet positif sur le rendement mais moins marqué. Elle se justifie cependant dans la mesure où elle induit un meilleur accord des laboratoires entre eux, illustré par une diminution de l'incertitude élargie.

### Amélioration de l'analyse des métaux lourds (suite)

Incertitude élargie		
Paramètres	Relative Protocole libre	Relative Protocole imposé
Arsenic	41,6	18,4
Chrome	137,2	56,6
Thallium	52,6	44,4

Il a été montré que dans le cas où la phase de minéralisation aux acides était incomplète, il était judicieux, quand cela est possible, d'injecter en l'état (sans étape de filtration) le minéralisat dans le dispositif d'analyse.



D'identifier des problèmes de mesure non encore détectés à l'étape de la normalisation et d'améliorer le référentiel,

### Perte de NO<sub>2</sub> dans les lignes de prélèvement

En 2013, il a été montré qu'en injectant un gaz pour étalonnage de NO<sub>2</sub> directement en entrée des analyseurs de NO<sub>x</sub> par chimiluminescence ou en tête de ligne de prélèvement on mesurait des concentrations sensiblement plus faibles que la valeur attendue indiquée par le certificat d'analyse de la bouteille. Si la perte dans les lignes, d'environ 10% à l'issue des essais, était attendue du fait que le NO<sub>2</sub> se piège facilement dans l'eau condensée présente dans les lignes de prélèvement lorsque celles-ci ne sont pas maintenues au dessus du point de rosée, en revanche, la perte moyenne en NO<sub>2</sub> dans les analyseurs voisine de 21% a constitué une surprise. Suite à ce constat, il a été décidé de mener des investigations complémentaires lors des CIL organisées en 2014 pour expliquer les raisons de ces biais de mesure au niveau des analyseurs.

## LE BANC D'ESSAIS INERIS ET LE CONTEXTE RÉGLEMENTAIRE

L'INERIS est mandaté par le Ministère de l'écologie, en charge des installations classées pour organiser à l'attention des organismes ayant obtenu ou désirant obtenir un agrément de la part du Ministère chargé de l'écologie, des comparaisons interlaboratoires portant sur le prélèvement et l'analyse de composés gazeux à l'émission de sources fixes.

La participation à de tels essais de comparaison interlaboratoires est une des conditions requises pour recevoir l'agrément ministériel pour la réalisation de prélèvements/analyses à l'émission. Elle est imposée par l'arrêté ministériel du 11 mars 2010 portant modalités d'agrément des laboratoires ou des organismes pour certains types de prélèvements et d'analyses à l'émission des substances dans l'atmosphère. La fréquence de participation à de tels essais ne peut être inférieure à une participation tous les trois ans.

Le programme des essais porte sur la réalisation de mesures à l'émission de sources fixes, de composés gazeux couverts par le document LAB REF 22 du COFRAC « Exigences spécifiques – Qualité de l'air – Emissions de sources fixes ». Il est défini en concertation avec les membres du Comité de Pilotage des comparaisons interlaboratoires désigné par la Commission d'Agrément, et en accord avec le Ministère chargé de l'écologie.

Les essais se déroulent sur le site de Verneuil en Halatte (Oise) sur un banc d'essais permettant de simuler des effluents gazeux issus d'installations de combustion ou d'incinération d'ordures ménagères. L'INERIS organisant également des CIL analytiques sur les mêmes composés, il est possible de connaître la part attribuable du prélèvement et de l'analyse dans l'incertitude globale de mesure déterminée sur le banc d'essais.



## Descriptif et fonctionnement du banc d'essais INERIS

Pour générer les gaz, le banc dispose d'un local technique renfermant deux chaudières d'environ 40 kW chacune, la première alimentée en gaz naturel, la seconde au fioul. Les réglages des chaudières peuvent être modifiés afin de fonctionner à différents excès d'air, ce qui a pour effet une variation des teneurs en  $O_2$ ,  $CO_2$  mais aussi en CO, COVT et NOx.

Les gaz issus de la combustion peuvent être également, réchauffés, humidifiés pour simuler des effluents sortant d'une tour de lavage, et les concentrations en certains polluants augmentées par l'ajout de gaz conditionnés en bouteilles ( $O_2$ , CO,  $CO_2$ , NO,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $SO_2$ , HCl,  $NH_3$ ) ou de liquides vaporisés (COV spécifiques. . .).

Pour les essais relatifs à d'autres composés tels que HAP et PCDD/PCDF, le local technique dispose également d'une chaudière biomasse de puissance 40 kW ; un poêle à bois peut également être utilisé. Cependant, ces composés n'ont pas encore fait l'objet de la validation d'homogénéité des concentrations entre trappes et ne peuvent donc être inclus dans un exercice d'intercomparaison.

Les niveaux de concentration générés sont suivis au moyen d'un matériel d'analyse en continu quand cela est possible : ce suivi permet d'ajuster les dopages et le réglage des chaudières pour atteindre les niveaux de concentration visés.

Les gaz générés rentrent dans une boucle en acier, intérieurement protégée par un revêtement en PFA, où circule un débit de 400 kg/h. Cette boucle est maintenue en température par traçage électrique (température de consigne fixée entre 120°C et 140°C). Le diamètre intérieur du conduit est de 150 mm. Le conduit est revêtu intérieurement par du PFA afin qu'il n'y ait pas réaction et perte ou transformation des composés générés.

Le banc peut accueillir 12 équipes et les essais sont réalisés avec au moins 10 participants.

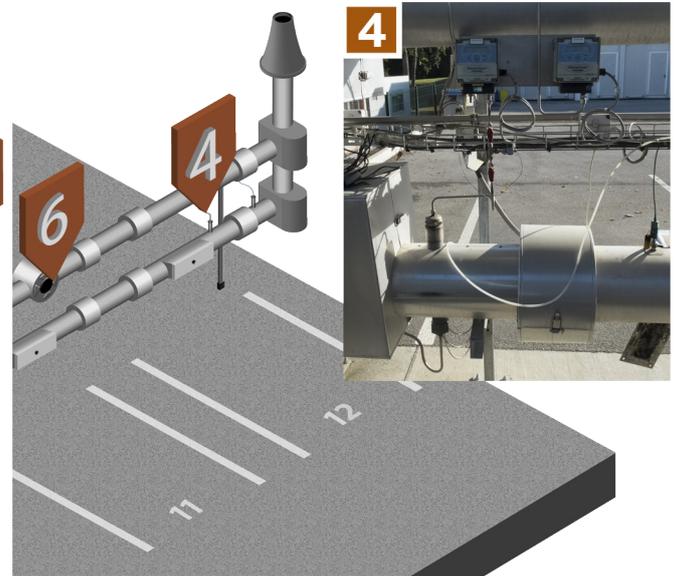
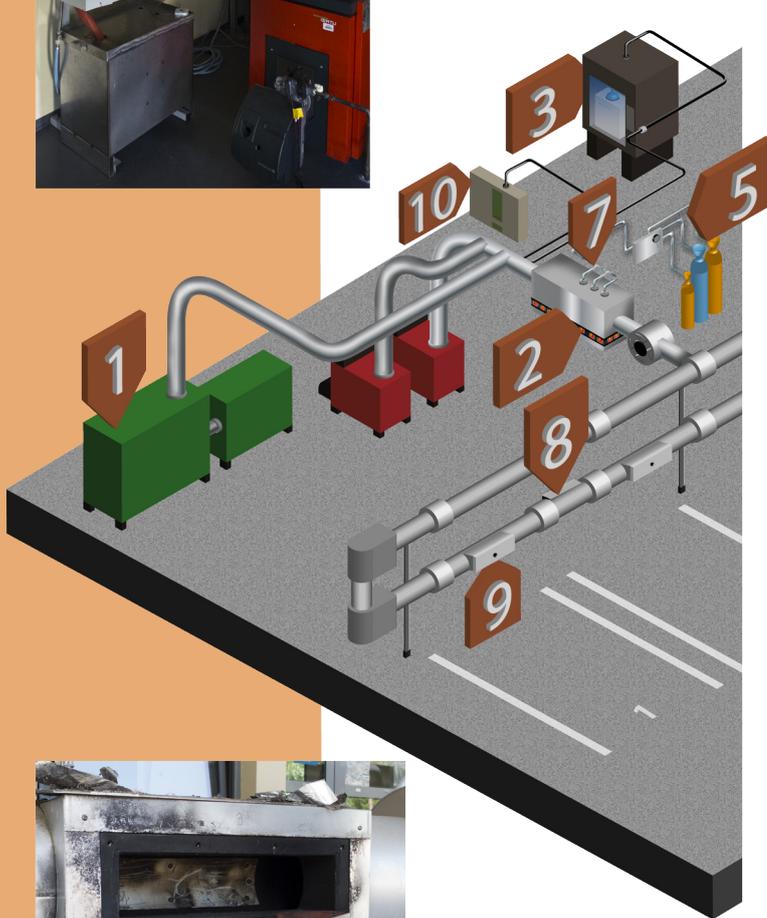
Chaque équipe de mesure dispose d'une bride normalisée (400 x 100 mm), d'une alimentation électrique et d'une alimentation en air comprimé. Le banc d'essais est maintenu en pression afin d'éviter que les prélèvements d'un laboratoire au niveau d'une bride ne perturbe l'homogénéité des caractéristiques de l'effluent au niveau des sections de mesures situées en aval. Compte tenu de la dimension réduite du conduit, les participants positionnent leurs ensembles de prélèvement au centre du conduit.

Les brides normalisées sont positionnées avec le plus grand côté placé horizontalement, et à une hauteur du sol de 0,85 m.





- 1 La chaudière biomasse
- 2 Le réchauffeur d'air
- 3 Le dispositif d'injection de COV spécifiques
- 4 Le dispositif de controle de pression dans le banc
- 5 Le dispositif de controle de l'injection de gaz dopants



- 6 Le ventilateur de circulation des gaz dans la boucle
- 7 L'injection des gaz dopants dans le banc
- 8 La trappe de mesure pour le contrôle des concentrations générées dans le banc
- 9 Une trappe de mesure ouverte
- 10 Le système de dopage en vapeur d'eau des gaz

## INERIS ORGANISATEUR ACCRÉDITÉ DE CIL

L'INERIS est accrédité par la section Laboratoires du COFRAC, selon la norme NF EN ISO/CEI 17043 : accréditation n°1-2291 - portée disponible sur [www.cofrac.fr](http://www.cofrac.fr) pour l'organisation de comparaisons interlaboratoires portant sur :

- des mesures d'effluents gazeux en conduit, pour les paramètres suivants : mesures de l'O<sub>2</sub>, de CO<sub>2</sub>, des NO<sub>x</sub>, du CO, des COV, de HCl, de SO<sub>2</sub>, de NH<sub>3</sub> et de la teneur en vapeur d'eau
- l'analyse de micropolluants organiques (HAP et PCDD/PCDF), acides et bases inorganiques ainsi que les métaux et éléments spécifiques.

## UNE PARTICULARITÉ DES CIL INERIS : UN TRAVAIL SUR MATRICE RÉELLE

Le premier banc d'essais à l'émission a été conçu en 1997 après avoir étudié les équipements dont disposaient d'autres pays européens pour organiser des essais interlaboratoires. A l'époque, seuls le HLUg en Allemagne et le VITO en Flandres disposaient de telles installations et proposaient tous les deux de générer des concentrations connues à température ambiante, de polluants dans de l'air, seuls ou en mélange

L'INERIS a choisi une option différente, celle d'organiser des essais en générant une matrice réelle de gaz humides et chauds et de poussières issus d'une combustion. Cette option semblait être en mesure de mieux qualifier la capacité réelle des équipes et de leurs équipements à faire des mesures dans les conditions de caractérisation les plus usuelles rencontrées dans le monde industriel et à donner une estimation d'incertitude plus proche de la réalité. Cette option ne permet pas en revanche de disposer exactement de la valeur des concentrations générées.

Le premier banc de l'INERIS mis en service en décembre 1998 permettait d'accueillir 5 participants.

Les résultats observés lors de ces premiers CIL ont vite fait apparaître que le banc était un outil utile pour une meilleure connaissance des nouveaux référentiels européens, l'amélioration des pratiques et la réduction des incertitudes de mesure.

Les incertitudes importantes constatées à l'époque ont rapidement amené le Ministère en charge de l'Environnement à constater que le niveau de maîtrise des organismes de contrôle même accrédités était insuffisant et qu'il convenait d'exiger, de ceux qui voulaient opérer en France, qu'ils participent à ces intercomparaisons, exercices où seraient testés leurs connaissances des référentiels normatifs, la qualité de la mise en œuvre des techniques normalisées et la qualité de leurs résultats. Par l'arrêté du 04 septembre 2000, le Ministère a imposé aux organismes préleveurs une participation aux CIL sur banc au moins tous les trois ans et plus fréquemment pour les équipes à fort effectifs, à partir de janvier 2002. L'arrêté sera modifié et remplacé par l'arrêté du 11 mars 2010 qui fait également obligation aux organismes d'analyse de disposer d'agréments.

## Le banc allemand (HLUG)

Le banc de simulation des émissions du HLUG (Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie), est une sorte de tunnel à vent de 70 m de long et 0,4 m de diamètre implanté dans un bâtiment de 33 m de hauteur. Il fonctionne en boucle ouverte ou fermée. Le débit d'air y varie de 10 à 9000 m<sup>3</sup>/h.

Un laboratoire associé à la boucle d'essai assure l'injection de particules fines dans la boucle (domaine de concentrations : 1 à 50 mg/m<sup>3</sup>) contenant des métaux (Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Cr).

Les gaz suivants peuvent aussi être testés : SO<sub>2</sub> (20 à 150 mg/m<sup>3</sup>), NO<sub>x</sub> (60 à 450 mgNO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>) et propane (5 à 100 mg/m<sup>3</sup>).

Les gaz sont générés à partir de gaz purs et de régulateurs de débit massique.

Le niveau de concentration est contrôlé par un photomètre pour les particules et des analyseurs dont un FTIR pour les gaz.



La section de mesure, équipée de 4 brides de 3 pouces

Avant de débiter l'intercomparaison, chaque participant détermine le profil de vitesse dans la veine gazeuse, la pression statique, la température et humidité et le débit des gaz dans le conduit. Quatre participants peuvent être amenés à faire des mesures simultanément.

Dix prélèvements de poussières de 30 minutes chacun sont ensuite réalisés selon l'EN 13284-1 ou la VDI 2066-1 (3 prélèvements entre 1 et 4 mg/m<sup>3</sup>, 3 entre 4 et 7 mg/m<sup>3</sup>, 3 entre 7 et 12 mg/m<sup>3</sup>). Sur chaque filtre, la concentration en métaux (Cd, Co, Cu, Ni, Pb et Cr) doit être déterminée.

Les laboratoires de contrôle doivent participer tous les 3 ans.

Le participant est évalué à partir de ses performances : les résultats de concentrations fournis doivent être compatibles avec des niveaux de précision requis (par exemple 7% sur les poussières, 8% sur le Cd, 12% sur le Cr, etc.). Selon le résultat du z-score obtenu pour chaque échantillon, le laboratoire fait la somme de ses notes qui ne doit pas excéder 5. Dans le cas contraire, le laboratoire doit de nouveau participer à la cession annuelle. Si le laboratoire ne donne pas de résultats avec le niveau de précision requis une seconde fois, l'autorisation de réaliser des mesures lui est retirée par le Land dans lequel il se situe.

## L'ANALYSE DES RESULTATS DES CIL INERIS

*Signalons que ce principe d'échantillons réels pour prendre en compte les éventuels effets de matrice sur les résultats d'analyses a été retenu pour l'ensemble des CILs organisés par l'INERIS.*

*Les comparaisons interlaboratoires étant menées sur des effluents réels issus d'une chaudière sont souvent dopés par l'adjonction dans les effluents gazeux d'un ou plusieurs polluants présents en bouteilles de gaz. Il est difficile de connaître, tant la part issue de la chaudière que celle issue du dopage. En effet les réglages de la chaudière sont volontairement modifiés afin de fonctionner à différents excès d'air, ce qui a pour effet une variation des teneurs en  $O_2$ ,  $CO_2$  mais aussi en  $CO$ ,  $COVT$  et  $NOx$ . Par ailleurs, le réglage des ventilateurs de fonctionnement du banc d'essais (ventilateur d'extraction de la chaudière, ventilateur de circulation et ventilateur d'extraction du banc d'essais) qui assurent à la fois le bon fonctionnement de la chaudière utilisée, une dépression dans le conduit dans le local chaudière et une surpression dans le banc d'essais, a pour effet de modifier le débit d'air de dilution dans le banc sans que ce taux de dilution puisse être connu précisément. Il n'est donc pas possible de disposer de la valeur de concentration de référence.*

*La valeur prise comme « référence » ou valeur assignée sur laquelle se baser pour évaluer les performances des laboratoires en termes de justesse et de fidélité doit donc être calculée à partir des valeurs consensuelles des laboratoires participants. La valeur prise comme « référence » sera déterminée par analyse robuste des données, telle que décrite dans les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5. L'analyse robuste consiste à appliquer aux données un algorithme de calcul qui permet, par des itérations successives, de donner un moindre poids aux valeurs extrêmes de la série de données traitées, jusqu'à ce qu'une convergence soit assurée c'est à dire que la 3<sup>ème</sup> décimale de la moyenne robuste et de l'écart-type robuste ne changent plus.*

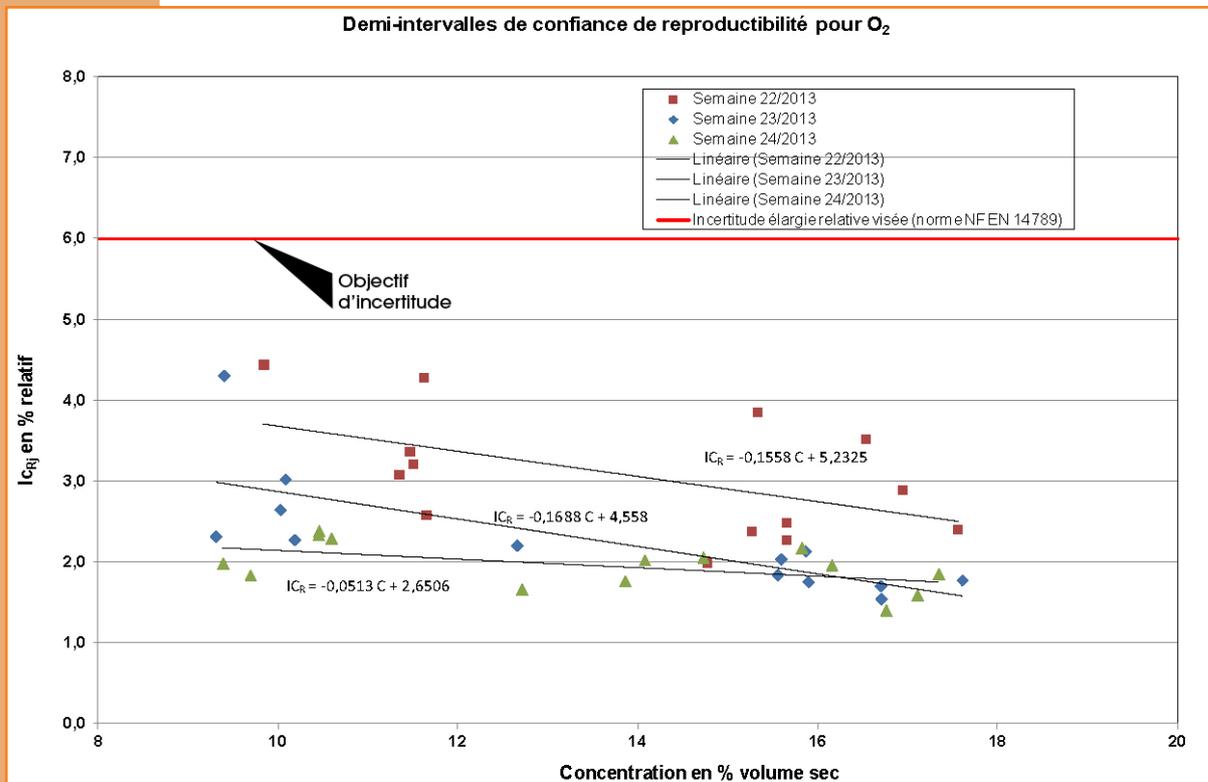
*L'intérêt de l'analyse robuste des données est de calculer la valeur assignée et l'écart-type de l'essai d'aptitude, ainsi que les variances de répétabilité et de reproductibilité, à partir de la totalité des données, y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un dire d'expert ou par un test de valeur aberrante. De cette façon, les résultats pris en compte pour calculer la valeur assignée et les statistiques de performance ne sont pas affectés par le jugement de l'analyste des données.*

## QUELQUES RÉSULTATS SUR LA FIDÉLITÉ DES MÉTHODES DE MESURE ET LES PROGRÈS RÉALISÉS DEPUIS L'AN 2000

Les graphiques ci-après donnent les demi-intervalles de confiance de reproductibilité pour les 3 campagnes d'essais sur banc réalisés en 2013 et l'évolution de ces intervalles de confiance depuis 1998. Cette évolution marque globalement les progrès réalisés dans la mise en œuvre des référentiels par les organismes accrédités. Cela traduit l'amélioration des analyseurs ainsi que l'utilisation de gammes de concentration plus adaptées aux concentrations générées. Les graphiques montrent que, d'une semaine à une autre l'étroitesse des résultats est plus ou moins conséquente, ce qui conduit à des intervalles de confiance légèrement variables d'une semaine à une autre. On considère que l'incertitude de mesure peut être estimée à partir du 1/2 intervalle de confiance ( $t \cdot s_R$ ) écart type de reproductibilité  $S_R$  élargi par le coefficient de Student.

### Oxygène O<sub>2</sub>

L'objectif en termes d'incertitude pour l'oxygène (O<sub>2</sub>) est fixé par la norme EN 14789 (estimée par le demi-intervalle de confiance de reproductibilité) à 6%. Cette exigence est remplie pour le domaine de concentration exploré car les points matérialisant les 1/2 intervalles de confiance se situent tous en dessous de l'objectif. La figure ci-dessous donne l'exemple des résultats obtenus en 2013.

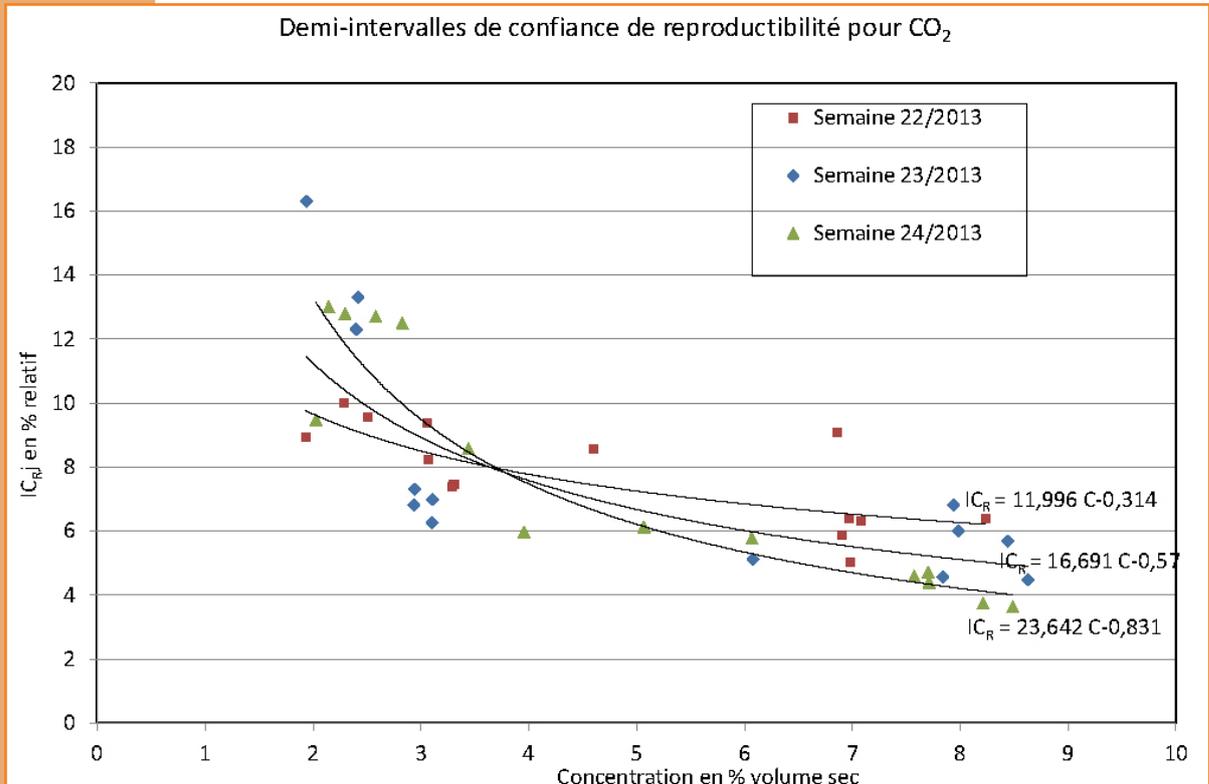


### Progrès réalisés depuis 2000

L'incertitude de mesure a évolué à la baisse de 5% en 1998 à environ 2% pour les dernières intercomparaisons

## Dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>

Il n'y a pas d'objectif en termes d'incertitude pour le CO<sub>2</sub>. Cette dernière croit fortement en valeur relative lorsque la concentration décroît, en raison de l'influence grandissante des interférents (manque de spécificité de la technique NDIR).

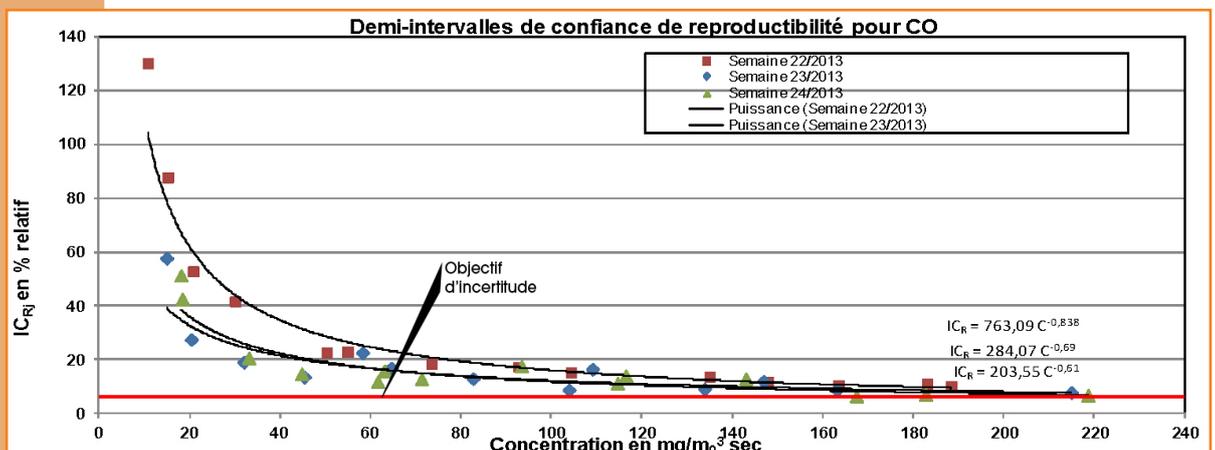


## Progrès réalisés depuis 2000

L'incertitude de la mesure est proche de 4% depuis 1998, pour des concentrations proches de 10%.

## Monoxyde de carbone CO

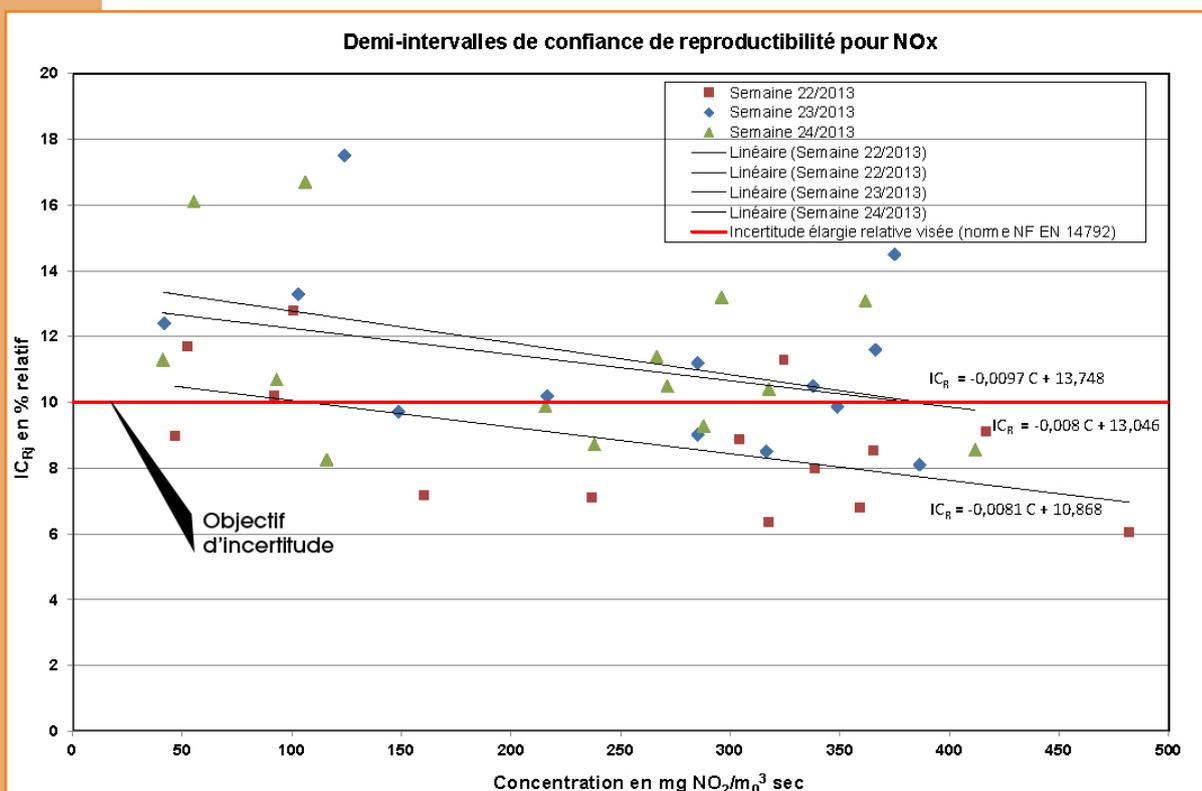
L'objectif en termes d'incertitude pour le monoxyde de carbone (CO) est fixé par la norme EN 15058 (estimée par le demi-intervalle de confiance de reproductibilité) à 6%. Cette exigence n'est pas remplie pour le domaine de concentration exploré, du fait du manque de spécificité de la technique NDIR.



L'incertitude de mesure estimée est globalement voisine de 50% pour des concentrations se situant entre 10 et 30 µg/m<sup>3</sup> et proche de 14 % pour des concentrations supérieures à 30 µg/m<sup>3</sup>, ce qui est supérieur à l'objectif de 6% prescrit par la norme NF EN 15058.

## Oxydes d'azote NO<sub>x</sub>

L'objectif en termes d'incertitude pour les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) est fixé par la norme EN 14792 (estimée par le demi-intervalle de confiance de reproductibilité) à 10%. Cette exigence est généralement remplie. Cependant, en 2013 où a été étudiée l'influence d'un fort ratio de NO<sub>2</sub>, l'objectif d'incertitude n'est atteint que pour une partie limitée des essais. Il a été constaté en effet une perte conséquente de NO<sub>2</sub> dans les lignes de prélèvement et dans les analyseurs qui impacte significativement les résultats. D'autres sources de biais ont été identifiées : points froids sur les lignes, non vérification systématique de la voie NO<sub>x</sub> lorsque l'analyseur est ajusté via la voie NO pour certains analyseurs.

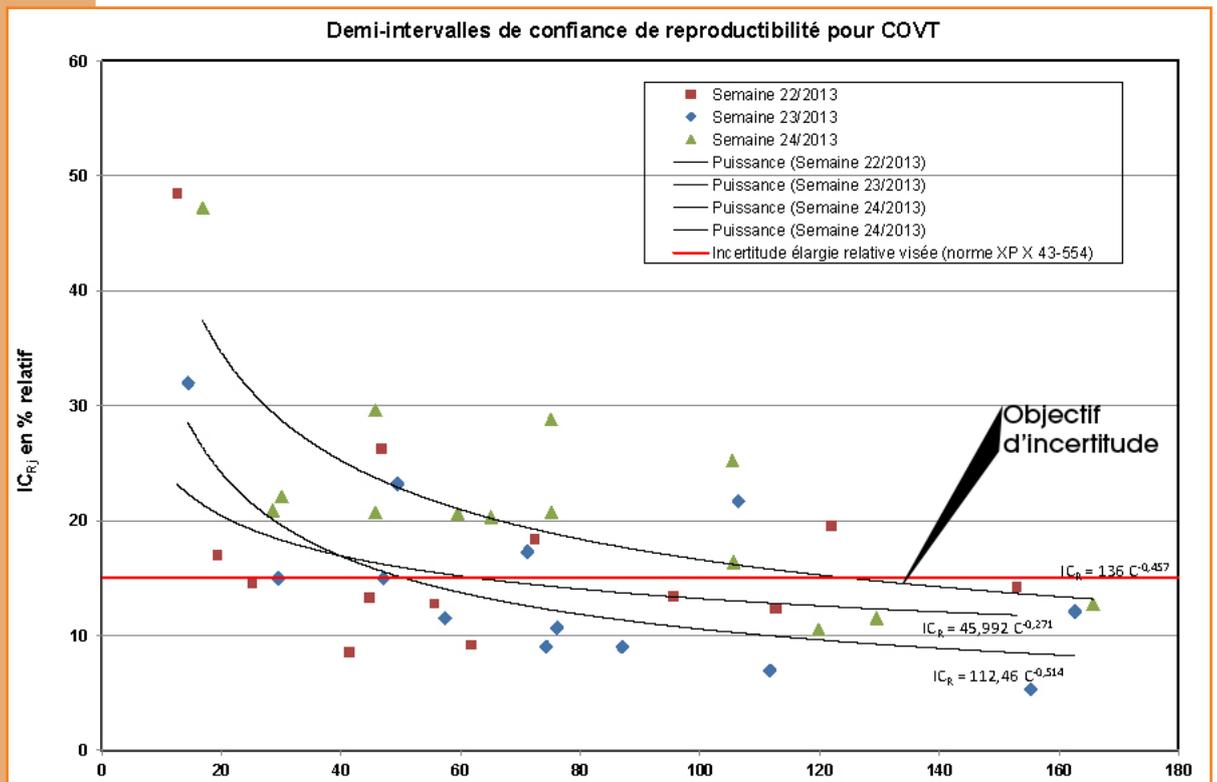


## Progrès réalisés depuis 2000

L'incertitude de mesure est stable et généralement inférieure aux 10% requis par la norme NF EN 14792 lorsque le ratio NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> est inférieur à 5%.

## Composés organiques volatils totaux (COVT)

L'objectif en termes d'incertitude pour les oxydes d'azote (COVT) est fixé par la norme XPX 43-554 (estimée par le demi-intervalle de confiance de reproductibilité) à 15%. Cette exigence n'est remplie que pour une partie des essais. Le manque de spécificité de la méthode et la variation des facteurs de réponse d'un appareil à un autre impactent de façon importante l'incertitude de la méthode. D'autres sources de biais ont été identifiées : points froids sur certaines lignes, utilisation de bouteilles de gaz pour étalonnage avec des teneurs en O<sub>2</sub> différentes pour le zéro et le gain.



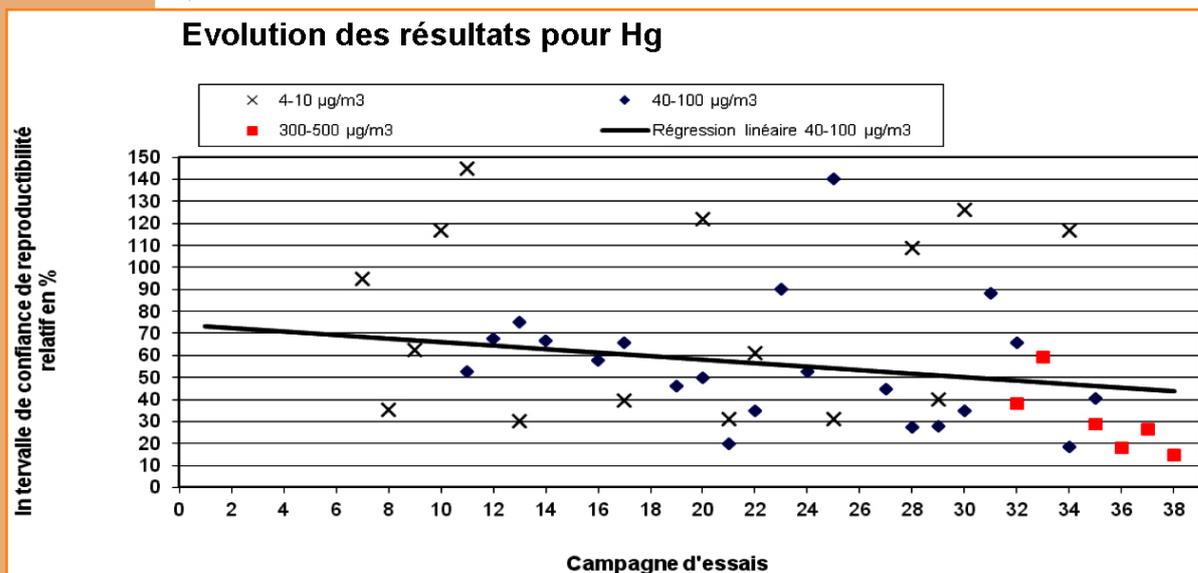
L'objectif des 15 % d'incertitude n'est atteint que pour des concentrations supérieures à 100 µg /m<sup>3</sup>



## Progrès réalisés depuis 2000

Les incertitudes ont globalement été divisées par deux depuis 1998.

## Mercure Hg



### Progrès réalisés depuis 2000

Depuis 1998 l'incertitude de mesure s'est améliorée mais elle est voisine de 50% pour des concentrations se situant entre 40 et 100 µg/m<sup>3</sup> et 80% pour des concentrations se situant entre 4 et 10 µg/m<sup>3</sup>

## Dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>

### Progrès réalisés depuis 2000

L'incertitude de mesure pour le domaine de concentration 30-300mg/m<sup>2</sup> s'est améliorée en passant de 45% en 1998 à environ 20% aujourd'hui, seuil requis pour la norme NF EN 147191.

## Acide chlorhydrique HCl

### Progrès réalisés depuis 2000

Peu d'évolution de l'incertitude depuis 1998.

## Vapeur d'eau H<sub>2</sub>O

### Progrès réalisés depuis 2000

L'incertitude de mesure s'est améliorée depuis 2000 ou passant de 25% à 15%.

## LES CIL ANALYTIQUES POUR L'AIR A L'EMISSION

Deux formes de matériaux d'essais sont étudiées lors de ces CILs:

*1- Fraction gazeuse absorbée dans une solution de barbotage qui dépend du composé à analyser:*

- Hg:  $\text{HNO}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$
- $\text{NH}_3$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 N
- $\text{SO}_2$ :  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,3 à 3%
- HF: NaOH 0,1N à 1N
- Métaux:  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
- HCl: Eau

Les solutions préparées en laboratoire sont soumises aux effluents gazeux de la combustion d'un matériau (fioul, gaz naturel, biomasse...) via le banc à l'émission de façon à réaliser les mesures dans une matrice réelle,

*2- Fraction particulaire: différents matériaux de départ sont utilisés pour constituer la matrice des échantillons :*

- Poussières d'UIOM
- Poussières de verrerie
- Poussières de chaudière biomasse (HAP)
- Poussières de cheminée domestique avec ou sans insert (HAP)



### Quelques exemples d'évolution des résultats

Rappelons que l'incertitude de mesure  $U$  peut être estimée par  $IC_R$  qui qualifie la reproductibilité des laboratoires.

#### Mercure

	Hg KMnO <sub>4</sub> (µg/litre) 2008	Hg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (µg/litre) 2008	Hg KMnO <sub>4</sub> (µg/litre) 2011	Hg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (µg/litre) 2011	Hg KMnO <sub>4</sub> (µg/litre) 2012	Hg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (µg/litre) 2012	Hg KMnO <sub>4</sub> (µg/litre) 2013	Hg K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (µg/litre) 2013
<b>Valeur ciblée par dopage</b>	12	12	12	12	98	98	22	22
<b>IC<sub>R</sub> relatif (%)</b>	54,0%	35,7%	39,0%	33,6%	54,0%	35,7%	63,1%	25,4%
<b>IC<sub>T</sub> relatif (%)</b>			21,10%	10,00%	12,40%	4,10%	11,7%	6,3%

La dispersion des résultats est plus faible en utilisant la solution avec le bichromate de potassium et acide nitrique.

#### Acide chlorhydrique

	HCl (mg/litre) 2008	HCl (mg/litre) 2008	HCl (mg/litre) 2011	HCl (mg/litre) 2012	HCl (mg/litre) 2013
<b>Valeur ciblée par dopage</b>	6,39	30,2	19,3	4,8	24,1
<b>IC<sub>R</sub> relatif (%)</b>	7,7%	4,0%	11,7%	9,9%	9,6%
<b>IC<sub>T</sub> relatif (%)</b>			3,72%	1,65%	4,1%

#### Acide fluorhydrique

Paramètre	HF solution (mg/litre) 2008	HF solution (mg/litre) 2008	HF solution (mg/litre) 2011	HF solution (mg/litre) 2012	HF solution (mg/litre) 2013	HF particulaire (mg/l) 2011	HF particulaire (mg/l) 2012	HF particulaire (mg/l) 2013
<b>Valeur ciblée par dopage</b>	0,63	1,32	1,92	0,48	2,4	15,7	20,85	6,1
<b>IC<sub>R</sub> relatif (%)</b>	26,2%	15,0%	12,4%	37,7%	23,9%	108,0%	68,0%	46,7%
<b>IC<sub>T</sub> relatif (%)</b>			5,06%	6,56%	3,6%	17,8%	17,9%	11,8%

### Dioxyde de soufre

Paramètre	SO <sub>2</sub> (mg/litre) 2008	SO <sub>2</sub> (mg/litre) 2008	SO <sub>2</sub> (mg/litre) 2011	SO <sub>2</sub> (mg/litre) 2012	SO <sub>2</sub> (mg/litre) 2013
Valeur ciblée par dopage	29,3	93,7	96,1	879,9	177
IC <sub>R</sub> relatif (%)	5,9%	3,8%	14,7%	9,4%	13,1%
IC <sub>r</sub> relatif (%)			2,79%	3,38%	3,4%

### Ammoniac

Paramètre	NH <sub>3</sub> (mg/litre) 2008	NH <sub>3</sub> (mg/litre) 2008	NH <sub>3</sub> (mg/litre) 2011	NH <sub>3</sub> (mg/litre) 2012	NH <sub>3</sub> (mg/litre) 2013
Valeur ciblée par dopage	0,6	6	57,6	14,8	72
IC <sub>R</sub> relatif (%)	12,2%	8,8%	13,8%	13,5%	13,3%
IC <sub>r</sub> relatif (%)			4,66%	4,35%	2,7%

### Métaux lourds gazeux

Paramètres (µg/L)	Antimoine	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Manganèse	Nickel	Plomb	Sélénium	Thallium	Vanadium
Valeurs ciblées par dopage	442	137	25	193	221	232	208	225	478	138	25	87
x*	444,54	138,68	25,30	191,89	215,40	227,25	204,40	220,27	465,98	139,74	25,18	83,99
IC <sub>R</sub> relatif	10,48%	18,02%	14,44%	5,50%	10,01%	17,07%	8,22%	12,65%	9,98%	35,09%	12,16%	14,24%
IC <sub>r</sub> relatif	3,47%	2,79%	6,01%	3,24%	3,00%	2,24%	4,20%	3,05%	4,28%	5,21%	4,56%	3,85%

### Métaux lourds particulaires

Paramètres (mg/g)	Antimoine	Arsenic	Cadmium	Chrome	Cobalt	Cuivre	Manganèse	Nickel	Plomb	Sélénium	Thallium	Vanadium
Valeurs ciblées par dopage	5,99	1,47	0,20	1,52	1,76	1,86	1,69	1,72	/	1,88	0,26	1,52
x*	6,208	1,497	0,185	1,391	1,384	1,667	1,390	1,520	40,530	2,036	0,253	1,428
IC <sub>R</sub> relatif	24,11%	49,09%	26,05%	16,25%	51,94%	26,28%	85,21%	15,48%	22,11%	34,29%	32,98%	20,56%
IC <sub>r</sub> relatif	6,63%	7,24%	14,82%	9,53%	21,36%	8,90%	12,90%	8,69%	6,27%	11,60%	12,43%	8,40%

Comme nous l'avons vu dans le descriptif des apports scientifiques et techniques des CIL de ce Bulletin, les comparaisons interlaboratoires peuvent être conçues pour répondre à différents objectifs tels qu'évaluer l'aptitude des laboratoires participants, caractériser un matériau, étudier les performances d'une méthode...

Les comparaisons interlaboratoires organisées par l'INERIS, dans le domaine de la mesure à l'émission, sont des **essais d'aptitude visant à évaluer les performances d'analyse de plusieurs laboratoires participants sur un même échantillon**. Celles-ci étant réalisées sur des effluents réels (*voir article : Une particularité des CIL INERIS : un travail sur matrice réelle...*), les performances des laboratoires en termes de justesse et de fidélité ne sont pas évaluées au regard d'une valeur de concentration de référence, car le mode de génération des effluents, par combustion, ne peut délivrer des niveaux de concentrations connus et stables dans le temps.

La valeur assignée c'est-à-dire la valeur prise comme « référence », pour chaque essai et pour chaque composé étudié, doit donc être calculée à partir des valeurs consensuelles des laboratoires participants. Elle est égale à la moyenne des concentrations de l'ensemble de participants, déterminée par analyse robuste des données, en appliquant l'Algorithme A décrit dans les normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5.



### Vocabulaire

**Biais :** *écart entre la valeur assignée et la concentration (moyenne ou sur chacune des lignes de prélèvement) mesurée par le laboratoire pour un polluant et un essai donnés.*

**Fidélité :** *étroitesse d'accord entre des résultats d'essais indépendants obtenus sous des conditions stipulées.*

**Justesse :** *étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et une valeur de référence acceptée.*

**Variances de répétabilité :** *moyenne des variances intralaboratoires des laboratoires participants qui mettent en œuvre deux dispositifs de mesure, dans des conditions de répétabilité de site.*

*NOTE : On devrait s'attendre à ce que la répétabilité soit différente pour les différents laboratoires participants, à cause de différences telles que l'habileté des opérateurs, les performances des matériels de mesures... Mais dans la norme NF ISO 5725, il est supposé que pour une méthode de mesure «convenablement normalisée», de telles différences devraient être petites et qu'il est justifié d'établir une valeur commune de variance intralaboratoire pour tous les participants utilisant la méthode de mesure, afin de calculer la variance de reproductibilité. Cette valeur commune ou variance de répétabilité est estimée par la moyenne arithmétique de toutes les variances intralaboratoires.*

**Variances de reproductibilité :** *somme de la variance de répétabilité et de la variance interlaboratoires des résultats d'essais obtenus par les p laboratoires participants dans les conditions de reproductibilité définies ci-dessus.*

*NOTE : La variance de reproductibilité caractérise la dispersion maximale en intégrant à la fois la variabilité interne à chaque laboratoire et la variabilité entre laboratoires*

### Principe de l'analyse robuste des essais

L'intérêt de l'analyse robuste des données est de **calculer les variances de répétabilité et de reproductibilité, ainsi que la valeur assignée, et l'écart-type de l'essai d'aptitude, à partir de la totalité des données des participants, y compris celles qui pourraient être jugées comme suspectes par un dire d'expert ou par un test de valeur aberrante.** De cette façon, les résultats pris en compte pour calculer la valeur assignée et les statistiques de **performance ne sont pas affectés par le jugement porté par l'analyste sur les données.**

Bien que le traitement des données retenu par application de statistiques robustes n'exige pas de repérer les valeurs suspectes ou aberrantes, il est de bonne pratique, comme le précise la norme NF ISO 5725-5, d'appliquer aux données les tests de vérification de cohérence (statistiques h et k de Mandel), de façon à ce que les participants et le coordonnateur des essais, dans une démarche d'amélioration, tirent profit d'une recherche des causes ayant conduit à l'obtention de ces valeurs ou configurations incohérentes.

### Tests de cohérence

Les tests de cohérence intralaboratoire h et interlaboratoires k (tests de Mandel) décrits dans la norme NF ISO 5725-2 sont appliqués aux résultats des participants afin d'étudier leur variabilité.

La présence de valeurs douteuses ou aberrantes doit pousser le laboratoire participant à mettre en place soit une surveillance accrue de ses pratiques, soit des actions correctives. Pour l'aider dans cette tâche, le coordonnateur des CIL recherchera, dans les commentaires fournis par le laboratoire via le formulaire de résultats ou dans les observations pendant la mise en œuvre des méthodes de mesure, un lien de causalité entre valeur aberrante et par exemple une anomalie ou un dysfonctionnement du dispositif de mesure, un écart d'application à une norme, une erreur de calcul ou de conversion d'unités.

Le laboratoire pourra alors s'appuyer sur l'analyse des causes proposée par le coordonnateur pour engager des actions appropriées. **Chaque participant bénéficie ainsi du regard externe d'un expert technique sur ses pratiques et d'un soutien dans la mise en place de sa démarche d'amélioration continue.**

### Exemple d'analyse des causes proposée dans un rapport CIL

« Dans le cas du participant 13165, des biais négatifs déclenchant des dépassements de seuils d'avertissement apparaissent aux essais 9, 10 et 11. Ils sont dus aux deux lignes. Pour ces essais où la teneur en vapeur d'eau était élevée, de l'ordre de 20 %, il a été observé que les sondes non chauffées n'étaient pas totalement insérées dans le conduit, ce qui a pu conduire à des pertes par condensation, pouvant contribuer au moins partiellement à ces biais négatifs. »

La performance de chaque laboratoire, pour chaque composé mesuré faisant l'objet de l'intercomparaison, est évaluée au travers du **calcul du biais du laboratoire, par rapport à la valeur assignée** (moyenne de l'ensemble des participants calculée par analyse robuste).

Les biais des participants sont évalués pour chaque composé objet des CIL :

- A chaque essai, c'est-à-dire à chaque niveau de concentration généré, pour la concentration moyenne mesurée par le laboratoire avec ses deux lignes de prélèvement ;
- A chaque essai, pour chacune des concentrations mesurées ; cette deuxième évaluation a pour but d'apprécier le biais lié à chaque ligne de prélèvement.

### Seuils d'avertissement et d'alerte

Le biais du laboratoire est apprécié au regard de seuils correspondant à un signal d'avertissement ou un signal d'action, calculés à partir de **l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude**.

L'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude, au niveau de concentration, est déterminé de deux façons :

- **à partir des résultats des participants**, comme la valeur assignée ; dans ce cas il est pris égal à l'écart-type calculé par méthode robuste en appliquant l'Algorithme A ;
- **à partir d'une valeur fixe**, prise égale, pour chaque composé, à l'incertitude imposée dans la norme décrivant la méthode de référence quand elle existe, sinon prise égale à 50 % de l'incertitude imposée par les Directives pour les AMS (systèmes de mesure automatiques utilisés en autosurveillance) : cf. tableau 1

Prendre l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude égal à l'incertitude de mesure fixée par les normes ou à 50 % de celle des AMS est « sévère », les CIL montrant que ces seuils d'incertitude ne sont actuellement pas respectés pour tous les composés. Il en résulte qu'un nombre de résultats relativement important risque de dépasser les seuils de signaux d'avertissement et d'action. Mais l'utilisation de l'écart-type robuste, ne permet pas à l'inverse de mettre clairement en évidence les biais de mesure demandant la mise en place d'actions d'amélioration.

En effet, lors des précédentes évaluations, il a été constaté que lorsque la dispersion des résultats entre laboratoires est importante, l'écart-type robuste est élevé et donc les seuils des signaux d'avertissement et d'action également. Il en résulte que le test de performance conduit à peu de dépassements des seuils, même avec des biais supérieurs à 50 % voire à 100 %.

Ce double traitement permet donc de situer la performance de chaque laboratoire d'une part par rapport à la performance moyenne des participants, et d'autre part par rapport aux objectifs d'incertitude pour mettre en évidence les essais pour lesquels des améliorations ou des corrections sont à apporter.



### Exemple d'analyse des biais dans un rapport CIL

« Pour plusieurs essais, le laboratoire 13165 a des biais de signes opposés sur les deux lignes conduisant à des biais plutôt faibles pour les concentrations moyennes. Pour l'essai 3, de concentration faible, les biais relatifs sont plus élevés, ce qui conduit à un dépassement de seuil d'alerte pour la ligne 1. »

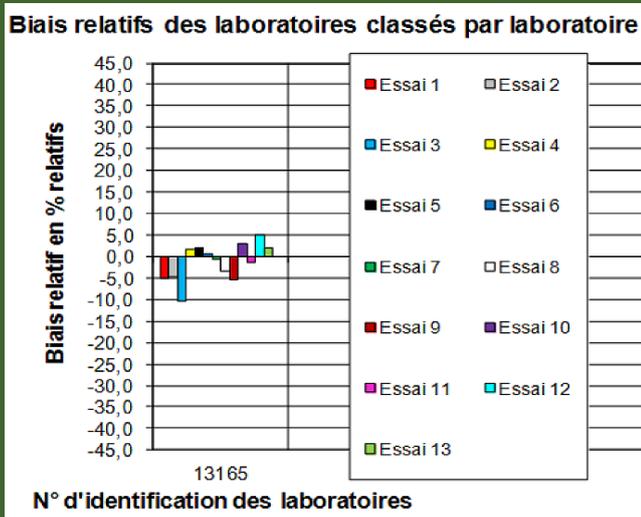


Figure 1 : Biais des laboratoires calculés pour la concentration moyenne des deux lignes, polluant X - Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude égal au seuil d'incertitude de la norme XXX

Si on considère uniquement la moyenne des résultats obtenus sur les 2 lignes mises en œuvre, la performance du laboratoire 13165 paraît satisfaisante. En revanche, l'exploitation séparée des résultats des deux lignes montre des biais positifs pour une ligne et négatifs pour une autre avec un dépassement de seuil d'alerte. Une investigation sur la raison de tels écarts doit être lancée par le laboratoire pour expliquer ces résultats.

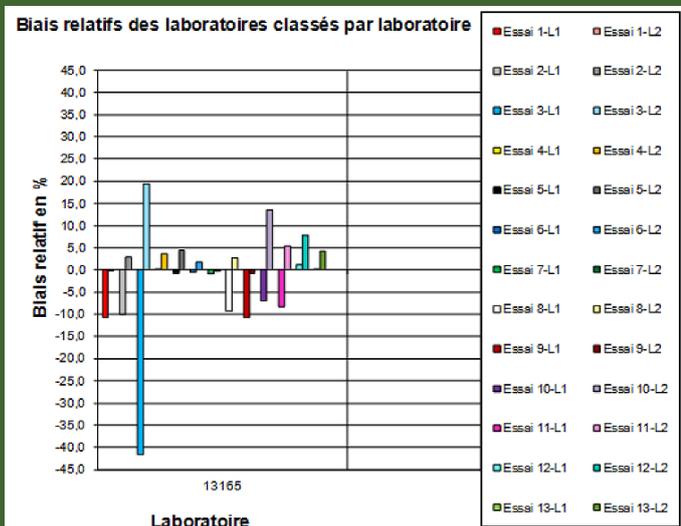


Figure 2 : Biais des laboratoires pour chaque ligne de prélèvement, classés par laboratoire, polluant X - Ecart-type pour l'évaluation de l'aptitude égale au seuil d'incertitude de la norme XXX

### **Ecarts-types relatifs de répétabilité sur site**

La **réalisation de deux mesures** par un même laboratoire permet d'obtenir les informations nécessaires à la **détermination de la répétabilité** sur site de la méthode de mesure.

Remarque : Par définition de la norme ISO 5725, les conditions de répétabilité sont des conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps.

- Dans le cas présent, les « individus » correspondent au composé gazeux ou polluant faisant l'objet de l'intercomparaison ;
- Dans le cas des mesures à l'émission de sources fixes, la norme XP X 43-331 considère que la réalisation de deux déterminations sur le même échantillon par un laboratoire, avec deux dispositifs identiques peut être considérée comme équivalente au fait de réaliser deux déterminations avec le même échantillon et le même appareil pour l'évaluation de la répétabilité. Cette convention a été également adoptée par le TC 264 (Comité Technique de normalisation européenne « Qualité de l'air ») lorsqu'il a été nécessaire de définir un protocole pour déterminer la répétabilité sur site des méthodes de référence.

Cette alternative de mise en œuvre de deux mesures simultanément est en particulier adaptée aux méthodes de mesure nécessitant un temps de prélèvement long (1 h pour les méthodes manuelles de mesure), l'occurrence de variations de concentration étant plus grande compte tenu du mode de génération de gaz réels dans le banc d'essais.

Il est également admis que la répétabilité sur site peut être déterminée avec des équipements de marques ou modèles différents, dès lors que leurs caractéristiques de performances sont conformes aux critères de performances définis dans les normes de référence décrivant la méthode de mesure.

### **Détermination des intervalles de confiance**

#### **Objectifs d'intervalle de confiance à atteindre**

Les directives européennes imposent que les Systèmes de Mesures Automatiques (AMS) utilisés pour l'autosurveillance des rejets atmosphériques, mesurent au niveau des valeurs limites d'émission (VLE) avec une incertitude élargie associée qui ne dépasse pas 10 % pour le CO, 20 % pour SO<sub>2</sub>,.....

Ceci implique donc que la méthode de référence utilisée par les laboratoires agréés pour étalonner les appareils de mesure automatiques sur site, selon la norme européenne NF EN 14181, soit mise en œuvre avec soin pour obtenir une incertitude globale qui n'excède pas 50 % de l'incertitude requise par les

directives. Les objectifs en termes d'intervalle de confiance à atteindre, si le principe précédent est appliqué, sont donnés dans le tableau 1.

En outre, certaines normes décrivant les méthodes de mesure de référence, imposent un seuil d'incertitude à respecter, conforme à ces objectifs, ou différent lorsque la validation de la méthode de mesure a montré que l'objectif est trop sévère.

	Incertitudes élargies ou intervalles de confiance imposés aux AMS par les directives européennes	Objectif d'intervalles de confiance de reproductibilité externe $I_{CR}$ pour les essais interlaboratoires	Incertitude requise par les normes européennes à la VLE ou valeur de référence ( $O_2$ )
CO	± 10 %	± 5 %	± 6 % (EN15058)
SO <sub>2</sub>	± 20 %	± 10 %	± 20 % (EN14791)
NO <sub>x</sub>	± 20 %	± 10 %	± 10 % (EN14792)
COVT	± 30 %	± 15 %	± 15 % (XP X 43-554)-
CH <sub>4</sub>	-	-	± 15 % (XP X 43-554)
HF, NH <sub>3</sub>	± 40 %	± 20 %	-
HCl	± 40 %	± 20 %	± 30 % (EN 1911)
H <sub>2</sub> O	-	-	± 20 % (EN14790)
O <sub>2</sub>	-	-	± 6 % (EN 14789)

Tableau 1 : Objectifs de seuil d'incertitude élargie pour la mise en œuvre des méthodes de référence par les laboratoires



## Vos interlocuteurs pour les CIL de l'INERIS

### CIL Air à l'émission

- Des CIL sont organisés sur un banc générant des effluents réels pour tester les méthodes de référence dans leur globalité

- Des CIL analytiques

#### contact CIL banc :

Florence.del-gratta@ineris.fr

ou

Cecile.raventos@ineris.fr

ou

Jean.poulleau@ineris.fr

#### contact CIL analytique :

Sylvain.bailleul@ineris.fr

ou

Arnaud.papin@ineris.fr

### CIL Eau

- Les CIL portent sur les substances identifiées problématiques ou jamais testées.

#### contact:

Benedicte.lepot@ineris.fr

ou

Eva.leoz@ineris.fr

### CIL Air intérieur

- mesure du formaldéhyde et du benzène par tube passif.

#### contact:

Stephane.verlhac@ineris.fr

ou

Eva.leoz@ineris.fr

### CIL Air ambiant

- CIL organisés pour le prélèvement et l'analyse des polluants par des camions mobiles

#### contact CIL pour camions laboratoire :

Fabrice.marliere@ineris.fr

ou

Eva.leoz@ineris.fr

#### contact CIL analytique:

Stephane.verlhac@ineris.fr

ou

Eva.leoz@ineris.fr

**WWW**

Pour connaître les programmes des CIL connectez vous sur :

[www.ineris.fr/cil](http://www.ineris.fr/cil)